

На правах рукописи



Колпакова Марина Николаевна

ГЕОХИМИЯ СОЛЕННЫХ ОЗЕР ЗАПАДНОЙ МОНГОЛИИ

25.00.09 – Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Томск - 2014

Работа выполнена в Томском филиале Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальном исследовательском Томском политехническом университете»

Научный руководитель: Шварцев Степан Львович, доктор геолого-минералогических наук, профессор

Официальные оппоненты: Страховенко Вера Дмитриевна, доктор геолого-минералогических наук, ФГБУН Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск, ведущий научный сотрудник лаборатории геохимии благородных, редких элементов и экогеохимии

Борзенко Светлана Владимировна, кандидат геолого-минералогических наук, ФГБУН Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, г. Чита, старший научный сотрудник лаборатории геоэкологии и гидрогеохимии

Ведущая организация: ФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской Академии Наук, г. Иркутск

Защита диссертации состоится 27 июня 2014 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета ДМ212.269.03 при ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, корпус 20, ауд. 504.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте: <http://portal.tpu.ru/council/2799/worklist>

Автореферат разослан «29» апреля 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.г.-м.н.



Лепокурова Олеся Евгеньевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В последние годы все чаще появляются научные публикации, рассматривающие геохимические особенности различных систем малых озер (Jones, Deocampo, 2003; Krumgalz и др., 2000; Леонова и др., 2007; Складорова и др., 2011 и др.). Некоторые ученые даже предлагают выделить отдельную науку – салинологию (Zheng, 2001), занимающуюся исследованием химических, физических и биологических процессов, наблюдаемых в соленых озерах, а также изучением их гидроминеральных ресурсов и возможных путей дальнейшего использования.

Несмотря на это, соленые озера, расположенные в степных и полустепных ландшафтах, получили недостаточное внимание научных исследователей в связи со значительной их удаленностью от крупных научных центров. Особый интерес в этом плане представляют малоизученные солоноватые и соленые озера Западной Монголии, которые отличаются не только различным химическим составом, но и многообразием кристаллизующихся в них минералов. Здесь сосредоточены минерализованные озера не только хлоридного и сульфатного, но и содового типов, сама проблема генезиса которых в современной гидрогеохимии вызывает разногласия (Ковда, 1973; Посохов, 1969; Попов и др., 1992; Шварцев, 2004). Практический интерес к изучению данных озер представляют повышенные содержания в них таких химических элементов, как Li, U, Sr, B, Br, J и F, механизмы концентрирования и источники которых до сих пор полностью не изучены.

Целью работы является изучение геохимии и условий формирования состава основных химических типов соленых озер Западной Монголии.

Достижение цели потребовало решения **следующих задач**:

- изучить геоморфологические, климатические и геологические условия расположения и формирования озер;
- исследовать макро- и микрокомпонентный состав соленых озер на территории Западной Монголии;
- определить основные формы миграции ведущих химических элементов и особенности их накопления в озерных водах;
- установить характер равновесия озерных вод с карбонатными, сульфатными, хлоридными и алюмосиликатными минералами;
- выявить основные механизмы формирования разных химических типов озерных вод.

Ключевыми **объектами** исследований выбраны бессточные минерализованные (с соленостью больше 1 г/л) озера Западной Монголии.

Исходные данные и методы исследования. В основу работы положены материалы, собранные автором в летний период (июль-август) в процессе Российско-Монгольских гидрохимических экспедиций 2009-2012 гг. Кроме того, автор воспользовался результатами экспедиции 2008г., проводимой по проекту №99 «Технологии переработки нетрадиционных источников литиевого сырья: новые технологии и материалы, геолого-экономические и экологические аспекты» 2006-2008 гг., материалы которой были любезно предоставлены д.х.н. В.П. Исуповым (Институт химии твердого тела и маханохимии СО РАН (ИХТТМ СО РАН)) и д.г.-м.н. А.Г. Владимировым (Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН).

(ИГМ СО РАН)). Химический анализ всех проб воды на макрокомпонентный состав проводился в проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии научно-образовательного центра «Вода» ИПР ТПУ (г. Томск) потенциометрическим, титриметрическим, атомно-абсорбционным и фотометрическим методами. Микроэлементный состав выполнен в лаборатории Института химии твердого тела и механохимии СО РАН (ИХТТМ СО РАН, г. Новосибирск) масс-спектральным методом на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7500a. Для анализа использовалась деионизованная вода из установки Direct-Q3UV Millipore с удельным сопротивлением 18.2 МΩсм при 25⁰С. В качестве эталонного раствора и раствора для настройки масс-спектрометра использовался 2% раствор HNO₃, содержащий 10ppb Li, Co, Ce, Y, Tl (Tuning Solution) фирмы Agilent. Содержание Li, Sr определялись на спектрометре Сатурн-2 М и Varian AA 280 FS в режиме эмиссии и абсорбции в зависимости от определяемого элемента.

Термодинамические расчеты проводились по методике, изложенной в работе Р.М. Гаррелса и Ч.Л. Крайста (1968). Физико-химические расчеты, необходимые для выявления форм миграции химических элементов и вычисления квотанта реакции, выполнялись с использованием программного комплекса HydroGeo, разработанного М.Б. Букаты (1999, 2002), для температуры 25⁰С и давления 0,1 МПа по методу К.В. Дэвиса (1938) для растворов с ионной силой до 0,5 моль/л и по методу К.С. Питцера (1992) для высокоминерализованных вод и рассолов. Для оценки удаленности системы вода-порода от состояния термодинамического равновесия рассчитывался индекс насыщения (SI), значения которого при пересыщении раствора становятся положительными, а нулевое значение характеризует равновесие раствора с минералом (Merkel, Planer-Friedrich, 2005).

Обработка полученных результатов химико-аналитических определений проводилась лично автором с помощью программ Surfer, Delta Graph, CorelDraw, а также средств Microsoft Office.

Научная новизна.

1. Существенно уточнены и расширены представления о химическом составе более чем 40 соленых озер. Некоторые из них были изучены впервые, для других были уточнены значения макрокомпонентного состава, pH и Eh. Кроме того, впервые с использованием современного масс-спектрометрического метода анализа с индуктивно связанной плазмой (ИСП–МС) для всех представленных в работе озер получены новые данные о распространенности некоторых микрокомпонентов: As, Al, Li, Mo, Rb, Sr, V, U, B, Br, F.
2. Впервые рассчитаны формы миграции ведущих химических элементов в озерных водах территории, а также установлен характер их равновесия с карбонатными, сульфатными, хлоридными и алюмосиликатными минералами. Подробное изучение состава озер с использованием современных методов физико-химических расчетов взаимодействия озерных вод с различными минералами дало возможность с качественно новых позиций подойти к вопросу о вторичном минералообразовании и его роли в формировании состава вод.
3. На основе существующих теорий автором определены основные факторы и механизмы, влияющие на формирование химического состава озер разных химических

типов, наибольшее внимание при этом уделено образованию содового типа озерных вод.

Достоверность результатов работы обеспечена достаточным количеством проб, современной методикой их отбора и пробоподготовки, высокоточными аттестованными аналитическими методами исследования химического состава вод, в том числе масс-спектральным, выполненными в аккредитованной лаборатории научно-образовательного центра «Вода» Института природных ресурсов ТПУ и в лаборатории Института химии твердого тела и механохимии СО РАН. Теория построена на новых фактах и данных полученных автором, а также на обобщении данных по теме диссертации, опубликованных в ведущих российских и зарубежных изданиях.

Практическая значимость полученных результатов. К настоящему времени результаты диссертации использовались при выполнении работ по гранту РФФИ – Монг_а № 09-05-90210 «Рудогенерирующий потенциал высокоминерализованных озер Центральной Азии и физико-химические основы новых методов поиска гидроминеральных месторождений лития и урана» за 2009-2010гг., проекту совместных работ СО РАН И АНМ № 6 «Минеральные озера Монголии - рудогенерирующий потенциал, инновационные технологии освоения, экология» за 2011-2013гг., междисциплинарным интеграционным проектам СО РАН № 38 «Минеральные озера центральной Азии – архив палеоклиматических летописей высокого разрешения и возобновляемая жидкая руда» за 2009–2011гг. и № 110 «Гидроминеральные ресурсы Сибири и сопредельных территорий: рудогенерирующий потенциал, новые технологии комплексной переработки, экологическая безопасность» за 2012-2014гг. Полученные в ходе работы материалы могут быть использованы для дальнейших исследований в области лимнологии, климатологии, гидрологии и иных специальностей в области изучения и практического использования озерных вод. Представленный материал может послужить базой для оценки гидроминеральных ресурсов соленых озер Западной Монголии.

Апробация результатов работы. По теме диссертации опубликовано 28 работ, в том числе 6 в журналах из списка ВАК. Основные положения и отдельные разделы выполненной работы обсуждались на международных и всероссийских конференциях: Международном симпозиуме имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 2011, 2012, 2013гг.), 2ой Международной конференции молодых ученых и специалистов памяти академика А.П. Карпинского (г. Санкт-Петербург, 2011г.), Всероссийском научно-практическом совещании с международным участием «Литий России: Минерально-сырьевые ресурсы, инновационные технологии, экологическая безопасность», (г. Новосибирск, 2011г.), Всероссийской научной конференции «Проблемы гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеоэкологии» (г. Томск, 2011г.), Всероссийской конференции с участием иностранных ученых «Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами» (г. Томск, 2012г.), The 14 International Symposium on Water - Rock Interaction (г. Авиньон, Франция, 2013г.), Всероссийской молодежной научно-практической конференции «Науки о Земле. Современное состояние» (респ. Хакасия, 2013г.).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы. Объем диссертации составляет 178 страниц, включая 82 рисунка, 39 таблиц и список литературы из 113 наименований.

Благодарности. Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю, д.г.-м.н., профессору Степану Львовичу Шварцеву за высокую требовательность и объективную критику при руководстве диссертационной работой. За ценные советы и оказанную помощь, как при создании работы, так и во время экспедиций, а также за любезно предоставленные материалы полевых работ за 2008г., автор выражает особую благодарность д.х.н. В.П. Исупову и д.г.-м.н. А.Г. Владимирову. За выполнение лабораторных исследований автор выражает благодарность коллективу проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии научно-образовательного центра «Вода» Института природных ресурсов ТПУ, а также Шацкой С.С. (ИХТТМ СО РАН). За помощь в полевых исследованиях и создание теплой атмосферы в полевом коллективе автор искренне благодарит к.ф.н. Л.В. Куйбиду, О.П. Герасимову и Г.А. Мирошникову. Кроме того, за консультации и моральную поддержку, оказанные в ходе данной научно-исследовательской работы, автор искренне благодарит сотрудников Томского филиала Института нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН и кафедры Гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеоэкологии Института природных ресурсов НИ ТПУ.

ОСНОВНЫЕ ЗАЩИЩАЕМЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Первое защищаемое положение.

На исследуемой территории развиты три химических типа озер, разнообразных по солености, значениям pH, макро- и микрокомпонентному составу: хлоридный, содовый и сульфатный. Для содовых озер характерны минимальные значения общей минерализации, высокие значения pH, а также повышенные концентрации урана, кремния, мышьяка и молибдена. Хлоридным озерам свойственна высокая минерализация, среди микрокомпонентов преобладают стронций и литий. Сульфатные озера отличаются минимальными значениями pH и большинства микрокомпонентов.

По данным А.А. Рассказова (1991), озера Монголии составляют около 1% от всей территории страны. При этом, почти 80% всех озер Монголии с площадью больше 0,1 км² имеют соленость выше 1 г/л. Связано это с относительно засушливым климатом исследуемой территории, при котором в теплый период испаряемость может достигать 400-600 мм в горных районах, 550-700 мм в лесостепной зоне, 650-750 мм в степной зоне, и 1300-1500 мм пустынно-степных и пустынных ландшафтах.

Территория Западной Монголии входит в состав средней части Центрально-Азиатского складчатого пояса. В нем объединяются разновозрастные складчатые сооружения, в которых «заключены» древние континентальные массивы и блоки фундамента. В геологическом строении исследуемая территория подразделяется на два района: Северо-Западная Монголия и Монгольский Алтай. Палеозойские отложения представлены почти всеми системами, кроме пермской. Однако наибольшее распространение здесь получили мезокайнозойские континентальные образования,

прикрытые прерывистым чехлом четвертичных отложений (Маринов, 1957; Дергунов и др., 1980).

В пространственном распространении подземных вод на исследуемой территории наблюдаются определенные закономерности: артезианские воды приурочены преимущественно к многочисленным межгорным котловинам, выполненных мезокайнозойскими континентальными отложениями, грунтовые – к коре выветривания коренных пород, слагающих все горноскладчатые области Западной Монголии, а также к покрову четвертичных отложений.

При гидрохимическом изучении природных вод важным вопросом является их классификация. Соленые озера обычно делятся на карбонатные, сульфатные и хлоридные химические типы. Иногда выделяются также их кислые и содовые типы, натриевые и магниевые подтипы. В данной работе к содовым мы отнесли озера с $pH > 9,0$ и удовлетворяющие условиям классификации Курнакова-Валяшко (1962) для содового типа вод ($\frac{\vartheta_{CO_3^{2-}} + \vartheta_{HCO_3^-}}{\vartheta_{Ca^{2+}} + \vartheta_{Mg^{2+}}} > 1$, где ϑ_i – число г-экв i -го иона.), к хлоридным – озера с $pH < 9,0$ и доминированием среди анионов хлоридов, к сульфатным – озера с $pH < 9,0$ и преобладанием сульфат-ионов.

Изучение химического состава озер (табл. 1) показало, что на относительно небольшой территории в близких климатических и ландшафтно-геоморфологических условиях формируются различные химические их типы: содовые, сульфатные и хлоридные. Эти озера достаточно многообразны по химическому составу, солёности воды, pH , Eh , содержанию SiO_2 и микрокомпонентов. По величине общей минерализации исследуемые озерные воды варьируют от умеренно солоноватых до сверхкрепких рассолов, достигая значения общей минерализации 360 г/л. Значения pH вод изменяются от 6,9 до 9,9, а значения SiO_2 примерно от 0,4 до 45 мг/л. Высокая солёность характерна для сульфатных и хлоридных озер, высокая щёлочность – для содовых. Преобладающим анионом в большинстве изученных озер является хлор (его содержание достигает 190, при среднем значении около 20 г/л), а катионом – натрий (до 100, среднее – 20 г/л).

Распределение озер по абсолютной высоте на исследуемой территории имеет ряд особенностей. Выделяется несколько высотных уровней с минимальным количеством озер на отметках до 1000м – около 1% всех изученных нами озер, от 1000 до 1200м – 24% озер, от 1400 до 2000 м – около 50% озер и выше 2000м – 15%. С уменьшением абсолютной высоты расположения озер их общая минерализация закономерно возрастает. При этом для озер с объемом водной массы от 0,1 до 66 км³ она изменяется от 4 до 20 г/л, а при менее 0,1 км³ – может достигать 300 г/л и более (рис. 1).

По принятой нами классификации 40 % из всех изученных озер относятся к содовому типу, значения pH в них изменяются от 9,0 до 9,9, при среднем значении 9,4. Общая минерализация вод варьирует от 4 до 137, в среднем – 30 г/л. Поскольку процесс содообразования всегда сопровождается испарительным концентрированием солей, в составе содовых озер на исследуемой территории часто доминируют хлорид- и сульфат-ионы при этом доля карбонатов оказывается весьма подчиненной и составляет в среднем 25 экв.%. В других типах озер карбонатная составляющая и того меньше, ее

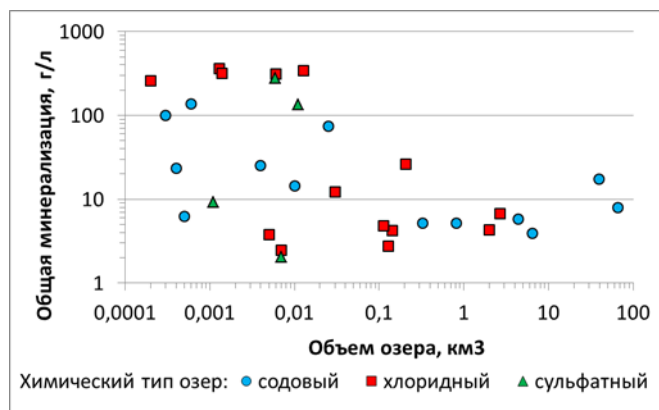


Рис. 1. Зависимость общей минерализации озёр от объёма их водной массы.

средние значения для сульфатного и хлоридного типа озёр составляют 6 и 17 экв.%, соответственно (рис. 2). Нередко для содовых озёр, при постоянном значении карбонатов (30-45 экв.%), наблюдаются пониженные содержания сульфат-ионов (5-14 экв.%). В сравнении с другими типами, содовые озёра отличаются наименьшими средними содержаниями Ca^{2+} и Mg^{2+} , достигая значений 0,4 и 2 г/л,

соответственно. Существенную долю в химический состав содовых озёр вносит кремний, содержание которого при пересчете на SiO_2 изменяется от 2 до 43 мг/л.

Табл. 1. Химический состав соленых озёр Западной Монголии

Компонент раствора	Ед. изм.	Химические типы озёр								
		Содовый			Хлоридный			Сульфатный		
		Мин.	Макс.	Сред.	Мин.	Макс.	Сред.	Мин	Макс.	Сред.
М	г/л	3,9	137	31,2	1,1	363	105	2,1	278	83,0
pH		9,0	9,9	9,4	6,9	8,9	8,1	7,1	8,9	8,0
Eh	мV	28	95	80	-51	101	-12	-52	203	27
CO_3^{2-}	мг/л	103	1207	530	1,9	545	139	0,6	492	149
HCO_3^-		884	27343	2482	445	4697	901	403	1696	821
SO_4^{2-}		510	52217	3084	91,6	56393	15537	802	116616	39146
Cl^-		640	43100	3686	234	191700	51783	231	75550	4906
Ca^{2+}		8,3	400	81	4,8	2213	57	32	728	224
Mg^{2+}		14,5	2005	205	41,6	26750	5362	134	24140	1332
Na^+		557	43000	4659	239	105160	29519	374	57977	20211
K^+		18,0	4383	175	16,3	21575	205	30,9	1562	419
SiO_2		2,0	42,8	15,1	0,43	43,3	10,8	2,33	42,0	15,7
B		0,6	66,7	12,1	0,2	252	6,21	0,43	21,1	8,51
Br		1,1	110	8,76	0,19	718	106	0,55	85,5	30,6
F		5,8	77,6	25,2	0,36	43,7	14,8	1,67	4,8	3,38
As	мкг/л	9,0	1090	99	1,3	545	111	15,2	560	176
Al		1	38	140	14	350	140	18	440	229
Li		70	3440	729	16	82154	842	21	2420	825
Mo		1,5	174	61,0	2,6	770	33,5	16,1	739	229
Rb		1,0	660	14,2	4	1350	391	-	10,0	10,0
Sr		23,0	8000	633	50	17880	4714	1210	6180	1703
V		0,9	28,3	10,7	1,5	186	37,6	8,3	25,4	9,3
U^{238}		5,6	943	104	3,2	3090	30,9	20,0	2190	87,0
Кол-во озёр		17			19			7		

*М – общая минерализация

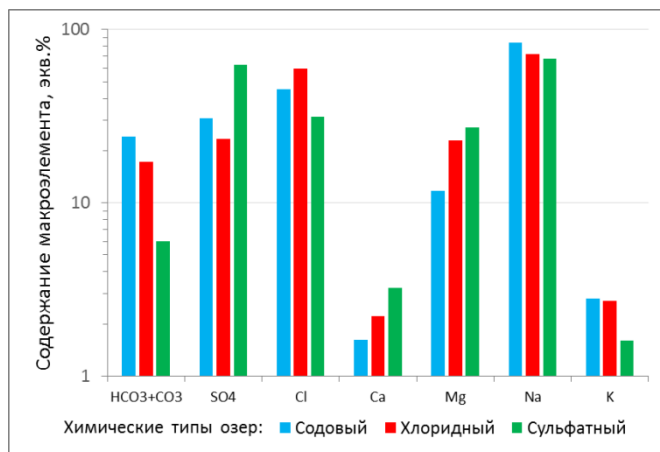


Рис. 2. Доля макрокомпонентов в озерных водах содового, хлоридного и сульфатного типов.

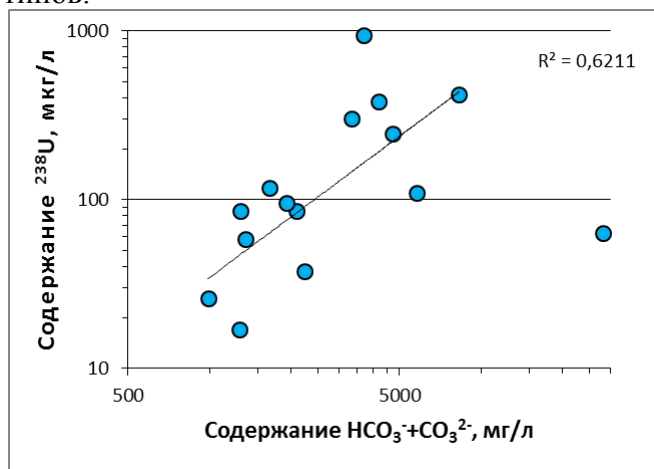


Рис. 3. Зависимость содержаний урана от суммы карбонат- и гидрокарбонат-ионов содовых озер.

отличаются повышенным содержанием таких микрокомпонентов, как Мо, F и V, максимальные значения которых достигают 0,2, 78 и 0,03 мг/л (табл. 1), соответственно.

Среди изученных нами соленых озер именно хлоридный тип встречается чаще всего (44 %). По сравнению с содовыми эти озера характеризуются более высокой минерализацией (1,0 – 363, среднее значение – 105 г/л, табл. 1) и значительно меньшими значениями pH (6,9 – 8,9, в среднем – 8,1). В их число входит и самое соленое из изученных нами озер – Дэвтэрийн-Давст-Нуур (соленость – 363 г/л, pH – 7,4). Для озер этого типа характерны более высокие относительно других типов средние содержания таких ионов, как Cl⁻ – 52, Mg²⁺ – 5,4 и Na⁺ – 30 г/л.

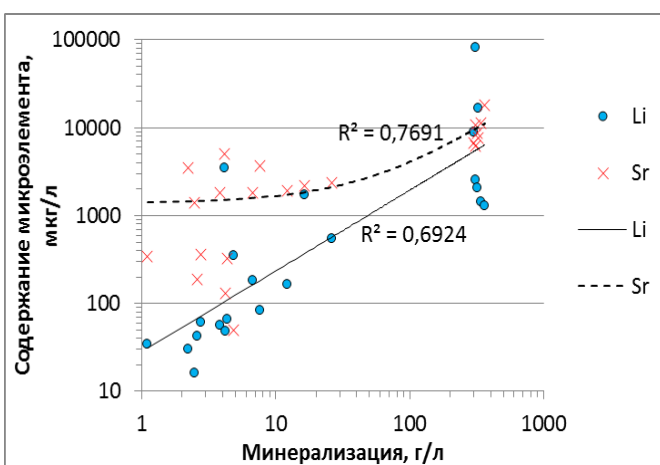


Рис. 4. Зависимость содержаний лития от стронция в озерах хлоридного типа от их минерализации.

Среди микрокомпонентов следует отметить высокое содержание U (до 1 мг/л), особенно характерное для содовых озер. Обусловлены такие высокие концентрации урана образованием комплексных соединений уранила: UO_2CO_3^0 , $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ и др., резко повышающих его миграционную способность. Об образовании этих соединений свидетельствует не только высокая корреляция содержаний урана с суммой гидрокарбонат- и карбонат-ионов ($r=0.62$, рис. 3), но и представленные далее термодинамические расчеты форм миграции элементов. Наряду с ураном содовые озера обогащены мышьяком (максимальное содержание 1,1 мг/л), поскольку этот элемент в окислительной и щелочной средах образует комплексный анион HAsO_4^{2-} . Тесная ассоциация As и U в содовых водах известна давно (Перельман, 1999), и в исследованных нами озерах она также хорошо проявляется. Кроме того, содовые озера отличаются повышенным содержанием таких микрокомпонентов, как Мо, F и V, максимальные значения которых достигают 0,2, 78 и 0,03 мг/л (табл. 1), соответственно.

Для озер хлоридного типа следует отметить высокие концентрации лития, достигающие 16,5 мг/л (оз. Бага-Гашун-

Нуур), а иногда и 82 мг/л (оз. Давсан-Нуур). Среднее его содержание для этого типа составляет 842 мкг/л. Также в хлоридных озерах зафиксированы высокие концентрации стронция (до 11 мг/л), которые увеличиваются с ростом минерализации (рис. 4). При этом, содержания Li растут значительно быстрее, чем Sr, что объясняется более высокой способностью последнего элемента к самостоятельному минералообразованию.

Сульфатный тип озер является наименее распространенным на изученной территории (16 %), но он, как и хлоридный, характеризуется высокой соленостью (среднее – 83 г/л, табл. 1). Значения pH минимальны среди всех типов озер и варьируют в широких пределах (от 7,1 до 8,9, среднее – 8,0). Среди макрокомпонентов главенствуют SO_4^{2-} (среднее – 39 г/л) и Na^+ (20 г/л), хотя встречаются и высокие концентрации Cl^- (до 76 г/л), что объясняется присутствием процессов испарительного концентрирования. Данный тип озер отличается минимальными содержаниями большинства микроэлементов, за исключением As и Mo, концентрации которых могут достигать 0,6 и 0,7 мг/л, соответственно.

Второе защищаемое положение.

По расчетным данным неорганических форм миграции Br, Li, Rb, Na, K, Sr, Ca и Mg в озерных водах мигрируют преимущественно в ионной форме. Для Ca и Mg характерно также частичное (в среднем 40 %) связывание их в комплексы с карбонат-, сульфат- и хлор-ионами в зависимости от минерализации вод, а также кислотно-щелочных условий среды. F на 70-98 % мигрирует в ионной форме, но с ростом содержания магния возрастает доля комплекса MgF^+ (до 30 %). Для Si, V(V), As(V) преобладающей формой миграции (60 – 100 %) является ион типа $\text{H}_k\text{MeO}_n^{m-}$. Формы миграции Al определяются значениями pH воды. U(VI) мигрирует в щелочных средах в виде уранил-карбонатных комплексов, при этом доля комплекса $(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3)^{4-}$ с ростом pH резко возрастает.

Проведенные расчеты показали, что в отсутствии органических лигандов натрия и калий мигрируют преимущественно в форме ионов (около 95 %). Для озер содового типа характерно их связывание в комплексные соединения $(\text{NaCO}_3)^-$ и $(\text{KCO}_3)^-$ (в среднем 2,8 и 1,4 %, соответственно), а для сульфатного типа – в $(\text{NaSO}_4)^-$ и $(\text{KSO}_4)^-$ (в среднем 2,5 и 6,4 %, соответственно). Формы нахождения Ca и Mg в растворе зависят от типа озер, поскольку большой вклад в их комплексообразование вносят карбонатные, сульфатные и хлоридные ионы. Нередко исследуемые нами воды содержат повышенные содержания хлора, значительная часть магния и кальция связывается в комплексы MgCl^+ и CaCl^+ , достигающие 80 % при pH меньше 7,5. В более щелочных водах подавляющая часть магния и кальция находится в простой ионной форме. Значительную роль в озерах играют комплексные соединения $(\text{Mg}(\text{SO}_4)_2)^{2-}$, достигающие в некоторых сульфатных озерах 90%, при среднем значении – 40 %. Доля последнего в содовых и хлоридных озерах составляет в среднем 15 %. Образование этих комплексов обеспечивает значительный рост магния в сульфатных озерах.

Содержание стронция в озерных водах варьирует в широких пределах (от 0,02 до 18 мг/л), среднее составляет 4 мг/л. Наименьшей стронциеносностью отличаются озера

содового типа, для озер сульфатного и хлоридного типа концентрация стронция может достигать 6-10 мг/л. Стронций – типичный катионогенный элемент, поэтому он чаще всего образует простые ионы Sr^{2+} . В озерах содового и сульфатного типов на долю этих ионов приходится в среднем 85 % и более. Химический тип озер оказывает значительное влияние на комплексообразование Sr: для содовых озер характерной формой миграции является $\text{Sr}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ (до 30 %), для хлоридных - SrCl^+ (до 30 %) и для сульфатных - $\text{Sr}(\text{SO}_4)_2^{2-}$ (до 50 %).

Как и стронций *литий* мигрирует в форме иона Li^+ , доля которого составляет примерно 90%. На комплексообразование лития немалую роль оказывает содержание сульфатов и хлора в озерной воде, доля иона LiCl^0 в соленых озерах хлоридного типа нередко достигает 40%, доля LiSO_4^- в озерах сульфатного типа – 11%.

Рубидий на 96-98% мигрирует в форме иона Rb^+ . В озерах содового типа он может находиться в виде комплекса RbCO_3^- , доля которого иногда достигает 4 %.

Поскольку *мышьяк* является поливалентным элементом, на его накопление в растворе большое влияние оказывают окислительно-восстановительные условия среды. Основной формой миграции мышьяка является комплексный ион $(\text{HAsO}_4)^{2-}$, однако при $\text{pH} > 9,0$ и $\text{Eh} > 100\text{мВ}$ его доля начинает уменьшаться за счет появления $(\text{AsO}_4)^{3-}$. Максимальное значение последнего в наиболее щелочных содовых водах составляет 96 %, при среднем значении около 10 %.

Кремний отличается исключительно прочными связями с кислородом, которые практически не нарушаются (Крайнов и др., 2004). В связи с этим основной формой

миграции этого элемента является комплексный ион H_4SiO_4 . При pH более 8,0 начинает возрастать доля комплексного иона $(\text{HSiO}_3)^-$, а при pH больше 9,5 она начинает доминировать в растворе.

В щелочной окислительной среде степей и пустынь *ванадий* окисляется до соединений V^{5+} . На восстановительных барьерах происходит осаждение V^{3+} , в связи с чем в хлоридных озерах с отрицательными значениями Eh наблюдаются низкие концентрации ванадия. По полученным данным, основной формой миграции для этого элемента являются анионы $(\text{HVO}_4)^{2-}$ и $(\text{H}_2\text{VO}_4)^-$, причем последний ион начинает преобладать в растворе при $\text{pH} > 7,5$.

Для *Al* в рассмотренных кислотно-щелочных условиях среды основными формами являются $(\text{AlO}(\text{OH})_2)^-$ и $(\text{AlO}_2)^-$. При pH больше 7,5 происходит смена преобладающей части последнего иона на $(\text{AlO}(\text{OH})_2)^-$. Однако, разница в их количестве незначительна и составляет 3-8 %.

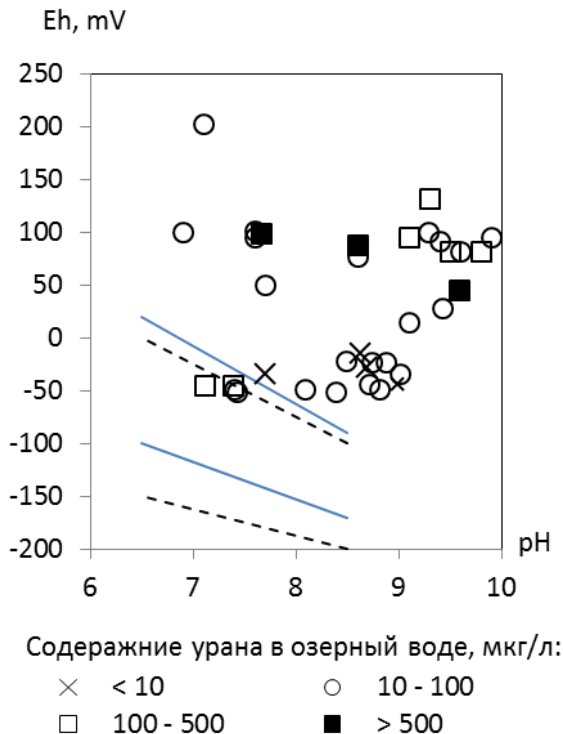


Рис. 5. Зависимость содержаний урана в озерных водах от величины Eh и pH . Сплошными линиями ограничен интервал осаждения урана в виде UO_2 , штриховыми – $\text{UO}_{2,25}$.

Уран, растворенный в природных водах окислительной обстановки, находится в шестивалентном состоянии (Лисицин, 1975). Проведенные расчеты позволяют утверждать, что наибольшим распространением среди форм миграции урана в рассматриваемых условиях среды пользуются ионы $(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3)^{4-}$ и $(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2)^{2-}$. Распределение соотношения этих комплексов во многом зависит от характера геохимической среды. Так, при $\text{pH} > 7,5$ и сумме $(\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-})$ больше 0,5 г/л в растворе резко преобладает комплекс $(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3)^{4-}$. В противном случае доминирующей в растворе является форма $(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2)^{2-}$. По результатам расчетов небольшая часть урана образует комплекс UO_2CO_3^0 (до 14 % в сульфатных озерах и до 28 % – в хлоридных). Дальнейшее уменьшение значений pH раствора приводит к образованию комплексных ионов $(\text{UO}_4)^{2-}$, $(\text{HUO}_4)^-$, $(\text{UO}_2(\text{OH})_3)^-$, $(\text{UO}_2(\text{OH})_4)^{2-}$, $\text{UO}_2(\text{OH})_2$, однако доля их весьма незначительна и, как правило, не превышает 0,014 %. В восстановительных условиях (глубокие слои соленых озер или некоторые иловые воды) почти весь уран переходит из шести- в четырехвалентное состояние и практически теряется раствором. Проведенные расчеты указывают на то, что озерные воды с $\text{pH} < 8,0$ и восстановительной обстановкой ложатся в поле равновесия растворенного урана с UO_2 и $\text{UO}_{2,25}$ (рис. 5). А наиболее обогащенные ураном озера соответствуют более щелочной среде с окислительной обстановкой, то есть озерах содового типа.

Третье защищаемое положение.

Система озерная вода – горная порода носит сложный равновесно-неравновесный характер: практически все озера насыщены относительно кальцита, каолинита, монтмориллонита, иллита, доломита, часть из них равновесна с содой, гипсом, тенардитом, мирабилитом, сильвином, галитом, альбитом, анальцитом, хлоритом и мусковитом. В тоже время все озера не насыщены относительно первичных алюмосиликатов (анортит, оливин, основные полевые шпаты и др.), растворение которых, а также образование новых устойчивых аутигенных минералов определяют избирательное концентрирование одних элементов и осаждение других.

Проведенные термодинамические расчеты состояния равновесия озерных вод с карбонатными минералами показали, что подавляющая часть изученных вод пересыщена относительно кальцита, магнезита и доломита (рис. 6а, б, в). Недонасыщенность некоторых озер относительно кальцита обусловлена низкими значениями в них не только pH (6,9 - 7,4), но и содержания кальция (50 – 225 мг/л), которых недостаточно для достижения равновесия. При изучении равновесия озерных вод с содой ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, рис. 6г) зафиксировано, что в сравнении с другими химическими типами именно содовые озера близки к насыщению вод этим минералом. Кроме того, некоторые из них, с содержанием суммы карбонат- и гидрокарбонат-ионов более 5 г/л и натрия более 30 г/л, насыщены этим минералом (рис. 7). Из озер хлоридного типа, лишь одно оз. Бага-Гашун-Нуур, в котором обнаружена максимальная среди озер этого типа доля карбонатных солей (170 мг-экв/л), находится близко к линии насыщения вод содой.

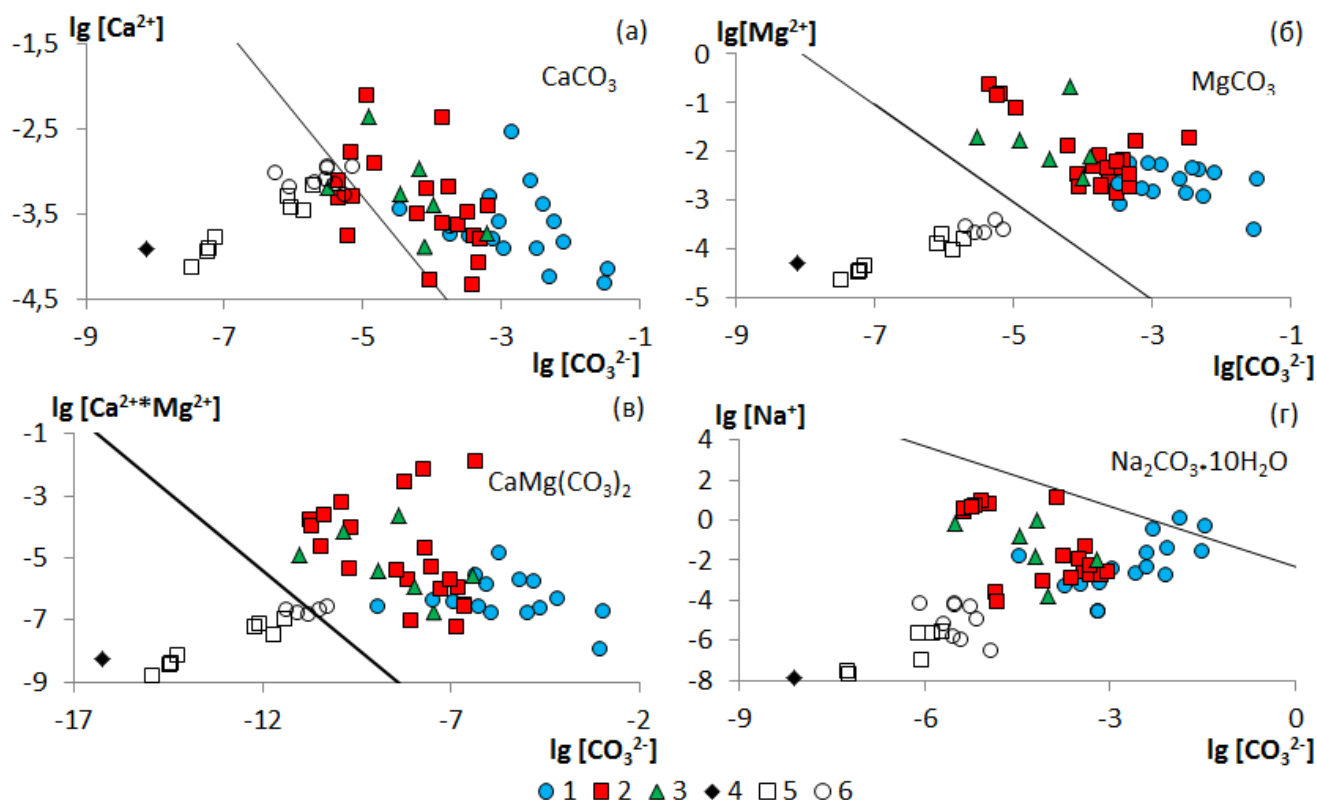


Рис. 6. Равновесие озерных вод содового (1), хлоридного (2) и сульфатного (3) типов, а также атмосферных осадков (4), речных (5) и подземных вод (6) с кальцитом (а), магнезитом (б), доломитом (в) и содой (г) при температуре 25°C и давлении 0,1МПа.

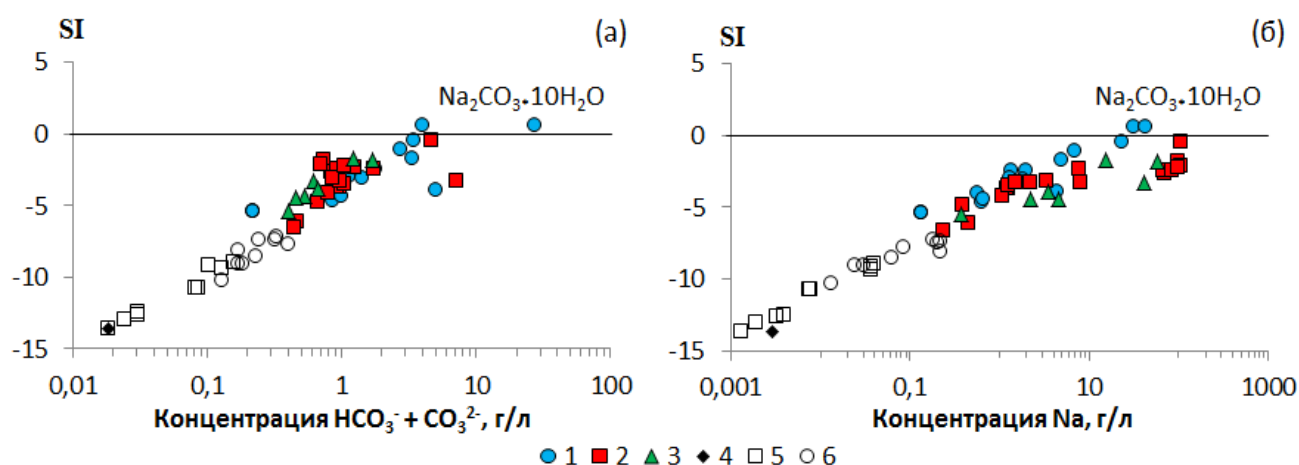


Рис. 7. Значения индекса неравновесности (SI) озерных вод содового (1), хлоридного (2) и сульфатного (3) типов, а также атмосферных осадков (4), речных (5) и подземных вод (6) относительно соды при температуре 25°C и давлении 0,1МПа в зависимости от суммы карбонат- и гидрокарбонат-ионов (а) и от иона натрия (б).

В отличие от карбонатов, равновесие озер с сульфатными минералами достигается значительно реже. По полученным результатам видно, что насыщение относительно гипса (рис. 8) наступает в озерах с общей минерализацией не менее 20 г/л и содержанием сульфат-иона и кальция – не менее 10 и 0,1 г/л, соответственно. К эпсомиту насыщены только те озера, соленость которых более 280 г/л, содержания Mg – более 15, а SO_4 – более 35 г/л (рис. 9а). Часть озер с общей минерализацией вод

больше 135 и 140 г/л насыщены, соответственно, относительно тенардита (Na_2SO_4 , рис. 9б) и мирабилита ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

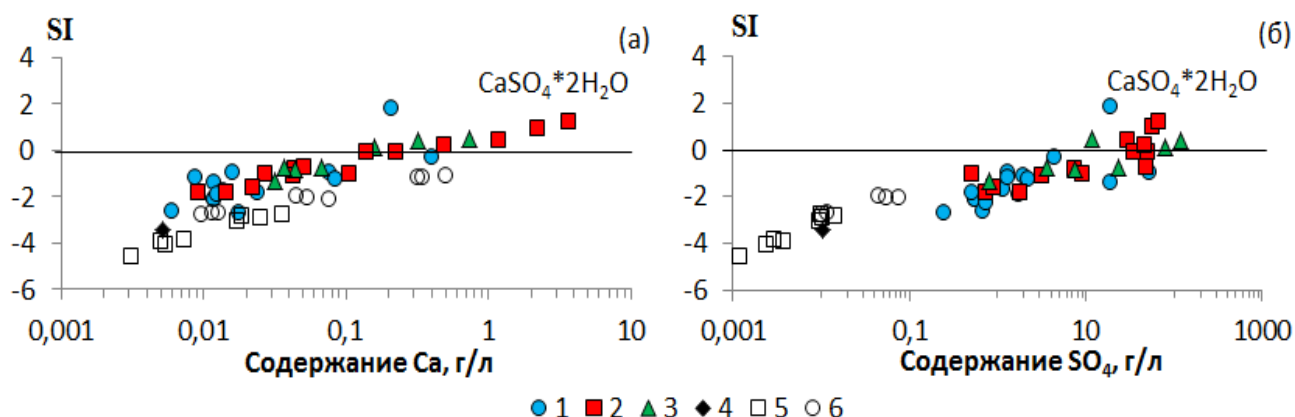


Рис. 8. Значения индекса неравновесности озерных вод содового (1), хлоридного (2) и сульфатного (3) типов, а также атмосферных осадков (4), речных (5) и подземных вод (6) относительно гипса при температуре 25°C и давлении 0,1МПа в зависимости от содержаний кальция (а) и сульфат-ионов (б).

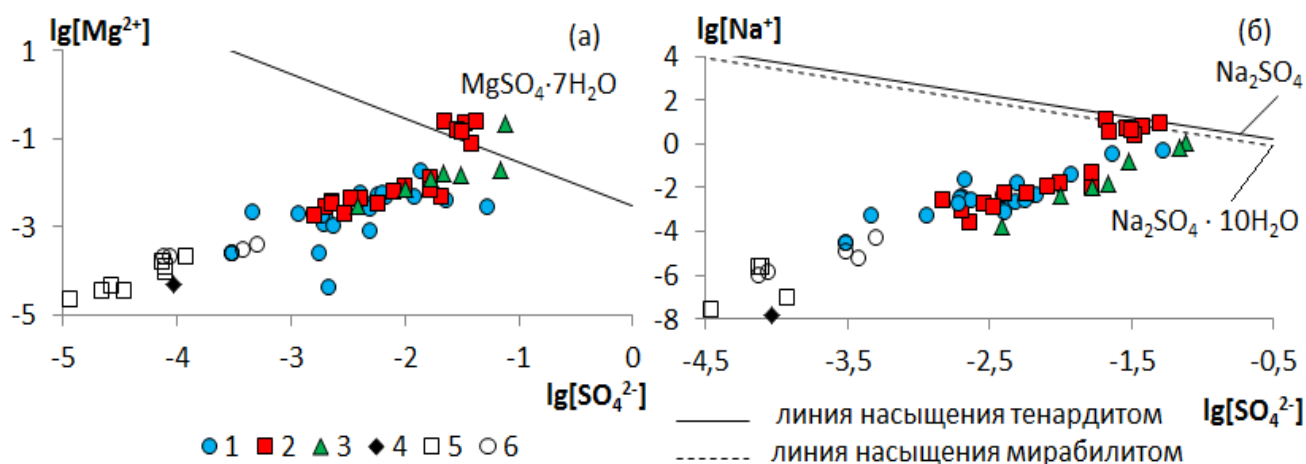


Рис. 9. Степень насыщения озерных вод содового (1), хлоридного (2) и сульфатного (3) типов, а также атмосферных осадков (4), речных (5) и подземных вод (6) эпсомитом (а), тенардитом и мирабилитом (б) при температуре 25°C и давлении 0,1МПа.

Равновесие озерных вод с хлоридными минералами встречается еще реже, чем с сульфатными. Так, например, с галитом равновесны лишь хлоридные оз. Тахилт-Нуур, Бага-Гашун-Нуур и Дэвтэрийн-Давст-Нуур, соленость которых превышает 320 г/л (рис. 10а) и является максимальной среди всех озер. Кроме того, такие озера отличаются высокими содержаниями Na и Cl (около 100 и 160 г/л, соответственно). Такая же ситуация характерна и для сильвина, равновесие с которым наблюдается только в оз. Бага-Гашун-Нуур (рис. 10б) с высокой соленостью вод (322 г/л) и максимальным среди всех озер содержанием калия (20 г/л). Именно высокое содержание в растворе последнего может обеспечить достижение равновесия озерных вод с сильвином.

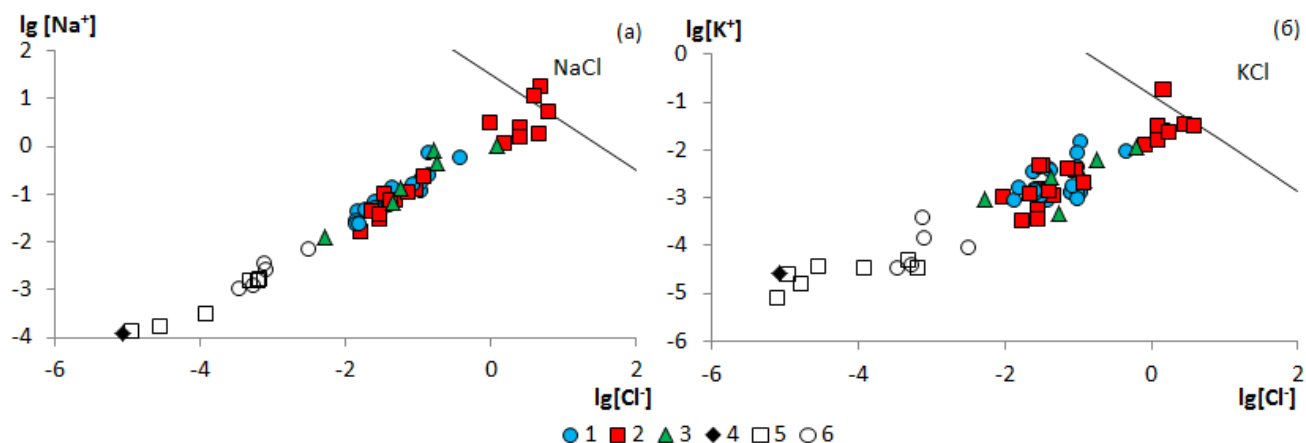


Рис. 10. Степень насыщения озерных вод содового (1), хлоридного (2) и сульфатного (3) типов, а также атмосферных осадков (4), речных (5) и подземных вод (6) галитом (а) и сильвинитом (б) при температуре 25°C и давлении 0,1 МПа.

Помимо описанных выше солей, нами было изучено состояние равновесия озерных вод с некоторыми алюмосиликатными минералами. Полученные результаты показали, что большая часть озер сосредоточена в областях устойчивости каолинита, Са-монтмориллонита, иллита, альбита, анальцима, мусковита и Mg-хлорита, причем нередко они находятся на границе полей устойчивости, что говорит о возможности образования смешанных глин с хлоритовыми, альбитовыми и другими слоями (рис. 11). Иллит и разные по составу монтмориллониты связывают часть растворенных в воде химических элементов. Однако, в отличие от карбонатов, выступающих геохимическим барьером на пути установления равновесия водного раствора с анортитом, глинистые минералы не способны полностью связать поступающие в озера Mg, Na, K и Si, поэтому довольно часто достигается равновесие вод с альбитом, анальцимом, Mg-хлоритом и мусковитом. Равновесие озерных вод с широким спектром алюмосиликатных минералов обусловлено, прежде всего, разнообразием содержаний кремнекислоты и значений pH вод. Следует обратить внимание, что в любой рассматриваемой на рис. 11 системе точки хлоридных озер расположены значительно ниже содовых, что обусловлено их более низкими значениями pH. Вместе с тем, озерные воды далеки от равновесного состояния с первичными алюмосиликатами (анортит, оливин, полевые шпаты и др.).

Поскольку формирование состава озер начинается еще на водоразделах и продолжается на всей территории водосбора, где происходит постоянное взаимодействие жидкой и твердой фаз, нами было изучено состояние равновесия некоторых подземных и поверхностных вод на исследуемой территории с представленными выше минералами горных пород. Результаты проведенных расчетов показали, что они достигают равновесия с каолинитом, иллитом и монтмориллонитами различного состава (рис. 11), частично с кальцитом и доломитом (рис. 6 а, в). В тоже время они неравновесны с первичными алюмосиликатами (альбит, анортит, анальцим, слюды), то есть способны их растворять и приносить соответствующие химические элементы в озеро.

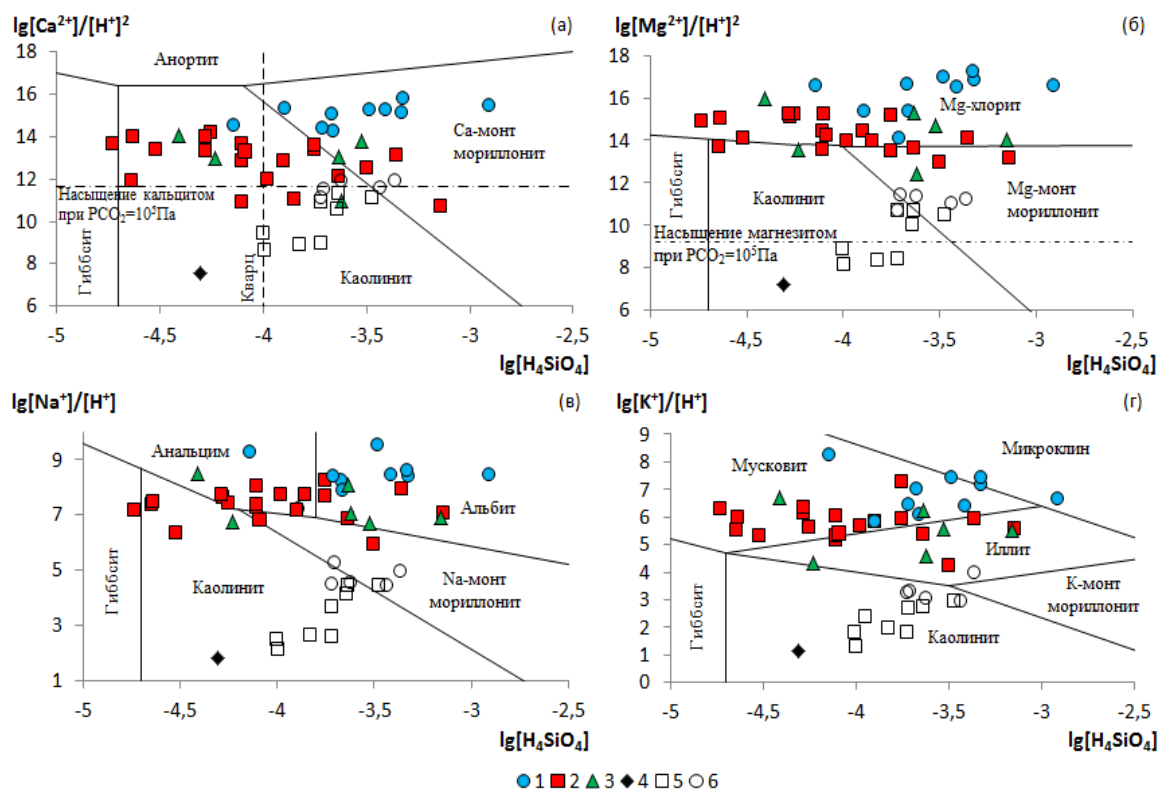


Рис. 11. Равновесие озерных вод содового (1), хлоридного (2) и сульфатного (3) типов, а также атмосферных осадков (4), речных (5) и подземных вод (6) с алюмосиликатными минералами при температуре 25°C в различных системах: (а) - $\text{HCl-H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-CO}_2\text{-SiO}_2$, (б) - $\text{HCl-H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CO}_2\text{-SiO}_2$, (в) - $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, (г) - $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$. Штриховыми линиями показано насыщение вод кварцем и аморфным кремнеземом. Штрихпунктирная линия указывает на насыщение вод кальцитом (а) и магнезитом (б) при соответствующем парциальном давлении P_{CO_2} .

Таким образом, каждый химический тип озерных вод характеризуется определенным набором вторичных минералов, с которыми он равновесен. Установлено, что рассматриваемая нами система «озерная вода – горная порода» является равновесно-неравновесной. Такое ее состояние поддерживается с одной стороны постоянным поступлением в озера различных элементов с атмосферными осадками, поверхностными и подземными водами, а с другой – испарением воды, определяющим избирательное концентрирование в растворе химических элементов. При этом значительная часть последних взаимодействует между собой и дает начало новым минеральным фазам.

Четвертое защищаемое положение.

Формирование состава озерных вод определяется двумя главными процессами: интенсивностью испарения воды и временем ее взаимодействия с горными породами, начиная с водосборных территорий и заканчивая дном озера. При преобладании испарительного концентрирования элементов формируются сульфатные и хлоридные озера в зависимости от доминирования в области питания одного из этих элементов. В случае более интенсивного относительно испарительного концентрирования поступления химических элементов в озера из горных пород формируются содовые озера. Оба процесса имеют место во всех озерах, но доля каждого из них разная.

Все озера являются накопительными системами, в которых происходит аккумуляция различных химических элементов, причем соотношение последних в разнотипных озерах значительно варьирует. Общепринято, что состав озерных вод определяется реальной степенью их испарения. В то же время, доказано, что путем выпаривания любой воды (пресной, соленой, морской и т.д.) не удастся получить содовые воды (Жеребцова, Волкова, 1966; Harvie и др., 1980), для которых на данный момент существуют две основные гипотезы формирования: 1) геологическая и 2) ионно-обменных процессов. Удивительно, но ни одна из представленных гипотез не учитывает роль алюмосиликатных пород, а также взаимодействия в системе «вода-порода». Согласно теории, развиваемой С.Л. Шварцевым (2004), «содообразование – это естественное следствие взаимодействия воды с алюмосиликатными горными породами, связанное с определенной стадией эволюции этой системы, когда достигается насыщение воды относительно карбонатов».

Для изучения процессов, влияющих на концентрирование элементов в растворе, нами было изучено отклонение содержаний макроэлементов озерных вод от линии, ожидаемой при простом испарении. Поскольку хлор-ион в рассматриваемых условиях не поступает в заметных количествах из горных пород и не осаждается в форме солей, пока водный раствор не достигнет очень высокой солености, для выявления степени испарения был выбран именно он. Таким образом, нанеся на диаграмму концентрацию любого иона как функцию от содержания хлор-иона, можно выяснить не только в каких размерах его накопление будет контролироваться процессом испарения, но и проследить степень влияния других процессов на его концентрацию, в частности, роль взаимодействия воды с горными породами.

Как следует из рис. 12 а, кальций на определенной стадии эволюции раствора удаляется из него в результате образования вторичных минеральных фаз (в частности кальцита). Однако, поскольку он, как и любой другой ион, образует комплексные соединения, представленные ранее, его содержание все же увеличивается по мере концентрирования раствора, но в значительно меньших количествах, чем Na (рис. 12 б), который в рассматриваемых условиях практически не образует собственных минералов и продолжает концентрироваться в растворе до насыщения воды галитом. То есть,

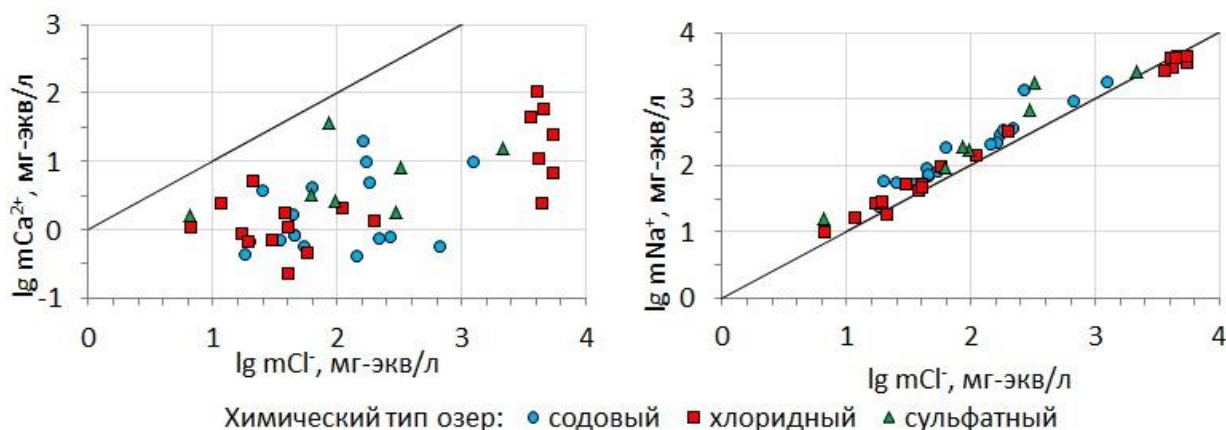
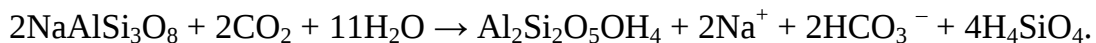


Рис. 12. Зависимость концентрации ионов кальция (а) и натрия (б) с хлором в водах озер Западной Монголии. Сплошная линия с наклоном 45° соответствует положению точек, ожидаемому при простом испарении (Харди, Эгстер, 1970)

высокая подвижность Na в сравнении с другими катионами, равновесное состояние вод с кальцитом, а также недонасыщенность вод относительно первичных алюмосиликатов – главные факторы, определяющие постепенный рост содержаний Na в растворе и приводящие к доминированию его среди катионов. При этом основной реакцией, обуславливающей постоянное его поступление в раствор, служит растворение кислых алюмосиликатов (альбит, анальцит и др.) до тех пор, пока не достигнуто термодинамическое равновесие с этими минералами:



(альбит)

(каолинит)

Зависимость, представленная на рис. 12 б, говорит о значительном влиянии на концентрирование натрия в озерах процессов испарения. Но из этого не следует вывод о слабой роли горных пород в обогащении вод Na, поскольку он уравнивается в растворе ионами HCO_3^- и CO_3^{2-} .

Стоит отметить, что в большинстве рассмотренных нами случаев, точки содовых озер, в отличие от хлоридных, ложатся дальше от линии, ожидаемой при простом испарении (рис. 12), что говорит о наличии в воде избыточных количеств Na, поступающего из горных пород. В этом случае и формируются содовые озера. При этом процесс содообразования всегда сопровождается значительным ростом pH вод по причине заимствования химических элементов из алюмосиликатных горных пород: поступающие в раствор катионы уравниваются гидроксильной группой OH⁻, реагирующей преимущественно с CO₂ по реакции: OH⁻ + CO₂ = HCO₃⁻, константа которой при 25°C равна: lg K = [HCO₃⁻]/pCO₂[OH⁻] = 10^{6,16}. Из этой константы видно, что при одном и том же парциальном давлении P_{CO2}, чем выше активность HCO₃⁻, тем выше активность OH⁻ и тем выше pH вод. Поэтому содовые озера, накапливая HCO₃ или CO₃²⁻, становятся щелочными.

Н.И. Базилевич (1965) установлено, что содовое засоление свойственно преимущественно степной и лесостепной зонам, являясь северным вариантом проявления соленакопления. Главным фактором таких условий является время взаимодействия воды с горными породами или водообмен (Шварцев и др., 2007), определяемый источниками питания озера и степенью их испарения. Для оценки доли последнего, нами было изучено соотношение содержания хлора и общей их солености. Как показали расчеты (табл. 2), среднее значение Cl/M составляет для содовых озер 0,19, для хлоридных – 0,34, для сульфатных – 0,16. То есть, в отличие от хлоридных, содовые и сульфатные озера испаряются в меньшей степени. Кроме того, объем озер хлоридного типа на 1 – 3 порядка меньше объема содовых вод (рис. 13), что также говорит о значительно менее интенсивном испарении последних.

Помимо представленных выше фактов, в работе показано, что содовые озера геоморфологически расположены значительно ниже хлоридных. Абсолютные отметки уровней воды первых колеблются от 759 до 1700, среднее 1233 м, вторых – от 1022 до 2221, среднее 1614 м. Иначе говоря, содовые озера, в отличие от хлоридных, более интенсивно питаются поверхностными и подземными водами.

Табл. 2. Минимальные, средние и максимальные соотношения сульфатов, хлора и общей минерализации в разных химических типах соленых озер Западной Монголии

	Содовые			Хлоридные			Сульфатные		
	Мин.	Макс.	Среднее	Мин.	Макс.	Среднее	Мин.	Макс.	Среднее
Cl/M	0,12	0,35	0,19	0,19	0,56	0,34	0,09	0,27	0,16
SO ₄ /Cl	0,12	2,02	0,98	0,14	1,29	0,53	1,54	6,85	3,04

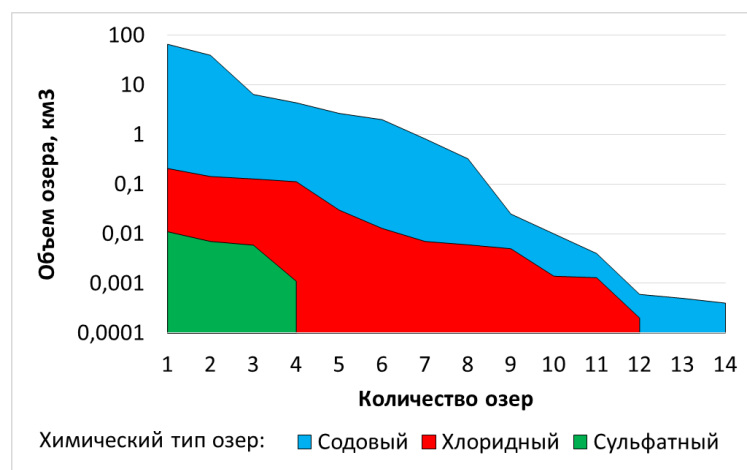


Рис. 13. Соотношение объемов озерных котловин для озер содового, хлоридного и сульфатного типов

В результате всего сказанного можно заключить, что для образования озер содового типа должны создаться особые условия, включающие в себя не только насыщенность вод к карбонатам, но и определенный водообмен, при котором испарительное концентрирование солей не должно подавлять растворение вмещающих пород.

По мере испарения водный раствор насыщается ко все новым и

новым вторичным минералам, образование которых приводит к переходу одного химического типа вод в другой. Так как сульфат- и хлор-ионы обладают высокой миграционной способностью и лишь в некоторых озерах связываются вторичными минералами, то именно они активно накапливаются в жидкой фазе и часто в соленых озерах занимают ведущее положение. При этом роль карбонат- и гидрокарбонат-ионов постепенно уменьшается, а катионы уравниваются уже в основном ионами Cl и в меньшей мере SO₄, в связи с чем pH вод прекращает расти. Естественно, что в формировании химического состава сульфатных и хлоридных озер частично присутствуют и процессы содообразования. Поэтому в них не исключены и повышенные содержания HCO₃ или CO₃ (табл. 1).

До сих пор многие исследователи не могут прийти к единому выводу о том, почему на определенном этапе эволюции озера в его составе преобладают сульфаты, а иногда хлориды, и какими процессами регулируется их соотношение. Полученные нами данные позволяют говорить о том, что сульфатные озера, как и содовые, не могут являться только продуктом испарительного концентрирования, поскольку отношение SO₄/Cl при простом испарении всегда близко к единице. В случае же исследуемых нами соленых вод оно составляет 1,5 – 6,9 (табл. 2). Высокое отношение этих ионов свидетельствует о наличии дополнительных источников сульфатов, которыми чаще всего выступают подземные воды верхней гидродинамической зоны, содержащие O₂, и которые на пути своего движения окисляют пирит и другие сульфиды. Механизм образования хлоридных озер определяется переломным моментом, когда наступает насыщение вод гипсом, выступающим в роли геохимического барьера для дальнейшего накопления сульфатов, что и приводит к преобладанию хлор-иона в озерной воде.

Таким образом, хлоридные и сульфатные озера формируются в условиях замедленного водообмена, когда процессы испарения значительно превышают питание озера.

Заключение

Выявлено, что на территории Западной Монголии широким распространением пользуются озера содового, хлоридного и сульфатного типов, характерной особенностью которых являются высокие содержания таких микрокомпонентов, как U, Sr, Rb, As, Br, Mo, V, достигающие в некоторых случаях промышленных концентраций. Высокая минерализация свойственна сульфатным и хлоридным озерам, высокая щелочность – содовым.

Показано, что химический состав озерных вод является продуктом единого геохимического процесса, определяемого интенсивностью водообмена и взаимодействием в системе вода-порода. Наиболее детально изучены озера содового типа. Доказано, что они являются результатом взаимодействия вод с алюмосиликатными минералами, и формируются после стадии образования калыцита во вторичной минеральной фазе в условиях относительно слабого испарения воды.

Полученный в ходе работы фактический материал позволил определить основные формы миграции ведущих химических элементов в рассматриваемых озерных водах в зависимости от химического типа последних, а также кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных условий среды. Выявлено, что основным источником химических элементов в озерах выступают горные породы, а на их накопление значительно влияет испарительный процесс, определяющий избирательное концентрирование в растворе химических элементов.

Список основных работ, опубликованных по теме диссертации:

Работы, опубликованные в изданиях, входящих в перечень ВАК

1. **Колпакова, М.Н.** Химический состав и гидроминеральные ресурсы соленых озер Северо-западной Монголии / В.П. Исупов, А.Г. Владимиров, С.С. Шацкая, С.Л. Шварцев, М.Н. Колпакова, Л.В. Куйбида, С.К. Кривоногов, Л.В. Куйбида, Ариунбилэг С. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2011. – Т.19 – №2 – С. 141-150.
2. **Колпакова, М.Н.** Ураноносность высокоминерализованных озер Северо-Западной Монголии / В.П. Исупов, А.Г. Владимиров, Н.З. Ляхов, С.Л. Шварцев, Ариунбилэг С, М.Н. Колпакова, С.С. Шацкая, Л.Э. Чупахина, Л.В. Куйбида, Е.Н. Мороз // ДАН. –2011. –Т. 437 – №1 – С. 85-89.
3. **Колпакова, М.Н.** Литий и уран в бессточных озерах Западной Монголии / С.Л. Шварцев, В.П. Исупов, А.Г. Владимиров, М.Н. Колпакова, Ариунбилэг С., С.С. Шацкая, Е.Н. Мороз // Химия в интересах устойчивого развития. –2012. – №1 – С. 43-48.
4. **Колпакова, М.Н.** Геохимическая модель накопления урана в озере Шаазгай Нуур (Северо-Западная Монголия) / В.П. Исупов, Ариунбилэг С, Л.И. Разворотнева, Н.З. Ляхов, С.Л. Шварцев, А.Г. Владимиров, М.Н. Колпакова, С.С. Шацкая, Л.Э. Чупахина, Е.Н. Мороз, Л.В. Куйбида // ДАН. –2012. –Т.447 – №6 – С. 658-663.

5. **Kolpakova, M.N.** Equilibrium of soda lakes water of West Mongolia with carbonate and aluminosilicate minerals / M.N. Kolpakova // *Procedia Earth and Planetary Science*. – 2013. – Vol. 7 – P. 444-447.
6. **Колпакова, М.Н.** Геохимия и формирование состава соленых озер Западной Монголии / С.Л. Шварцев, М.Н. Колпакова, В.П. Исупов, А.Г. Владимиров, Ариунбилэг С. // *Геохимия*. – 2014. – №5 – С. 432-449.

Прочие издания

7. **Kolpakova, M.N.** Geochemistry of uranium in lake of West Mongolia / M.N. Kolpakova // *Mineralogical Magazine*. – 2013. – Vol.77 – Is. 5 – P. 1489.
8. **Колпакова, М.Н.** Геохимия озерных вод котловины Больших Озер Монголии / М.Н. Колпакова // *Проблемы геологии и освоения недр: Труды XIII Международного симпозиума студентов и молодых ученых имени академика М.А. Усова*. – Томск: Изд. ТПУ, 2009. – С. 236-239.
9. **Колпакова, М.Н.** Химический состав озера Шадзгай-Нур (северо – западная Монголия) / М.Н. Колпакова // *Проблемы геологии и освоения недр: Труды XIV Международного симпозиума студентов и молодых ученых имени академика М.А. Усова*. – Томск: Изд. ТПУ, 2010. – С. 365-367.
10. **Колпакова, М.Н.** Химический состав озерных вод Западной Монголии / М.Н. Колпакова // *Проблемы гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеоэкологии: Материалы Всероссийской научной конференции, посвященной 80-летию кафедры гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеоэкологии Томского политехнического университета*. – Томск: Изд-во НТЛ, 2011. – С. 349-357.
11. **Колпакова, М.Н.** Микрокомпонентный состав минерализованных вод котловины Больших озер Монголии / М.Н. Колпакова // *Материалы II Международной практической конференции молодых ученых и специалистов памяти академика А.П. Карпинского*. – ФГУП «ВСЕГЕИ», 2011. – С. 48-54.
12. **Kolpakova, M.N.** Placement of different geochemical types of lakes in the Western Mongolia / M.N. Kolpakova, S.L. Shvartsev // *The 6th International Siberian Early Career GeoScientists Conference: Proceedings of the Conference*. – IGM & IPPG SB RAS. NSU: Novosibirsk. 2012. – P. 210-212.
13. **Колпакова, М.Н.** Состав вод зоны гипергенеза на территории водосборной площади бассейна озера Шаазгай-Нуур (Западная Монголия) / М.Н. Колпакова // *Науки о Земле. Современное состояние: материалы I Всероссийской молодежной научно-практической конференции*. – Новосибирск, НГУ, 2013. – С. 144-147.
14. **Колпакова, М.Н.** Географическая дифференциация озер на территории Западной Монголии по степени минерализации / М.Н. Колпакова // *Курортная база и природные лечебно-оздоровительные местности Тувы и сопредельных регионов: материалы I Международной научно-практической конференции*. – Кызыл: типография КЦО «Аныяк», 2013. – С. 141-145.
15. **Колпакова, М.Н.** Химический состав содовых озер Западной Монголии / М.Н. Колпакова // *Проблемы геологии и освоения недр: Труды XVII Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых. Том I*. – Томск: Изд. ТПУ, 2013. – С. 544-546.