



Раздел 7

РОЛЬ МИКРООРГАНИЗМОВ В КОНЦЕНТРИРОВАНИИ
БЛАГОРОДНЫХ, РЕДКИХ И РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

УДК 551.312.48:550.43:[546.18+546.791](571.53)

ФАКТОРЫ, КОНТРОЛИРУЮЩИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ УРАНА, ФОСФОРА
И МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ОСАДКАХ АКАДЕМИЧЕСКОГО ХРЕБТА
ОЗЕРА БАЙКАЛ (ST8, ST11)С. М. Жмодик^{1,2}, И. С. Кириченко¹, Д. К. Белянин^{1,2}, О. М. Хлыстов³

Распределение химических элементов в донных осадках оз. Байкал отражает физико-химические условия формирования отложений и диагенетические преобразования. Показано влияние различных факторов (седиментационного, биогенного, диагенетического и, в определенной мере, климатического) на характер локального распределения урана, фосфора и других элементов во фрагментах колонок донных осадков станций St8 и St11, отобранных на Академическом хребте оз. Байкал.

Ключевые слова: осадки озера Байкал, Академический хребет, уран, фосфор, золото, микроэлементы, диагенез

FACTORS CONTROLLING THE DISTRIBUTIONS OF URANIUM,
PHOSPHORUS AND TRACE ELEMENTS IN SEDIMENTS OF ACADEMIC RIDGE
OF LAKE BAIKAL (ST8, ST11)

S. M. Zhmodik, I. S. Kirichenko, D. K. Belyanin, O. M. Khlystov

The distribution of chemical elements in sediments of Lake Baikal reflects the physicochemical conditions of formation of deposits and diagenetic transformations. The paper shows the influence of various factors: sedimentation, biogenic, diagenetic and to a certain extent, the climate, the nature of the local distribution of uranium, phosphorus and other elements in the fragments of columns sediments stations St8 and St11, selected on Academic Ridge Lake Baikal.

Keywords: sediments of Lake Baikal, the Academic Ridge, uranium, phosphorus, gold, trace elements, diagenesis.

Интерес к изучению глубоководных осадков оз. Байкал значительно возрос в последнее десятилетие, так как появилась возможность использования фактических данных об изменениях различных свойств и параметров донных отложений при палеоклиматических реконструкциях в голоцен-плейстоценовое время и более ранние периоды. Распределение химических элементов в донных осадках оз. Байкал отражает физико-химические условия формирования отложений и диагенетических преобразований, связано с климатическими обстановками и может быть использовано для палеоклиматических реконструкций [1–13]. Установлено, что одними из наиболее чувствительных индикаторов климатических изменений являются вариации концентраций биогенного кремнезема, органического углерода, урана,

других элементов и их отношения. Оценка периодичности событий при исследовании колонок донных отложений зависит от локальности используемых методов анализа и возможности определения форм нахождения элементов в осадке. Так, анализ колонки с шагом 100 мкм при скорости осадконакопления 2–3 см/1000 лет, характерной для Академического хребта оз. Байкал, позволяет определять изменение концентраций элементов каждые 2–3 года. При локальном анализе очень важно учитывать влияние терригенной, диагенетической и эпигенетической составляющих. Диагенетические изменения в процессе «старения» осадка приводят к значительному перераспределению вещества, формированию минералов и агрегатов. Очень значительна роль микроорганизмов в концентрировании не только кремния (диатомовые водоросли), но и фосфора, золота, урана и других микроэлементов.

¹ ИГМ СО РАН (Новосибирск); ² НГУ (Новосибирск);³ ЛИН СО РАН (Иркутск)



Объект и методы исследования

Изучены фрагменты колонок донных отложений со слоистыми Fe-Mn-P образованиями (слоями, конкрециями) с Академического хребта оз. Байкал со станций: St11 (инт. 110–112,8 см), VER-96-1 St8 (инт. 181,8–235 см; координаты 107° 56' 25" N; 53° 32' 15" E) и VER St11 (инт. 5–50 см и 88–125 см; координаты 108° 00' 05" N; 53° 33' 51" E). Колонки донных отложений получены способом, позволяющим извлекать образцы с ненарушенной исходной структурой. Из керна вырезался брусок 50×30×10 мм, который подвергался криогенной вакуумной сушке, а затем пропитывался эпоксидным компаундом. Из центральной части цементированного таким образом материала донных отложений изготавливались полированные шлифы. Изученные интервалы представлены постепенным переходом от ледниковых глин к диатомовым илам. Диатомовые горизонты на 30–40 % сложены материалом диатомовых водорослей и относятся к океанической стадии 5а (максимум около 80 тыс. лет) или казанцевскому межледниковью. В кернах станций на глубинах 219–221 см, 25–26 см и 111 см среди диатомовых илов фиксируются слои и участки бурого цвета, обогащенные гидроксидами Fe, Mn и фосфатом. Именно эти интервалы были детально изучены с использованием методов авторадииграфии и РФА-СИ.

Основой для получения данных о распределении химических элементов в кернах донных отложений были результаты, полученные методом нейтронно-осколочной и бета-авторадииграфии. Методы авторадииграфии характеризуются высокой чувствительностью, локальностью, возможно-

стью оценки формы нахождения элемента и визуализации пространственного распределения элементов на больших площадях исследуемого образца. Применение указанного метода позволило выявить локальные особенности распределения урана, фосфора, в определенной мере мышьяка, сурьмы, самария и использовать эти данные для целенаправленного исследования наиболее важных интервалов осадка комплексом других методов: РФА-СИ (U, Y, As, Sr, Ca, Fe, Mn, Ti и др.), ИНАА, СЭМ. Минимальный интервал осадка (шаг сканирования) при количественном анализе методом авторадииграфии составлял 10–100 мкм, а для РФА-СИ – 100–200 мкм.

Результаты исследований и выводы

На рис. 1 представлены результаты анализа распределения ряда элементов в двух фрагментах колонок донных осадков оз. Байкал с указанных ранее станций. Методом нейтронно-осколочной и бета-авторадииграфии на этих интервалах обнаружены anomalно высокие концентрации U и P в виде тонких слоев и слоистых конкреций. На авторадииграммах проявляется детальная структура урансодержащих фосфатов в виде тонкой слоистости, обусловленной вариациями концентраций U и P. По данным просвечивающей и электронной сканирующей микроскопии, электронографии, микрозондового анализа установлено, что фосфатное вещество является Са-дефицитным гидроксиапатитом, который в большинстве случаев замещает внутренние части диатомей или формирует криптозернистые, часто однородные участки, обогащенные также железом (рис. 2). Обогащение кальцием и фосфором микрослоев марганец-железных образований отмечалось Л. З. Граниной [2]. Применение РФА-СИ поз-

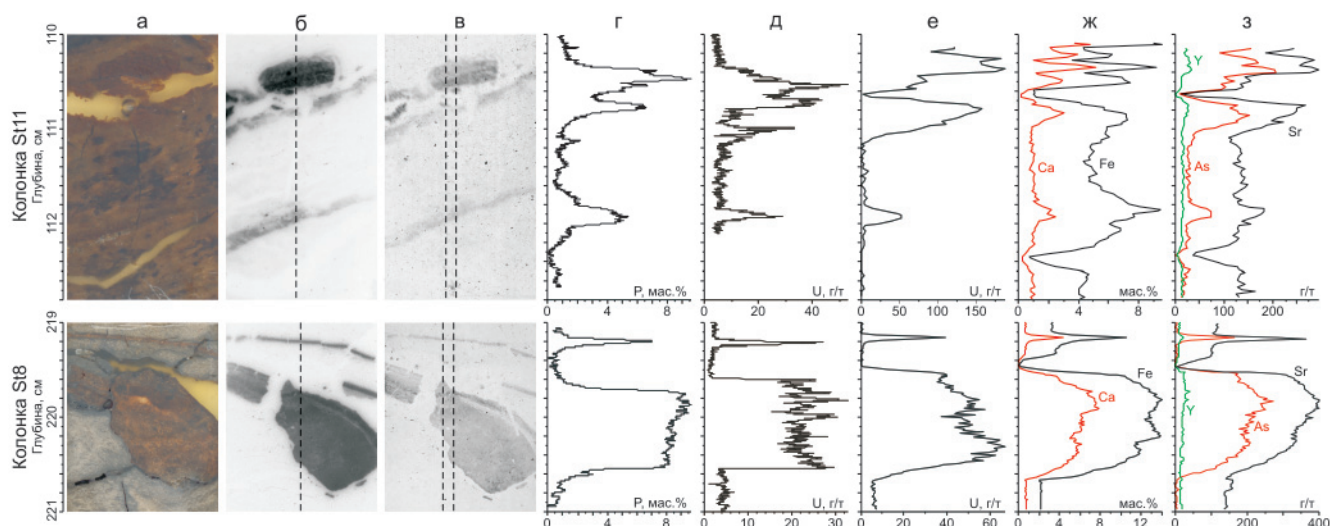


Рис. 1. Авторадииграммы и графики распределения элементов во фрагментах колонок донных осадков оз. Байкал (Академический хребет): а – препарат; б – бета-авторадииграмма; в – нейтронно-осколочная авторадииграмма; г – распределение фосфора с шагом 10 мкм; д – распределение урана с шагом 40 мкм (метод нейтронно-осколочной авторадииграфии); е – распределение урана с шагом 1 мм (метод РФА-СИ); ж – распределение Ca, Fe (метод РФА-СИ); з – распределение Y, Sr, As методом РФА-СИ; осадок представлен глинисто-диатомовым материалом с фосфатными слоями (верхний ряд) и преимущественно диатомовым материалом с конкрецией и слоями фосфата; глубина, см – глубина ниже поверхности осадка; St11, St8 – номера станций

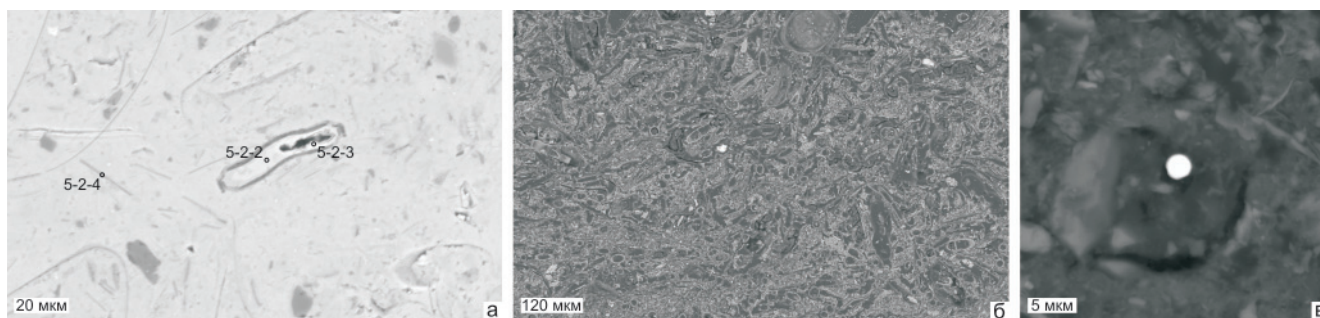


Рис. 2. Фосфатный слой с фосфатизированными диатомовыми водорослями (состав см. в таблице) (St8, 197,5–197,6 см) – а; глинисто-диатомовые отложения с кластогенным зерном апатита (светлое в правом верхнем углу) (St8, 199,5 см) – б; гидроксид редких земель (светлое в центре) 20,26 % О, 0,95 % F, 33,10 % La, 33,99 % Ce, 3,96 % Pr, 7,70 % Nd (1) в рыхлом агрегате (с преобладанием кремния и железа), содержащем до 0,3–0,5 % Р (St11, 28,5–29 см)

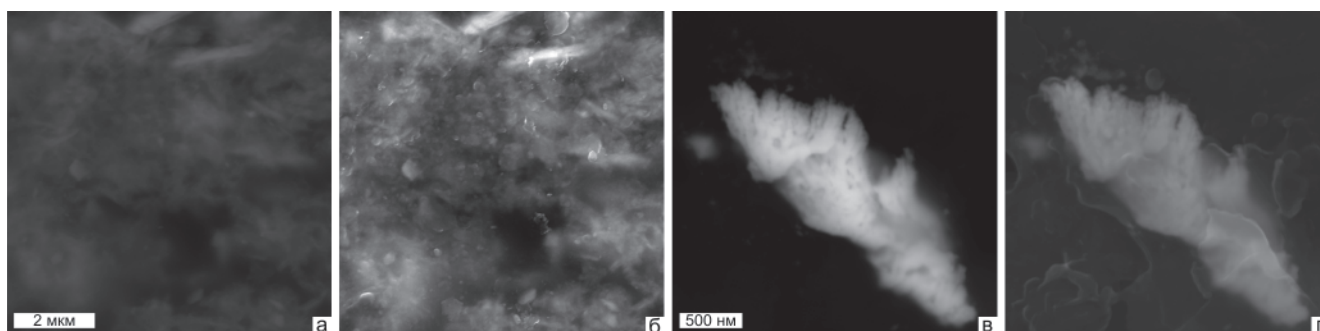


Рис. 3. Снимки в обратно-рассеянных электронах (а, в) и вторичных электронах (б, г) глобулярного гидроксидно-железисто-фосфатного агрегата с низкими концентрациями урана (а, б) и пористой микрочастицы золота, содержащей кислород (7,1–8,7 %), железо (2,3–2,4 % Fe), кремний (0,8 % Si) в Р-Fe слое (в, г); St11 (23,0–23,1 см)

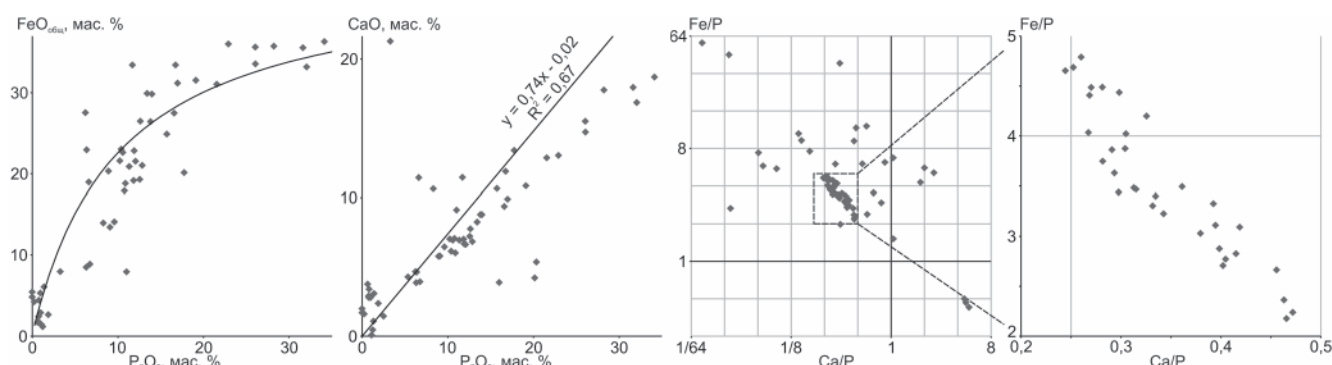


Рис. 4. Соотношения компонентов и отношений элементов в железифосфатном слое из байкальских осадков Академического хребта (станция St11, 23,0–23,1 см). На графике P_2O_5 – $FeO_{общ}$ показана кривая адсорбции по Лэнгмюру

волило не только подтвердить существование высоких концентраций U (до 100 г/т) в фосфоритовых образованиях, но и выявить элементы, накапливающиеся в фосфате (см. рис. 1). По результатам минералого-геохимических исследований и факторного анализа выделяются три группы элементов объединенные «терригенным» (Ti-K-Rb-Zr-Nb-Th), «железогидроксидно-фосфатным» (Ca-Fe-P-As-Sr-Y-U-Au) и «марганцево-гидроксидным» (Mn-Ni-Zn-Pb-Ba) факторами. Концентрации этих элементов в фосфате в 3–30 раз превышают фоновые, характерные для глинистых частей осадка. В то же время концентрации в фосфорите группы элементов, связанных с глинистыми минералами (K, Th, Ti), практически не меняются по сравнению с типичным диатомовым осадком.

В инт. 20–21 см колонки (станция St11) обнаружен гидроксидно-железисто-фосфатно-кремнистый слой мощностью 0,5 см, отличительной особенностью которого являются очень низкие содержания урана – ниже, чем в диатомово-глинистом осадке. Химический состав фосфатного слоя характеризуется повышенными концентрациями кремнезема, оксидов кальция и магния, глинозема, щелочей и пониженными – фосфата и оксида железа по сравнению с фосфатными конкрециями и слоями с больших глубин (см. таблицу). Отношение $FeO_{общ}/P_2O_5$ также различно: 1,7–2,1 в описываемом слое и 2,6–3,5 в конкрециях и слоях с большей глубины. Вещество в интервале 20–21 см представлено наноглобулярным гидроксидно-железисто-фосфатным агрегатом;



Выборочные результаты химического анализа железогидроксидно-фосфатных слоев St8 (инт. 197,5–197,6 см) и St11 (28,5–29 см), мас. %

№ точки	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO _{общ}	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
5-1	70,19	Не обн.	13,52	6,71	0,38	2,01	1,62	Не обн.	2,32	Не обн.
5-2-1	21,08	«	1,80	56,28	0,25	0,48	3,87	«	0,25	16,00
5-2-2	28,66	«	Не обн.	67,40	Не обн.	Не обн.	1,43	«	Не обн.	2,50
5-2-3	19,86	«	«	55,54	«	«	4,20	«	«	20,15
5-2-4	19,58	«	«	53,16	0,26	0,37	5,34	«	0,17	20,34
St11-10	54,68	«	3,73	19,28	0,19	0,79	7,20	0,4	0,74	12,57
St11-11	43,20	«	6,73	26,47	Не обн.	1,13	7,75	0,49	1,18	12,63
St11-12	48,34	«	7,18	23,01	«	2,55	6,13	0,52	1,44	10,40
St11-13	46,72	0,63	8,05	22,60	«	1,45	6,93	0,92	1,71	10,59
St11-14	48,32	0,47	7,04	21,52	«	0,99	6,61	0,50	2,09	12,08
St11-15	47,18	Не обн.	7,19	22,84	«	1,34	6,66	0,68	1,80	11,91

Примечание. Точка 5-1 – анализ глинисто-диатомового осадка вблизи фосфатного слоя; 5-2-1 – железогидроксидно-фосфатный слой. В точке 5-2-4 содержится 0,78 мас. % BaO.

в нем встречены глобула гидроксида редких земель и пористое золото, в составе которых содержатся кислород (7,1–8,7 %) и железо (2,3–2,4 % Fe) (рис. 2, 3). Анализ соотношений фосфора, железа и кальция в этом слое свидетельствует, с одной стороны, об адсорбционном механизме концентрирования фосфата и кальция гидроксидами железа с возможностью формирования (выше предела насыщения) апатита либо вивианита, а с другой – о вероятности существования соединений с железом, кальцием и фосфором в своем составе в ассоциации с гидроксидом железа.

Полученные данные свидетельствуют о существовании в донных осадках оз. Байкал слоев и конкреций фосфоритов – концентраторов урана и других элементов (Ca, Fe, P, As, Sr, Y, Au), которые накапливались в периоды отложения и диагенетических преобразований осадка.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов: ОНЗ–5.1, ИП № 89, 93, 94, РФФИ № 12-05-01164, 12-05-31324 Министерства образования РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гавшин, В. М. Урановые аномалии в глубоководных отложениях озера Байкал [Текст] / В. М. Гавшин, В. А. Бобров, Ю. А. Богданов // Докл. АН СССР. – 1994. – Т. 334. – С. 356–359.
2. Гранина, Л. З. Ранний диагенез донных осадков озера Байкал [Текст] / Л. З. Гранина. – Новосибирск : Акад. изд-во «Гео», 2008. – 160 с.
3. Непрерывная летопись палеоклиматов последних 4,5 миллионов лет из озера Байкал [Текст] / М. И. Кузьмин, М. А. Грачев, Д. Вильямс [и др.] // Геология и геофизика. – 1997. – Т. 38, № 5. – С. 1021–1023.
4. Сигналы палеоклиматов верхнего плейстоцена в осадках озера Байкал [Текст] / М. А. Грачев, Е. В. Лихошвай, С. С. Воробьева [и др.] // Геология и геофизика. – 1997. – Т. 38, № 5. – С. 957–980.

5. **Урансодержащие** фосфориты в донных осадках озера Байкал [Текст] / С. М. Жмодик, А. Г. Миронов, М. А. Грачев, Н. А. Немировская // Докл. РАН. – 2001. – Т. 379, № 4. – С. 528–533.

6. **A high resolution diatom record of the palaeoclimates of East Siberia for the last 2,5 my from Lake Baikal** [Text] / M. A. Grachev, S. S. Vorobyova, E. V. Likhoshway [et al.] // Quaternary Sci. Rev. – 1998. – Vol. 17. – P. 1101–1106.

7. **Continental climate response to orbital forcing from biogenic silica records in Lake Baikal** [Text] / S. M. Colman, J. A. Peck, E. B. Karabanov [et al.] // Nature. – 1995. – Vol. 378. – P. 769–771.

8. **Geochemical signals of orbital forcing in the records of paleoclimates found in the sediments of Lake Baikal** [Text] / E. L. Goldberg, M. A. Phedorin, M. A. Grachev [et al.] // Nucl. Instr. & Meth. in Phys. Res. – 2000. – A448/1-2. – P. 384–393.

9. **Early diagenetic processes generate iron and manganese oxide layers in the sediments of Lake Baikal, Siberia** [Text] / N. T. Torres, L. M. Och, P. C. Hauser [et al.] // Environ. Sci. : Processes Impacts. – 2014. – Vol. 16. – P. 879–889.

10. **Lake Baikal record of continental climate response to orbital Insolation during the past 5 Million years** [Text] / D. F. Williams, J. Peck, E. B. Karabanov [et al.] // Science. – 1997. – Vol. 278. – P. 1114–1117.

11. **Scanning SR-XRF beamline for analysis of bottom sediments** [Text] / K. V. Zolotarev, E. L. Goldberg, V. I. Kondratyev [et al.] // Nucl. Instr. & Meth. in Phys. Res. – 2001. – Vol. 470. – P. 382–387.

12. **Uranium-series disequilibrium, sedimentation, diatom frustules, and paleoclimatic change in Lake Baikal** [Text] / D. A. Edgington, J. A. Robbins, S. M. Colman [et al.] // Earth Planet. Sci. Lett. – 1996. – Vol. 142. – P. 29–42.

13. **Vivianite formation and distribution in Lake Baikal sediments** [Text] / N. N. Fagel, L. Y. Alleman, L. Granina [et al.] // Global and Planetary Change. – 2005. – Vol. 46. – P. 315–336.