

**ФАКТОРЫ, КОНТРОЛИРУЮЩИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ УРАНА, ФОСФОРА И  
МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ОСАДКАХ АКАДЕМИЧЕСКОГО ХРЕБТА ОЗЕРА  
БАЙКАЛ (ST8;ST11)**

**С.М. Жмодик<sup>1,2</sup>, И.С. Кириченко<sup>1</sup>, Д.К. Белянин<sup>1,2</sup>, О.М. Хлыстов<sup>1</sup>**

*1 – Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090, Новосибирск, пр-т. Коптюга, 3,  
Россия;*

*2– Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, д. 2, Россия*

Распределение химических элементов в донных осадках оз. Байкал отражает физико-химические условия формирования отложений и диагенетических преобразований. 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.

*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.

*sediments of Lake Baikal, the Academic Ridge, uranium, phosphorus, gold, trace elements, diagenesis*

**ВВЕДЕНИЕ**

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 одни из наиболее чутких индикаторов климатических изменений – вариации концентраций биогенного кремнезема, органического углерода, урана, тория, других элементов и их отношений. 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.

В статье приведены результаты минералого-геохимического изучения распределения урана и фосфора и сопутствующих элементов во фрагментах донных осадков оз. Байкал (Академический хребет).

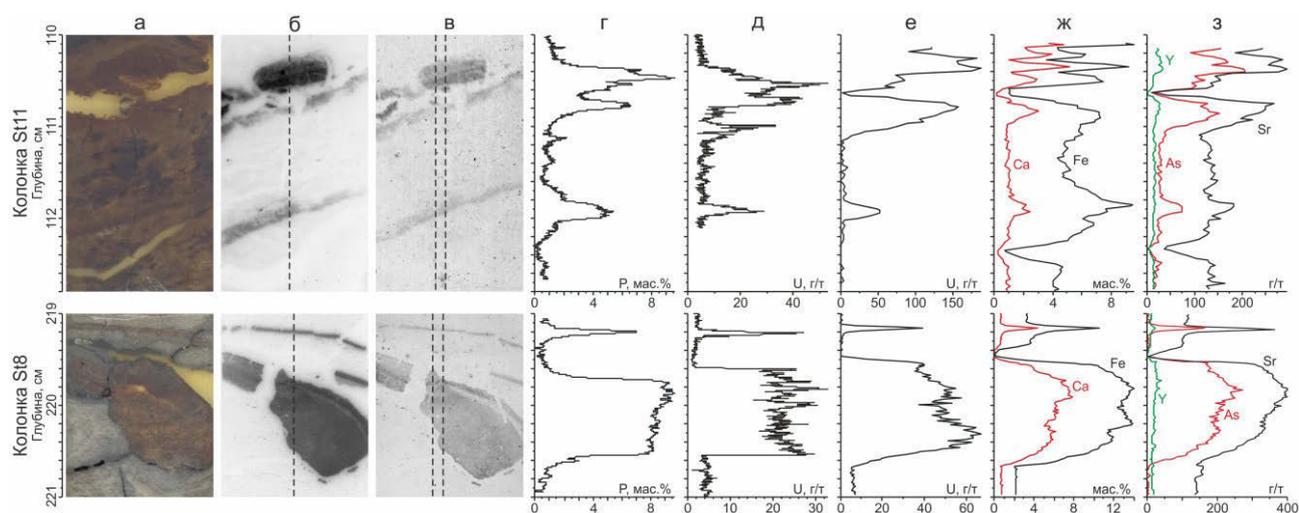
### **ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

Изучены фрагменты колонок донных отложений со слоистыми Fe-Mn-P образованиями (слоями, конкрециями) с Академического хребта озера 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 5a (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 автордиографии и РФА-СИ.

Основой для получения данных о распределении химических элементов в кернах донных отложений были результаты, полученные методом нейтронно-осколочной и бета-автордиографии. Методы автордиографии характеризуются высокой чувствительностью, локальностью, возможностью 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 автордиографии составлял 10–100 мкм, а для РФА-СИ – 100–200 мкм.

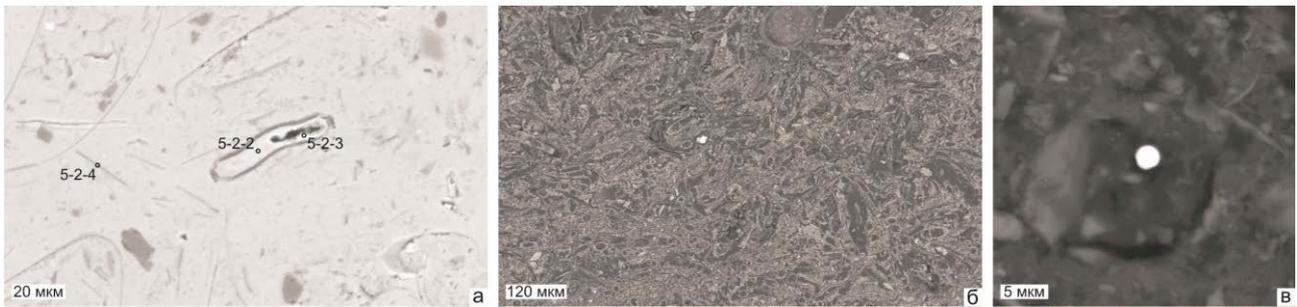
## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ВЫВОДЫ

На рис. 1 представлены результаты анализа распределения ряда элементов в двух фрагментах колонок донных осадков оз. Байкал со указанных ранее станций. Методом нейтронно-осколочной и бета-авторадиографии на этих интервалах обнаружены anomalously высокие концентрации U и P в виде тонких слоев и слоистых конкреций. На авторадиограммах проявляется детальная структура урансодержащих фосфатов в виде тонкой слоистости, обусловленной вариациями концентраций U и P. Данными просвечивающей и электронной сканирующей микроскопии, электронографии, микронзондового анализа установлено, что фосфатное вещество является Ca-дефицитным гидроксилapatитом, который в большинстве случаев замещает внутренние части диатомей или формирует криптозернистые, часто однородные участки, обогащенные также железом (рис. 2). Обогащение Ca и P слоев Fe-корок описано Л.З. Граниной [2]. Применение РФА-СИ позволило не только подтвердить существование высоких концентраций U (до 100 ppm) 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), «железгидроксидно-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.



**Рис 1. Авторадиограммы и графики распределения элементов во фрагментах колонок донных осадков оз. Байкал (Академический хребет):**

а – препарат; б – бета-авторадиограмма; в – нейтронно-осколочная авторадиограмма; г – распределение фосфора с шагом 10 мкм; д – распределение урана с шагом 40 мкм (метод нейтронно-осколочной авторадиографии); 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. а – Фосфатный слой с фосфатизированными диатомовыми водорослями (состав см. в табл. 1) (St8, 197,5–197,6 см); б – глинисто-диатомовые отложения с кластогенным зерном апатита (светлое в правом верхнем углу) (St8,199,5 см); в – 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).**

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 (табл. 1).

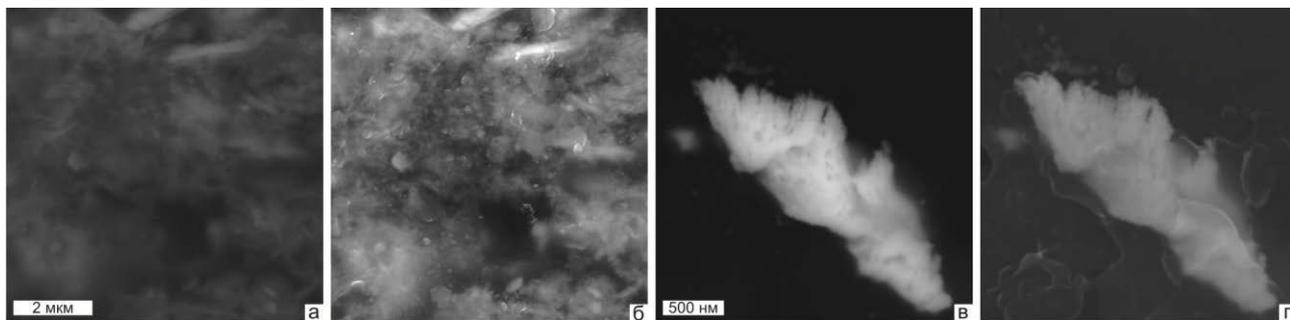
**Таблица. 1. Выборочные результаты химического анализа железогидроксидно-фосфатных слоев St8 (инт. 197,5–197,6 см) и St11 (28,5–29 см), мас. %**

№ точки	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO <sub>tot</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
5-1	70,19	He обн.	13,52	6,71	0,38	2,01	1,62	He обн.	2,32	He 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	«	He обн.	67,40	He обн.	He обн.	1,43	«	He 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	He 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	He обн.	7,19	22,84	«	1,34	6,66	0,68	1,80	11,91

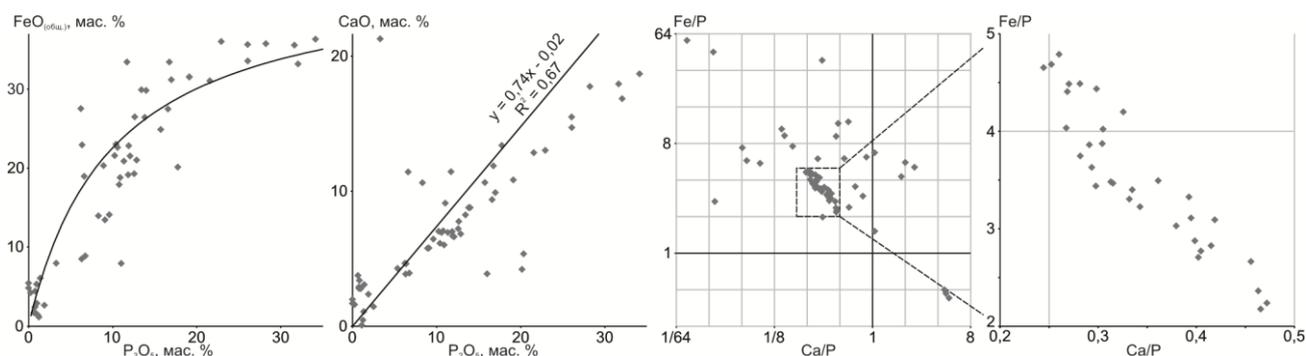
*Примечание.* Точка 5-1 – анализ глинисто-диатомового осадка вблизи фосфатного слоя; 5-2-1 – железогидроксидно-фосфатный слой. В точке 5-2-4 содержится 0,78 мас. % BaO.

Отношение FeO<sub>общ</sub> / P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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, в котором 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 (рис. 4).



**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 P-Fe слое (в, г); St11 (23,0–23,1 см).



**Рис. 4.** Соотношения компонентов и отношений элементов в железофосфатном слое из байкальских осадков Академического хребта (станция St11, 23,0–23,1 см). На графике P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – FeO<sub>общ</sub> показана кривая адсорбции по Лэнгмюру.

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 осадков.

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

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гавшин В.М., Бобров В.А., Богданов Ю.А., Урановые аномалии в глубоководных отложениях озера Байкал // ДАН СССР, 1994. Т. 334. С. 356–359.

2. Гранина Л.З. Ранний диагенез донных осадков озера Байкал. Новосибирск: Академическое изд-во «Гео» 2008, 160 с.
3. Грачев М.А., Лихошвай Е.В., Воробьева С.С. и др. Сигналы палеоклиматов верхнего плейстоцена в осадках озера Байкал // Геология и геофизика, 1997. Т. 38. № 5. С. 957–980.
4. Жмодик С.М., Миронов А.Г., Грачев М.А. и др. Урансодержащие фосфориты в донных осадках озера Байкал // ДАН, 2001. Т. 379. № 4. С. 528–533.
5. Кузьмин М.И., Грачев М.А., Вильямс Д. и др. Непрерывная летопись палеоклиматов последних 4,5 миллионов лет из озера Байкал // Геология и Геофизика, 1997. Т. 38. № 5. С. 1021–1023.
6. Colman S.M., Peck J.A., Karabanov E.B. et al. Continental climate response to orbital forcing from biogenic silica records in Lake Baikal // Nature, 1995. V. 378. P. 769–771.
7. Edgington D.A., Robbins J.A., Colman S.M. et al. Uranium – series disequilibrium , sedimentation , diatom frustules, and paleoclimatte change in Lake Baikal // Earth Planet.Sci.Lett., 1996. V. 142. P. 29–42.
8. Fagel N., Alleman L.Y., Granina L. et al. Vivianite formation and distribution in Lake Baikal sediments // Global and Planetary Change, 2005. V. 46. P. 315–336.
9. Grachev M.A., Vorobyova S.S., Likhoshway Ye.V. et al. A high resolution diatom record of the palaeoclimates of East Siberia for the last 2,5 my from Lake Baikal // Quaternary Sci. Rev., 1998. V. 17. P. 1101–1106.
10. Goldberg E.L., Phedorin M.A., Grachev M.A. et al. Geochemical signals of orbital forcing in the records of paleoclimates found in the sediments of Lake Baikal // Nucl.Instr&Meth. in Phys. Res., 2000. A 448/1-2. P. 384–393.
11. Torres N.T., Och L.M., Hauser P. C. et al. Early diagenetic processes generate iron and manganese oxide layers in the sediments of Lake Baikal, Siberia // Environ. Sci.: Processes Impacts, 2014, V.16. P. 879–889.
12. Williams D.F., Peck J.A., Karabanov E.B. et al. Lake Baikal record of continental climate response to orbital Insolation during the past 5 Million years // Science, 1997. V. 278. P. 1114–1117.
13. Zolotarev K.V., Goldberg E.L., Kondratyev V.I. et al. Scanning SR-XRF beamline for analysis of bottom sediments // Nucl.Instr&Meth in Phys., 2001, V.470, p. 382–387.