

На правах рукописи

Брюханова Наталья Николаевна

**ГЕОХИМИЯ СЕРЫ, СЕЛЕНА, ТЕЛЛУРА И СОПУТСТВУЮЩИХ
ЭЛЕМЕНТОВ В КАЙНОЗОЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЯХ
БАЙКАЛЬСКОЙ РИФТОВОЙ ЗОНЫ**

25.00.09 - геохимия, геохимические методы поисков полезных
ископаемых

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

ИРКУТСК – 2007

Работа выполнена в Институте геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН,
г. Иркутск.

Научный руководитель: доктор геолого-минералогических наук,
старший научный сотрудник
Ломоносов Игорь Сергеевич

Официальные оппоненты: доктор геолого-минералогических наук,
профессор Козлов Валерий Дмитриевич;

кандидат химических наук, доцент
Минеева Людмила Александровна

Ведущая организация: кафедра гидрогеологии,
инженерной геологии и геоэкологии
Иркутского государственного
технического университета

Защита состоится «30» октября 2007 г. в 14⁰⁰ час. на заседании диссертационного
совета Д 003.059.01 при Институте геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН по
адресу: 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского 1а

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института геохимии им.
А.П. Виноградова СО РАН по адресу: 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского 1а.

Автореферат разослан «11» сентября 2007 г.

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

Г.П. Королева

Актуальность темы. Байкальская рифтовая зона (БРЗ) для многих российских и зарубежных геологов уже давно стала эталонным полигоном для проведения разнообразных исследований, поскольку установлена чрезвычайно важная роль рифтогенеза в развитии земной коры и литосферы в целом. В этой связи, особый интерес представляет изучение геологии и геохимии кайнозойских отложений БРЗ, которым в последние годы уделяется большое внимание в связи с реализацией проекта «Байкал-бурение», проводимого учеными России, Японии и США.

Интерес к рассматриваемым элементам – S, Se и Te - возник в связи с их парагенетической ассоциацией с золотом, а Te служит поисковым признаком на золото в литогеохимических потоках рассеяния. В дальнейшем, в связи с появлением многочисленных публикаций о роли селена в процессах жизнедеятельности человека и его экологической значимости, основное внимание стало уделяться этому микроэлементу.

Территория Прибайкалья была отнесена к селенодефицитным провинциям России еще в начале 70-х годов XX века. Концентрация селена в цельной крови, сыворотке крови, волосах здорового человека – относительно постоянная величина, характерная для конкретного района проживания и зависящая от содержания селена в почвах, продуктах питания и питьевой воде. Низкие содержания селена в почвах напрямую зависят от его содержания в материнских породах, а в воде – во вмещающих породах. Повышенные содержания селена на территории Прибайкалья связаны лишь с выходом на поверхность гидротерм, а также с гидрогенными рудопроявлениями урана, где селен концентрируется на окислительно-восстановительном барьере.

Отсутствие данных о содержании селена и теллура в кайнозойских осадках БРЗ, недостаточность изученности их поведения в эволюции осадкообразования, недостаток данных о содержании селена в воде и почвах Прибайкалья определило актуальность проведенных исследований.

Цель исследования: дать региональную оценку геохимической специализации S, Se, Te и сопутствующих элементов (Mo, U, Zn, Pb, Sn, Au, Cu, Ag и Corp) кайнозойских отложений впадин БРЗ в процессе их эволюции, определить условия и уровни концентрации этих элементов на геохимических барьерах.

Задачи исследования:

- определение фоновых содержаний S, Se, Te и сопутствующих элементов в палеоген- неогеновых и современных отложениях, почвах и водах БРЗ;
- установление геохимических особенностей поведения серы, селена и теллура в кайнозойских отложениях БРЗ;
- выявление главных закономерностей распределения и концентрирования S, Se и Te в современных донных отложениях рек и озер бассейна Ю. Байкала, почвах и поверхностных водах для обоснования отнесения Прибайкалья к селенодефицитной биогеохимической провинции;
- рассмотрение процессов мобилизации S, Se, Te и сопутствующих элементов в продуктах деятельности современных гидротерм (травертины, гейзериты, минеральные лечебные грязи), трассирующих сейсмоактивные зоны

глубинных разломов, как индикаторов конвективного переноса вещества и концентрирования на геохимических барьерах

Защищаемые положения:

1. Уровень содержаний селена в кайнозойских осадочных породах Тункинской и Баргузинской впадин определяется количеством органического вещества и серы, а Чарской и Байкальской – органического вещества с тенденцией уменьшения в условиях современного осадконакопления.
2. В кайнозойских отложениях Байкальской рифтовой зоны установлено концентрирование на геохимических барьерах S, Se, U, Mo (окислительно-восстановительном) и Te (испарительном), что подтверждает перспективность этой территории на выявление их гидрогенных рудопроявлений.
3. Выявленные содержания селена в природных водах, донных отложениях рек и почвах позволяют отнести Прибайкалье к селенодефицитным биогеохимическим провинциям России.

Исходные материалы и методы исследований. Базовыми материалами представленной работы послужили собственные исследования автора, а также литературные и фондовые материалы. Теоретические и методические подходы в геохимии S, Se, Te, U и др. в зоне гипергенеза, заложенные в трудах Н.Д. Синдеевой, О.Е. Юшко-Захаровой, В.Д. Сидельниковой, В.В. Иванова, и И. Волкова, Т.Ф. Бойко, И.И. Назаренко, И.В. Кисловой, В.В. Ермакова, В.В. Ковальского, И.Б. Дьячковой, И.Л. Ходаковского, А.И. Перельмана, Т.Т. Тайсаева, С.Л. Шварцева, Я.Э. Юдовича, Н.А. Логачева, В.Д. Маца и других, явились исходными для выполнения работы. Они позволили выявить характерные особенности поведения серы, селена, теллура, а также сопутствующих элементов в зоне гипергенеза, определить закономерности их распределения в палеоген-неогеновых и современных отложениях БРЗ. В основу работы положены материалы, собранные автором и сотрудниками Отдела прикладной геохимии ИГХ СО РАН во время полевых работ 1995-2005 годов и в рамках грантов РФФИ 02-05-64875, 03-05-06504.

Сера в отложениях, вскрытых скв.126 (Чарская впадина), скв. Г-1 (Тункинская впадина), скв. ВDP-96-2 (Байкальская впадина) определена рентгенофлуоресцентным методом; содержания серы в донных отложениях притоков южного Байкала, притоков р. Баргузин и отложениях, вскрытых скв. 202 (Бадонское месторождение бурого угля) - иодометрическим методом, в донных отложениях золотоносных притоков оз. Байкал (район Больших Котов), почвах и минеральных новообразованиях у выходов термальных вод - весовым методом. U в донных отложениях золотоносных притоков оз. Байкал (район Больших Котов) и минеральных новообразованиях у выходов термальных вод методом ИСП-МС. Содержание органического углерода - химическим методом, золото - атомно-абсорбционным с предварительным химическим обогащением. Содержания В, Мо, Cu, Ag, Sn, Zn, Pb в донных отложениях золотоносных притоков оз. Байкал (района Больших Котов) определены полуколичественным спектральным

анализом, Mo, Cu, Ag, Sn, Zn, Pb, Se в минеральных новообразованиях у выхода термальных вод, в глинах и золе углей - методом ИСП-МС, во всех остальных исследуемых объектах – количественным спектральным методом. Микроэлементный состав природных вод (включая селен) определен методом ИСП-МС. Содержания селена флуориметрическим методом с 2,3 – диаминонафталином, теллура экстракционным атомно-абсорбционным методом. Определение химических элементов в породах, за исключением S, Se, Te и Co, осуществлялось в аккредитованном Аналитическом секторе Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (аттестат аккредитации № РОСС RU.00001.513593).

Личный вклад. Автор лично участвовал в полевых исследованиях термальных вод (замерах T°C, pH, Eh), в опробовании изучаемых объектов (донных отложений притоков Ю. Байкала, новообразований термальных источников, термальной воды, почв, песков).

Автором были поставлены методики определения селена (Инструкция..., 1982) и теллура (Инструкция..., 1979) в породах. Определены содержания селена и теллура в палеоген- неогеновых, современных отложениях и почвах, проведена интерпретация и систематизация полученных данных.

Начало работы выполнено под руководством д.г.-м.н. Ю. П.Трошина

Объекты исследований. Палеоген- неогеновые отложения, вскрытые скважинами Г-1 (Тункинская впадина), скв. 126 (Чарская впадина), скв. ВDP-96-2 (Байкальская впадина), скв.202 (Баргузинская впадина).

Осадочная толща кайнозойских отложений Тункинской впадины подразделена на три свиты: танхойскую (верхний олигоцен-нижний плиоцен), ановскую (плиоцен) и ахаликскую (плейстоцен). Исследованы литифицированные, преимущественно тонкозернистые осадки аллювиального и озерно-болотного генезиса нижних 400 метров 1100-метровой скважины, пробуренной в районе пос. Жемчуг (Г-1). Отложения представлены алевролитами, углистыми алевролитами, бурыми углями и аргиллитами танхойской свиты.

В Чарской впадине исследован керн 1200-метровой скважины №126, вскрывшей миоцен-голоценовые отложения, представленные пролювиальными, озеро-ледниковыми рыхлыми песчано-галечными, валунными и в меньшей мере алевролитами и аргиллитами с углистыми прослоями. Предыдущими исследованиями ПГО «Читагеология» неогеновые отложения выделены в ранге анаргинской свиты - средний-верхний миоцен (аналог верхней части разреза танхойской свиты), люксюгунской (плиоцен) тарынакской (средний плейстоцен) и топалахской - верхний плейстоцен свитами (Еникеев и др., 1988).

В Байкальской впадине исследован разрез 100-метровой скважины ВDP-96-2, пробуренной по проекту «Байкал-бурение» и вскрывшей неогеновые отложения, представленные чередованием глин с диатомово-пелитовыми (пелито-диатомовыми) илами на Академическом хребте.

В Баргузинской впадине исследован 50-метровый керн скважины 202, пробуренной на Бадонском месторождении бурого угля. Неогеновые отложения -

алевролиты, аргиллиты, песчаники и бурый уголь - представлены танхойской свитой.

Изученные современные отложения, представлены минеральными новообразованиями термальных вод Байкальской, Тункинской и Баргузинской впадин, влекомыми наносами золотоносных притоков оз. Байкал (р-он Больших Котов), притоков р. Баргузин, Южного Байкала и почвами (истока р. Ангары).

Научная новизна исследований. Впервые определены содержания серы, селена и теллура в палеоген-неогеновых отложениях Байкальской, Тункинской, Чарской и Баргузинской впадин. Выявлены повышенные содержания селена на окислительном барьере в новообразованных минералах термальных вод, а также на восстановительном барьере в угле Бадонского месторождения (Баргузинская впадина), а теллура – на испарительном барьере в мирабилите (оз. Гуджирчан).

Впервые рассмотрено формирование гидрогенной S - Se – U – Mo минерализации в Баргузинской впадине. Установлено, что в восстановительных условиях S и Se связаны с органическим углеродом.

Установлено, что содержания селена во влекомых наносах притоков Южного Байкала в несколько раз ниже, чем в глубоководных илах озера Байкал (870 мг/т). Селен связан с органическим веществом, которое выполняет транспортную функцию при миграции элемента.

Впервые выявлены закономерности распределения и содержания селена в донных отложениях притоков оз. Байкал, поверхностных и термальных водах, а также почвах Прибайкалья, позволяющие отнести эту территорию к селенодефицитным биогеохимическим провинциям России.

Практическая значимость. В результате проведенных исследований установлено, что в природных водах Прибайкалья, используемых для хозяйственно-питьевого водоснабжения, содержание селена (<1 мкг/дм³) ниже оптимального количества для питьевой воды (в пределах 2.5-3.3 мкг/дм³). В совокупности с данными по содержанию селена в почвах района истока р. Ангары, Прибайкалье следует отнести к биогеохимическим провинциям с дефицитом селена. На основе полученных результатов следует внедрять системы управления поступлением этого жизненно важного элемента в организм человека.

Оптимальные содержания селена, обнаруженные в минеральных гязях у выходов гидротермальных источников, повышают их лечебные свойства.

В процессе проведенных исследований установлено, что Te является поисковым признаком на золото в литогеохимических потоках рассеяния на территории Байкальской рифтовой зоны (на примере золотоносных притоков оз. Байкал в районе р. Б. Коты).

В Баргузинской впадине выявлена рудная гидрогенная урановая и сопутствующие ей молибденовая и селеновая минерализации, которые в будущем могут иметь промышленное назначение, что подтверждает перспективность БРЗ на обнаружение гидрогенных месторождений не только U, Se и Mo, но и других рудных элементов

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на Молодежной научной конференции «Современные проблемы геохимии» (Иркутск.19-20

декабря 2002 г), Тр. Всеросс. гидрогеохимической конференции «Проблемы поисковой и экологической геохимии Сибири». Томск, 2003.первой Всероссийской научно-практической конференции, Молодежной научной конференции «Современные проблемы геохимии» (Иркутск. 15-17 мая 2006 г). По материалам диссертации опубликовано 12 научных работ.

Объем и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка использованных источников из 184 наименований. Общий объем диссертации составляет 204 страницы машинописного текста, содержит 48 рисунков, 40 таблиц и 13 приложений.

Во *введении* обоснованы актуальность работы, определены цель и задачи исследования, положения, выносимые на защиту и практическая значимость.

Первая глава «Природные факторы формирования кайнозойских отложений впадин БРЗ» посвящена истории формирования рифтогенных впадин БРЗ, природным факторам осадкообразования – климатическим условиям, гидрографическим сетям впадин и их горных обрамлений.

Вторая глава «Химические свойства серы, селена, теллура и их распространение в природных объектах». В этой главе рассмотрены сходства и различия в химических свойствах серы, селена и теллура, а также особенности их распределения в магматических, метаморфических и осадочных породах, поверхностных, подземных водах и почвах.

В *третьей главе «Сера, селен и теллур в кайнозойских отложениях, почвах и природных водах БРЗ»* представлены особенности распределения содержаний S, Se и Te в палеоген-неогеновых и современных отложениях, почвах и природных водах.

В *четвертой главе «Особенности геохимии серы, селена и теллура сопутствующих элементов в кайнозойских отложениях впадин БРЗ»* рассмотрено поведение элементов в палеоген-неогеновых и современных отложениях, а также концентрирование S, Se, Te, U и Mo на геохимических барьерах.

В *Заключении* представлены основные выводы по результатам проведенных исследований.

ОСНОВНЫЕ ЗАЩИЩАЕМЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

ПЕРВОЕ ЗАЩИЩАЕМОЕ ПОЛОЖЕНИЕ

Уровень содержаний селена в кайнозойских осадочных породах Тункинской и Баргузинской впадин определяются количеством органического вещества и серы, а Чарской и Байкальской – органического вещества с тенденцией уменьшения в условиях современного осадконакопления.

Сера, селен, теллур и сопутствующие элементы определены в керновом материале скважин, пробуренных в Тункинской (скв. Г-1), Чарской (скв.126), Баргузинской (скв.202) и Байкальской (скв. BDP-96-2) впадинах (рис.1).

Средние содержания S, Se и Te в кайнозойских отложениях, вскрытых скважинами, приведены в таблице 1.

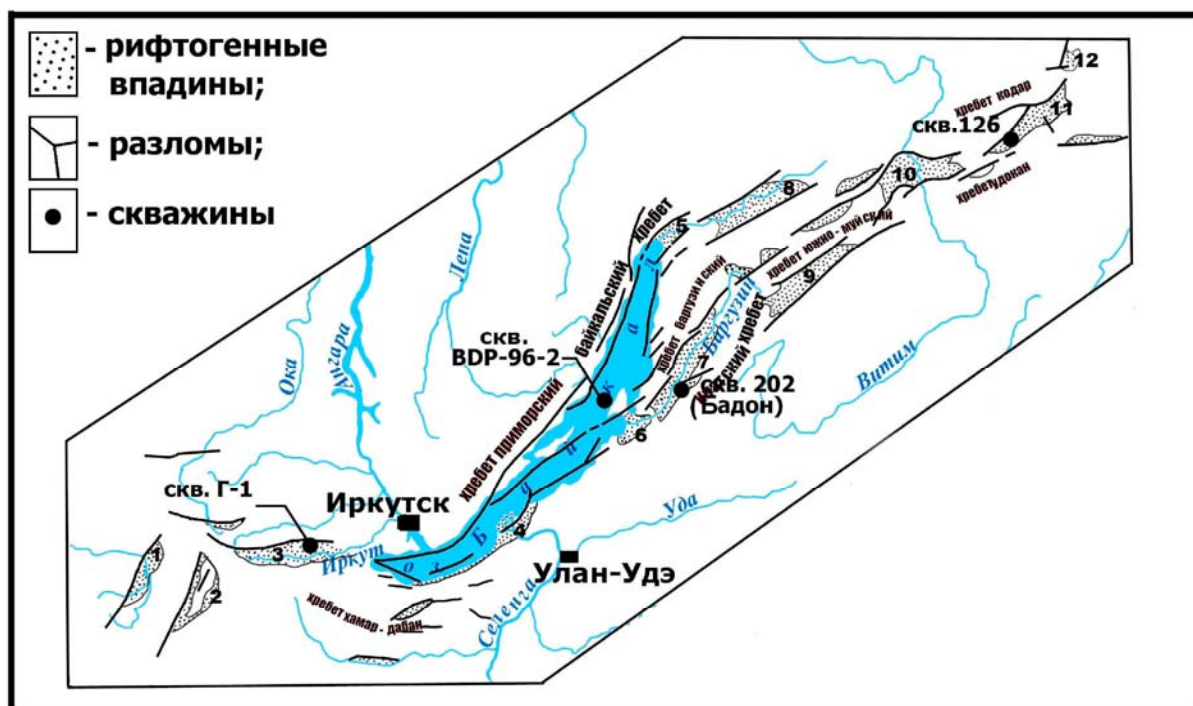


Рис.1. Схема расположения скважин в рифтогенных впадинах БРЗ (1 – Дархатская, 2 – Косогол, 3 – Тункинская, 4 – Южнобайкальская, 5 – Северобайкальская, 6 – Усть-Баргузинская, 7 – Баргузинская, 8 – Верхнеангарская, 9 – Ципинская, 10 – Муйская, 11 – Чарская, 12 – Токкинская).

Таблица 1.
Средние содержания S, Se Te и сопутствующих элементов в кайнозойских отложениях впадин БРЗ

Впадина	S, г/т	Se, мг/т	Te, мг/т	Сорг, %	U, г/т	Mo, г/т	Pb, г/т	Количество проб
Тункинская (скв. Г-1)	3478	358	16	15.1	9.1	1.4	16	29
Чарская (скв.126)	2289.7	88.4	3.7	0.9	6.9	3.4	36.1	39
Баргузинская (скв.202)	3854	326	11.4	2.7	Нет данных	3.9	34	17
Байкальская (ВДР-96-2)	1715	935	13.37	0.7	Нет данных	3.1	24.5	28
Кларк для осадочных пород по Григорьеву (2002)	3600	270	10	2.9	3.4	1.5	12	

Для выявления связей элементов в кайнозойских отложениях автором использован корреляционный анализ. На его основе установлены корреляционные ряды для S, Se, Te и других элементов:

Скв. Г-1 (Тункинская впадина):

S - **Se(0.92)** - **U(0.91)** - **Сорг(0.87)** - Mo(0,36) - Te(-0,48) - Pb(-0.68)

Se - **S(0.92)** - **U(0.86)** - **Сорг(0.79)** - Mo(0.16) - Te(-0.37) - Pb(-0.57)

Te - **Pb (0.60)** - Mo(-0.34) - Se(-0.37) - U(-0.44) - Сорг(-0.46) - S (-0.48)

Скв. 126 (Чарская впадина):

S - **Pb(0.66)** - Mo(0.28) - Сорг(0.01) - Te(-0.05) - Se(-0.15) - U(-0.42)

Se - **Сорг(0.67)** - Te(0.52) - Mo(0.50) - U(0.14) - Pb(-0.11) - S(-0.15)

Te - **Сорг(0.72)** - Mo(0.56) - Se(0.52) - U(0.18) - S(-0.05) - Pb(-0.05)

Скв. BDP-96-2 (Байкальская впадина):

S - **Сорг(0.64)** - Mo(0.43) - Se(0.28) - Te (0.20) - Pb(-0.02)

Se - **Сорг(0.70)** - Mo(0.31) - S(0.28) - Te(0.23) - Pb(-0.44)

Te - Se(0.23) - S(0.20) - Сорг(0.17) - Mo(-0.14) - Pb(-0.17)

Скв. 202 (Баргузинская впадина):

S - **Se(<1.0)** - **Сорг(0.98)** - **Mo(0.88)** - **Pb(0.79)** - Te(-0.20)

Se - **S(<0.1)** - **Сорг(0.97)** - **Mo(0.88)** - **Pb(0.80)** - Te(-0.22)

Te - Pb(0.13) - Mo(-0.07) - Сорг(-0.17) - S(-0.20) - Se (-0.22)

В скв. BDP-96-2 корреляционный коэффициент S к Se равен 0.28, при этом оба элемента имеют достаточно высокие коэффициенты корреляции с Сорг, из чего можно предположить, что сера и селен входят в состав индивидуальных органических соединений. Органическое вещество осадков (скв. BDP-96-2) - аквагенного типа, отличается от терригенной органики наличием азотистых и сернистых лиганд. Поэтому для отложений этого типа должны быть характерны элементы, склонные к образованию координационных связей с азотом и серой. Исходя из коэффициентов корреляции S с Pb в отложениях скв. 126 (Чарская впадина), можно предположить о преимущественном нахождении серы в форме сульфидов (галенит PbS), а селена и теллура – сорбированных (в виде $Se^0, Se^{2-}, Te^0, Te^{2-}$). Во вскрытых скважинами отложениях кроме S и Se с органическим веществом обнаруживают связь: в скв. Г-1 – U (0.85), скв. 202 – Mo (0.87) и Pb (0.76), скв. 126 – Mo (0.83). Для выявления связи Сорг с S, Se и U полученные данные по скв. Г-1 нами разделены на две группы в зависимости от содержания органического углерода: 0.37% до 17.4% (23 пробы) и от 46.8 до 83.1% (6 проб, угли). В отложениях с содержанием Сорг от 0.37-17.4%. Коэффициент корреляции Сорг с Se/S по скважине составляет 0.7.

Корреляционные ряды в этом случае будут иметь вид:

Сорг 0,37-17,4%:

Сорг - **S(0.92)** - **U(0.84)** - **Se(0.70)** - Te(-0.11) - Mo(-0,29) - Pb(-0,33)
S - **Сорг(0.92)** - **U(0.90)** - **Se(0.88)** - Te(-0.20) - Pb(-0.34) - Mo(-0.43)
Se – **U(0.90)** - **S(0.88)** - **Сорг(0.71)** – Te(-0.08) - Pb(-0.15) – Mo(-0.45)
Te - Pb(0.42) - Se(-0.08) - U(-0.08) - Сорг(-0.11) - S(-0.20) - Mo(-0.31)

Угли. Сорг 46.8-83.1%:

Сорг – **Te(0.70)** - Pb(0.01) - Se(-0.14) - Mo(-0.26) - S(-0.53) - U(-0.65)
S – **Se(0.80)** - **Pb(0.61)** - Mo(0.46) - U(0.44) - Te(0.16) - Сорг(-0.53)
Se – **S(0.80)** - **Pb(0.60)** – Te(0.57) – U(0.09) – Mo(0.01) – Сорг(-0.14)
Te - **Сорг(0.70)** – Se(0.57) – Pb(0.44) — S(0.16) – Mo(-0.14) – U(-0.33)

Исходя из представленных корреляционных рядов, существование связи между Сорг – S – Se – U можно объяснить сорбционной способностью органического вещества или его способностью образовывать элементоорганические соединения. В то же время это может означать, что рассматриваемые элементы были связаны с органическим веществом, или удерживаются им, хотя эта связь может быть частично или полностью утрачена.

Органические соединения селена образуются при замещении серы селеном, например, в серосодержащих аминокислотах: цистеине ($\text{HS-CH}_2\text{-CHNH}_2\text{-COOH}$ (селеноцистеине (Se-Cys) и метионине ($\text{CH}_3\text{-S-(CH}_2\text{)}_2\text{-CHNH}_2\text{-COOH}$) селенометионине (Se-Met)) или при блокировании им сульфогидрильных (-SH) и карбоксильных (-COOH) групп по типу соединений металлов с органическими веществами. В своих элементоорганических соединениях селен двухвалентен и близок по ковалентному радиусу к сере; связь селен-углерод малополярна. Несмотря на присутствие в природе селеноорганических соединений, в гипергенных условиях органическое вещество должно восстанавливать HSeO_3^- до Se^0 .

Комплексообразование урана с природными органическими соединениями осуществляется через кислородные функциональные группы гуминовых и фульвокислот (ГФК). В восстановительных условиях устойчивы соединения U (IV). В углях могут присутствовать две формы урана: Uорг (ранняя) и мельчайшие выделения уранита (поздняя), причем вторая форма может быть дериватом первой или возникать вместе с пиритом на поверхности его кристаллов. Это положение объясняет установленную нами корреляцию урана с серой в углях. Сера в исследуемых углях находится преимущественно в виде сульфидов – пирита, а судя по корреляционным коэффициентам, возможно со Pb (например - PbS (галенит) и др). Селен находится либо в виде сульфидов, изоморфно замещая серу, либо в виде селинидов – Pb (например клаусталита – PbSe и др.). Переход серы и селена из органических форм, а возможно и Э^0 , происходит в результате смены восстановительной обстановки на еще более восстановительную.

Из коэффициентов корреляции Te (см. ряды) можно сделать вывод о том, что теллур присутствует в осадках в виде теллуридов. Отсутствие

корреляционной связи с серой подтверждает утверждение о том, что теллур в присутствии серы способен, в отличие от селена, образовывать собственные минералы, ввиду ограниченного изоморфизма с серой.

Кроме палеоген-неогеновых отложений, вскрытых скважинами, содержания S, Se и Te были определены в неогеновых и четвертичных глинах с пяти месторождений Баргузинской впадины. Средние содержания элементов приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Содержания Se, U, Mo и сопутствующих элементов в неогеновых и четвертичных глинах Баргузинской впадины.

Месторождение	Se, мг/т	U, г/т	Mo, г/т	Pb, г/т	Количество проб
Бадонское	226	3.3 ₂	2.6	28.6	5
Баянгольское	99	3.4 ₃	1.8 ₃	18.0	5
Алгинское	125	5.4 ₂	3.6 ₂	16.9	3
Шепеньковское	106	0.9	1.9	17.2	1
Усть-Баргузинское	106	2.4	1.00	17.5	2

Содержания серы, селена и теллура изучены в донных отложениях рек и озер бассейна Южного Байкала (24 притоков Южного Байкала и 19 притоках р. Баргузин, представленных песчано-алеврито-глинистым материалом) (табл. 3), а также в минеральных новообразованиях на выходах термальных источников – травертинах, гейзеритах и минеральных лечебных грязях Баргузинской (табл.4) и Тункинской (табл. 5) впадин.

Таблица 3.

Средние содержания S, Se, Te и сопутствующих элементов в донных отложениях притоков Южного Байкала.

Объект	S, г/т	Se, мг/т	Te, мг/т	Сорг, %	U, г/т	Mo, г/т	Pb, г/т	К-во проб
Притоки оз. Байкал	1192*	180	Нет данных	Нет данных	Нет данных	Нет данных	Нет данных	25
Золотоносные притоки (р-он Б. Котов)	1040	157.3	8.4	2.4	8.7	1.7	31.7	23
Притоки р. Баргузин	1258	226	4.4	2.7	Нет данных	2.3	20.2	22
Кларк глин по Н. А. Григорьеву, 2002	3600	360	10	1.4	4.5	1.6	14	36

Примечание. Данные по 251 притоку оз. Байкал взяты из работы Ломоносов И. С. и др., (2001).

В питающихся термальными водами озерах, кроме лечебных минеральных грязей, формируются залежи мирабилита (табл.4). По химическому составу азотные термальные воды преимущественно сульфатные натриевые с повышенными содержаниями хлора и фтора. Преобладание сульфат-иона в

гидротермах связано с окислением сульфидов (пирит, сфалерит и др.) вмещающих пород, среди которых преобладают гранитоиды Ангаро-Витимского батолита.

Таблица 4.
Содержания Se, U, Mo и сопутствующих элементов в минеральных новообразованиях Баргузинской впадины.

Место отбора	Минеральное новообразование	Se, мг/т	U, г/т,	Mo, г/т	Pb, г/т
Скважина Гусиха	Гейзерит	307	0.41	2.27	0.57
Источник Кулиные болота	Минеральная лечебная грязь, (гейзерит)	613	1.74	11.1	10.58
Инский источник	Минеральная лечебная грязь	690	96.64	7.18	20.69
Оз. Гуджирчан	Минеральная грязь+мирабилит	101.1	2.99	6.37	8.22
Кучегерский источник	Минеральная лечебная грязь	853	2.72.	0.6	8.1

Углекислые воды Тункинской впадины имеют гидрокарбонатный кальциевый и магниевый состав и приурочены к карбонатным отложениям (табл.5).

Таблица 5.
Содержания химических элементов в современных минеральных новообразованиях, палеоген-неогеновых отложениях Тункинской впадины (скв. Г-1 и Р-1).

Скважина	Объект	S, г/т	Se, мг/т	Te, мг/т	Mo, г/т,	U, г/т	Pb, г/т	К-во проб
Г-1	Современные минеральные новообразования	Н.д.	130	Н.д.	0.4	1.0	10.2	5
	Палеоген-неогеновые отложения	347 8	358	16	1.4	9.1	16	29
Р-1	Современные минеральные новообразования	Н.д.	154	Н.д.	0.51	1.1	63.3	3

На рисунке 2 приведен график распределения содержаний селена нормализованных по кларку в коренных породах, неогеновых и современных отложениях юго-восточного побережья оз. Байкал.

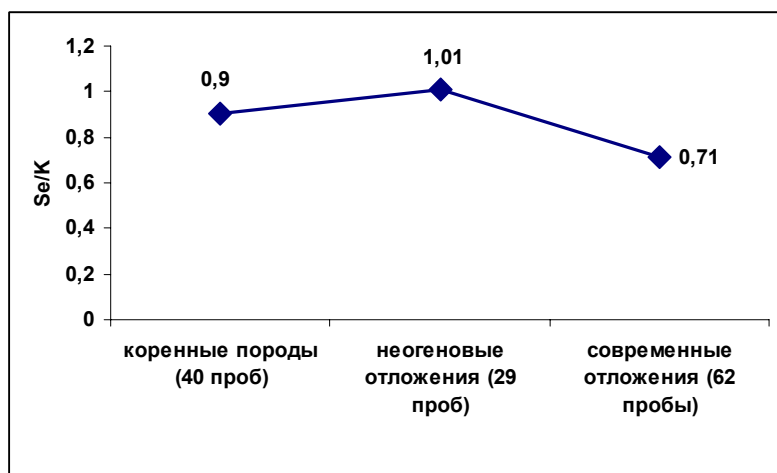


Рис. 2. Отношение содержания селена к кларку в коренных породах, неогеновых и современных осадках юго-восточного побережья оз. Байкал.

На рисунке 3 приведены гистограммы распределения содержаний серы, селена и теллура в процессе эволюции кайнозойских отложений.

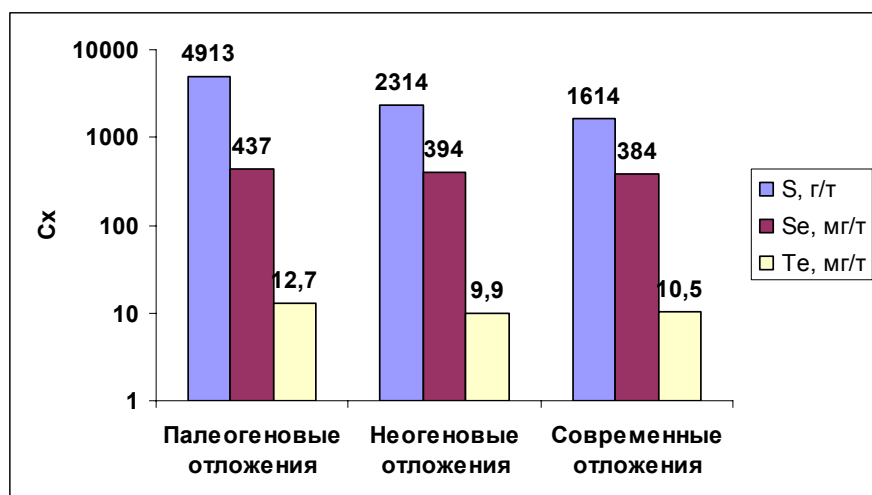


Рис.3. Гистограммы распределения содержаний серы, селена и теллура в процессе эволюции кайнозойских отложений

На основании представленных данных можно сделать вывод о том, что содержание серы и селена в кайнозойских отложениях увеличиваются в ряду: современные – неогеновые – палеогеновые. Содержания селена в кайнозойских осадочных породах Тункинской и Баргузинской впадин определяются содержанием органического вещества и серы, а Чарской и Байкальской – органического вещества.

ВТОРОЕ ЗАЩИЩАЕМОЕ ПОЛОЖЕНИЕ

В кайнозойских отложениях Байкальской рифтовой зоны установлено концентрирование на геохимических барьерах S, Se, U, Mo (окислительно-восстановительном) и Te (испарительном), что подтверждает перспективность этой территории на выявление их гидротермальных рудопроявлений.

Минеральные новообразования у выходов термальных источников

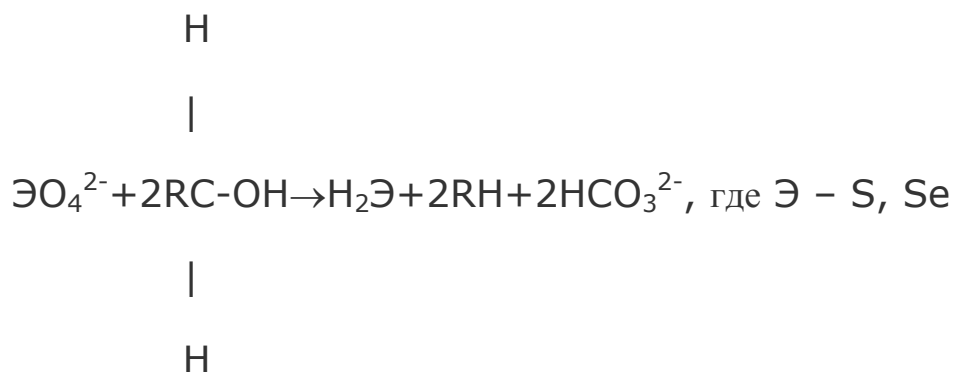
Данные о содержании S, Se, Te, Mo и U в минеральных новообразованиях у выходов термальных вод Баргузинской и Тункинской впадин приведены в таблицах 4 и 5.

Корреляционные коэффициенты по 8 пробам из скважин Г-1 и Р-1 (Тункинская впадина) Se с Mo (0.91) и U (0.63) свидетельствует о связи между этими элементами, что говорит о возможной начальной стадии формирования гидрогенного рудопроявления Se, Mo и U в поверхностных аутигенных новообразованиях термальных вод в Тункинской впадине. Повышенные содержания селена в аутигенных минералах у выхода терм можно объяснить наличием геохимического кислородного барьера. Учитывая изначальное отсутствие кислорода, все исследуемые термы можно (с определенной долей условности) отнести к сероводородным, за исключением тех, газовый состав которых характеризуется как метановый (скв. Сухая и Р-1 (Жемчуг)). Содержание метана и тяжелых углеводородов в этих скважинах достигает 73.51% (Сухая) и 74.54% (Р-1, Жемчуг) (Ломоносов, 1974). Подобные термальные воды можно отнести к глеевым. При поступлении глеевых вод на геохимический барьер концентрирования серы и селена не происходит. Подтверждением могут служить данные о содержании селена, молибдена и урана в гейзеритах и минеральных лечебных грязях (скважина Гусиха, Инские, Кулиные болота) (табл.4), а также в неогеновых и четвертичных глинах пяти месторождений (Бадонское, Усть-Баргузинское, Алгинское, Баянгольское и Шепеньковское) (табл.2) Баргузинской впадины. Для гидрогенных новообразований термальных источников характерны более высокие содержания селена, урана и молибдена по сравнению с неогеновыми глинами Баргузинской впадины, что обусловлено их концентрированием на геохимических барьерах при выходе термальных вод на поверхность и сорбцией элементов. Se, U и Mo связаны с Сорг (его содержание изменяется от 0.25% - скважина Гусиха до 5.6% (источник Кулиные болота)). Содержание рассматриваемых элементов в глинах зависит от сорбционной способности глинистых минералов. Глины Баргузинской впадины имеют полиминеральный состав: каолинит, монтмориллонит и хлорит. Корреляционные коэффициенты (минеральные новообразования и глины, 14 проб) по отношению урана и молибдена к селену: Se (1) – Mo (0.75) – U (0.63) подтверждают тесную связь между этими элементами.

Уголь (Бадонское месторождение бурого угля)

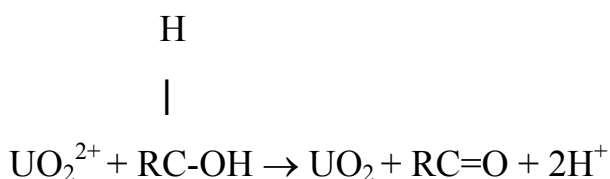
Кроме минеральных новообразований у выходов гидротерм, повышенные содержания селена (и серы) характерны для бурых углей Бадонского (Баргузинская впадина) и Ахаликского (Тункинская впадина) месторождений. Угли Бадонского месторождения подвержены влиянию кислородных термальных вод ($E_h > 200$ mV, $pH < 7.5$). Следствием являются высокие содержания S (60500 г/т), Se (2914 мг/т, в золе – 25780 мг/т), Mo (19 г/т, в золе – 200 г/т), U (в золе – 433 г/т), концентрирующиеся на восстановительном барьере. В углях Бадонского месторождения обнаружена «урановая слюдка» (UO_2), образование которой характерно для восстановительных условий. Селен концентрируется на угле как на сорбционном, так и на восстановительном барьерах в форме селенида,

элементарного селена в составе окисленного угольного вещества. На формирование гидrogenной рудной минерализации сказалось влияние палео- и современных гидротерм, имеющих здесь широкое распространение Сульфат и селенат-ионы восстанавливаются органическим веществом на восстановительном барьере по схеме (Levenhtal, 1985):



$\text{H}_2\text{Э} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HЭ}^-$; $\text{HЭ}^- + \text{M}^{2+} \rightarrow \text{MЭ} + \text{H}^+$; $\text{HЭ}^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Э}^{2-}$; $2\text{Э}^{2-} + \text{M}^{2+} \rightarrow \text{MЭ}_2$, где M – металл, ион металла.

Восстановление уранил-иона идет по схеме:



Уранил- | |
ион H H

Соленые озера

Максимальные содержания серы и теллура установлены в мирабилитах $\text{Na}_2[\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}]$ оз. Гуджирчан (Алгинские соленые озера). Отложение мирабилита происходит на испарительном барьере. Из представленных на гистограммах (рис. 4) данных очевидно, что концентрирование теллура и серы происходит на испарительном барьере.

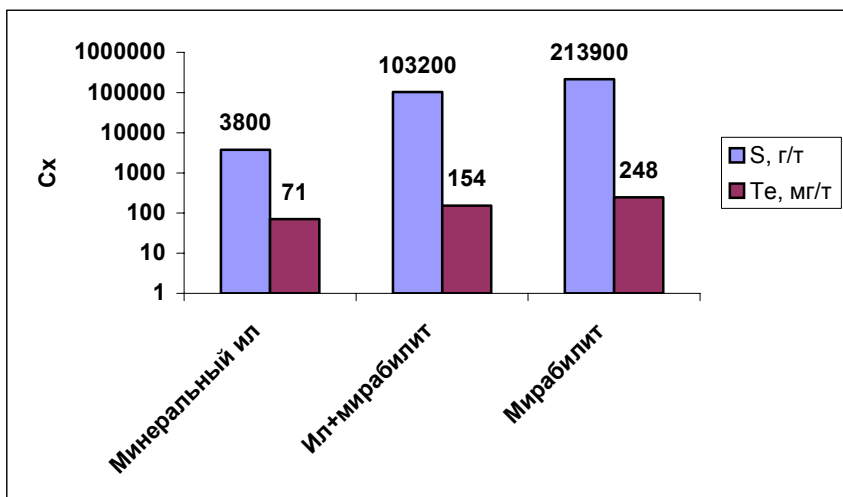


Рис. 4. Гистограммы распределения содержаний теллура в минеральных новообразованиях оз. Гуджирчан.

Это подтверждается тем, что в пробах, отобранных рядом с озером, содержание теллура достигало только фоновых значений. (5.6 мг/т). Возможные формы нахождения теллура (качественная оценка) в воде озера - HTeO_3^- и H_5TeO_6^- .

На основе представленных данных можно утверждать, что концентрирование S, Se, U, Mo в кайнозойских отложениях Байкальской рифтовой зоны происходит на окислительно-восстановительном, а Te на испарительном барьерах, что подтверждает перспективность этой территории на выявление гидрогенных рудопроявлений S, Se, U и Mo.

ТРЕТЬЕ ЗАЩИЩАЕМОЕ ПОЛОЖЕНИЕ

Выявленные содержания селена в природных водах, донных отложениях рек и почвах позволяют отнести Прибайкалье к селенодефицитным биогеохимическим провинциям России.

Природные воды

Основные запасы пресной питьевой воды в Прибайкалье связаны с оз Байкал. Байкальской водой опосредованно снабжается и г. Иркутск. Основной водозабор города находится в Ершовском заливе Иркутского водохранилища, которое формируется водой Байкала, поступает из р. Ангары, вытекающей из озера в 70 км. от города. Наиболее достоверные данные о содержании селена в водных системах Прибайкалья получены для воды озера, анализ которой на 70 элементов проводился на масс-спектрометре «VG Plasma Quad 2» (Эпов и др., 1999) в Лимнологическом институте СО РАН. Объектом исследования была вода из Южной котловины оз. Байкал гидрокарбонатного кальциевого состава с сухим остатком 96 мг/дм^3 с глубины 500 м., отобранная в 1.7 км от берега залива Лиственничный. Вода поступала по трубопроводу для очистки системой фильтров от 5 до 0.5 мкм от взвешенных частиц, зоопланктона и крупных форм фитопланктона. Установленное содержание селена составило 0.80 мкг/кг. В 2005-2006гг в Институте геохимии СО РАН (масс-спектрометр «Element 2») определен микрокомпонентный состав воды, отобранной Ю.Н. Диденковым на шести станциях акватории озера. При этом на трех станциях пробы отобраны только с поверхности; на трех других осуществлено поинтервальное опробование через 250-500 м. Местоположение станций и содержания ряда микроэлементов приведены в таблице 6. Судя по полученным данным, селен распределен в воде озера достаточно неравномерно – от <0.1 до 2.09 мкг/дм^3 .

Проведенные в Институте геохимии СО РАН исследования воды основных притоков Байкала (рр. Баргузин, Селенга, Турка, Голоустная, Бугульдейка, Анга и другие), также установили низкие содержания селена в воде этих рек, не превышающие 1 мкг/дм^3 (рис. 5). Для сравнения, по данным Л. В. Аникиной (Селен..., 1995) содержания селена в воде рек в эндемичном и неэндемичном по селенодефициту районах Забайкалья составляют 0.29 и 2.67 мкг/дм^3 , соответственно. Низкие содержания селена в воде рек являются следствием их низкого содержания в дренируемых изверженных и метаморфических породах, широко распространенных в Прибайкалье. Так, в коренных породах Ангаро-Ви-

Таблица 6.

Содержание химических элементов в воде оз. Байкал (мкг/дм³)

Место отбора		Se	S	Sr	U	Mo
1,7 км на восток от п. Листвяничный, с гл.500м. (Эпов, Васильева и др., 1999)		0,80	3320	110	0,40	<2
5км от мыса Шенгангда		0,26	3110	111	0,57	1,49
18 км от п. Давша		<0,10	2897	110	0,62	2,00
Станция 1 Южно- Байкальская впадина	10 м	0,10	2449	102	0,54	1,41
	500 м	0,21	2373	96	0,54	1,43
	1000 м	<0,04	2323	101	0,57	1,41
	1400 м	0,21	2245	98	0,52	1,42
Станция 31 Подводный Академический хребет	Поверхность	0,14	1716	96	0,63	1,59
	600 м	0,06	1716	98	0,62	1,54
	1300 м	<0,04	1664	97	0,59	1,58
Станция 32 Подводный Академический хребет	Поверхность	0,07	1702	97	0,64	1,57
	250 м	0,20	1624	95	0,62	1,54
	500 м	0,04	1645	96	0,63	1,58
	1000 м	0,09	1705	97	0,63	1,57
	1400 м	<0,04	1609	93	0,59	1,54
Оз. Хубсугул		0.07	2356	120	0.72	1.45

Примечания. Для сравнения приведены данные по воде оз. Хубсугул

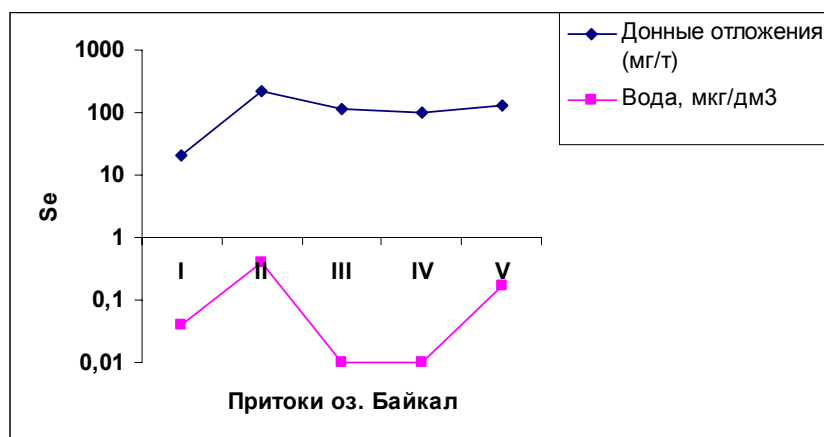


Рис.5. Содержания селена в воде (мкг/дм³) и донных отложениях притоков оз. Байкал: I – Сарма, II – Анга, III – Бугульдейка, IV – Селенга, V – Баргузин

тимского батолита среднее содержание селена составляет 65 мг/т (по 40 пробам) при интервале изменения концентраций от 23 мг/т (гранит) до 184 мг/т (габбро). Коэффициент корреляции содержаний Se в воде и донных отложениях рек бассейна оз. Байкал - 0.83.

Повышенные содержания селена были обнаружены в термальных водах Баргузинской впадины – от 1.08 мкг/дм³ (источник Кулиные болота) до 2.62 мкг/дм³ (источник Змеиный), Тункинской впадины – от 5.76 мкг/дм³ (скв. 35, месторождение Аршан-Тункинское) до 94.9 мкг/дм³ (скв. Г-1, Жемчуг).

Почвы

На содержание серы и селена исследовано 55 проб почв (горизонт А), отобранных в районе истока р. Ангара близ пос. Листвянка (оз. Байкал), расположенном в округе с горными приморскими подзолами, дерновыми лесными и дерново-подзолистыми почвами. В конкретном исследованном районе преобладают почвы горных территорий. Содержания серы и селена в различных типах почв приведены в таблице 7.

Таблица 7.

Средние содержания серы и селена в различных типах почв
(р-он Листвянки, оз. Байкал)

Тип почвы	Интервал содержания S, от-до (г/т)	Среднее содержание S, г/т	Интервал содержания Se, от-до (мг/т)	Среднее содержание Se, г/т	К-во проб
аллювиальные	<200-1700	885	49-297	116.7	8
аллювиально-луговые	<200-3200	778	44-279	90.8	26
дерново-подзолистые	<200-1300	614	48-106	71.0	10
серые лесные	200-600	414	49-164	83.9	7
лугово-болотные	1800-5100	2975	53-181	143.6	4

На рисунке 6 приведены гистограммы распределения средних содержаний серы и селена в почвах р-на Листвянки (оз. Байкал) и кларков этих элементов по А. П. Виноградову (1957) и Lindsay (1979).

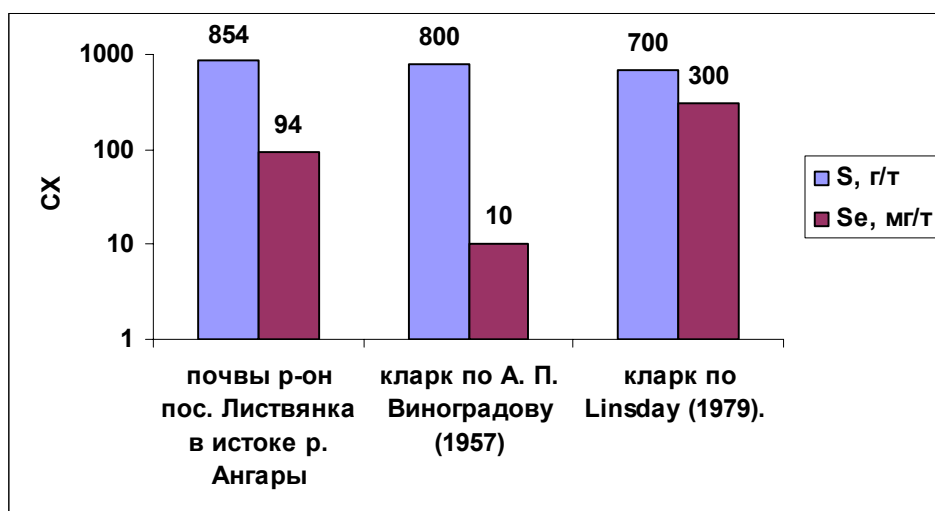


Рис. 6. Гистограммы распределения средних содержаний серы и селена в почвах района пос. Листвянка (исток р. Ангара) с их Кларками.

Сера в почвах представлена органическими и неорганическими соединениями, соотношение которых зависит от типа почвы и от глубины залегания генетического горизонта. Наиболее доступная растениям сульфатная форма серы составляет не более 10-25 % от общего содержания. Потери серы из

почвы происходят за счет микробиологического восстановления сульфатов до летучих газообразных соединений типа сероводорода.

Содержание селена в почвах обусловлено, главным образом, почвообразующими породами (которые представлены супесчаными, песчаными озерно-аллювиальными четвертичными отложениями или щебнистым элювием и элювио-делювием коренных пород) и климатическими особенностями региона. В регионах с гумидным и семигумидным климатом соединения селена, как и серы, обычно выщелачиваются из почвы. Исследуемые почвы характеризуются слабо развитым гумусовым горизонтом, где концентрация селена в горизонте А небольшая. Кроме того, исследуемые почвы относятся к кислым, т.е. характеризуются низкой накопительной способностью. Селен в почвах главным образом связан с гуминовыми кислотами. Накопление селена происходит в нижней части горизонта В, особенно в его карбонатной фракции, так как наибольшее содержание селена совпадает с зоной максимального содержания CaCO_3 . Концентрация селена в значительной степени зависит от содержания глинистых минералов. В почвах селен присутствует в виде элементарного селена, селенидов, селенатов и органических соединений.

Полученные данные о содержании селена в почвах и природных водах, вместе с данными о содержании селена в продуктах питания местного производства, сыворотки крови человека (54 до 101 мкг/л при норме 81 до 115 мкг/л) (Савченко и др., 2001) позволяют отнести Прибайкалье к селенодефицитным биогеохимическим провинциям России

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования распределения содержаний S, Se и Te в кайнозойских отложениях рифтогенных впадин БРЗ было установлено, что в процессе эволюции содержания серы и селена уменьшаются (от палеогеновых до современных), что связано прежде всего с изменением климатических условий.

Было установлено, что и в современных и в палеоген-неогеновых отложениях с органической составляющей ассоциированы S, Se, U и Mo, а Pb – с глинистой. Такая дифференциация приводит к металлогеническим последствиям. Разделение элементов начинается на стадии седиментации, а в процессе диагенеза и эпигенеза оно усиливается.

В наиболее дифференцированных по содержанию органического углерода породах, вскрытых в Тункинской впадине 1200-метровой скважиной Г-1, проявляется ясное разделение элементов между органическим и глинистым веществом по прочности связи с ними элементов: Сорг.-S-Se-U-Mo-Te-Pb-глина. Наблюдаемое в этом ряду разделение элементов имеет металлогеническое значение, так как соседние элементы образуют группы, характерные для ассоциаций урановых, уранугольных, уран-молибденовых: Сорг., Se, U, Mo - для и т. п.; Mo (Mo, Te) - для молибденовых, золото-молибденовых, медно-молибденовых; Te - для золоторудных.

Химизм процесса отложения осадков и их раннего диагенеза в бассейне седиментации является самым начальным механизмом предрудной дифференциации рудообразующих элементов в зарождающемся материнском

источнике вещества будущих месторождений. Начальная осадочная и диагенетическая дифференциация ещё сильно отдалена от процесса рудообразования. В то же время в ней уже запрограммирована специфика предстоящего рудогенеза и в какой-то мере его вероятность. Реализация этой вероятности в современную эпоху проявляется в формировании неогеновых и четвертичных гидrogenных урановых месторождений, а также точек минерализации и рудопроявлений в кайнозойских впадинах, в частности в Баргузинской впадине (ист. Инский, ист. Кулиные болота, Бадонское месторождение бурого угля). Для последних характерно резкое накопление Se, U и Mo обычно вместе с органическим веществом. При этом, по сравнению с кларком, наибольшее концентрирование проявляет Se, затем U и Mo.

Несомненно, что отложения кайнозойских впадин Байкальской рифтовой зоны являются моделью формирования металлоносных толщ, специализированных на U, Se, Mo, Te. Подобные породы в геологическом прошлом служили источником вещества при формировании рудных месторождений в эпохи тектоно-магматической, метаморфической или гидротермальной активизации.

Накопление серы и селена в минеральных новообразованиях термальных вод, выходы которых приурочены к зонам тектонических нарушений, при дефиците этих элементов в литосфере, указывает на «активность» Байкальского рифта.

Полученные данные о содержании селена в почвах района истока р. Ангара и природных водах Прибайкалья позволили отнести исследованные территории к селенодефицитным. Низкие содержания селена в воде и почвах обусловлено его незначительным содержанием в дренируемых речными системами породах. Территория Прибайкалья характеризуется преобладанием гранитоидов, а также метаморфических толщ, слагающих Ангаро-Витимский батолит.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. **Брюханова Н. Н.**, Трошин Ю. П., Ломоносов И. С., Ткаченко Л. Л. Формирование металлоносных осадков в Байкальской рифтовой зоне.// Мат. Второго Всероссийского петрографического совещания. – Сыктывкар, 2000. - С. 157-158.
2. Трошин Ю. П., Ломоносов И. С., Ломоносова Т. К., **Брюханова Н. Н.**, Гвоздков А. Н., Гелетий В. Ф., Петров Л. Л., Сандимиров И. В., Спиридонов А. М., Ткаченко Л. Л. Геохимия рудообразующих элементов в отложениях кайнозойских впадин Байкальской рифтовой зоны.// Геология и геофизика. – 2001. - Т. 42. - №1-2. - С.348-362.
3. **Брюханова Н.Н.** Геохимия Se, S, U и сопутствующих элементов в кайнозойских осадочных отложениях и нефти Байкальской рифтовой зоны.// Мат. молодых учёных – 2002. Современные проблемы геохимии. –Иркутск, 2003. - С. 11-14.
4. Трошин Ю. П., Ломоносов И. С., **Брюханова Н. Н.** Геохимические условия рудо- и нефтеобразования в Байкальской рифтовой зоне.// Мат. 3-го Всероссийск. минералогическ. совещания. Генетический формационный

анализ осадочных комплексов фанерозоя и докембрия. - Изд. МГУ, 2003. - С. 392-394.

5. Трошин Ю. П., Ломоносов И. С., **Брюханова Н. Н.** Дифференциация рудообразующих элементов между органическим и глинистым веществом в аквагенных осадочных отложениях в Байкальской рифтовой зоне и её металлогеническое значение.// Тр. Всеросс. гидрогеохимической конференции «Проблемы поисковой и экологической геохимии Сибири». Томск, 2003. - С. 206-208.
6. Трошин Ю. П., Прокопчук С. И., **Брюханова Н. Н.** Поведение золота и платинидов в системе «вода - органоминеральные комплексы – уголь - нефть» в осадочных отложениях Байкальской рифтовой зоны.// Тр. Всеросс. гидрогеохимической конференции «Проблемы поисковой и экологической геохимии Сибири». - Томск, 2003. - С. 121-123.
7. Ломоносов И. С., **Брюханова Н. Н.** Экогеохимия селена в осадочных отложениях Байкальской, Тункинской, Баргузинской и Чарской впадин. // Мат. Конференции, посвященной 75-летию кафедры ИГЭ Томского политехнического института. – Томск, 2005. - С. 95-100.
8. **Брюханова Н. Н.** Сера, селен и теллур в кайнозойских осадках БРЗ.// Известия вузов Сибири. Сер. Наук о Земле. – Иркутск: Изд-во ИГТУ. - Вып. 9-10. – 2006. - С.99-101.
9. Ломоносов И. С., **Брюханова Н. Н.**, Трошин Ю. П. Роль органического вещества в осадочном процессе при формировании селенодефицитной провинции природных вод Байкальской рифтовой зоны.// Мат. 4-го Всероссийского совещания. (Москва, 7-9 ноября 2006). -Т.2 – 2006. - С.25-28.
10. Ломоносов И. С., **Брюханова Н. Н.**, Трошин Ю. П. Формирование рудной гидрогенной минерализации U, Se и Mo в Баргузинской впадине Байкальской рифтовой зоны.// Мат. международной конференции «Геохимия биосферы», посвященной 90^ю А. А. Перельмана. – Москва: Изд-во МГУ. – 2006. - С.204-206.
11. **Брюханова Н. Н.** Сера, селен и теллур в донных отложениях Южного Байкала.// Материалы молодых учёных – 2006. Современные проблемы геохимии. - Иркутск, 2006. - С. 55-59.
12. Lomonosov I.S., Didenkov Yu.N, **Brukhanova N.N.**, Chpeizer G.M., Grebentchikova V.I. Selenium dans les eaux naturelles de la Cisbaikalie. / Official catalogue 9th Cannes Water Symposium. – 2007. – P. 66.
13. Ломоносов И.С., Яновский Л. М., Диденков Ю. Н, Брюханова Н.Н., Гребенщикова В.И. Селен и фториды в природных водах Прибайкалья. Сибирский экологический журнал. Изд. СО РАН, Новосибирск (сдано в печать)
14. Трошин Ю.П., Ломоносов И.С., Брюханова Н.Н. Условия формирования рудно-геохимической специализации современных гидротерм Байкальской рифтовой зоны. Новосибирск. Издательство СО РАН Филиал «ГЕО». Геология и геофизика (сдано в печать)