

Е. Г. СОКОЛОВА, М. Ф. ПИЛИПЧУК

СЕЛЕН В СОВРЕМЕННЫХ ОСАДКАХ ЧЕРНОГО МОРЯ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 1 VII 1969)

В земной коре главная масса селена находится в рассеянном состоянии, преимущественно в виде изоморфной примеси к сульфидным минералам, собственные минералы селена, известные в довольно большом количестве, играют подчиненную роль. Наибольшее значение в качестве носителей селена имеют сульфиды гидротермального генезиса (1).

В гипергенных условиях тесная геохимическая связь селена с серой несколько нарушается, что объясняется в первую очередь различием окислительно-восстановительных систем серы и селена. Миграционная способность селена в ионной форме по сравнению с серой ограничена более узкими пределами pH и, главным образом, Eh. Наибольшей геохимической подвижностью селен и сера обладают в своих соединениях высших степеней окисления: селенат- и сульфат-ионы. Если в окислительно-восстановительных условиях, существующих в зоне гипергенеза, сульфаты являются наиболее устойчивой формой серы, то селен присутствует главным образом в виде селенит-ионов, возможно с небольшой долей селенатов (2). Селениты являются гораздо менее подвижной формой по сравнению с селенатами и сульфатами, так как, взаимодействуя с гидроокисями железа и других элементов, образуют малорастворимые соли (3, 4). Кроме того, селениты легко восстанавливаются до элементарного селена. В том и другом случае геохимическая подвижность селена уменьшается.

Среднее содержание Se в осадочных породах ($6 \cdot 10^{-5}\%$) выше его кларка в земной коре, который, по примерным оценкам разных авторов, колеблется от $5 \cdot 10^{-6}$ до $1,4 \cdot 10^{-5}\%$ (1, 5). Поскольку в породах осадочного происхождения наблюдаются повышенные концентрации селена, изучение закономерностей его распределения в современных морских водоемах представляет значительный интерес. Поведение селена при образовании современных морских осадков изучено слабо. Содержание его в морской воде оценивается величинами $4,5 \cdot 10^{-7}\%$ (6), $5 \cdot 10^{-7}\%$ (7) и $1 \cdot 10^{-8}$ (8). В осадках Берингова моря содержание Se в среднем составляет $10^{-5}\%$ (9), в осадках Атлантики между Ньюфаундлендом и Ирландией $10^{-4}\%$ (10). Отмечено также накопление селена в Fe—Mn-конкрециях океана, где содержание его в среднем $2 \cdot 10^{-4}\%$ (6).

Настоящая работа посвящена изучению распределения Se в современных осадках Черного моря. Поведение селена в Черном море представляет большой интерес из-за специфики самого бассейна, имеющего сероводородное заражение водной толщи и восстановительные условия в осадках больших глубин и окислительные условия в поверхностных осадках и воде малых глубин (~ до 150 м). Интерес к геохимии селена в Черном море вызван еще и тем, что здесь достаточно полно изучен цикл превращений и закономерности распределения аналога селена — серы (11–13).

Материалом для исследования послужили пробы поверхностного слоя различных типов осадков со 187 станций, сравнительно равномерно покрывающих площадь дна моря.

Селен определяли флуориметрически диаминобензидиновым методом. Сухую пробу ила разлагали на холоду азотной и соляной кислотами. Селен осаждали вместе с гидроокисью железа аммиаком, а затем выделяли элементарный селен из 6N HCl восстановлением смесью SnCl₂ и гипофосфита в присутствии мышьяка с последующим растворением его в соляной кислоте с небольшим количеством азотной и с разрушением послед-

ней мочевиной. Определение селена заканчивали флуориметрическим методом по реакции с 3,3'-диаминобензидином (14).

Полученные результаты показывают, что содержание селена в поверхностном слое современных осадков Черного моря колеблется от $0,1 \cdot 10^{-4}$ до $4,2 \cdot 10^{-4}$ % в расчете на селен. Поскольку известно, что поведение селена не контролируется процессами карбонатообразования и карбонаты в осадках являются макрокомпонентом, искажающим общую картину распределения его, то содержание селена было пересчитано на бескарбонатное вещество. В бескарбонатном веществе осадков колебания содержания селена возросли от $0,1 \cdot 10^{-4}$ до $10,2 \cdot 10^{-4}$ % Se.

Кроме того, нами были подсчитаны средние концентрации селена в основных типах современных осадков (по классификации Н. М. Страхова) как в натуральном

Таблица 1

Тип осадка	Число определений	Содерж. Se, 10^{-4} %		Сорг. %
		натур. материал	бескарбон. вещ.	
Пески и ракушечники	7	0,1	0,3	0,65
Алевриты с примесью глинистого ила и ракушечника	7	0,3	0,4	1,28
Глинистые илы ($\text{CaCO}_3 < 30\%$)	118	0,5	0,6	1,44
Глинисто-известковые илы ($\text{CaCO}_3 = 30-50\%$)	26	1,6	2,7	2,92
Известково-глинистые илы ($\text{CaCO}_3 > 50\%$)	29	2,4	5,8	4,02

осадке, так и в расчете на бескарбонатное вещество. По данным табл. 1 четко прослеживается зависимость концентраций селена от степени дисперсности осадка. Содержание селена в натуральном осадке непрерывно растет от песков и ракушечников к тонкодисперсным илам глубоководных частей моря, даже при сильном разбавляющем влиянии CaCO_3 . При пересчете на бескарбонатное вещество еще больше подчеркивается связь селена с тонкими осадками пелагических областей.

Резко выраженный рост концентраций от песков к известково-глинистым илам указывает, что распределение селена принадлежит к упорядоченному типу, притом в его контрастной модификации (15).

Чтобы учесть влияние отдельных физико-химических и гидродинамических факторов на распределение селена по площади бассейна нами были построены схематические карты, на которых проведены изолинии содержания Se, разграничивающие площадь бассейна на шесть зон.

Зона минимальных концентраций селена в натуральном осадке (см. рис. 1) (менее $0,5 \cdot 10^{-4}$ %) располагается по периферии то в виде узкой полосы (Кавказское побережье), то значительно расширяясь (Анатолийское побережье). Области промежуточных концентраций $0,5-1,0 \cdot 10^{-4}$; $1,0-2,0 \cdot 10^{-4}$ и $2,0-3,0 \cdot 10^{-4}$ % имеют характерную локализацию: они охватывают по периферии область высоких концентраций селена и их контуры сравнительно точно повторяют границы этих областей. Области высоких концентраций селена ($3,0-4,0 \cdot 10^{-4}$ %), расположенные в центральных частях западной и восточной половины моря, совпадают с халистатическими зонами. Поступление разбавляющего терригенного материала в эти области резко ослаблено, так как колебания траекторий постоянных круговых течений сюда не доходят. Вещественный состав этих осадков представлен тонкодисперсными глинистыми илами с высоким содержанием карбоната кальция ($> 50\%$). И, наконец, пятно максимальных концентраций Se ($> 4 \cdot 10^{-4}$ %) расположено в западной халистатической зоне.

Влияние отдельных участков побережья на распределение селена в поверхностном слое осадков практически не прослеживается. За исключением трех больших пятен у побережья Малой Азии, мы не встречаем областей повышенных концентраций где-либо у побережья. В данном случае наблюдается сглаженная смена концентраций селена от прибрежных участков к глубоководным пелагическим областям.

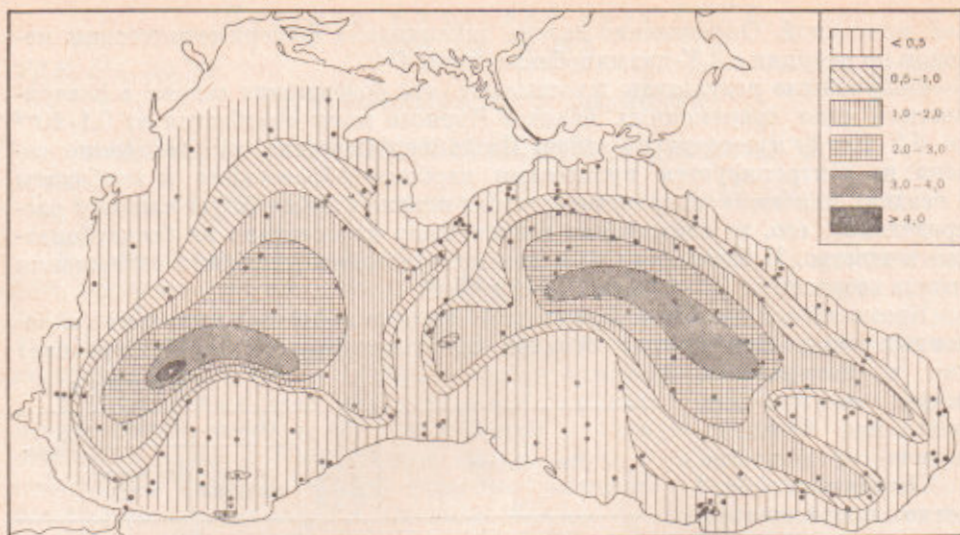


Рис. 1. Распределение селена в натуральном веществе осадков Черного моря ($10^{-4}\%$ Se)

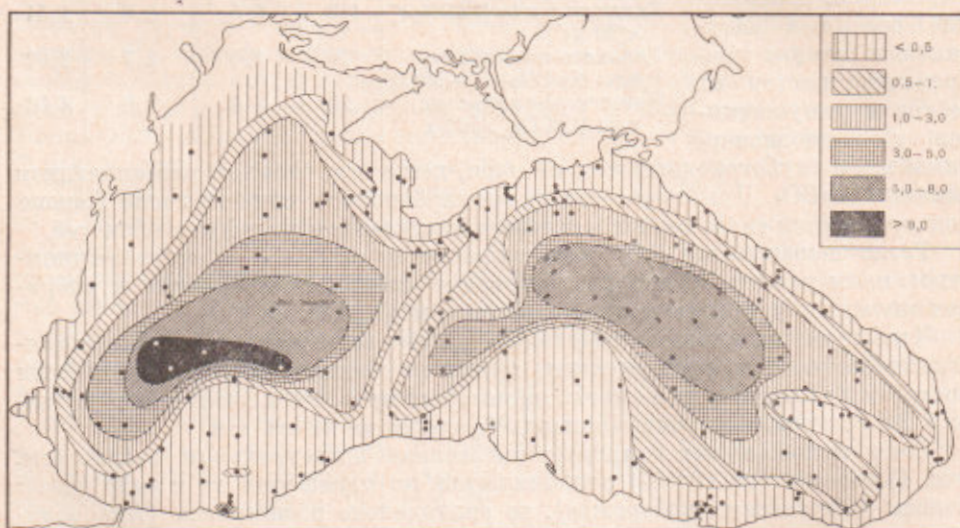


Рис. 2. Распределение селена в бескарбонатном веществе осадков Черного моря ($10^{-4}\%$ Se)

Распределение селена в бескарбонатном веществе осадка (рис. 2) очень сходно с распределением его в натуральном веществе. По-прежнему области максимальных концентраций селена располагаются в халистатических зонах (они лишь расширили свои границы), минимальные концентрации — по периферии бассейна, а между ними, повторяя конфигурацию, располагаются области промежуточных концентраций.

Сопоставляя данные по содержанию селена в основных типах осадков (табл. 1) с распределением по площади на схематических картах, нетрудно заметить их смысловую близость. Этот анализ только усилил геохимическую картину распределения селена по основным типам осадков.

Таким образом, судя по распределению селена в осадках конечного водоема стока — Черноморского бассейна, его можно отнести к подвижным элементам, в миграции которых важную роль играют растворы.

Роль грубого обломочного материала в поступлении селена в осадки имеет явно подчиненную роль. И не случайно карты распределения селена в современных осадках рисуют картину, обратную той, которую мы наблюдаем на схеме распределения терригенного обломочного материала в Черном море⁽¹⁶⁾: максимумы концентраций селена соответствуют минимуму отложенного терригенного материала.

По-видимому, можно представить следующий схематический механизм поступления селена в донные отложения. Часть селена мигрирует в седиментационную область в связанном состоянии с тонкой взвесью, выносимой речным стоком. Растворенные формы селена, поступающие в воду кислородной зоны моря (селениты и, возможно, в небольшой степени селенаты), взаимодействуя с гидроокислами металлов, также переходят в состав взвеси. Вместе с тем, на контакте кислородной и сероводородной зон моря происходит восстановление кислородных соединений с выделением элементарного селена в коллоидной форме. Указанные формы селена вместе с наиболее тонкой фракцией осадкообразующих материалов распределяются по законам механической дифференциации в соответствии со схемой течений⁽¹⁷⁾ и отлагаются в халистатических зонах.

Учитывая высокие концентрации селена, достигающие до рудных^(18, 19) в сульфидных осадочного происхождения можно предположить генетическую связь селена и пирита в черноморских осадках, тем более, что области их максимальных концентраций в общем совпадают⁽¹⁵⁾.

Влияние циркуляционных течений на размещение селена по площади бассейна сказалось в том, что область пелагического максимума концентраций селена не сплошь занимает ровное дно черноморской котловины, а разделена полосой низких концентраций на западную и восточную.

Влияние течений на распределение элементов по площади бассейна было отмечено нами ранее при изучении поведения молибдена и мышьяка в современных осадках Черного моря^(20, 21). Другим общим моментом в распределении этих элементов является наличие трех языков низких концентраций: один из них простирается от Синопа в сторону Новороссийска, другой более узкой полосой (у Se и Mo) вытянут от грузинского побережья в сторону пелагиали и третий — от западной части анатолийского побережья к северу (у Se и As). Течения в этих областях разбавляют тонкодисперсные пелагические осадки глубоководных частей моря грубым терригенным материалом, содержащим низкие концентрации указанных элементов.

Южное отделение Института океанологии им. П. П. Ширшова Поступило
Академии наук СССР 7 VI 1969

Геленджик

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Д. Синдеева, Сборн. Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов, 1, «Наука», 1964, стр. 557. ² Н. Д. Синдеева, Минералогия, типы месторождений и основные черты геохимии селена и теллура, Изд. АН СССР, 1959. ³ В. М. Тараян, Ж. М. Арстамян, Г. Н. Шапошников, Изв. АН АрмССР, № 14 (1961). ⁴ А. П. Виноградов, Введение в геохимию океана, «Наука», 1967. ⁵ А. П. Виноградов, Геохимия, № 7, 555 (1962). ⁶ В. М. Гольдшмидт, Л. В. Штрок, Сборн. статей по геохимии редких элементов, М.—Л., 1938, стр. 168. ⁷ M. Ishibashi, T. Shigematsu, Y. Nakayawa, Records Oceanogr. Works in Japan, № 1 (1953). ⁸ D. Schulz, K. Turekian, Geochim. et cosmochim. acta, 29, № 4, 259 (1965). ⁹ K. T. Williams, H. G. Byers, Ind. Eng. Chem. News, 13, № 17, 353 (1935). ¹⁰ K. T. Williams, H. G. Byers, Ind. Eng. Chem., 28, № 8, 912 (1936). ¹¹ И. И. Волков, Тр. Инст. океанол., 50, 29 (1961). ¹² И. И. Волков, Тр. Инст. океанол., 50, 68 (1961). ¹³ Э. А. Остроумов, И. И. Волков, Л. С. Фомина, Сборн. Современные осадки морей и океанов, Изд. АН СССР, 1961, стр. 597. ¹⁴ Д. П. Шербов, Флуориметрия в химическом анализе минерального сырья, М., 1965. ¹⁵ Н. М. Страхов, Основы теории литогенеза, 2, Изд. АН СССР, 1962. ¹⁶ Н. М. Страхов, Образование осадков в современных водоемах, М., 1954. ¹⁷ В. П. Зенкович, Морфология и динамика советских берегов Черного моря, 1, Изд. АН СССР, 1958. ¹⁸ R. G. Coleman, Am. Mineralogist, 44, № 1—2, 166 (1959). ¹⁹ Л. Е. Эгель, Геология месторождений редких элементов, в. 11. Экзогенные месторождения селена, М., 1962. ²⁰ М. Ф. Пилипчук, И. И. Волков, ДАН, 167, № 5, 1143 (1966). ²¹ М. Ф. Пилипчук, В. Ф. Севастьянов, ДАН, 179, № 3, 697 (1968).