

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 550.344.094.43

А. И. Обжиров, Л. Н. Советникова

ИССЛЕДОВАНИЯ ДОННЫХ ОСАДКОВ И ПРИДОННЫХ ВОД СЕВЕРНОЙ ЧАСТИ ОХОТСКОГО МОРЯ

Представлены результаты исследований газовой составляющей придонных вод и электронного парамагнитного резонанса донных осадков в северо-восточной части впадины Тинро и в северной части впадины Дерюгина. Предложены индикаторы прогноза нефтегазоносности морских акваторий.

Начиная с 1984 г. лаборатория газогеохимии ТОИ ДВО РАН ежегодно проводит исследования в Охотском море на научно-исследовательских судах. Изучается газовая составляющая воды и донных осадков, выполняются их гидрохимические, минералого-геохимические определения.

Интерес к газогеохимическим исследованиям в Охотском море связан с особенностями геологического строения его дна. Пришельфовые зоны моря являются красивыми прогибами, в которых накоплены мощные толщи осадочных нефтегазоносных отложений. На присахалинском шельфе открыты уникальные нефтегазовые месторождения. Из нефтегазовых залежей по зонам разломов, микротрещинам к поверхности поднимаются углеводородные газы. С одной стороны, они являются индикаторами нефтегазовых залежей и их можно использовать как критерии поиска месторождений нефти и газа [4, 5]. С другой стороны, углеводородные газы, мигрируя вверх из глубоких горизонтов Земли, взаимодействуют с окружающей их средой. Важно знать, что при этом происходит в осадках, как изменяются физико-химические условия в них, какие образуются новые минералы, в том числе рудные. Эти характеристики можно использовать для прогнозов нефтегазовых залежей, экологического контроля уровня загрязнения нефтепродуктами, выяснения взаимосвязей различных газогеохимических параметров.

В настоящей работе представлены результаты исследований газовой составляющей придонных вод и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) донных осадков в северо-восточной части впадины Тинро (станции 179—193) и в северной части впадины Дерюгина (станции 226—235) (рис. 1). В этих районах в придонной воде обнаружены как фоновые, так и аномально высокие концентрации метана.

Пробы придонной воды отбирались батометрами, а пробы донных осадков — гидростатическими трубками. Из проб воды и осадков газы извлекались на вакуумной установке. Концентрация метана определялась с помощью хроматографа.

На исследованном участке впадины Тинро повышенное содержание метана в придонной воде обнаружено в районе ст. 189. Там концентрация метана составляет 270 нл/л, в то время как на других станциях рассматриваемого района содержание метана не превышало (70 ÷ 110) нл/л.

Аномально высокое количество метана обнаружено в придонной воде северного района впадины Дерюгина (см. таблицу): на ст. 228 — 2200 нл/л, а на ст. 230 — 13550 нл/л. На ст. 227 концентрация метана составляла всего 20 нл/л (рис. 2). Таким образом, различие в концентрации метана в придонных водах станций рассматриваемого рай-

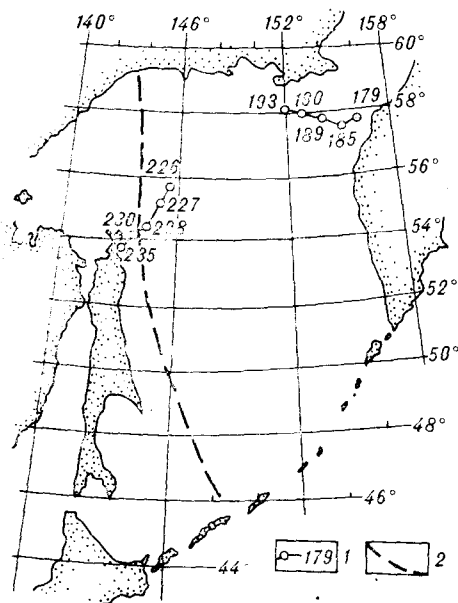


Рис. 1. Схема расположения станций в районе исследований. Охотское море. 1 — станция и ее номер, 2 — зона Восточно-Сахалинского разлома.

Содержание метана в придонных водах и данные ЭПР донных осадков Северного района Охотского моря

Номер пробы	Концентрация метана, мл/л	N, 10 ¹⁶ /мг	g	ΔH, Э	Fe, %	Mn, %
1. 179/10	70	484	3,29	1000	3,67	0,070
2. 185/20	110	363	3,20	1100	2,90	0,051
3. 189/260	270	18,4	2,53	1300	2,84	0,044
4. 190/10	100	190	3,31	1200	3,56	0,036
5. 190/100	100	240	3,26	1300	3,50	0,038
6. 190/205	100	135	2,97	1200	3,37	0,040
7. 193/10	110	212	3,04	1300	3,37	0,037
8. 193/140	110	127	3,51	1550	3,70	0,039
9. 193/230	110	224	3,44	1400	3,91	0,042
10. 227/0	20	99,5	3,14	1600	1,00	0,036
11. 227/90	20	93	2,94	1900	3,91	0,046
12. 227/220	20	69	2,48	1300	3,91	0,045
13. 228/40	2200	7,3	2,23	1400	3,38	0,041
14. 228/280	2200	14,9	2,21	1300	3,41	0,036
15. 230/0	13550	15,8	4,36	2000	1,28	0,031

на составляет 3—4 порядка. Следует отметить, что на станциях 228 и 230, где обнаружены аномалии метана, наблюдались выходы свободного газа, который высачивался с поверхности дна в виде пузырьков. Выходы свободного газа регистрировались эхолотом ГЭЛ-3. На эхолоте они зафиксированы в виде звукорассеивающих факелов и облаков (рис. 3, А, Б).

Донные осадки в рассматриваемых районах представлены илистыми отложениями на станциях 189, 190, 193, 227 и 228 и песчанистыми фракциями на станциях 179, 185, 230. На некоторых станциях донные осадки исследовались на трех горизонтах: 0—50 см, 50—150 см, 150—280 см. Горизонт взятия пробы в тексте и таблице обозначается в виде знаменателя дроби, числителем которой является номер станции. Согласно данным минералогического анализа [6], в осадках на станциях, где отмечены в придонной зоне аномалии метана, наблюдалось повышенное количество пирита, карбонатных конкреций, железомарганцевых микроконкреций.

Донные осадки исследовались с помощью ЭПР. В этих же пробах определено содержание железа, марганца, кобальта, хрома и других переходных элементов методом атомной абсорбции. Метод электронного парамагнитного резонанса позволяет

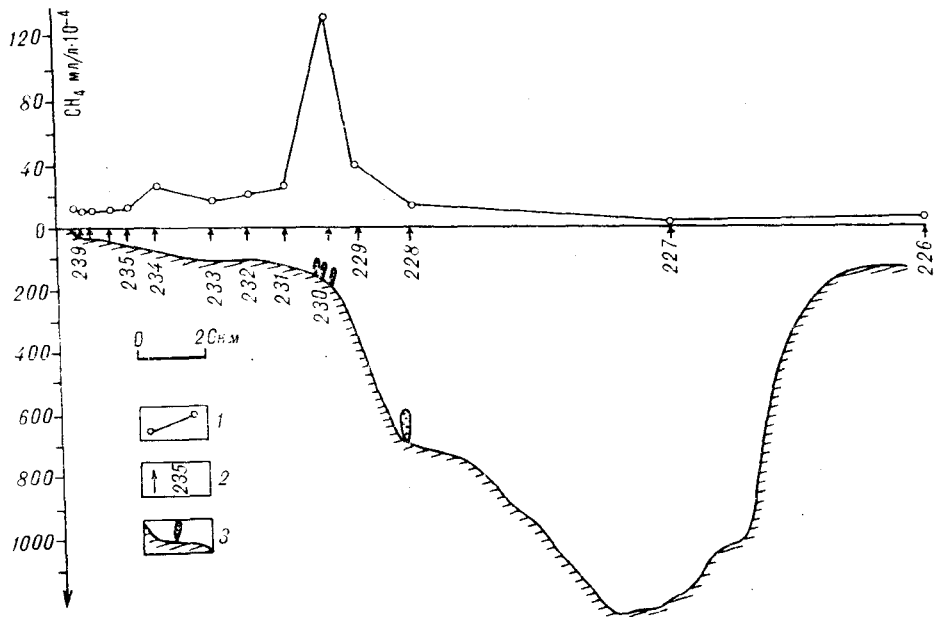


Рис. 2. Газогеохимический профиль северной части впадины Дерюгина.

1 — концентрация метана в придонной воде, мл/л; 2 — станция и ее номер; 3 — линия поверхности дна с указанием места выхода из дна газа.

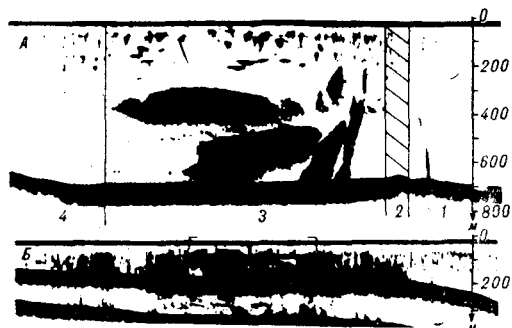


Рис. 3. Эхограммы звукорассеивающих тел в районе высачивания углеводородных газов.

А — на станции 228, 1 — участок эхограммы, записанный на ходу судна со скоростью 9 узлов; 2 — участок разворота судна; 3 — участок эхограммы на станции 228; 4 — участок последующего движения судна. Б — на станции 230.

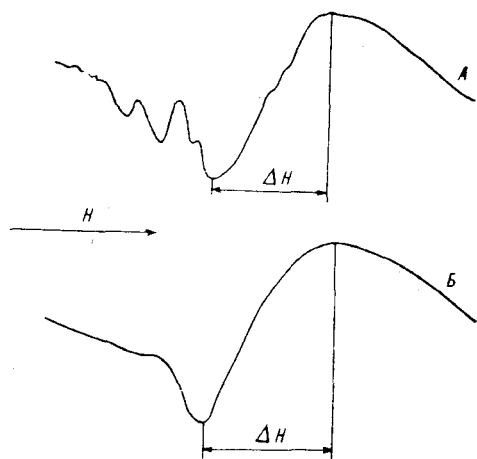


Рис. 4. Спектры ЭПР донных осадков. А — пробы 190/10; Б — пробы 227/90.

изучать системы, содержащие неспаренные электроны [3]. В донных отложениях такими системами являются, например, ионы переходных элементов: Fe, Mn, Co, Cr и другие. Ионы железа и марганца наиболее распространены в качестве примесей во многих группах минералов и представляют собой наиболее интересный объект для изучения методом ЭПР. Следует отметить, что далеко не все парамагнитные ионы дают резонансные сигналы, наблюдаемые при комнатной температуре. Многие сигналы ЭПР могут наблюдаться лишь при значительном повышении температуры изучаемых образцов. Это связано с особенностями расположения энергетических уровней неспаренных электронов, обуславливающих сигнал резонансного поглощения. В частности, при комнатной температуре хорошо наблюдаются сигналы ЭПР от ионов Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Gd^{3+} , Eu^{2+} . А для получения спектров ЭПР от ионов Fe^{2+} , Tl^{3+} , Co^{2+} , Nb^{4+} , Nd^{3+} необходимо охлаждение образцов до азотных (≤ 77 K) или гелиевых (≤ 4 K) температур.

Наши измерения ЭПР выполнены с помощью малогабаритного спектрометра, работающего на длине волны $\lambda = 3$ см при комнатной температуре. Образцы перед помещением в резонатор СВЧ разтирались в порошок в агатовой ступке. Масса измеряемых образцов варьировала от 2 до 30 мг, в зависимости от удельной интенсивности сигнала ЭПР соответствующего вещества.

Для описания сигналов ЭПР используются обычно такие характеристики: амплитуда, форма резонансной линии, ее ширина ΔH (в эрстедах); g — фактор, определяющий резонансные условия парамагнитных центров (ПМЦ), с которыми связана рассматриваемая линия.

В исследованных донных осадках северной части Охотского моря спектры ЭПР имеют сложный характер, который свидетельствует о наложении нескольких резонансных сигналов [7]. Однако можно выделить основную линию — наиболее интенсивную и широкую (рис. 4). В таблице представлены характеристики этой основной линии ЭПР во всех исследованных пробах (N — удельная концентрация ПМЦ, т. е. количество парамагнитных центров в 1 мг вещества). Не вдаваясь в подробности определения вышеназванных параметров, хорошо описанных в литературе [1–3], отметим лишь, что концентрация ПМЦ оценивалась по интенсивности линий ЭПР с помощью эталонов с известной концентрацией. К сожалению, точность оценок N из интенсивности линий невелика: даже для стандартов, выпускаемых ВНИИФТРИ, она составляет $\pm 10\%$. Для наших образцов погрешность определения N составляет $20 \div 50\%$.

Значения параметров спектра ЭПР позволяют предполагать, что наблюдаемые сигналы обусловлены преимущественно ионами Fe^{3+} . Это подтверждается и данными атомно-абсорбционного анализа, согласно которым процентное содержание Fe на несколько порядков превосходит содержание других переходных элементов. Процентное содержание марганца сравнимо по величине с содержанием титана в пробах. Однако спектры ЭПР от ионов Tl^{3+} могут наблюдаться лишь при пониженных температурах и в наших экспериментах не проявляются. Отметим, что линии ЭПР ионов Fe^{3+} и Mn^{2+} трудно разделить, поскольку g -факторы этих ионов в некристаллических материалах одинаковы [8].

Сопоставление данных ЭПР и атомно-абсорбционного анализа позволяет сделать некоторые выводы о валентности железа. Поскольку наши измерения проводились при комнатной температуре, сигналов ЭПР от двухвалентного железа мы не наблюдаем. Поэтому малая интенсивность сигнала ЭПР в пробе 189/260, по сравнению, например, с пробой 185/20 при одинаковом процентном содержании элемента железа в обеих пробах позволяет предположить, что в пробе 189/260 преобладают ионы Fe^{2+} .

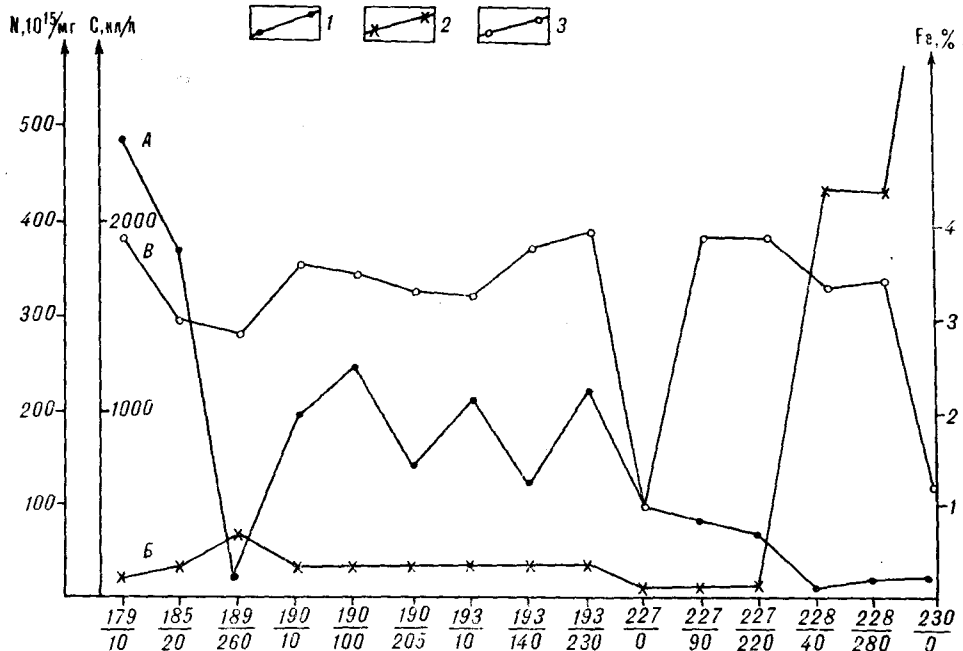


Рис. 5. Концентрации ПМЦ в донных осадках и метана в придонных водах исследованных станций.

A — концентрация ПМЦ в донных осадках; Б — концентрация метана в придонной воде; В — содержание железа в донных осадках.

Аналогичный вывод можно сделать и в отношении валентности железа в пробах 228/40, 228/280, 230/0.

Среди всех исследованных проб выделяются четыре: 189/260, 228/40, 228/280, 230/0 (см. таблицу). Для них характерна малая величина концентрации ПМЦ: $N \sim (7 \div 18) \times 10^{15}$ ПМЦ/мг, в то время как для остальных проб она значительно больше: $N \sim (69 \div 484) \times 10^{15}$ ПМЦ/мг. Эти четыре пробы отличаются и величиной g -фактора. В пробе 189/260 $g = 2,5$, в пробах 228/40 и 228/280 $g = 2,2$, в пробе 230/0 $g = 4,36$. Во всех остальных пробах величина g -фактора попадает в интервал $2,9 \div 3,5$.

Именно эти четыре станции, перечисленные в связи с отличающимися параметрами спектра ЭПР, выделяются аномально высоким содержанием метана в придонной воде. По-видимому, присутствие метана способствует формированию восстановительной обстановки в осадках и увеличению доли Fe^{2+} . Это приводит к значительному уменьшению интенсивности сигналов ЭПР (примерно на порядок).

Для концентрации ПМЦ, содержания железа в донных осадках и количества метана в придонной воде в пятнадцати исследованных станциях (рис. 5) наблюдается четкая корреляция: при возрастании содержания метана концентрация ПМЦ уменьшается.

Таким образом, в донных отложениях, через которые проходит повышенное количество метана, изменяются физико-химические условия, увеличивается количество двухвалентного железа, сульфидных, карбонатных минералов. Эти факторы можно использовать как индикаторы прогноза нефтегазоносности морских акваторий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Альтшуллер С. А., Козырев Б. М. Электронный парамагнитный резонанс. — М., 1983.
2. Блюменфельд Л. А., Воеводский В. В., Семенов А. Г. Применение электронного парамагнитного резонанса в химии. — Новосибирск, 1962.
3. Ингерэм Д. Электронный парамагнитный резонанс в биологии. — М.: Мир, 1972.
4. Обжиров А. И. Состав газа придонных вод нефтегазоносных районов Охотского и Южно-Китайского морей // Геология дна Тихого океана и зоны перехода к азиатскому континенту. — Владивосток, 1990. — С. 179—184.
5. Обжиров А. И., Казанский Б. А., Мельниченко Ю. И. Эффект звуко рассеивания придонной воды в краевых частях Охотского моря // Тихоокеан. геология. — 1989. — № 2. — С. 119—121.
6. Обжиров А. И., Астахов А. С., Сорочинская А. В. Образование аутигенных минералов в морских осадках в районе газогеохимических аномалий // Тезисы 3-го Советско-китайского симпозиума. — Владивосток, 1989. — С. 122.
7. Алексеев А. В., Каменев С. Е., Советникова Л. Н. Исследование методом ЭПР донных отложений Южно-Китайского моря // Тез. докл. Всесоюзной конференции

«Применение магнитного резонанса в народном хозяйстве» (Казань, 22—24 июня 1988 г.). Ч. 1.— Казань, 1988.— С. 114.

8. *Griscom D. L.* Electron spin resonance in glasses // *Journ. of Non-Cryst. Solids.*— 1980.— V. 40.— P. 224—228.

ТОИ ДВО РАН
Владивосток

Поступила в редакцию
28 октября 1991 г.

УДК 553.64(571.61)

Э. Л. Школьник, Г. Н. Батурич, Е. А. Жегалло

О СТРУКТУРЕ ФОСФОРИТОВ о. НАУРУ

Произведено изучение онкоидных фосфоритов в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) в ПИН АН СССР. Результаты такого изучения, выполненного по особой методике, позволяют дополнительно обосновать уже высказанные ранее суждения [4].

При анализе общего вида онкоидных фосфоритов в СЭМ (рис. 1) отчетливо видна четкая индивидуальность каждого из онкоидов, несомненно отражающая первично седиментационную картину их строения, и, естественно, отсутствие каких-либо воздействий наложенных процессов растворения, перетолжения, которые должны были бы иметь место в случае влияния отложения гуано. Это полностью подтверждается и план-картой распределения фосфора (см. рис. 1, б).

При большей подготовке материала и соответствующем увеличении отчетливо просматриваются (рис. 2) детали внутреннего строения онкоидов — четкие, ультрамикроскопической толщины концентрические оболочки, количество которых широко варьирует. При этом отметим их превосходную сохранность. По мнению З. А. Журавлевой, просмотренной электронно-микроскопические снимки, онкоиды аналогичны микрофитолитам, близким к *Osagia*.

На ряде поверхностей онкоидов присутствуют оригинальные скульптурные формы размером около 5—6 мкм в поперечнике (рис. 3, 4, а, б). Они представляют собой либо столбчатые выступы, либо округлые валики с внутренним столбиком или без него. Эти образования очевидно являются бактериальными структурами, сформировавшимися на поверхности онкоидов в стадию их захоронения и сохранившимися в раннем диагенезе и при дальнейших преобразованиях.

Детальное изучение в СЭМ показывает, что онкоидные разновидности фосфоритов о. Науру демонстрируют прекрасную сохранность тончайших деталей своего строения, а также связанных с ними бактериальных образований. По этим характеристикам они совершенно не отличаются от онкоидных образований морских фосфоритов континентов [3, 5, 6] разных возрастов, связь которых с отложениями гуано не только не обсуждалась, но и вообще была бы абсурдной. Мы считаем, что проведенное изучение практически однозначно подтверждает ранее выдвинутый тезис [4], что фосфориты о. Науру ни в какой мере не образованы инфильтрацией растворов от покрывающих отложений гуано. Напротив, следует признать, что в рассматриваемом случае мы имеем дело с обычной раннедиагенетической фосфатизацией, вполне характерной как для морских, так и, что следует подчеркнуть, для озерных обстановок [1, 2] континентов. И нет никаких оснований считать, что в условиях озер-лагунов рифовых островов Мирового океана не могли осуществляться такие же условия и механизмы. И уж, тем более, нет никаких оснований как-либо отождествлять фосфориты о. Науру с карстовыми образованиями и, соответственно, карстовыми фосфоритами континентов. Ничего даже отдаленно общего между ними нет.

Все изложенное не означает вообще отрицания роли гуано в формировании фосфатов на островах Мирового океана, оно касается лишь тех фосфатов, которые определяются как «фосфатизированные известняки» (на островах-атоллах). Необходима еще серьезная работа по пересмотру условий формирования таких фосфатов, широко распространенных на весьма многочисленных островах, и на поднятых (типа Науру), и на низких с корковыми фосфатами. Важно также целенаправленное изучение процессов фосфатизации осадков озер-лагунов, где этот процесс несомненно идет в настоящее время. Последнее позволит более уверенно и точно понять процесс диагенетической фосфатизации вообще. То, что мы сейчас знаем о современных фосфоритах океанов, не позволяет, по объективным причинам, наблюдать этот природный процесс реально или требует более сложного оборудования и больших затрат. В озерах-лагунах осуществить изучение и легче, и дешевле, и удобнее. В этом смысле они являются природными «фабриками» процесса раннедиагенетической фосфатизации. Можно возразить, что изучение фосфоритов атоллов, за последние 150 лет отработанных, не имеет экономических обоснований. На возражение следует ответить, что, как уже становится ясным, фосфориты подводных гор и гайотов — просто опущенных под уровень океанов таких же островов-атоллов — в определенной части могут являться продуктом стадии нахождения этих гайотов в надводном положении.