

МИНЕРАЛОГИЯ, ПЕТРОГРАФИЯ, ЛИТОЛОГИЯ
MINERALOGY, PETROGRAPHY, LITHOLOGY

УДК 624.131.1. (571.5)

ОСАДКИ СЕВЕРО-ВОСТОЧНОГО ШЕЛЬФА ОХОТСКОГО МОРЯ НА УЧАСТКЕ
ЮЖНО-КИРИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ:
МИКРОСТРУКТУРА, МИНЕРАЛЬНЫЙ, ХИМИЧЕСКИЙ
И МИКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВЫ

Т.Г. РЯЩЕНКО¹, С.И. ШТЕЛЬМАХ¹, Н.Н. УХОВА¹, Г.С. ЛОНШАКОВ², С.С. КОЛЕСНИКОВ²

¹Институт земной коры СО РАН
128, Лермонтова ул., г. Иркутск 664033, Россия
e-mail: ryashenk@crust.irk.ru, fotina78@gmail.com, nat_ukhova@crust.irk.ru

²Иркутский национальный исследовательский технический университет
83, Лермонтова ул., г. Иркутск 664074, Россия
e-mail: grinki.i@mail.ru

Рассмотрены результаты изучения микроструктуры, минерального, химического и микроэлементного составов осадков северо-восточного шельфа Охотского моря в районе о. Сахалин, на участке Южно-Киринского месторождения углеводородов. Образцы осадков отобраны в процессе бурения скважин со специального судна «Триас» до глубины 25–30 м от поверхности дна (при глубине моря 200–220 м). Поинтервальный отбор керна (через 1 м) проводился методом вдавливания. Аналитические исследования выполнены для 30 воздушно-сухих образцов (прочные цементированные цилиндры диаметром 4 см, высотой 3 см, массой 50–70 г) из скважины 49 глубиной 30 м. По литологическим признакам в разрезе толщи выделены три интервала, представленные глинистыми песками (0,0–4,0 м), глинами песчаными, пылеватыми (4,0–21,0) и глинами (21,0–30,0). Для каждого интервала получены РЭМ-изображения микроструктуры осадков с помощью сканирующего микроскопа JEOL JIB-Z4500 (x1000–6000); съёмка выполнялась для 10 тонких ненарушенных пластинок с верхней части воздушно-сухого образца-цилиндра, обнаружены остатки фауны и микропоры. По методу «Микроструктура» определены содержание агрегатов, первичных (свободных) частиц и величина реальной глинистости. На основе этих данных с помощью программы кластерного анализа Q-типа выполнено группирование образцов, подтвердившее выделенные интервалы в изученном разрезе. Методом порошковой дифракции установлены изменения минерального состава в толще осадков: с глубиной уменьшается содержание кварца и увеличивается — глинистой фазы, в составе которой преобладает гидрослюда и отмечается почти полное отсутствие каолинита. Содержание породообразующих оксидов (метод силикатного анализа) и статистическая обработка данных показали однородное распределение по разрезу оксидов кремния, алюминия и калия, коэффициент вариации (V , %) составил всего 1–3 %; повышение изменчивости зафиксировано для Fe_2O_3 (V 12). Значения геохимических коэффициентов и статистическая обработка данных выявили их незначительную изменчивость по разрезу (V 3–8); заметные изменения характерны для соотношения оксидов кальция и магния (V 16); установлена слабая степень химических преобразований осадков. Содержание 23 микроэлементов определено рентгенофлуоресцентным методом с помощью спектрометра S8TIGER. По величине специального показателя (Z_c), рассчитанного для группы токсичных компонентов (V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, As), толща осадков имеет критический уровень загрязнения. На основе полученной информации сделаны выводы о зональном строении толщи осадков, особенностях микроструктуры, минерального и химического составов, а также степени загрязнения токсичными микроэлементами.

Ключевые слова: Охотское море; шельф; осадки; микроструктура; минеральный состав; химический состав; микроэлементы; показатель загрязнения; коэффициент концентрации.

DOI:10.32454/0016-7762-2019-3-21-31

SEDIMENTS OF NORTHEASTERN SHELF OF THE SEA OF OKHOTSK IN THE AREA OF SOUTH KIRIN HYDROCARBON DEPOSITS: MICROSTRUCTURE, MINERAL, CHEMICAL AND TRACE ELEMENT COMPOSITION

T.G. RYASHCHENKO¹, S.I. SHTEL'MAKH¹, N.N. UKHOVA¹, G.S. LONSHAKOV², S.S. KOLESNIKOV²

*¹Institute of the Earth's Crust, SB RAS, Irkutsk
128, Lermontova St., Irkutsk 664033, Russia
e-mail: ryashenk@crust.irk.ru, fotina78@gmail.com, nat_ukhova@crust.irk.ru*

*²Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk
83, Lermontova St., Irkutsk 664074, Russia
e-mail: grinki.i@mail.ru*

The study results of the microstructure, mineral, chemical and trace element composition of the northeastern shelf sediments in the area of the South Kirin hydrocarbon deposits of the Sea of Okhotsk in the Sakhalin region are considered. Sediment samples were taken during well drilling from the «Trias» special vessel at the depth of 25–30 m from the bottom surface (by the sea depth of 200–220 m). Interval coring (every one meter) was carried out by the pressing-in method. Analytical studies were performed for 30 air-dry samples (firmly cemented cylinders with a diameter of 4 cm, a height of 3 cm, and a weight of 50–70 g) of well No. 49 (30 m). According to lithological characteristics, three intervals are distinguished in the section which are represented by clay sands (0,0–4,0 m), sandy, silty clays (4,0–21,0) and clays (21,0–30,0). REM images of the sediment microstructure were obtained using a scanning microscope JEOL JIB-Z4500 (x1000–6000) for each interval. The scientific imaging was performed for ten thin undisturbed plates from the top part of air-dry sample-cylinder. Fauna residues and micropores were found. The content of aggregates, primary (free) particles and the volume of real clay content were determined by the «Microstructure» method. On the basis of these data, grouping of samples was carried out using the Q-type cluster analysis program which confirmed the picked intervals in the studied section. Changes in the mineral composition were determined by powder diffraction in the sediment thickness. The quartz content decreases with depth, and the clay phase increases in which hydromica dominates, and the almost complete absence of kaolinite is noted. The content of rock-forming oxides (method of silicate analysis) and statistical data processing showed a homogeneous distribution of silicon, aluminum and potassium oxides in the section, the coefficient of variation (V , %) was only 1–3 %. Augmentation of variability was found for Fe_2O_3 (V 12). Values of geochemical coefficients and statistical data processing revealed their insignificant variability in the section (V 3–8). Noticeable changes are characteristic for the ratio of calcium and magnesium oxides (V 16). A lesser degree of chemical transformations of sediments was established. The content of 23 trace elements was determined by the X-ray fluorescence method using an S8 TIGER spectrometer. The sediment thickness has the critical level of pollution by values of the pollution index (Z_c) calculated for a group of toxic elements (V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, As). Based on the obtained information, the conclusions were drawn about the zonal structure of the sediment thickness, the features of their microstructure, mineral and chemical composition, as well as the degree of contamination by toxic trace elements.

Keywords: Sea of Okhotsk; shelf; sediments; microstructure; mineral composition; chemical composition; trace elements; pollution index; concentration coefficient.

Изучение донных осадков озёр и морей относится к задачам морской геологии. Широко известны результаты Международного проекта «Байкалбурение», когда в 1993–1999 гг. проводились исследования осадков оз. Байкал по глубоким (до 100 м) скважинам [3]. Некоторый опыт изучения микроэлементного состава озёрных осадков, представленных биогенно-терригенными илами и подстилающими глинами, был получен при исследовании воздушно-сухих образцов из верхней зоны (0–100 см) в районе Академического хребта на оз. Байкал [11]. В одном из последних сборников материалов научной конференции «Сергеевские чтения», проведённой в рамках года экологии в России, опубликована статья по осадкам глубоководной части Баренцева моря в районе Штокмановского газоконденсатного месторождения [6]. О геоэкологическом мониторинге в районах освоения морских месторождений полез-

ных ископаемых приводятся сведения в [1], где для осадков рекомендуется определять гранулометрический состав и ряд геохимических параметров, в том числе содержание микроэлементов.

Таким образом, представленные в статье материалы о микроструктуре, минералогии, химическом и микроэлементном составов осадков северо-восточного шельфа Охотского моря в районе о. Сахалин на участке Южно-Кириного месторождения углеводородов попадают в рамки указанных выше исследований.

Образцы осадков отобраны в процессе бурения скважин со специального судна «Триас» до глубины 25–30 м от поверхности дна (при глубине моря 200–220 м); поинтервальный отбор керна проводился методом вдавливания.

При изучении микроструктуры и состава осадков скважина 49 использованы аналитические воз-

возможности Центра коллективного пользования (ЦКП) «Геодинамика и геохронология» и лаборатории инженерной геологии и геоэкологии Института земной коры СО РАН (ИЗК СО РАН) и Байкальского центра нанотехнологий Иркутского национально-го исследовательского технического университета (ИРНТУ).

Объекты исследования

Аналитические исследования выполнены для 30 воздушно-сухих образцов керна скважины 49 глубиной 30 м, отобранных через 1 м. Это были прочно сцементированные цилиндры диаметром 4 см, высотой 3 см, массой 50—70 г. Детальное визуальное описание образцов проводилось по свежим сколам с использованием 4-кратной лупы. Фиксировались следующие признаки: цвет, пылеватость, прочность кусочков, характер поверхности их излома, наличие на этой поверхности микропор, микротрещин, включений.

По указанным признакам в разрезе скважины 49 выделены три интервала (три зоны): верхний (0,0—4,0 м) — глинистые пески; средний (4,0—21,0) — глины песчаные, пылеватые; нижний (21,0—30,0) — глины.

В верхней зоне залегают глинистые пески светло-серого (дымчатого) или серого цвета, пылеватые; мелкие кусочки с небольшим усилием ломаются руками; поверхность излома овально-бугристая, видны тонкие горизонтальные слойки, микропоры.

Следующий интервал — глины песчаные, пылеватые, серые и светло-серые, редко с палевым оттенком; с трудом можно отломить небольшой остроугольный кусочек, который с заметным усилием растирается пальцами в пыль; поверхность излома — тонкоплитчатая, слоисто-ребристая; видны округлые углубления, «соты-точки» (это, возможно, микропоры, возникшие при высыхании осадка) и горизонтальные трещинки длиной до 3—4 мм, встречаются остатки ракушек (на глубине 11 и 17 м).

Нижний интервал (21,0—30,0 м) представлен глинами преимущественно серого цвета; от образца с большим трудом можно отломить небольшой остроугольный кусочек, который невозможно растереть пальцами в пыль; на изломе видны углубления (иногда до 1—2 мм), «соты-точки», поверхность излома ребристая, плитчатая (толщина плиток 2—3 мм) или тонкоплитчатая (толщина плиток-листочков 0,1—0,2 мм), заметны горизонтальные трещинки длиной 2—3 мм.

Методы и подходы

Микроструктурные параметры. Использовался метод «Микроструктура», разработанный в лаборатории инженерной геологии и геоэкологии ИЗК

СО РАН для глинистых и лёссовых отложений [5, 9], который является оригинальной разработкой, основан на результатах гранулометрического анализа глинистых и лёссовых отложений, поэтому ниже приведены некоторые разъяснения относительно микроструктурных параметров.

Для 30 образцов скважины 49 (отбор через 1 м) выполнен гранулометрический анализ пипеточным методом с тремя способами подготовки (агрегатный — I, полудисперсный-стандартный — II, дисперсный — III), в результате которого получены три строки данных о содержании шести фракций (0,50—0,25; 0,25—0,05; 0,05—0,01; 0,01—0,002; 0,002—0,001; <0,001 мм) для расчёта содержания основных микроструктурных параметров — их всего 28 [5, с. 75]. В нашем случае (скв. 49) определялись коэффициенты микроагрегатности для каждой фракции ($K_{ма}$), содержание агрегатов (A) и их разновидностей по размерам (A_2 , A_3), первичных (свободных) частиц (M_3 , M_4 , M_6) и реальная глинистость (M_8).

Коэффициент микроагрегатности представляет собой разность содержаний каждой фракции, полученных при дисперсной и агрегатной подготовке образца к анализу. Значения коэффициентов с отрицательным знаком показывают количество агрегатов соответствующей размерности (содержание фракции уменьшается за счёт их разрушения), поэтому можно получить общее содержание агрегатов и их распределение по размерам. Содержанию первичных частиц соответствует разность между их общим содержанием в образце и в составе агрегатов. Реальная глинистость — это общее количество частиц <0,002 мм, которые находятся в агрегатах и свободном состоянии. Тип микроструктуры устанавливается по общему содержанию агрегатов: $A < 10\%$ — скелетный, $A = 10—25$ — агрегированно-скелетный, $A = 25—40$ — скелетно-агрегированный, $A > 40$ — агрегированный. При обработке полученных материалов по микроструктурным параметрам осадков использованы программы «Стандартная статистика» и «Кластерный анализ Q-типа».

РЭМ-изображения микроструктуры осадков получены для образцов верхнего, среднего и нижнего интервалов разреза скважины 49. Съёмка выполнена С.С. Колесниковым на сканирующем микроскопе JEOL JIB-Z4500 (увеличение 1000—6000) для десяти тонких ненарушенных пластинок из верхней части воздушно-сухого образца-цилиндра.

Минеральный состав. Образцы исследовались методом порошковой дифракции на дифрактометре ДРОН-3.0; рентгенограммы идентифицированы с помощью программы поиска фаз, количественные соотношения компонентов рассчитаны по корундовым числам методом RIR, пробы готовились по стандартной методике [13]. Полученные соотношения фаз носят приближенный характер.

Условия съемки следующие: аппарат ДРОН-3.0, излучение $\text{Cu K}\alpha$, Ni-фильтр, $V = 25 \text{ кВ}$, $I = 20 \text{ мА}$, $2\theta 3\text{--}65^\circ$ со скоростью измерения — $1^\circ/\text{мин}$. Определения выполнены для семи образцов инженером М.Н. Рубцовой.

Химический состав. Содержание порообразующих оксидов определено методом силикатного анализа [10] с последующими расчётами различных геохимических коэффициентов (K_i , BA , K_z , K_k , K_h , ICV) [2]. Химический состав установлен для десяти образцов глинистых осадков верхнего, среднего и нижнего интервалов разреза.

Микроэлементный состав. Содержания микроэлементов определены для 28 образцов рентгенофлуоресцентным методом с помощью спектрометра S8 TIGER (Германия, фирма Брукер) [8]. Установлены содержания (г/т) V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, As, Sn, Ba, La, Ce, Nd, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ga, S, Cl, U, Th.

Для группы токсичных компонентов (V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, As) рассчитан показатель (Z_c), который характеризует степень загрязнения ими: $Z_c = \sum [K_d - (n - 1)]$, где K_d — коэффициент концентрации i -элемента в образце, равный для Co, Ni, Cu, Zn отношению концентрации токсичного элемента к фоновому содержанию, для Pb, As отношению их содержаний к предельно допустимым концентрациям (ПДК); n — число учитываемых элементов ($n = 6$) [7].

Кроме того, для токсичных компонентов установлены коэффициенты концентрации (K_c), представляющие собой отношение содержания (среднего или максимального) микроэлемента к значению кларка (по А.П. Виноградову). К этой группе относятся также фтор и олово, но содержание фтора не определялось, олова $< 4 \text{ г/т}$.

Результаты исследований

Характеристика микроструктурных параметров (метод «Микроструктура»). После определения содержания основных параметров выполнена ста-

тистическая обработка данных для всего разреза скважины (по каждому интервалу расчеты не проводились) (табл. 1). На основе этих материалов установлены общие особенности глинистых осадков толщи. Микроструктура осадков является скелетно-агрегированной ($A = 36$), распределение агрегатов по разрезу относительно равномерно ($V 16 \%$); преобладают тонко—мелкопесчаные ($0,25\text{--}0,05 \text{ мм}$) и крупнопылеватые ($0,05\text{--}0,01 \text{ мм}$) разновидности. При этом для крупнопылеватых характерна высокая степень изменчивости в вертикальном разрезе толщи ($V 81$). Среди первичных (свободных) частиц первое место занимают крупнопылеватые, в составе агрегатов их нет, на втором месте находятся мелкопылеватые, содержание которых явно завышено и приближается к крупной «пыли». Толща осадков по реальному содержанию фракции $< 0,002 \text{ мм}$ (среднее значение M_8 составляет 39%) относится к глинам. Особенностью разреза является почти полное отсутствие в осадках средних песчаных ($0,50\text{--}0,25 \text{ мм}$) первичных частиц, только в верхней части (интервал $0\text{--}4 \text{ м}$) их количество достигает 30% (здесь выделены при визуальном описании глинистые пески).

Распределение общего содержания агрегатов, их разновидностей, а также первичных частиц и значений реальной глинистости в толще осадков представлено на графиках, где можно проследить тип их изменчивости. Особенно выделяется нижняя зона, где заметны уменьшение тонко-мелкопесчаных агрегатов за счёт крупнопылеватых (рис. 1), а также возрастание реальной глинистости и увеличение содержания первичных мелкопылеватых частиц за счёт крупнопылеватых (рис. 2). Частными признаками для выделенных интервалов разреза являются количество агрегатов различных размеров (A_2 , A_3) и содержание первичных частиц (M_3 , M_4).

С помощью кластерного анализа Q -типа проведено группирование объектов по микроструктурным параметрам (n — число образцов, m — число признаков). По вертикальной оси расположены

Таблица 1

Результаты статистической обработки данных о параметрах микроструктуры осадков шельфа (скв. 49, $n=30$)

П	Содержание параметров микроструктуры, %						
	A	A2	A3	M3	M4	M6	M8
$\bar{X}$	36,0	25,0	9,5	28,0	19,6	8,1	39,0
$X_{\min}$	18,2	11,7	0,0	15,1	12,0	2,6	17,0
$X_{\max}$	44,9	41,3	27,8	42,5	31,2	22,2	47,1
σ	5,574	7,804	7,663	7,700	4,939	4,409	6,675
$V, \%$	16	31	81	27	25	54	17

Примечание. П — статистические показатели: $\bar{X}$, $X_{\min}$, $X_{\max}$ — среднее, минимальное и максимальные значения содержания параметра; σ — стандартное отклонение; V — коэффициент вариации; n — число образцов (здесь и в табл. 3, 4, 5). Параметры микроструктуры: A — общее количество агрегатов, A2, A3 — в том числе тонко-мелкопесчаных и крупнопылеватых разновидностей; M3, M4, M6 — содержание первичных (свободных) крупнопылеватых, мелкопылеватых, тонкоглинистых частиц; M8 — реальная глинистость.

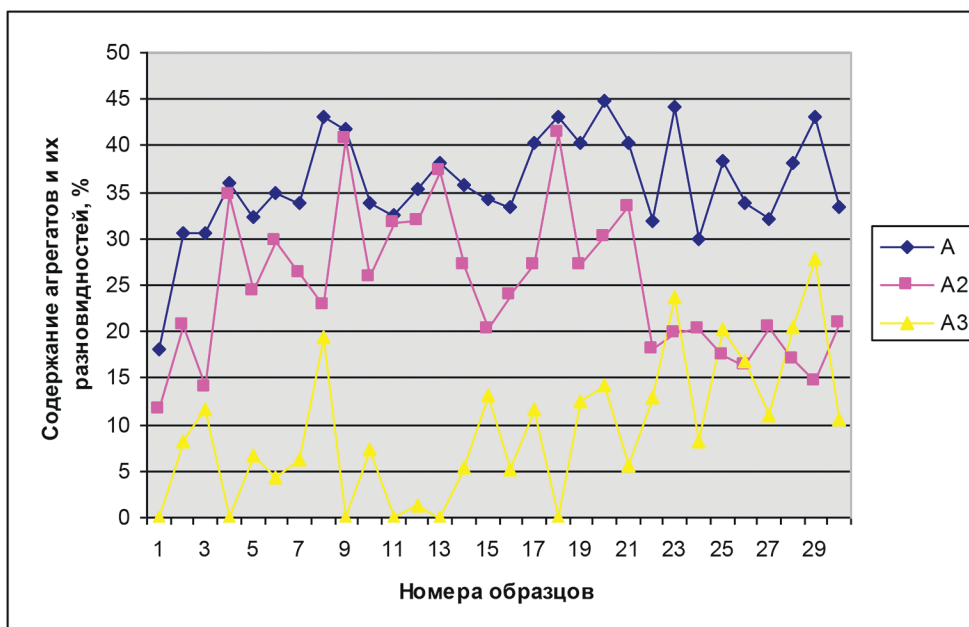


Рис. 1. Распределение агрегатов (A) и их разновидностей (A2, A3) в осадках скв. 49, n — число образцов (30)

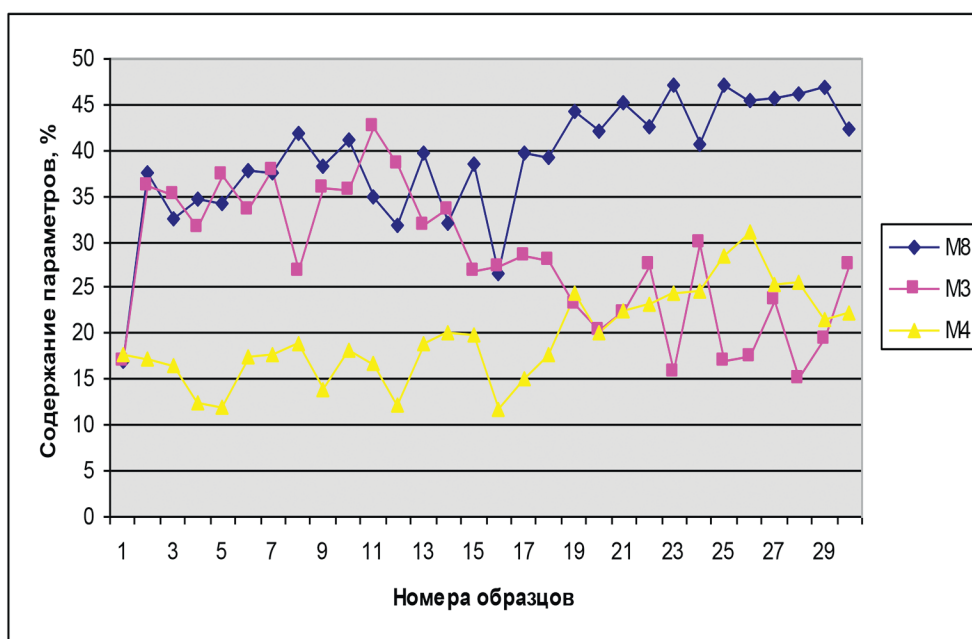


Рис. 2. Распределение первичных пылеватых частиц (M3, M4) и значений реальной глинистости (M8) в осадках скв. 49; n — число образцов ($n = 30$)

номера образцов, которым соответствует глубина их отбора, по горизонтальной — указано евклидово расстояние (r), характеризующее степень близости объектов (образцов) по микроструктурным параметрам. В первом варианте при использовании A, A2, A3 на диаграмме зафиксированы две группы: первая включает 13 образцов, девять из них отобраны в нижней зоне (21–30 м), вторая — 16, все они соответствуют средней зоне (4–21 м); группы между собой связаны слабо ($r = 0,54$); обособленное место занимает образец с глубины 1 м —

уровень его сходства с другими объектами толщи весьма незначителен ($r = 0,80$) (рис. 3). Во втором варианте группирование выполнено по M3, M4, M8, при этом результат получился аналогичным.

Следовательно, группирование образцов по параметрам микроструктуры подтвердило выделение среднего и нижнего интервалов (зон) в толще осадков.

Микроструктура воздушно-сухих образцов (РЭМ-изображения). Впервые полученные РЭМ-изображения микроструктуры воздушно-сухих образцов

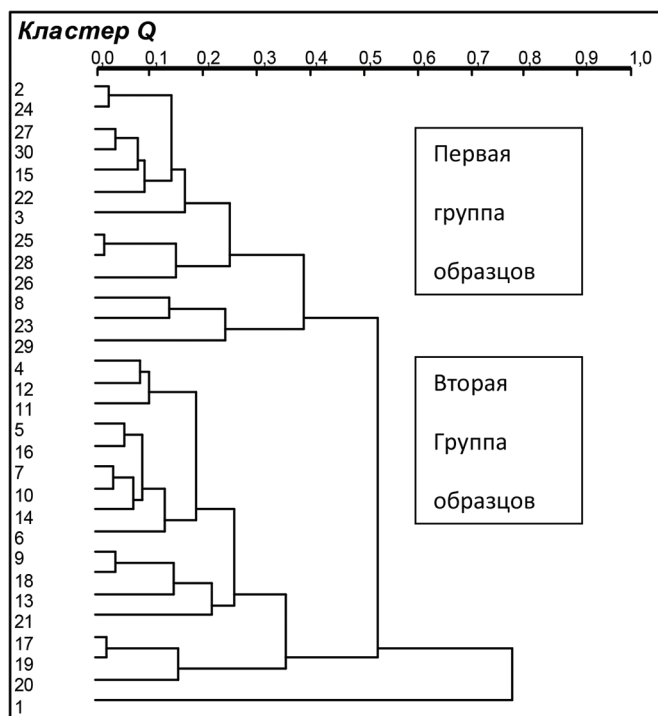


Рис. 3. Группирование образцов скв. 49 по общему содержанию агрегатов (А) и их разновидностей (А2, А3); вертикальная ось — номера образцов и соответствующая им глубина отбора, м; горизонтальная — евклидово расстояние, отражающее степень близости образцов по микроструктурным параметрам ($n = 30$, m — число признаков, равное 3)

глинистых осадков шельфа Охотского моря на участке Южно-Кириного месторождения углеводородов (скв. 49) являются своеобразной «микрокартиной» строения. Это качественные, без какой-либо количественной оценки фотографии, на

которых можно увидеть остатки фауны, различной формы частицы и агрегаты, микропоры.

Для осадков верхнего интервала (обр. 49—0,1 м) характерны многочисленные включения остатков фауны, крупные угловатые частицы и хлопьевидные агрегаты (рис. 4). В глинах среднего интервала (обр. 49—8,0 м) частицы и агрегаты образуют своеобразную «черепитчатую поверхность», на фоне которой располагаются «микропоры-провалы» (рис. 5). В глинах нижнего интервала (обр. 49—26 м) отсутствуют крупные включения фауны, но видны многочисленные игольчатые формы; агрегаты имеют пластинчатое строение (рис. 6).

Минеральный состав определен методом порошковой дифракции для семи образцов, которые являются представителями верхнего, среднего и нижнего интервалов разреза. Содержание кварца, полевых шпатов и глинистой составляющей (фазовый состав образца) получены с приближением $\pm 5\%$; представлен минеральный состав глинистой ($<0,002$ мм) фракции (глинистая фаза) (табл. 2).

Установлено, что с глубиной уменьшается содержание кварца и увеличивается количество глинистой фракции, в составе которой преобладает гидрослюда. Для верхнего интервала типичен полиминеральный состав глинистой фазы (гидрослюда, смектит, хлорит, каолинит, смешанослойные минералы), для нижней — преобладание гидрослюда и смектита несовершенной структуры; в средней зоне отмечен хлорит. Особенностью разреза является почти полное отсутствие каолинита — встречается только в виде следов за исключением верхнего интервала толщи.

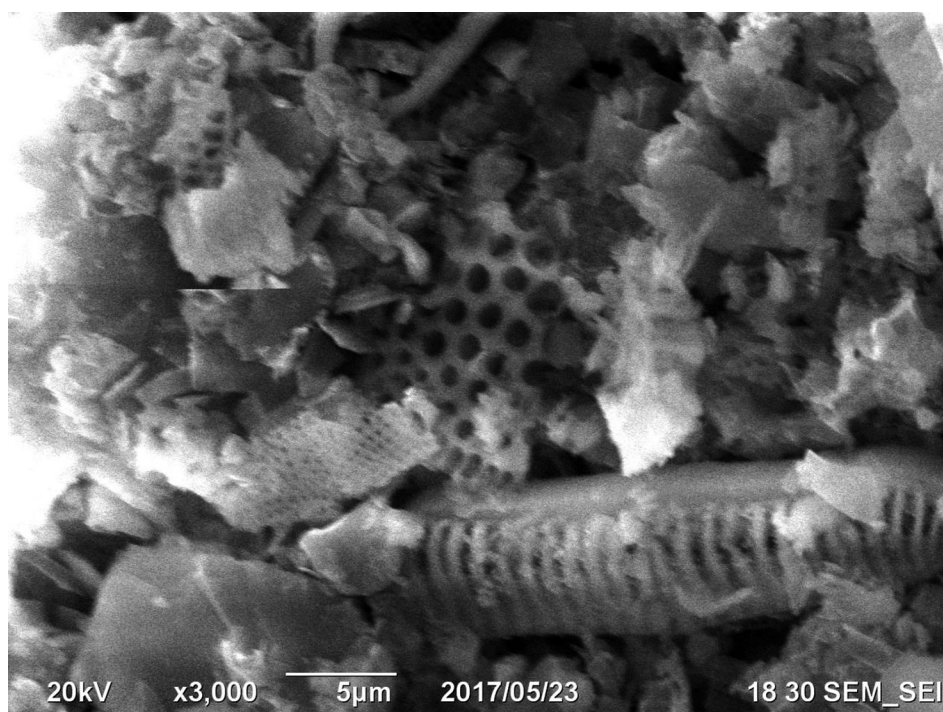


Рис. 4. РЭМ-изображение микроструктуры воздушно-сухого образца из верхнего интервала разреза скв. 49 (обр. 49—0,1 м).

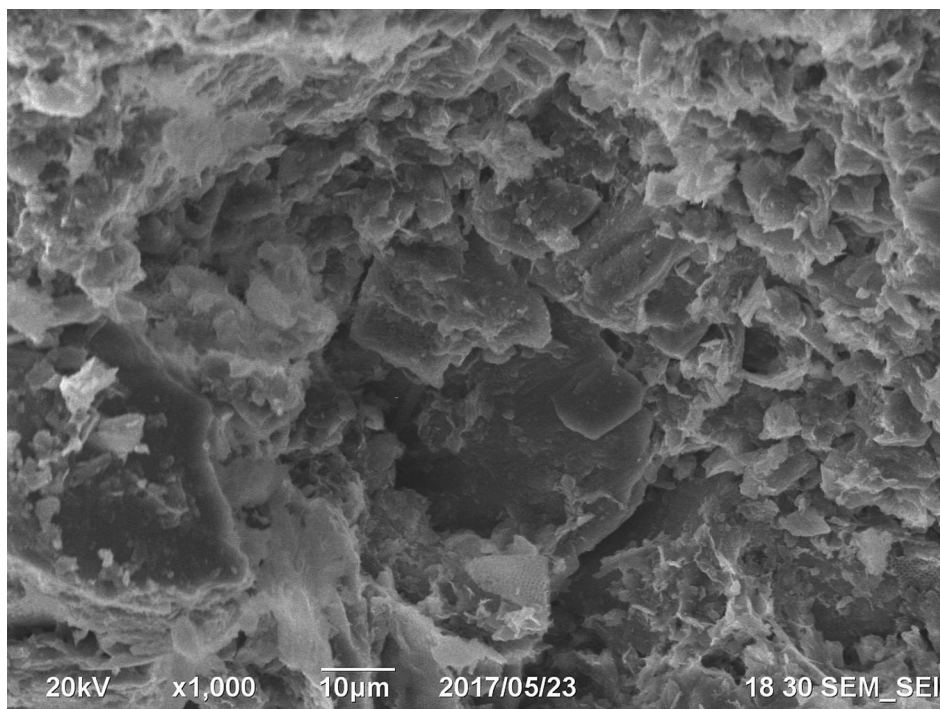


Рис. 5. РЭМ-изображение микроструктуры воздушно-сухого образца из среднего интервала разреза скв. 49 (обр. 49–8,0 м)

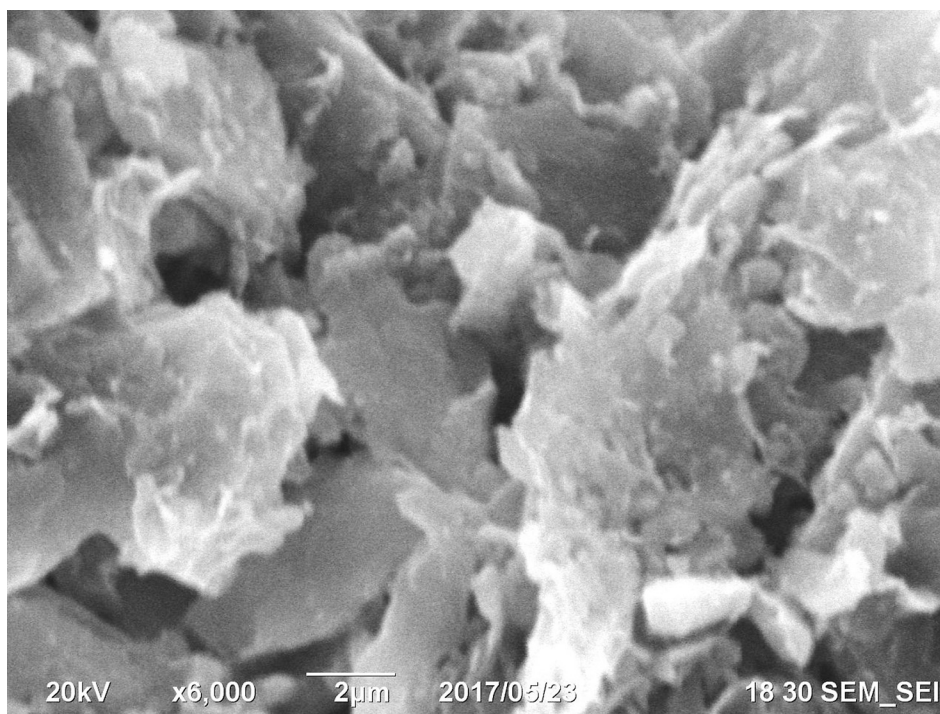


Рис. 6. РЭМ-изображение микроструктуры воздушно-сухого образца из нижнего интервала разреза скв. 49 (обр. 49–26,0 м)

Данные о минеральном составе глинистых осадков шельфа Охотского моря на участке Южно-Киринского месторождения углеводородов (скв. 49), равно как и материалы о параметрах микроструктуры, показали, что изученная 30-метровая толщина

характеризуется закономерными зональными изменениями.

Химический состав. Содержание основных породообразующих оксидов определено для 10 образцов; проведена статистическая обработка данных

(табл. 3). Содержание MnO постоянно находится в пределах 0,03—0,04 %, P_2O_5 — 0,10—0,14 %, поэтому в расчёты эти оксиды не включались. При статистической обработке данных характер распределения (изменчивости) по разрезу толщи определя-

ется величиной коэффициента вариации (V , %). Наиболее однородное распределение отмечено для оксидов кремния, алюминия и калия (V 1—3), повышение изменчивости (увеличение коэффициента вариации) зафиксировано для Fe_2O_3 (V 12).

Таблица 2

Результаты определения минерального состава осадков шельфа (скв. 49, $n = 7$)

ОБ	Фазовый состав, %			Состав глинистых минералов
	Кварц	Полевые шпаты	Глинистая фракция	
1	40	46	14	Гс, С, Х, К, Гс-С
5	42	42	16	Гс, Х, Гс-С, следы С, К
10	31	52	7	Гс, следы С, Х, К
15	38	48	14	Гс, С, Х
20	32	40	28	Гс, С, Х, Гс-С
25	35	45	30	Гс, С, следы Х, К
29	13	57	30	Гс, С, Х, следы К, Гс-С

Примечание. ОБ — номер образца и соответствующая номеру глубина отбора, м; глинистые минералы: Гс — гидрослюда, С — смектит, Х — хлорит, К — каолинит, Гс-С — смешанослойные минералы.

Таблица 3

Результаты статистической обработки данных химического состава осадков шельфа (скв. 49; $n=10$)

П	Основные породообразующие оксиды, масс. %									
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	ппп	H_2O^+
$\bar{X}$	58,51	17,14	4,87	1,79	1,00	3,44	3,11	0,69	6,62	1,34
X_{min}	56,74	16,85	4,09	1,53	0,89	3,07	3,04	0,65	3,37	1,14
X_{max}	60,21	17,74	5,97	2,04	1,16	3,87	3,18	0,73	8,03	1,78
σ	1,66	0,23	0,61	0,15	0,07	0,24	0,04	0,03	1,34	0,32
V , %	3	1	12	8	8	7	1	4	20	24

Таблица 4

Результаты статистической обработки данных о величине геохимических коэффициентов осадков шельфа (скв. 49; $n=10$)

П	Геохимические коэффициенты					
	Ki	Kz	BA	Kk	Kh	ICV
$\bar{X}$	3,41	4,98	0,44	0,55	0,90	0,87
X_{min}	3,27	4,46	0,42	0,45	0,81	0,80
X_{max}	3,54	5,54	0,46	0,76	1,03	0,94
σ	0,109	0,358	0,013	0,090	0,072	0,054
V , %	3	7	3	16	8	6

Таблица 5

Результаты статистической обработки данных о содержании токсичных микроэлементов в осадках шельфа (скв. 49; $n=28$)

П	Микроэлементы, г/т								Zc
	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Pb	As	
$\bar{X}$	105	65	11	31	27	89	24	7	17
X_{min}	94	59	8	23	15	63	19	6	13
X_{max}	124	73	14	39	36	112	28	10	21
σ	9,82	4,25	1,57	4,92	3,85	15,68	1,80	0,98	2,14
V , %	9	7	14	16	14	18	7	13	13

Примечание. Zc — показатель загрязнения [7].

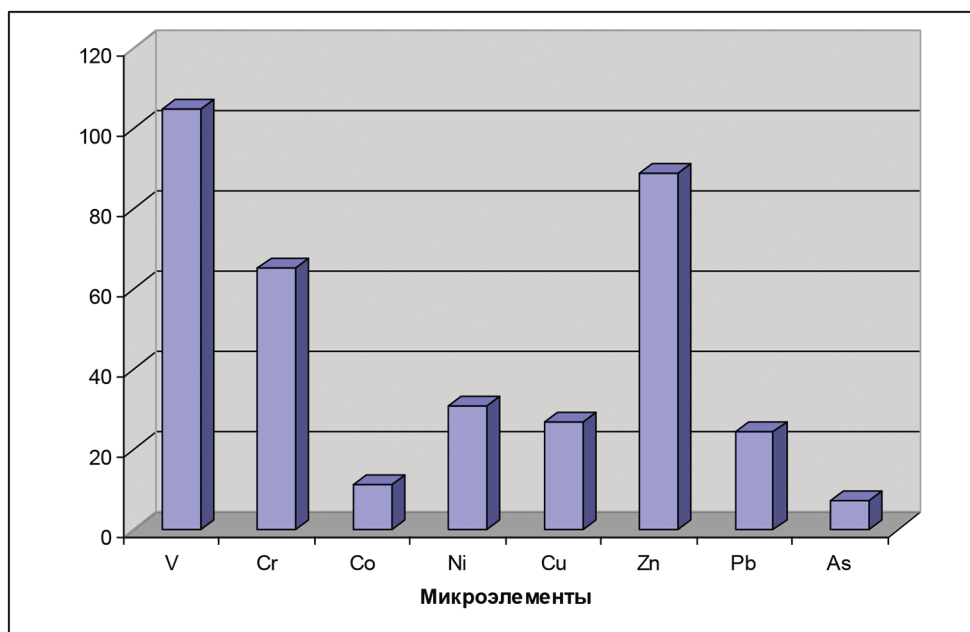


Рис. 7. Содержание токсичных элементов в осадках шельфа; вертикальная ось — средние значения (ppm) по разрезу скв. 49

Относительно разнородное распределение свойственно органике (ппп) и H_2O^- (V 20—24). Анализ данных по интервалам разреза выявил следующие особенности: для верхней части (образцы № 3, 4) характерно повышенное содержание SiO_2 (59,64—60,16 %) и пониженное Fe_2O_3 (4,09—4,19 %); в нижней части толщи (образцы № 21, 23, 27) наблюдаются обратные соотношения — содержание оксида кремния уменьшается (56,40—56,86 %), но увеличивается количество Fe_2O_3 (5,32—5,97 %).

Рассчитаны геохимические коэффициенты: $Ki=SiO_2/Al_2O_3$; $Kz=Al_2O_3/Na_2O$; $BA=[CaO+K_2O+Na_2O]/Al_2O_3$; $Kk=CaO/MgO$; $Kh=K_2O/Na_2O$; $ICV=[Fe_2O_3+K_2O+Na_2O+CaO+MgO+TiO_2]/Al_2O_3$; проведена статистическая обработка данных (табл. 4). Изменчивость этих коэффициентов по разрезу слабая (V 3—8), заметные изменения характерны для соотношения оксидов кальция и магния (V 16). Наиболее информативен коэффициент (модуль) ICV , который отражает степень химической зрелости отложений [2]. В нашем случае $ICV < 1$ (0,80—0,94), следовательно, осадки, вскрытые скв.

49 и содержащие глинистую фракцию преимущественно гидрослюдистого состава, можно отнести к группе разновидностей средней степени химической зрелости.

Микроэлементный состав. Содержание 23 микроэлементов в осадках определено для 28 образцов. В группе токсичных компонентов, к числу которых относятся V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, As [8], проведена статистическая обработка данных и рассчитан специальный показатель Zc (табл. 5). Преобладающими (средние значения) в токсичной группе оказались ванадий, цинк и хром (рис. 7). Наиболее однородное распределение в вертикальном разрезе отмечено для хрома, свинца и ванадия (V 7—9).

Показатель Zc позволяет оценить степень загрязнения осадков шельфа. Выделяются следующие уровни экологической ситуации: удовлетворительный ($Zc < 16$), критический (16—32), чрезвычайный (32—128) и катастрофический (> 128) [4, 12]. По величине среднего (17) и максимального (21) значений показателя (Zc) толща осадков имеет критический уровень загрязнения.

Таблица 6

Коэффициенты концентрации токсичных микроэлементов в осадках шельфа (скв. 49, $n = 28$)

П	Микроэлементы															
	V		Zn		Cr		Ni		Cu		Pb		Co		As	
	Хср	max	Хср	max	Хср	max	Хср	max	Хср	max	Хср	max	Хср	max	Хср	max
С	105	124	89	112	65	73	31	39	27	36	24	28	24	28	7	10
Скл	90		83		83		58		47		16		18		1,7	
Кс	1,17	1,38	1,10	1,35	0,78	0,88	0,53	0,67	0,57	0,77	1,50	1,75	1,50	1,75	4,12	5,88

Примечание. С — содержание микроэлемента (среднее и максимальное значения, ppm); Скл — кларк по А. П. Виноградову (г/т); Кс — коэффициент концентрации (С/Скл).

Для той же группы токсичных микроэлементов рассчитан коэффициент концентрации (Кс), представляющий отношение содержания (среднего или максимального) компонента к величине его кларка (по А.П. Виноградову) (табл. 6). Установлено, остальные микроэлементы отличаются пониженной концентрацией ($K_c < 1$).

Группа преобладающих микроэлементов (содержание >100 ppm) включает Ba, Sr, Zr, Rb (103–626 ppm), второстепенных (< 50 г/т) — La, Ce, Nd, Nb, U, Y, Ga, Sn, в числе которых радиоактивные уран и торий, соответственно содержания составляют 3,1–5,2 и 10–12 г/т. Кроме того, осадки шельфа обогащены серой и хлором (2182–11791 г/т).

Выводы

На основе количественных данных о содержании микроструктурных параметров (метод «Микроструктура») в глинистых осадках шельфа (скв. 49) по количеству агрегатов установлен скелетно-агрегированный тип микроструктуры; характер распределения параметров в вертикальном разрезе 30-метровой толщи показал уменьшение тонко-мелкопесчаных агрегатов за счёт крупнопылеватых, возрастание реального содержания фракции $<0,002$ мм и увеличение содержания первичных мелкопылеватых частиц за счёт крупнопылеватых.

Выделение по визуальным признакам верхнего, среднего и нижнего интервалов в разрезе скв. 49 подтвердилось данными группирования образцов

(кластерный анализ Q-типа) по микроструктурным параметрам; РЭМ-изображения микроструктуры осадков указанных интервалов также отличаются по количеству остатков фауны, форме частиц и агрегатов.

Минеральный состав осадков характеризуется присутствием трёх компонентов — кварц, полевые шпаты (плагноклаз + калиевые полевые шпаты) и глинистая фаза ($<0,002$ мм), представленная преимущественно гидрослюдами; для нижнего интервала толщи среди глинистых минералов отмечена примесь смектита, каолинит практически отсутствует.

Химический состав осадков шельфа достаточно однороден (изменчивость содержаний основных оксидов по разрезу характеризуется коэффициентом вариации $< 10\%$), к числу особенностей можно отнести более высокую изменчивость в содержании общего железа, а также органики (ппп) и гигроскопичности (H_2O^-); по величине геохимического коэффициента (модуля) ICV (<1) исследованные осадки можно отнести к группе разновидностей средней степени химической зрелости.

При изучении микроэлементного состава осадков скв.49 определено содержание (г/т) 23 компонентов; по группе токсичных компонентов при расчёте специального показателя (Zc) установлен критический уровень загрязнения толщи; повышенные (>1) коэффициенты концентрации (Кс) имеют ванадий, цинк, свинец и кобальт; особенно высок этот коэффициент для мышьяка — 4,12–5,88.

ЛИТЕРАТУРА

- Ефрекин И.М., Снопина Е.М., Холмянский М.А. Комплексный мониторинг районов освоения морских месторождений полезных ископаемых // Сергеевские чтения. Вып. 19. М.: Изд-во РУДН, 2017. С. 297–302.
- Интерпретация геохимических данных / Е.В. Складов, Д.П. Гладкоhub, Т.В. Донская и др. М.: Интермет Инженеринг, 2001. 288 с.
- Коллектив участников проекта «Байкалбурение». Высоко-разрешающая осадочная запись по керну глубоководного бурения на Посольской банке в озере Байкал (ВДР-99) // Геология и геофизика. 2004. Т. 45. № 2. С. 163–193.
- Критерии оценки экологической обстановки территории для выявления зон экологической ситуации и зон экологического бедствия. М.: Министерство охраны окружающей среды и природных ресурсов Российской Федерации, 1992.
- Лёссовые грунты Монголо-Сибирского региона / Т.Г. Рященко, В.В. Акулова, Н.Н. Ухова, С.И. Штельмах, Н.Н. Гринь. Иркутск: Институт земной коры СО РАН, 2014. 241 с.
- Мищенко А.В., Иванов Г.И. Оценка качества донных осадков центральной глубоководной части Баренцева моря (Штокмановское газоконденсатное месторождение) // Сергеевские чтения. Вып. 19. М.: Изд-во РУДН, 2017. С. 317–322.
- Порядин А.Ф., Хованский А.Д. Оценка и регулирование качества окружающей природной среды. М: Издательский дом «Прибой», 1996. 350 с.
- Ревенко А.Г. Физические и химические методы исследования горных пород и минералов в Аналитическом центре ИЗК СО РАН // Геодинамика и тектонофизика. 2014. Т. 5 (1). С.101–114.
- Рященко Т.Г. Региональное грунтоведение (Восточная Сибирь). Иркутск: Институт земной коры СО РАН, 2010. 287 с.
- Рященко Т.Г., Ухова Н.Н. Химический состав дисперсных грунтов: возможности и прогнозы (Восточная Сибирь). Иркутск: Институт земной коры СО РАН, 2008. 131 с.
- Рященко Т.Г., Штельмах С.И., Вологина Е.Г. Микроэлементный состав донных осадков озера Байкал (район Академического хребта) // Отечественная геология. 2017. № 2. С. 59–67.
- Сает Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. и др. Геохимия окружающей среды. М: Недра, 1990. 335 с.
- Hubbard C.R., Snuder R.I. RIR — Measurement and Use in Quantitative XRD // Powder Diffraction. 1988. V. 3. P. 74–77.

REFERENCES

- Efremkin I.M., Snopova E.M., Kholmyanskiy M.A. *Integrated monitoring of development areas of offshore mineral deposits. Sergeyev readings*. 19 Issue. Moscow: Russian University of Peoples Friendship, 2017, pp. 297–302. (In Russian).
- Interpretation of geochemical data*. E.V. Sklyarov, D.P. Gladkochub, T.V. Donskaya et al. Moscow, Intermet Engineering Publ., 2001, 288 p. (In Russian)
- Collective of participants of the project «Baikal-Drilling». High-resolution sedimentary record by core of deepwater drilling (underwater mountain uplift) in lake Baikal (VDR-99). *Geology and Geophysics*, 2004, vol. 45, no. 2, pp. 163–193. (In Russian).
- Criteria for assessing of the ecological setting of territory for identification the areas of the ecological situation and environmental emergency zones*. Moscow, Ministry for the Protection of the

- Environment and Natural Resources of the Russian Federation, 1992. (In Russian).
5. *Loessial soils of the Mongolian-Siberian region*. T.G. Ryashchenko, V.V. Akulova, N.N. Ukhova, S.I. Shtel'makh, N.N. Grin'. Irkutsk, Institute of the Earth's Crust, SB RAS, 2014, 241 p. (In Russian).
 6. Mishchenko A.V., Ivanov G.I. Qualitative assessment of bottom sediments of the central deepwater part of the Barents Sea (The Shtokman gas and condensate field). *Sergeyev readings, 19 Issue*. Moscow, Russian University of Peoples Friendship, 2017, pp. 317–322. (In Russian).
 7. Poryadin A.F., Khovanskiy A.D. *Assessment and natural environment quality regulation*. Moscow, Publishing House «Priboy», 1996, 350 p. (In Russian).
 8. Revenko A.G. Physical and chemical research methods of rocks and minerals in the Analytical Center of the Institute of the Earth's Crust, SB RAS. *Geodynamics & Tectonophysics*, 2014, vol. 5, no. 1, pp. 101–114.
 9. Ryashchenko T.G. *Regional soil science (Eastern Siberia)*, Irkutsk, Institute of the Earth's Crust, SB RAS, 2010, 287 p. (In Russian).
 10. Ryashchenko T.G., Ukhova N.N. *Chemical composition of dispersive soils: possibilities and forecasts (Eastern Siberia)*, Irkutsk, Institute of the Earth's Crust, SB RAS, 2008, 131 p. (In Russian).
 11. Ryashchenko T.G., Shtel'makh S.I., Vologina E.G. Microelemental composition of bottom sediments of the Baikal lake (the Academic ridge area). *Domestic geology*, 2017, no. 2, pp. 59–67. (In Russian).
 12. Sayet Yu.E., Revich B.A., Yanin E.P. *Geochemistry of the environment*. Moscow, Nedra Publ., 1990, 335 p. (In Russian).
 13. Hubbard C.R., Snuder R.I. RIR – Measurement and Use in Quantitative XRF. *Powder Diffraction*, 1988, v. 3, pp. 74–77.

УДК 553.494(234.83):[543.429.3+543.429.22+548.75]

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА МАГНИТНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ТИТАНОВЫХ РУД ПИЖЕМСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ С ПОЗИЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ

В.П. ЛЮТОЕВ¹, А.Б. МАКЕЕВ²

¹Институт геологии Коми НЦ УрО РАН (им. Академика Н.П.Юшкина)
54, Первомайская ул., Сыктывкар 167982, Россия
e-mail: vlutoev@geo.komisc.ru

²Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН
35, Старомонетный пер., Москва 119017, Россия
e-mail: abmakeev@igem.ru

Исследованы четыре магнитные фракции из мелких классов (0,05–0,125 мм) концентратов представительной технологической пробы, выделенные из пижемских титаноносных песчаников средней толщи малоручейской свиты: общая проба (Т-2) и три частные (Т-1 а, б, в), полученные из неё методом гравитационного разделения в тяжелой жидкости в три плотностных интервала (3,3–3,5; 3,5–3,7; 3,7–3,9 г/см³). Показано, что магнитная фракция мелких продуктивных классов состоит в основном из псевдорутила, ильменита, сидерита и граната. С помощью нормативного пересчёта данных химических анализов, а также методов Мёссбауэровской спектроскопии, инфракрасного (ИК) поглощения и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), достоверно установлен фазовый состав железо-титановых фаз. Рассчитано соотношение псевдорутила, ильменита, сидерита и сопутствующих редких и редкоземельных минералов — монацита-куларита и циркона, накапливающихся в соответствующих гравитационных классах. Рекомендуется применение операций доводки концентратов (извлечение циркона и монацита) до операции обескремнивания, а также их очистки от сидерита.

К л ю ч е в ы е с л о в а: Пижемское титановое месторождение; гравитационные концентраты; Мёссбауэровская спектроскопия; инфракрасное (ИК) поглощение; электронный парамагнитный резонанс (ЭПР); рентгеноструктурный фазовый анализ.