

УДК 550.42

ГЕОХИМИЯ АУТИГЕННОЙ ПИРИТОВОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ БАССЕЙНОВ НАМКОНСОН И ФУХАНЬ ЮЖНО-КИТАЙСКОГО МОРЯ ПО ДАННЫМ РЕЙСА 88 «АКАДЕМИК ЛАВРЕНТЬЕВ»

Калгин Владислав Юрьевич¹,
kalgin.vladislav@ya.ru

Якимов Тимур Сергеевич²,
yakimov-timur@mail.ru

Федоров Сергей Андреевич^{3,4},
saf13d@mail.ru

Легкодимов Алексей Александрович²,
legkodimov.aa@poi.dvo.ru

Демина Любовь Андреевна⁴,
lubusia2208@mail.ru

¹ Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН,
Россия, 117997, г. Москва, Нахимовский пр., 36.

² Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН,
Россия, 690041, г. Владивосток, ул. Балтийская, 43.

³ Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук,
Россия, 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101.

⁴ Уральский государственный горный университет,
Россия, 620144, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, 30.

Актуальность. В наши дни особое внимание уделяется бассейнам, которые считаются потенциальными на наличие нефте- и газопроявлений. В этом отношении особый интерес проявляется к осадочным бассейнам Намконсон и Фухань (Южно-Китайское море). В них установлены косвенные признаки глубинной дегазации по рифтовому разлому. Формирование нефти и газа тесно связано с образованием аутигенной сульфидной минерализации. Поэтому все больше вопросов возникает по поводу индикации проявлений нефтегазоносности провинций ассоциациями аутигенных минералов. В связи с этим изучение сульфидов от континентальных до океанических до сих пор является актуальной темой для исследований по всему миру.

Цель: исследовать геохимические особенности пиритных образований из донных отложений осадочных бассейнов Намконсон и Фухань Южно-Китайского моря.

Методы: масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой; определение потерь после прокаливании и содержания SiO₂ выполнено методом гравиметрии; атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой; оптическая и сканирующая электронная микроскопия; рентгеновская дифрактометрия; изотопная масс-спектрометрия.

Результаты. Сульфидные образования из данного осадочного бассейна представляют собой агрегаты формы полой трубочки, размеры которых достигают максимум 5 см по длине и 5 мм по диаметру. Также обнаружены крупные сростки в виде ксеноморфных сузствков, сфероидальных образований. Сами агрегаты сложены преимущественно пиритом, присутствуют кварц и альбит. Пирит формирует глобулы и кристаллы формы октаэдра. В пиритных образованиях установлены высокие содержания кобальта (16,5...56,8 г/т), никеля (21,4...377 г/т) и молибдена (20,1...117 г/т). Цериевая аномалия составляет 0,90...0,93 г/т. Изотопные значения δ³⁴S составляют от –32,9 до –47,0 ‰. Данные значения и построенные на их основе генетические диаграммы указывают на гидротермальное происхождение пиритных образований.

Ключевые слова:

Южно-Китайское море, осадочный бассейн, Фухань, Намконсон, аутигенная минерализация, пиритные образования, петрогенные элементы, микроэлементы, геохимия.

Введение

В наши дни особое внимание уделяется бассейнам, которые считаются потенциальными на наличие нефте- и газопроявлений, и процессам, связанным с миграцией флюидов. В этом отношении особый интерес проявляется к западной части Южно-Китайского моря, в частности, к соседствующим рядом осадочным бассейнам (далее ОБ) Намконсон и Фухань. В ОБ Намконсон установлены косвенные признаки глубинной дегазации по рифтовому разлому [1]. При этом

ОБ Фухань хоть и считается перспективным на наличие нефтегазоносных структур [2], проявление миграционной составляющей только косвенно указывает на наличие таких зон в самом бассейне [3, 4].

В широком смысле вьетнамский шельф является зоной с областями молодого прогибания с особенностью в виде накопления мощной осадочной толщи терригенного материала олигоцен-плейстоценового возраста (до 14 км в ОБ Красной реки и 15 км ОБ Намконсом). В акватории Южного шельфа Вьетнама были открыты крупные нефтегазовые месторождения в породах кри-

сталлического фундамента, а также в интрузивных породах Южно-Коншонского трога (Дай-Хунг) [5–7].

Показано, как формирование нефти и газа тесно связано с образованием аутигенной сульфидной минерализации [7–9]. Так, над залежами углеводородного сырья, в результате частичного разрашения ловушек, формируется поток газов с попутным сероводородом, что является одним из ключевых элементов при формировании сульфидной аутигенной минерализации [4–6].

Район работ охватывает два осадочных бассейна (рис. 1): Фухань и Намкомсон. Глубины бассейнов варьируются от 50 до 2200 м. Осадочные бассейны Намкомсон и Фухань, как и Бейбуван и Красная река, находятся в зоне влияния рифтовой зоны р. Красная, имеющей северо-восточное простирание.

Все больше вопросов возникает по поводу индикации проявлений нефтегазоносности провинций ассоциациями аутигенных минералов. Особенно в связи с быстрой способностью железа и серы реагировать на минимальные изменения окислительно-восстановительной обстановки в донных отложениях. В связи с этим изучение железосодержащих минералов, а именно сульфидов от континентальных до океанических, до сих пор является актуальной темой для исследований по всему миру [9–15].

Цель настоящей работы – исследовать геохимические особенности пиритных образований из донных отложений осадочных бассейнов Намкомсон и Фухань Южно-Китайского моря для установления возможного индикатора глубинной активизации разломов.

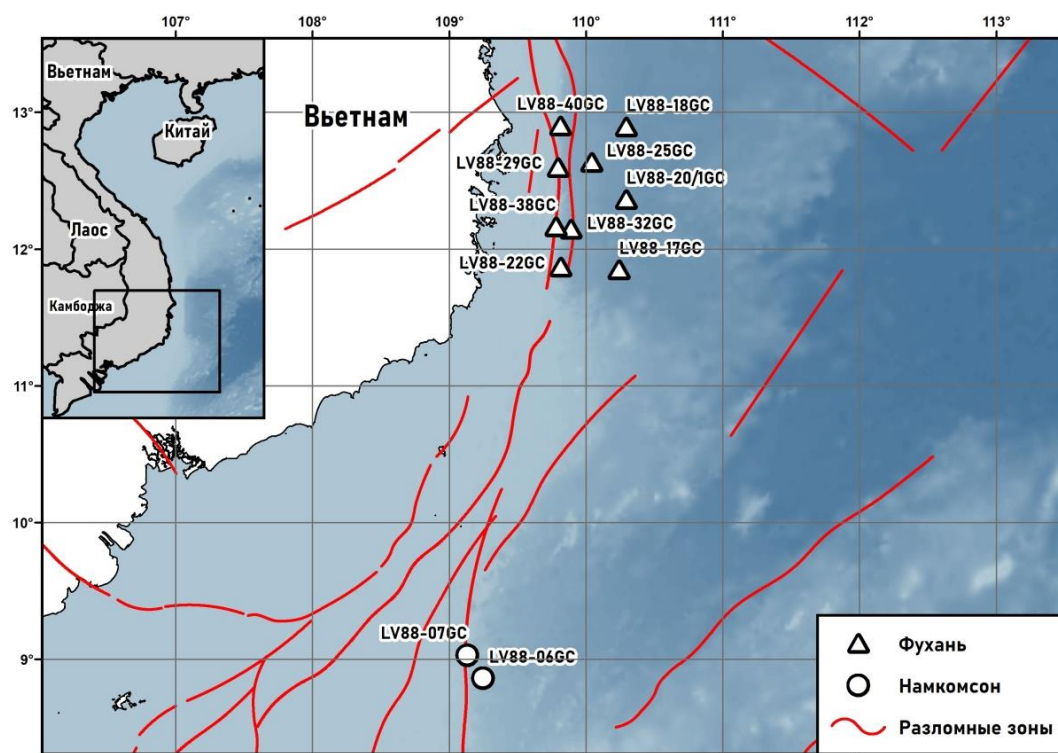


Рис. 1. Схема станций пробоотбора донных отложений акватории Южно-Китайского моря

Fig. 1. Scheme of sampling stations for bottom sediments in the South China Sea

Материалы и методы исследования

Материал получен в ходе совместной Российско-Вьетнамской комплексной геолого-геофизической и океанографической экспедиции в Южно-Китайском море (далее ЮКМ) в 88-м рейсе НИС «Академик М.А. Лаврентьев» [7, 8]. Объектом исследования являлись сульфидные образования из верхнекайнозойских донных отложений осадочных бассейнов Фухань и Намкомсон Южно-Китайского моря. Пробоотбор отложений осуществлялся методом ударного малоуглубинного бурения с помощью гравитационного пробоотборника из нержавеющей стали с внутренним диаметром 90 мм и длиной 420 см по станциям, приведенным на рис. 1. Пробы отбирались на протяжении всей длины колонки из нескольких интервалов; слабо измененный окисленный осадок, как правило, продол-

жался до 80–90 см, а ниже, вплоть до забоя, вскрывались осадки восстановленного слоя. В нижней части кернов присутствуют прослойки песка, следы биотурбации и другие седиментационные текстуры. Полученный материал осадков промывался для отделения глинистых минералов, и затем проводилось разделение на тяжелую и легкую фракции с использованием трибромметана CBr_4 (бромформа) [7]. Уже из тяжелой фракции извлекались сульфидные образования. Данные образования анализировали на содержание в них петрогенных элементов, микроэлементов и изотопного состава серы. Петрогенные элементы определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре iCAP 7600Duo, потери после прокаливании и содержания SiO_2 выполнены методом гравиметрии. Со-

держания микроэлементов устанавливали методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре Agilent 8800 (AgilentTechnologies) в лаборатории аналитической химии Дальневосточного геологического института ДВО РАН. Морфологию и структуру материала изучали на оптическом металлографическом микроскопе Микромед ПОЛАР 1 и на растровом электронном микроскопе TescanVEGA LMS, который оборудован энергодисперсионной приставкой Oxford Instruments Xplore 30 (научно-исследовательская и испытательная лаборатория вещественного состава пород и руд Уральского государственного горного университета) [16]. Качественный минеральный анализ образцов был выполнен на дифрактометре (XRD) MiniFlex II с предварительной запресовкой материала в «шашку». Определение изотопов серы в сульфидах проводилось из монофракций, полученных в результате отмывки донных отложений и отбора под биноклем МСП-2. Изотопный анализ серы сульфидов выполнен в лаборатории стабильных изотопов ДВГИ ДВО РАН. Использовался фемтосекундный ультрафиолетовый лазер для абляции сульфидов в потоке гелия. Окисление серы производилось в реакторе с использованием O_2 для получения SO_2 в элементном анализаторе FlashEA-1112. Измерение изотопного состава производилось на масс-спектрометре MAT 253 (Thermo Scientific, Германия). Воспроизводимость результатов (1σ) $\pm 0,1$ ‰ для $d33S$ и $d34S$ (газ SF_6) и $\pm 0,15$ ‰ для $d34S$ (газ SO_2). Про-

странственное разрешение 50–100 мкм. Результаты измерений представлены в общепринятой форме: $\delta^{34}S = (R_{образец}/R_{стандарт} - 1)$ и выражены в промилле (‰), где $R_{образец}$ и $R_{стандарт}$ – отношение $^{34}S/^{32}S$ в образце и в стандарте, соответственно. Воспроизводимость результатов определения $\delta^{34}S$ составляла $\pm 0,2$ ‰ (1σ) для исследованных образцов [17].

Результаты исследования

Осадочный бассейн Намконсон. Сульфидные образования из данного осадочного бассейна представляют собой агрегаты формы полой трубочки, размеры которых достигают максимум 5 см по длине и 5 мм по диаметру. Подобные трубчатые агрегаты часто образуются по ходам бентосных организмов (полихет). Сами агрегаты, по данным рентгенофазового анализа, сложены преимущественно пиритом, присутствуют кварц и альбит (рис. 2). Пирит формирует кристаллы формы октаэдра размерами от менее 5 до 20 мкм (рис. 3). Кварц и альбит часто наблюдаются в межзерновом пространстве пирита и на внешней поверхности трубочек, образуя некую тонкую «корочку». Также на поверхности некоторых образований просматриваются пленки черной окраски, которые говорят об окислении пирита и развитии гематита на его поверхности. В осадках одной и той же станции встречаются пириты всех перечисленных видов окраски; некоторые образцы имеют пеструю яркосинюю побелость.

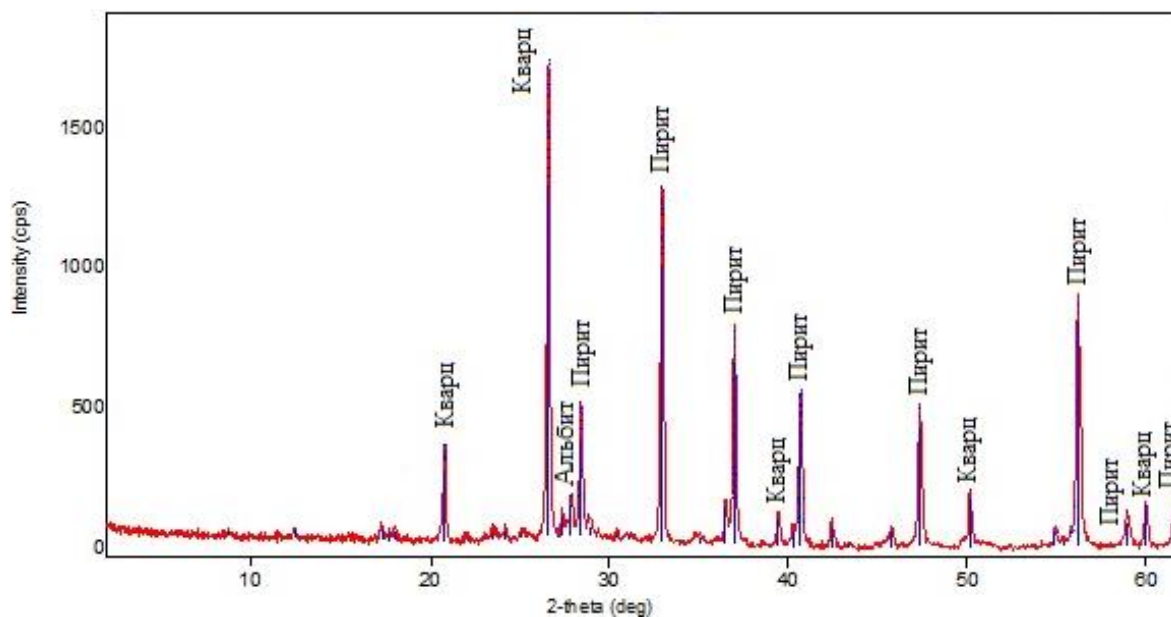


Рис. 2. Дифрактограмма пиритного образования со станции LV88-06GC из осадочного бассейна Намконсон. По оси абсцисс – угол 2θ , °; по оси ординат – интенсивность, cps

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of a pyrite formation from station LV88-06GC in the Namkonson sedimentary basin. The abscissa shows the angle 2θ , °; the ordinate shows the intensity, cps

Результаты химических анализов пиритных образований из осадочного бассейна Намконсон приведены в табл. 1. В составе пиритовых образований района Намконсон на сам пирит приходится Fe (37,6–43,3 %). Содержания SiO_2 , Al_2O_3 , CaO, Na_2O , K_2O , TiO_2 и P_2O_5 обусловлены наличием следующих

аллотигенных минералов: плагиоклаз (преимущественно альбит), калиевый полевой шпат, кварц. Сумма редкоземельных элементов (РЗЭ) варьируется от 4,43 до 27,5 г/т, где легкие РЗЭ – 3,9...24,4 г/т (ЛРЗЭ), средние РЗЭ – 0,30...1,94 г/т (СРЗЭ) и тяжелые РЗЭ – 0,23...1,25 г/т (ТРЗЭ). Распределение РЗЭ в

целом показывает преобладание ЛРЗЭ над ТРЗЭ. Отмечается европиевый минимум 0,57...0,76.

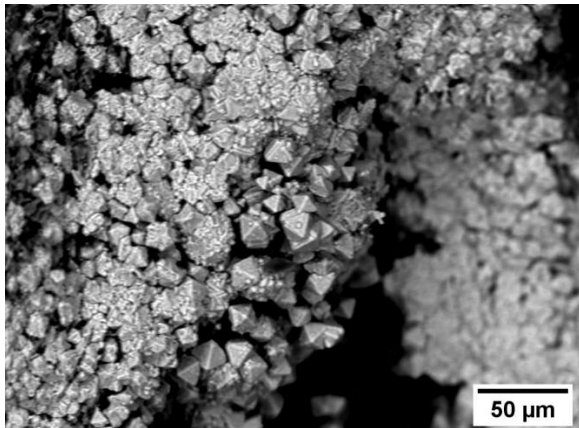


Рис. 3. Пиритное образование из осадочного бассейна Намконсон, сложенное октаэдрическими кристаллами пирита. Снимки сделаны в режиме BSE

Fig. 3. Pyrite formation from the Namkonson sedimentary basin composed of octahedral pyrite crystals. The pictures were taken in BSE mode

Таблица 1. Химический состав сульфидных образований из донных отложений осадочного бассейна Намконсон

Table 1. Chemical composition of sulfide formations from bottom sediments of the Namkonson sedimentary basin

Основные (петрогенные) элементы/Basic (petrogenic) elements					
Компонент Component	Содержание, мас. % Content, wt. %	Компонент Component	Содержание, мас. % Content, wt. %	Компонент Component	Содержание, мас. % Content, wt. %
SiO ₂	1,05...9,31	Na ₂ O	0,16...0,28	TiO ₂	0,01...0,08
Al ₂ O ₃	0,22...1,59	K ₂ O	0,02...0,29	P ₂ O ₅	0,05...0,07
CaO	0,05...0,22	Fe _{общ}	37,6...43,3	п.п.п. lost on ignition	33,5...36,3
MgO	0,02...0,32	MnO	0,06...0,09	Сумма Amount	81,3...83,4
Примесные элементы/Impurity elements					
Элемент Element	Содержание, г/г Content, ppm	Элемент Element	Содержание, г/г Content, ppm	Элемент Element	Содержание, г/г Content, ppm
Li	1,39...5,04	Zr	11,2...13,1	Gd	0,13...0,86
Be	0,05...0,3	Nb	0,2...1,37	Tb	0,02...0,11
Sc	0,23...1,37	Mo	36,6...114	Dy	0,09...0,49
V	3,18...41,4	Ag	0,01...0,05	Ho	0,02...0,09
Cr	5,91...8,43	Cd	0,22...0,35	Er	0,04...0,26
Co	28,2...43,1	Sn	0,37...0,61	Tm	0,01...0,03
Ni	43,3...356	Sb	11,2...13,0	Yb	0,04...0,23
Cu	6,51...8,46	Te	0,08...0,36	Lu	0,01...0,03
Zn	38,0...45,1	Cs	0,22...0,85	Hf	0,05...0,26
Ga	0,65...1,99	Ba	7,94...41,9	Ta	0,01...0,1
Ge	0,13...0,43	La	1,01...6,17	W	0,05...0,14
As	197...255	Ce	1,88...11,8	Tl	0,87...1,0
Se	3,2...13,0	Pr	0,21...1,38	Pb	4,43...20,2
Rb	2,03...11,5	Nd	0,81...5,0	Bi	0,02...0,09
Sr	7,94...26,3	Sm	0,16...0,93	Th	0,41...2,51
Y	0,53...2,62	Eu	0,02...0,16	U	0,3...0,57

Примечание: п.п.п. – потери при прокаливании.

Цериевая аномалия характеризуется как отрицательная – 0,93 [18]. Расчет производился по формуле:

$$Ce/Ce^* = \log(2Ce^*) / (La^* + Pr^*),$$

где значения Ce*, La*, Pr* – отношение содержания нормализованных элементов к постархейскому австралийскому сланцу (PAAS).

Микроэлементы (примесные) представлены высокими содержаниями As, Ni, Mo, и низкими Cu, Cr, Zn, Sr, Zr, Ba, Hf, W, U, Th по отношению к постархейскому австралийскому сланцу (PAAS) [19] (рис. 4).

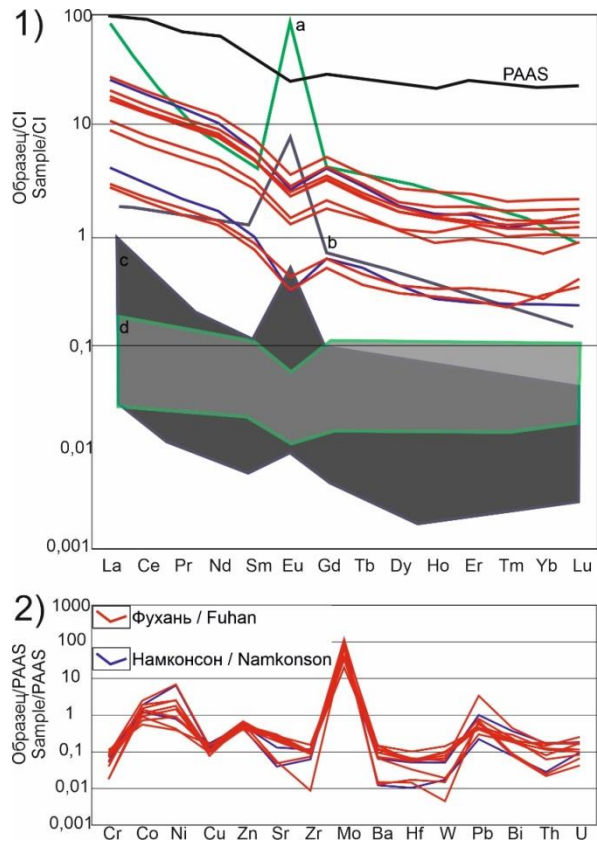


Рис. 4. 1) Диаграмма распределения РЗЭ, нормированных по CI (углистый хондрит): а) гидротермальный флюид Брокен Спур; б) гидротермальный флюид Рейнбоу; в) гидротермальные сульфиды с положительной Eu/Eu*; д) гидротермальные сульфиды с отрицательной Eu/Eu* [20, 21]; 2) Диаграмма микроэлементов, нормированных по PAAS, для пиритных образований из осадочных бассейнов Намконсон и Фухань [22]

Fig. 4. 1) Diagram of distribution of REE normalized by CI: a) hydrothermal fluid of Broken Spur; b) hydrothermal fluid Rainbow; c) hydrothermal sulfides with positive Eu/Eu*; d) hydrothermal sulfides with negative Eu/Eu* [20, 21]; 2) PAAS-normalized trace element diagram for pyrite formations from the Namgongson and Fuhun sedimentary basins [22]

Изотопные значения серы монофракции пирита δ³⁴S для данного района составляют от –32,9 до –43,6 ‰, что предполагает интенсивный вынос с континента органического вещества для сульфатредуцирующих бактерий [7].

Осадочный бассейн Фухань. По аналогии с осадочным бассейном Намконсон сульфидные образования установлены в форме полых трубочек. Также обнаружены крупные сростки в виде ксеноморфных сгустков, сфероидальных образований, часто наблюдается заполнение пиритом раковин фораминифер. Размеры образований достигают 2 мм. Сложены агрегаты пиритом и кварцем (рис. 5). Пирит в основном представлен агрегатами светло-желтой, латунной, серой и черной окрасок. В осадках одной и той же

станции встречаются пириты всех перечисленных видов окраски; некоторые образцы имеют пеструю ярко-синюю побегалость. При наблюдении под растровым электронным микроскопом видно, что поверхность каждого исследованного образца состоит из сферических образований (глобул), формирующих псевдоколлоидную структуру, а сами глобулы состоят из микрокристаллической массы, образованной хорошо ограниченными октаэдрическими кристалликами пирита (рис. 6).

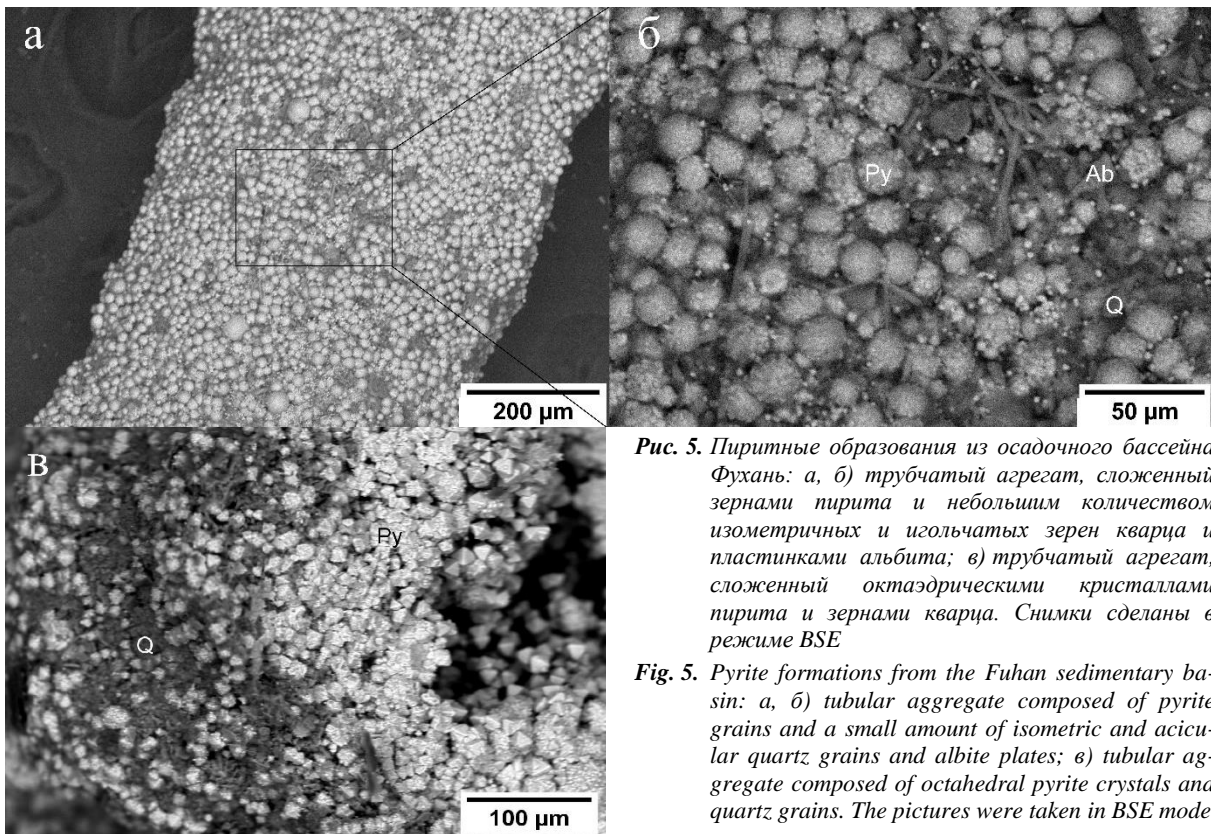


Рис. 5. Пиритные образования из осадочного бассейна Фухань: а, б) трубчатый агрегат, сложенный зернами пирита и небольшим количеством изометричных и игольчатых зерен кварца и пластинками альбита; в) трубчатый агрегат, сложенный октаэдрическими кристаллами пирита и зернами кварца. Снимки сделаны в режиме BSE

Fig. 5. Pyrite formations from the Fuhan sedimentary basin: а, б) tubular aggregate composed of pyrite grains and a small amount of isometric and acicular quartz grains and albite plates; в) tubular aggregate composed of octahedral pyrite crystals and quartz grains. The pictures were taken in BSE mode

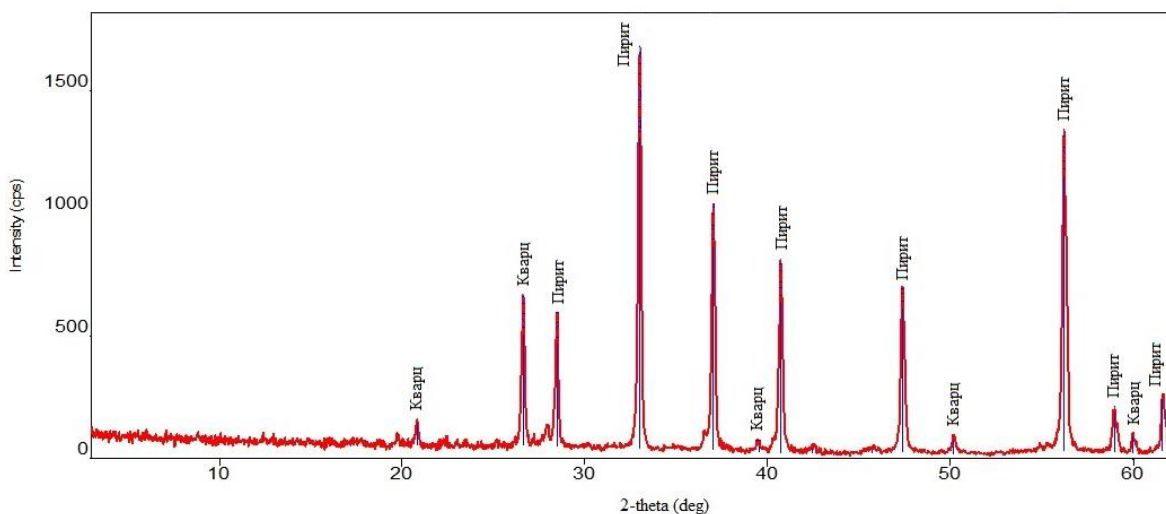


Рис. 6. Дифрактограмма пиритного образования со станции LV88-17GC из осадочного бассейна Фухань. По оси абсцисс – угол 2θ , °; по оси ординат – интенсивность, cps

Fig. 6. X-ray diffraction pattern of a pyrite formation from station LV88-17GC in the Fuhan sedimentary basin. The abscissa shows the angle 2θ , °; the ordinate shows the intensity, cps

Результаты химических анализов пиритных образований из осадочного бассейна Фухань приведены в табл. 2. Петрогенные элементы этих образований составляют Fe, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ и P₂O₅, где железо приходится на пирит, а остальные элементы – на терригенные минералы: кварц, КППШ, ильменит, циркон. Повышенные содержания CaO и P₂O₅ отвечают апатиту и кальциту. РЗЭ варьируется в следующих пределах: ΣРЗЭ 3,17...30,1 г/т – ЛРЗЭ 2,10...20,7 г/т, СРЗЭ 0,24...2,47 г/т и ТРЗЭ 0,25...1,87 г/т. Распределение аналогично району Намконсон. Отрицательная европиевая аномалия составляет 0,74...0,87, при этом она выше, чем в Намконсоне. Цериевая аномалия 0,90...0,93 и фактически равна вышеописанному району.

Таблица 2. Химический состав сульфидных образований из донных отложений осадочного бассейна Фухань

Table 2. Chemical composition of sulfide formations from bottom sediments of the Fuhan sedimentary basin

Основные (петрогенные) элементы/Basic (petrogenic) elements					
Компонент Component	Содержание, мас. % Content, wt. %	Компонент Component	Содержание, мас. % Content, wt. %	Компонент Component	Содержание, мас. % Content, wt. %
SiO ₂	1,43...19,7	Na ₂ O	0,19...0,57	TiO ₂	0,02...0,18
Al ₂ O ₃	0,33...3,12	K ₂ O	0,07...0,59	P ₂ O ₅	0,06...0,09
CaO	0,11...1,09	Fe _{общ}	32,6...47,2	п.п.п. lost on ignition	21,3...34,9
MgO	0,08...0,65	MnO	0,00...0,05	Сумма Amount	79,2...85,8
Примесные элементы/Impurity elements					
Элемент Element	Содержание, г/т Content, ppm	Элемент Element	Содержание, г/т Content, ppm	Элемент Element	Содержание, г/т Content, ppm
Li	1,44...7,96	Zr	1,83...32,5	Gd	0,11...1,09
Be	0,06...0,42	Nb	0,31...2,57	Tb	0,01...0,14
Sc	0,26...1,78	Mo	20,1...117	Dy	0,08...0,7
V	2,83...17,9	Ag	0,01...0,07	Ho	0,02...0,15
Cr	1,96...12,3	Cd	0,11...0,47	Er	0,05...0,41
Co	12,8...56,8	Sn	0,18...0,63	Tm	0,01...0,05
Ni	21,4...377	Sb	1,89...14,6	Yb	0,05...0,37
Cu	3,86...7,76	Te	0,03...0,09	Lu	0,01...0,06
Zn	34,3...57,6	Cs	0,21...1,24	Hf	0,09...0,51
Ga	0,48...2,73	Ba	8,33...95,7	Ta	0,02...0,2
Ge	0,08...0,38	La	0,67...6,58	W	0,01...0,38
As	104...349	Ce	1,28...12,6	Tl	0,21...0,71
Se	3,69...10,0	Pr	0,15...1,51	Pb	8,71...67,3
Rb	2,61...19,8	Nd	0,66...5,8	Bi	0,02...0,11
Sr	9,68...59,6	Sm	0,12...1,18	Th	0,32...2,55
Y	0,12...4,45	Eu	0,02...0,21	U	0,13...0,55

Примечание: п.п.п. – потери при прокаливании.

Установлены высокие содержания Ni, Mo относительно бассейна Намконсон, но пониженные содержания Cu, Zn, Cr, Sr, Zr, Ba, Hf, W, U, Th.

Обедненность пиритовых образований редкоземельными элементами и иттрием, в частности, по отношению к PAAS [20] (рис. 4) характерна для изученных районов.

Изотопия δ³⁴S для данного района составляет – 37,7 до +47,0 ‰. Такие вариации указывают на возможность в большей степени биогенного происхождения, а в малой – на мантийный источник при δ³⁴S равной +1,1 ‰ [7].

Обсуждение результатов

Полученные данные показывают несколько особенностей аутигенного пирита Южно-Китайского моря: во-первых, формирования пирита в диагенетических условиях свланием гидротерм, связанных с разломами, во-вторых, геохимическую общность двух районов в ЮКМ.

Аутигенный пирит является важным индикатором минералообразования в прибрежно-морских обстановках в условиях анаэробной среды [19]. Наличие пирита в виде фрамбоида указывает на дефицит кислорода в момент формирования, а значит условия поровой среды были ниже границы вода–осадок. А наличие такого большого количества этих форм может свидетельствовать о совпадении хемоклина вода–осадок и благоприятной среды.

Обсуждаемые районы находятся вблизи интрузивных гранитных комплексов, возможно, являющихся источником железа, кобальта, никеля и молибдена, поскольку на данных массивах отмечаются коры выветривания. А наиболее вероятным представляется сорбция этих элементов из морской воды сульфатредуцирующими бактериями в результате формирования аутигенной минерализации [7] и дополнительного обогащения ими вследствие гидротермальной деятельности [22].

Характер поведения редкоземельных и микроэлементов данных районов идентичен, что может свидетельствовать о едином генезисе и механизме их концентрирования. Генетические диаграммы (Ce/Ce*)/Nd и (Ce/Ce*)/(Y_{sn}/Ho_{sn}) (рис. 7, а–с) указывают на гидротермальное/диагенетическое происхождение. Возможно, данный генезис объясняется тем, что пирит образовался в донных отложениях при участии гидротерм, или Nd плохо входит в кристаллохимическую структуру пирита, чем и объясняется малое содержание. Зависимость между Co/Zn и (Co+Ni+Cu) также подтверждает предположение о гидротермальном происхождении, в виде исключения выступает образец Намконсона, который имеет значения Co/Zn=1,13 и удален от разлома. На диаграмме Ni+Co и As+Cu+Mo+V+Zn (рис. 7, d) образцы вышеописанных районов располагаются в области гидротермального источника с трендом обогащения никеля и кобальта к гидрогенным. По всей видимости, образцы тяготеют к общему тренду смешанного типа. Схожесть геохимических особенностей между Фухань и Намконсон дает возможность судить об однотипных режимах формирования основной массы пиритов.

РЗЭ изучаемых сульфидов (рис. 4, 1) на несколько значений хондрита выше, чем у гидротермальных сульфидов (с, d), но при этом находятся на уровне с РЗЭ гидротермальных флюидов. Отличительной особенностью в данном случае у флюидов является весьма положительная Eu-аномалия. Теоретически

гидротермальные сульфиды должны быть наиболее обогащены РЗЭ в сравнении с диагенетическими, впрочем, ситуация обратная. Характер распределения

РЗЭ у постаршейского австралийского сланца (PAAS) аналогичен изучаемым сульфидам.

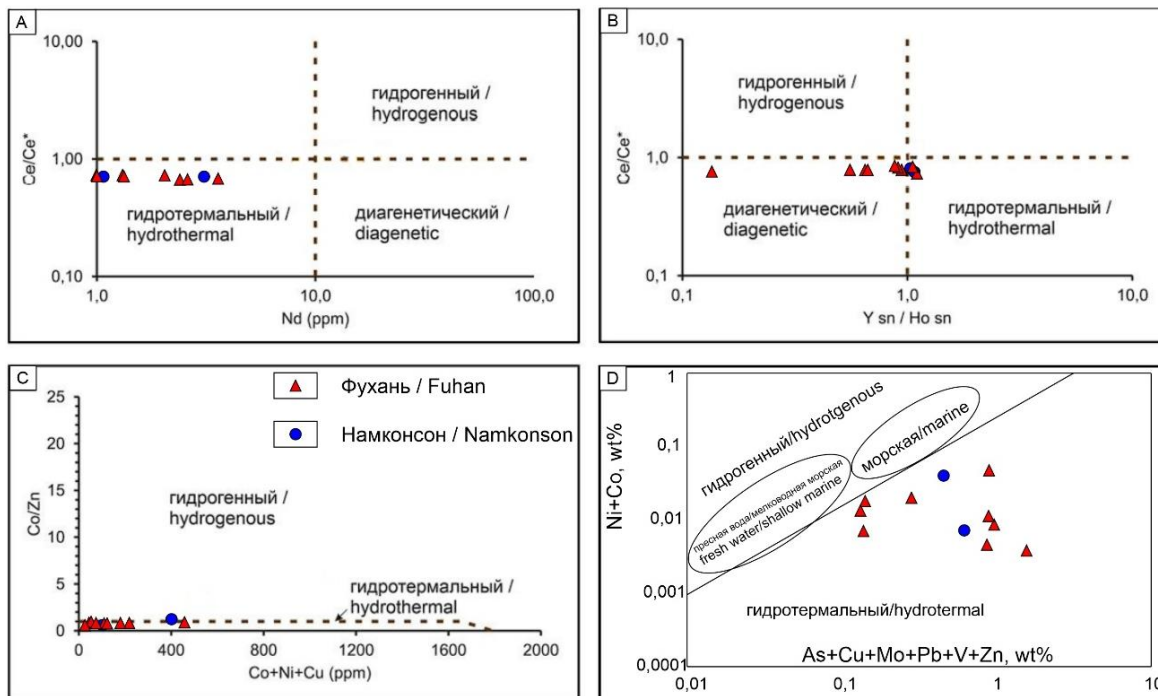


Рис. 7. Генетические диаграммы: А) зависимость между Ce/Ce^* и Nd [23]; В) зависимость между Ce/Ce^* и Y_{sn}/Ho_{sn} [23]; С) зависимость Co/Zn и $Co+Ni+Cu$ [24, 25]; D) зависимость $Ni+Co$ и $As+Cu+Mo+V+Zn$, мас. % [26]

Fig. 7. Genetic diagrams: A) dependence between Ce/Ce^* and Nd [21]; B) dependence between Ce/Ce^* and Y_{sn}/Ho_{sn} [23]; C) Co/Zn and $Co+Ni+Cu$ dependence [24, 25]; D) $Ni+Co$ and $As+Cu+Mo+V+Zn$ dependence, wt. % [26]

Заключение

Таким образом, полученные данные о геохимических особенностях сульфидной минерализации позволяют установить смешанный тип формирования, включающий в себя гидротермальные и диагенетический с малой долей гидротермальных процессов. Гидротермальная природа пирита отмечается на некоторых станциях вблизи разломных структур юго-западной части Южно-Китайского моря, что может свидетельствовать об активности разломов на момент формирования сульфидов. Вблизи приведенных станций располагается гранитный интрузивный комплекс, в связи с этим влияние интрузива может отражаться на концентрациях некоторых металлов (например, молибдена).

Формирование сульфидной минерализации произошло в смешанных условиях, вероятно, при участии гидротерм или инфильтрации флюидов, на что указывают соотношения между Co/Zn и $(Co+Ni+Cu)$ и соотношения $Ni+Co$, $As+Cu+Mo+V+Zn$. Данное утверждение правомерно для всех образцов, кроме трех – образец из бассейна Намконсон находится в удалении от разлома, а два образца в бассейне Фухань – на разломе

вблизи берега, возможно, последние либо сформировались до разлома, либо после, а возможно, это связано с активным стоком терригенного материала. Характер поведения микроэлементов пиритовых образований говорит о существенном влиянии разломов бассейнов Фухань и Намконсон, и может быть в дальнейшем использовано для минералогенетических и геохимических исследований осадочных толщ Южно-Китайского моря. Это позволит выделять распределение гидротермальных, диагенетических процессов и других аспектов, протекающих в осадочных бассейнах, а также косвенно оценить воздействие разломов на геолого-минералогическую природу осадков.

Работа выполнена в рамках государственной темы «Газогеохимические поля Мирового океана, геодинамические процессы и потоки природных газов, влияющие на формирование геологических структур с залежами углеводородов и аутигенной минерализации» (121021500055-0); гранта РНФ № 19-17-00234-П реализации проекта ГЕОМИР в рамках Десятилетия науки об океане, объявленного ООН в интересах устойчивого развития (2021–2030 гг.); федеральной программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» (ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Обжиров А.И., Ильичев В.И., Кулинич Р.Г. Аномалия природных газов в придонной воде Южно-Китайского моря // ДАН СССР. – 1985. – Т. 281. – № 5. – С. 1206–1209.

2. Nguyen X.H., Ta Q.D., Nguyen Th.Th.T. Modelling hydrocarbon generation and migration in tertiary source rocks of deep water, PhuKhanh Basin, offshore Vietnam // International Journal of Oil, Gas and Coal Technology. – 2021. – V. 28. – № 2. – P. 137–159.

3. Geochemical characteristics of oil seepages from Dam Thi Nai, Central Vietnam. Implications for exploration in the offshore Phu Khanh Basin / J.A. Bojesen-Koefoed, L.H. Nielsen, H.P. Nytoft et al. // Journal of Petroleum Geology. – 2005. – № 28. – P. 3–18.
4. Trung N.N. The gas hydrate potential in the South China Sea // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2012. – V. 88–89. – P. 41–47.
5. Астахова Н.В., Астахов А.С. Конкрекции сульфидов из четвертичных осадков юго-западной части Южно-Китайского моря // Вулканология и сейсмология. – 1990. – № 4. – С. 76–81.
6. Илатовская П.В., Семенов П.Б., Рыськова Е.О. Распределение газообразных углеводородов в донных отложениях и придонно-пограничном слое водной толщи континентального шельфа Южного Вьетнама // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2012. – Т. 7. – № 4. – С. 1–13.
7. Калгин В.Ю., Еськова А.И., Легкодимов А.А. Особенности распространения и генезиса аутигенной сульфидной минерализации в донных отложениях привьетнамского шельфа и склона Южно-Китайского моря // Литология и полезные ископаемые. – 2022. – № 5. – С. 452–464.
8. Геологические условия формирования газогеохимических полей, в том числе гелия и водорода, в воде и осадках привьетнамской части Южно-Китайского моря / Н.С. Сырбу, Д.Х. Кыонг, Т.С. Якимов, А.О. Холмогоров, Ю.А. Телегин, У. Тсуногай // Георесурсы. – 2021. – Т. 23 (3). – С. 132–142.
9. Хой Ч.В., Вершовский В.Г., Дык Н.В. Результаты и перспективы дальнейших геологоразведочных работ на шельфе Вьетнама // Нефтяное хозяйство. – 2006. – № 6. – С. 38–42.
10. Астахова Н.В., Разжигаяева Н.Г. Морфология кристаллов и содержание микроэлементов в пирите из осадков дальневосточных морей // Тихоокеанская геология. – 1988. – Т. 7. – № 6. – С. 103–106.
11. Максимов П.Н., Рудмин М.А. Минералого-геохимические особенности верхнемеловых морских железняков Аятской свиты (Тургайский прогиб) // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333. – № 5. – С. 70–80.
12. Jiang C.Z., Halevy I., Tosca N.J. Kinetic isotope effect in siderite growth: Implications for the origin of banded iron formation siderite // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2022. – V. 322. – P. 260–273.
13. Ooidal ironstones in the Meso-Cenozoic sequences in western Siberia: assessment of formation processes and relationship with regional and global earth processes / M. Rudmin, S. Banerjee, A. Abdullayev, A. Ruban, E. Filimonenko, E. Lyapina, R. Kashapov, A. Mazurov // Journal of Palaeogeography. – 2020. – V. 9. – № 1. – P. 1–21.
14. Ferrimagnetic iron sulfide formation and methane venting across the Paleocene-Eocene thermal maximum in shallow marine sediments, Ancient West Siberian Sea / M. Rudmin, A. Roberts, C-S. Horng, A. Mazurov, O. Savinova, A. Ruban, R. Kashapov, M. Veklich // Geochemistry, Geophysics, Geosystems. – 2018. – V. 19. – P. 1–22.
15. The biogeochemistry of ferruginous lakes and past ferruginous oceans / E.D. Swanner, N. Lambrecht, C. Wittkop, C. Harding, S. Katsev, J. Torgeson, S.W. Poulton // Earth-Science Reviews. – 2020. – V. 211. – P. 103430.
16. Energy Dispersive Spectroscopy. URL: <https://nano.oxinst.com/products/eds/> (дата обращения: 12.12.2022).
17. Precision analysis of multisulfur isotopes in sulfides by femtosecond laser ablation GC-IRMS at high spatial resolution / A. Ignatiev, T. Velivetskaya, S.Y. Budnitskiy, V.V. Yakovenko, S.V. Vysotskiy, V.I. Levitskii // Chem. Geol. – 2018. – V. 493. – P. 316–326.
18. Водяницкий Ю.Н. Геохимическое фракционирование лантаноидов в почвах и горных породах (Обзор литературы) // Почвоведение. – 2012. – № 1. – С. 1–13.
19. Impact of green clay authigenesis on element sequestration in marine settings / A. Baldermann, S. Banerjee, G. Czuppon et al. // Nature Communications. – 2022. – V. 13. – № 1. – P. 1–11.
20. McDonough W., Sun S.S. The composition of the earth // Chem. Geol. – 1995. – V. 120. – P. 223–253.
21. Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. – М.: Наука, 2006. – 360 с.
22. Taylor S.R., McLennan S.M. The continental crust: its composition and evolution. An examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks. – Oxford: Blackwell, 1985. – 312 p
23. Discriminating between different genetic types of marine ferromanganese crusts and nodules based on rare earth elements and yttrium / M. Bau, K. Schmidt, A. Koschinsky et al. // Chemical Geology. – 2014. – V. 381. – P. 1–9.
24. Choi J.H., Hariya Y. Geochemistry and depositional environment of Mn oxide deposits in the Tokoro Belt, northeastern Hokkaido, Japan // Economic Geology. – 1992. – V. 87. – P. 1265–1274.
25. Toth J.R. Deposition of submarine crusts rich in manganese and iron // Geological Society of America Bulletin. – 1980. – V. 91. – P. 44–54.
26. Nicholson K. Contrasting mineralogical– geochemical signatures of manganese oxides Guides to metallogenesis // Economic Geology. – 1992. – V. 87(5). – P. 1253–1264.

Поступила: 14.12.2022 г.

Дата рецензирования: 09.02.2023 г.

Информация об авторах

Калгин В.Ю., инженер Аналитической лаборатории Института океанологии им. П.П. Ширшова РАН.

Якимов Т.С., младший научный сотрудник Лаборатории газогеохимии Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева ДВО РАН.

Федоров С.А., кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории пирометаллургии цветных металлов Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук; старший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории рекультивации нарушенных земель и техногенных объектов Уральского государственного горного университета.

Легкодимов А.А., младший научный сотрудник Лаборатории газогеохимии Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева ДВО РАН.

Демина Л.А., заведующая научно-исследовательской и испытательной лабораторией вещественного состава пород и руд Уральского государственного горного университета.

UDC 550.42

GEOCHEMISTRY OF AUTHIGENIC PYRITE MINERALIZATION OF THE NAMKONSON AND FUHAN BASINS OF THE SOUTH CHINA SEA ACCORDING TO THE DATA OF VOYAGE 88 OF THE R/V «AKADEMIK LAVRENTEV»

Vladislav Yu. Kalgin¹,
kalgin.vladislav@ya.ru

Timur S. Yakimov²,
yakimov-timur@mail.ru

Sergey A. Fedorov^{3,4},
saf13d@mail.ru

Alexey A. Legkodimov²,
legkodimov.aa@poi.dvo.ru

Liubov A. Demina⁴,
lubusia2208@mail.ru

¹ Shirshov Institute of Oceanology of the Russian Academy of Sciences,
36, Nakhimovskiy avenue, Moscow, 117997, Russia.

² V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences,
43, Baltiyskaya street, Vladivostok, 690041, Russia.

³ Institute of Metallurgy of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
101, Amundsen street, Yekaterinburg, 620016, Russia.

⁴ Ural State Mining University,
30, Kuibyshev street, Yekaterinburg, 620144, Russia.

The relevance. Nowadays, special attention is paid to basins that are considered potential for the presence of oil and gas occurrences. In this regard, the Namkonson and Fuhan sedimentary basins (South China Sea) are of interest. They established indirect signs of deep de-gassing along the rift fault. The formation of oil and gas is closely related to the formation of authigenic sulfide mineralization. Therefore, more and more questions arise about the indication of manifestations of oil and gas content of provinces by associations of authigenic minerals. In this regard, the study of sulfides from continental to oceanic is still a hot topic for research around the world.

The aim of this work is to investigate the geochemical features of pyrite formations from bottom sediments of the Namkonson and Fuhan sedimentary basins of the South China Sea.

Methods: inductively coupled plasma mass spectrometer; determination of losses after calcination and SiO₂ content was performed by gravimetry; atomic emission spectrometer with inductively coupled plasma; optical and scanning electron microscopes; X-ray diffractometry; isotope mass spectrometry.

Results. The sulfide formations from this sedimentary basin are hollow tube-shaped aggregates, up to a maximum of 5 cm in length and 5 mm in diameter. Large aggregates in the form of xenomorphic clots, spheroidal formations were also found. The aggregates themselves are composed mainly of pyrite, quartz and albite are also present. Pyrite forms globules and octahedral crystals. High contents of cobalt (16,5...56,8 g/t), nickel (21,4...377 g/t) and molybdenum (20,1...117 g/t) were established in pyrite formations. The Ce anomaly is 0,90...0,93. The isotopic values of $\delta^{34}\text{S}$ range from $-32,9$ to $-47,0$ ‰. These values and the genetic diagrams derived from them indicate a hydrothermal/diagenetic origin for the pyrite formations.

Key words:

South China Sea, sedimentary basin, Fuhan, Namkonson, authigenic mineralization, pyrite formations, petrogenic elements, trace elements, geochemistry.

The work was carried out within the framework of the state subject «Gas geochemical fields of the World Ocean, geodynamic processes and natural gas flows affecting the formation of geological structures with hydrocarbon deposits and authigenic mineralization» (121021500055-0); RSF grant no. 19-17-00234-P for the implementation of the GEOMIR project as part of the United Nations Decade of Ocean Science for Sustainable Development (2021–2030); Federal Program of strategic academic leadership «Priority 2030» (Ural State Mining University).

REFERENCES

1. Obzhurov A.I., Ilyichev V.I., Kulinich R.G. Anomaly of natural gases in the bottom water of the South China Sea. *DAN USSR*, 1985, vol. 281, no. 5, pp. 1206–1209. In Rus.
2. Nguyen X.H., Ta Q.D., Nguyen Th.Th.T. Modelling hydrocarbon generation and migration in tertiary source rocks of deepwater, PhuKhanh Basin, offshore Vietnam. *International Journal of Oil, Gas and Coal Technology*, 2021, vol. 28, no. 2, pp. 137–159.
3. Bojesen-Koefoed J.A., Nielsen L.H., Nytoft H.P. Geochemical characteristics of oil seepages from Dam ThiNai, Central Vietnam. Implications for exploration in the offshore PhuKhanh Basin. *Journal of Petroleum Geology*, 2005, no. 28, pp. 3–18.

4. Trung N.N. The gas hydrate potential in the South China Sea. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2012, vol. 88–89, pp. 41–47.
5. Astakhova N.V., Astakhov A.S. Sulfide concretions from Quaternary sediments of the Southwest South China Sea. *Volcanology and Seismology*, 1990, no. 4, pp. 76–81. In Rus.
6. Ilatovskaya P.V., Semyonov P.B., Ryskova E.O. Distribution of gaseous hydrocarbons in the bottom sediments and the bottom-boundary layer of the water column of the continental shelf of South Vietnam. *Oil and Gas Geology. Theory and Practice*, 2012, vol. 7, no. 4, pp. 1–13. In Rus.
7. Kalgin V.Yu., Eskova A.I., Legkodimov A.A. Features of distribution and genesis of authigenic sulfide mineralization in the bottom sediments of the Privietnam shelf and slope of the South China Sea. *Lithology and Mineral Resources*, 2022, no. 5, pp. 452–464. In Rus.
8. Syrbu N.S., Kyong D.H., Yakimov T.S., Kholmogorov A.O., Telegin Yu.A., Tsunogai U. Geological features for the formation of gas-geochemical fields, including helium and hydrogen, in the water and sediments at the Vietnamese part of the South-China Sea. *Georesources*, 2021, vol. 23 (3), pp. 132–142. In Rus.
9. Hoi C.V., Vershovskiy V.G., Dyk N.V. Results and prospects of further exploration works on the shelf of Vietnam. *Petroleum Economy*, 2006, no. 6, pp. 38–42. In Rus.
10. Astakhova N.V., Razhigayeva N.G. Crystal morphology and content of trace elements in pyrite from sediments of Far Eastern seas. *Pacific Geology*, 1988, vol. 7, no. 6, pp. 103–106. In Rus.
11. Maksimov P.N., Rudmin M.A. Mineralogical and geochemical features of Upper Cretaceous marine ironstones of the Ayat Formation (Turgay depression). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2022, vol. 333, no. 5, pp. 70–80. In Rus.
12. Jiang C.Z., Halevy I., Tosca N.J. Kinetic isotope effect in siderite growth: Implications for the origin of banded iron formation siderite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2022, vol. 322, pp. 260–273.
13. Rudmin M., Banerjee S., Abdullayev A., Ruban A., Filimonenko E., Lyapina E., Kashapov R., Mazurov A. Ooidal ironstones in the Meso-Cenozoic sequences in western Siberia: assessment of formation processes and relationship with regional and global earth processes. *Journal of Palaeogeography*, 2020, vol. 9, no. 1, pp. 1–21.
14. Rudmin M., Roberts A., Horng C-S., Mazurov A., Savinova O., Ruban A., Kashapov R., Veklich M. Ferrimagnetic iron sulfide formation and methane venting across the Paleocene-Eocene thermal maximum in shallow marine sediments, Ancient West Siberian Sea. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2018, vol. 19, pp. 1–22.
15. Swanner E.D., Lambrecht N., Wittkop C., Harding C., Katsev S., Torgeson J., Poulton S.W. The biogeochemistry of ferruginous lakes and past ferruginous oceans. *Earth-Science Reviews*, 2020, vol. 211, pp. 103430.
16. *Energy Dispersive Spectroscopy*. Available at: <https://nano.oxinst.com/products/eds/> (accessed 12 December 2022).
17. Ignatiev A., Velivetskaya T., Budnitskiy S.Y., Yakovenko V.V., Vysotskiy S.V., Levitskii V.I. Precision analysis of multisulfur isotopes in sulfides by femtosecond laser ablation GC-IRMS at high spatial resolution. *Chem. Geol.*, 2018, vol. 493, pp. 316–326.
18. Vodyanitskiy Yu.N. Geochemical fractionation of lanthanides in soils and rocks (review of the literature). *Soil Science*, 2012, no. 1, pp. 1–13. In Rus.
19. Baldermann A., Banerjee S., Czuppon G. Impact of green clay authigenesis on element sequestration in marine settings. *Nature Communications*, 2022, vol. 13, no. 1, pp. 1–11.
20. McDonough W., Sun S.S. The composition of the earth. *Chem. Geol.*, 1995, vol. 120, pp. 223–253.
21. Dubinin A.V. *Geokhimiya redkozemelnykh elementov v okeane* [Geochemistry of rare earth elements in the ocean]. Moscow, Nauka Publ., 2006. 360 p.
22. Taylor S.R., McLennan S.M. *The continental crust: its composition and evolution. An examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks*. Oxford, Blackwell, 1985. 312 p.
23. Bau M., Schmidt K., Koschinsky A. Discriminating between different genetic types of marine ferromanganese crusts and nodules based on rare earth elements and yttrium. *Chemical Geology*, 2014, vol. 381, pp. 1–9.
24. Choi J.H., Hariya Y. Geochemistry and depositional environment of Mn oxide deposits in the Tokoro Belt, northeastern Hokkaido, Japan. *Economic Geology*, 1992, vol. 87, pp. 1265–1274.
25. Toth J.R. Deposition of submarine crusts rich in manganese and iron. *Geological Society of America Bulletin*, 1980, vol. 91, pp. 44–54.
26. Nicholson K. Contrasting mineralogical – geochemical signatures of manganese oxides Guides to metallogenesis. *Economic Geology*, 1992, vol. 87 (5), pp. 1253–1264.

Received: 14 December 2022.
Reviewed: 9 February 2023.

Information about the authors

Vladislav Yu. Kalgin, engineer, Shirshov Institute of Oceanology of the Russian Academy of Sciences.

Timur S. Yakimov, junior researcher, V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences.

Sergey A. Fedorov, Cand. Sc., researcher, Institute of Metallurgy of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences; senior researcher, Ural State Mining University.

Alexey A. Legkodimov, junior researcher, V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences.

Liubov A. Demina, head of laboratory, Ural State Mining University.