

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ОСАДКАХ ЗАЛИВА ТОНКИН (ЮЖНО-КИТАЙСКОЕ МОРЕ)

© 2022 А.А. Легкодимов, А.В. Сорочинская, Р.Б. Шакиров

*Тихоокеанский океанологический институт имени В.И. Ильичева ДВО РАН,
Владивосток, Россия, 690041; e-mail: legkodimov.aa@poi.dvo.ru*

Поступила в редакцию 15.09.2021; после доработки 30.05.2022; принята в печать 27.06.2022

Рассмотрены особенности распределения редкоземельных элементов в поверхностных донных осадках залива Тонкин (Южно-Китайское море). По результатам гранулометрического анализа осадки представлены, в основном, алевритом пелитовым, пелитом алевритовым и миктитами. Нормализованные на состав хондрита содержания РЗЭ показывают отсутствие цериевой аномалии, наличие отрицательной европиевой аномалии и значительное фракционирование легких и тяжелых РЗЭ. Значения индикаторных соотношений La_N/Yb_N , Cr/Th , Th/Co , La/Sc , Th/Sc свидетельствуют о преобладании пород среднего и кислого состава в областях размыва, за счет которых формировались осадки. Величины отношения Se/La и литохимического модуля Страхова $(Fe+Mn)/Ti$ характеризуют поверхностные осадки как типичные терригенные без примеси эндогенного эксгальтивного материала. Значения отношения Eu/Sm указывают на низкую проницаемость осадков для восходящих флюидных потоков, что согласуется с измеренными концентрациями метана. Анализ корреляционных связей свидетельствует о доминировании терригенного источника РЗЭ и значительной роли глинистых минералов и гидроокислов железа в миграции и накоплении РЗЭ.

Ключевые слова: РЗЭ, гранулометрия осадков, Тонкинский залив, Южно-Китайское море.

ВВЕДЕНИЕ

В рамках сотрудничества Тихоокеанского океанологического института (ТОИ) ДВО РАН с вьетнамскими учеными Национального центра научных исследований и Вьетнамской академии наук и технологий проводится большой комплекс исследований на шельфе и континентальном склоне Южно-Китайского моря: гидрологических, геолого-геофизических, газогеохимических и т.д. (Акуличев и др., 2015). В пределах северного шельфа Вьетнама перспективными с точки зрения нефтегазоносности считаются отложения возрастом от позднего палеозоя до плейстоцена включительно (Леонова, 2016; Trung, 2012; Zhang et al., 2007). По некоторым данным (Исупова, Михайлов, 2011) запасы нефти здесь оцениваются в 2,5 млрд т.

Тонкинский (Бакбо) залив представляет интерес как геологический объект Южно-Китайского моря, являясь продолжением

разлома Красной реки (Хонгха) (рис. 1). Актуальность изучения привьетнамской части залива особенно возросла после открытия в 2003 г нефтегазового месторождения Вейчжоу (КНР), где запасы нефти оцениваются в 50 млн тонн, а газа — в 100 млрд м³ (Вовк и др., 2008). Также северная часть Южно-Китайского моря перспективна в отношении залежей гидратов метана (Han et al., 2008).

В результате комплексных газогеохимических исследований были получены данные о закономерностях поведения углеводородных газов, водорода и гелия, а также макро- и микроэлементов в осадках Тонкинского залива (Шакиров и др., 2017). В настоящей работе рассматриваются особенности распределения редкоземельных элементов (РЗЭ) в поверхностном слое осадков. Сходство химических и физических свойств между элементами группы РЗЭ объясняется одинаковым строением наружных электронных уровней

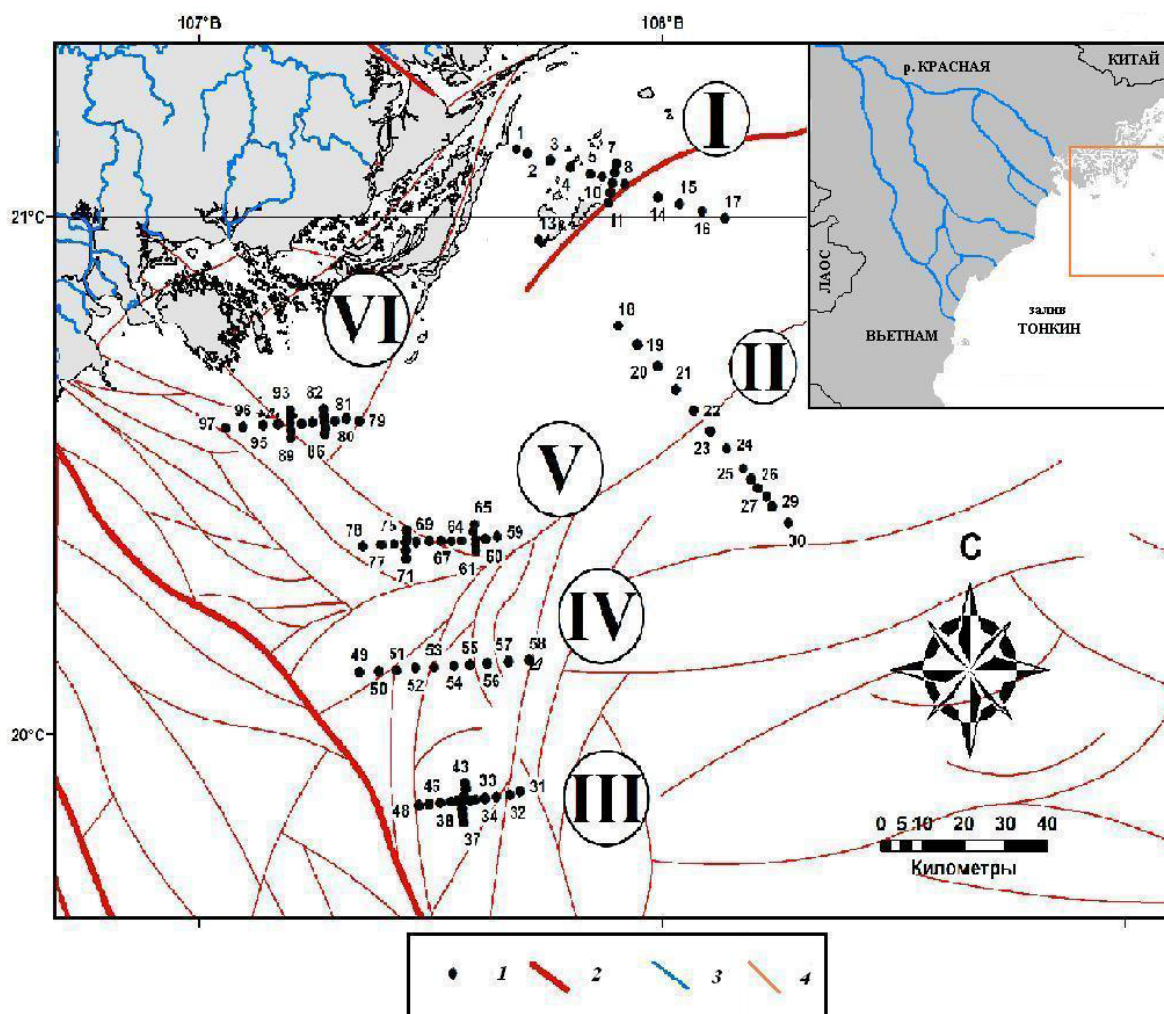


Рис. 1. Карта района комплексных геолого-геофизических исследований в Тонкинском заливе, на врезке — карта-схема устьевой области р. Красная (Исупова, Михайлов, 2011): 1 — станции отбора проб донных осадков; 2 — разломы; 3 — речная сеть бассейна Красной реки; 4 — границы района работ. Римские цифры в кружках — номера профилей.

Fig. 1. Map of the area of integrated geological and geophysical research in the Gulf of Tonkin, inset — map-scheme of the mouth area of the Red River (Isupova, Mikhailov, 2011): 1 — bottom sediment sampling stations; 2 — faults; 3 — river network of the Red River basin; 4 — boundaries of the study area. Roman numerals in circles are profile numbers.

их атомов. Наиболее характерна для них степень окисления 3^+ (исключение церий и европий, способные иметь Se^{+4} и Eu^{+2}). В природных процессах РЗЭ сохраняют составы исходного вещества, а близость химических свойств определяет их одинаковое поведение. При этом наблюдается некоторое фракционирование легких и тяжелых РЗЭ из-за постепенного уменьшения ионных радиусов при увеличении атомного номера от лантана до лютеция (лантаноидное сжатие) (Дубинин, 2006). Благодаря уникальности химических и физических свойств РЗЭ являются чувствительными индикаторами условий осадконакопления, позволяют оценить влияние эндогенных процессов и охарактеризовать составы материнских пород областей питания (Тейлор, Мак-Леннан, 1988).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалы для исследований были отобраны в 2013 г в Тонкинском заливе из донных отложений на 97 станциях по шести профилям (рис. 1) во время экспедиционных работ с борта корабля HQ884 ВМФ республики Вьетнам. Отбор проб осадков осуществлялся гравитационной трубкой длиной 130 см с внутренним диаметром 90 мм на глубинах моря от 7.5 м до 53.3 м. Для 39 проб поверхностного слоя осадков был сделан общий химический анализ в Центре коллективного пользования Дальневосточного геологического института ДВО РАН. Основные элементы определялись методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре iCAP 6500Duo (Thermo Electron Corporation, США) с добавлением

внутреннего стандарта раствора кадмия (концентрация 10^{-4} %). Микроэлементы — методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 7500 с (Agilent Technologies, США) с использованием в качестве внутреннего стандарта ^{115}In при конечной концентрации его в растворе 10^{-7} %. Правильность определения содержания элементов подтверждена анализом российских и международных стандартных образцов осадочных отложений: ООПЕ 402 (ил кремнистый), ООПЕ 201 (ил вулканотерригенный), PACS-2 (морской осадок), MESS-3 (морской осадок).

Гранулометрический анализ осадков выполнен для 35 проб в Тихоокеанском океанологическом институте ДВО РАН на лазерном дифрактометре Anallyzette -22 NanoТес (Fritsch) производства Германии. Для статистической и графической обработки результатов использовались стандартные программы EXCEL-2016 с визуализацией полученных данных в программе Grapher-11 на диаграмме Шепарда (Shepard, 1954).

При интерпретации полученных результатов содержания РЗЭ рассматривались в виде, нормализованном к составу хондрита (Дубинин, 2006), при этом использовались следующие критерии оценки составов лантаноидов:

$$\text{Eu}_{\text{an}} = \text{Eu}/\text{Eu}^* = \text{Eu}_{\text{N}}/(\text{Sm}_{\text{N}} + \text{Gd}_{\text{N}}) \times 0.5,$$

$$\text{Ce}_{\text{an}} = \text{Ce}/\text{Ce}^* = \text{Ce}_{\text{N}}/(\text{La}_{\text{N}} + \text{Pr}_{\text{N}}) \times 0.5.$$

При определении величины дифференциации легких (LREE) и тяжелых (HREE) редкоземельных элементов рассматривалось отношение $\text{La}_{\text{N}}/\text{Yb}_{\text{N}}$.

ХАРАКТЕРИСТИКА РАЙОНА РАБОТ

Район работ расположен в Тонкинском (Бакбо) заливе, одном из крупнейших в северо-восточной части Южно-Китайского моря. Залив имеет длину в 330 км и ширину у входа 241 км, при этом он достаточно мелководен: максимальные глубины до 70–80 м, в центральной части глубина до 52 м (Атлас..., 1977; Исупова, Михайлов, 2011). Рельеф дна плоский. В северной части современные донные отложения представлены, в основном, выносами реки Красная. За последние 5 млн лет происходило накопление новой порции терригенных отложений мощностью более 700 м, залегающих горизонтально и перекрывающих с угловым несогласием миоценовые отложения (Касаткин и др., 2015).

Изученный район приурочен к осадочному бассейну Бейбуван, сформировавшемуся под влиянием полициклических рифтогенных процессов в мезозое и кайнозое, в результате которых были заложены разломы северо-восточного направления (Арешев, 2003). В Тонкинском заливе прослеживаются тектонические

депрессии северо-восточного и западного простирания, причем последние более глубокие. Дно бассейна разбито разломами субширотного и субмеридионального простирания. Разломы субмеридионального простирания более мелкие, но встречаются чаще (Арешев, 2003; Шакиров и др., 2015). Тонкинский залив сопряжен с разломной системой р. Красная, которая является одной из крупнейших дизъюнктивных структур Юго-Восточной Азии. На территории Северного Вьетнама эта система представлена серией субпараллельных разломов, прослеженных на расстояние около 200 км при ширине 20–50 км от границы с Китаем вдоль долины р. Красная вплоть до ее устья (Касаткин и др., 2015). Разломы перекрываются плиоцен-четвертичными отложениями р. Красной. Кайнозойские осадочные отложения бассейна р. Красной прослеживаются вдоль всего побережья Вьетнама (Касаткин и др., 2015). Климатические и гидрологические условия Тонкинского залива, которые оказывают влияние на процессы осадконакопления, во многом определяются муссонным характером циркуляции атмосферы. В зимний сухой сезон в заливе формируется один круговорот течений циклонического типа. Во влажный летний сезон образуются два круговорота, разделяющиеся на северную и южную ветви в районе морского края дельты р. Красная (Власова и др. 2020; Исупова, Михайлов, 2011).

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты гранулометрического анализа интерпретировались с применением трехкомпонентной типизации (Shepard, 1954) по соотношению содержания фракций пелита (<4 мкм), алевролита (4–63 мкм) и псаммита (62–2000 мкм). Смешанные осадки было принято называть миктитами (Shepard, 1954). Основной тип осадков в заливе Тонкин — алевролит пелитовый и пелит алевролитовый (75% образцов). Содержания пелитовой фракции (P1) в осадках от 16 до 42%, содержания алевролитовой фракции (A) — 32–69 %. Псаммит (Ps) присутствует практически во всех пробах (от 0 до 51%). На станциях, расположенных ближе к берегу, профиль VI (станции 79–97) и профиль V (станции 61–76), осадки представлены, в основном, алевролитом пелитовым (API) и пелитом алевролитовым (PIA). На профиле IV (станции 55–56) и профиле III (станции 31–44), более удаленных от берега, основной тип осадка — миктиты (рис. 2). При удалении от берега осадок становится более грубозернистым, что объясняется, вероятно, влиянием на процессы седиментации сложной циркуляцией вод, возникающей в заливе Тонкин в результате

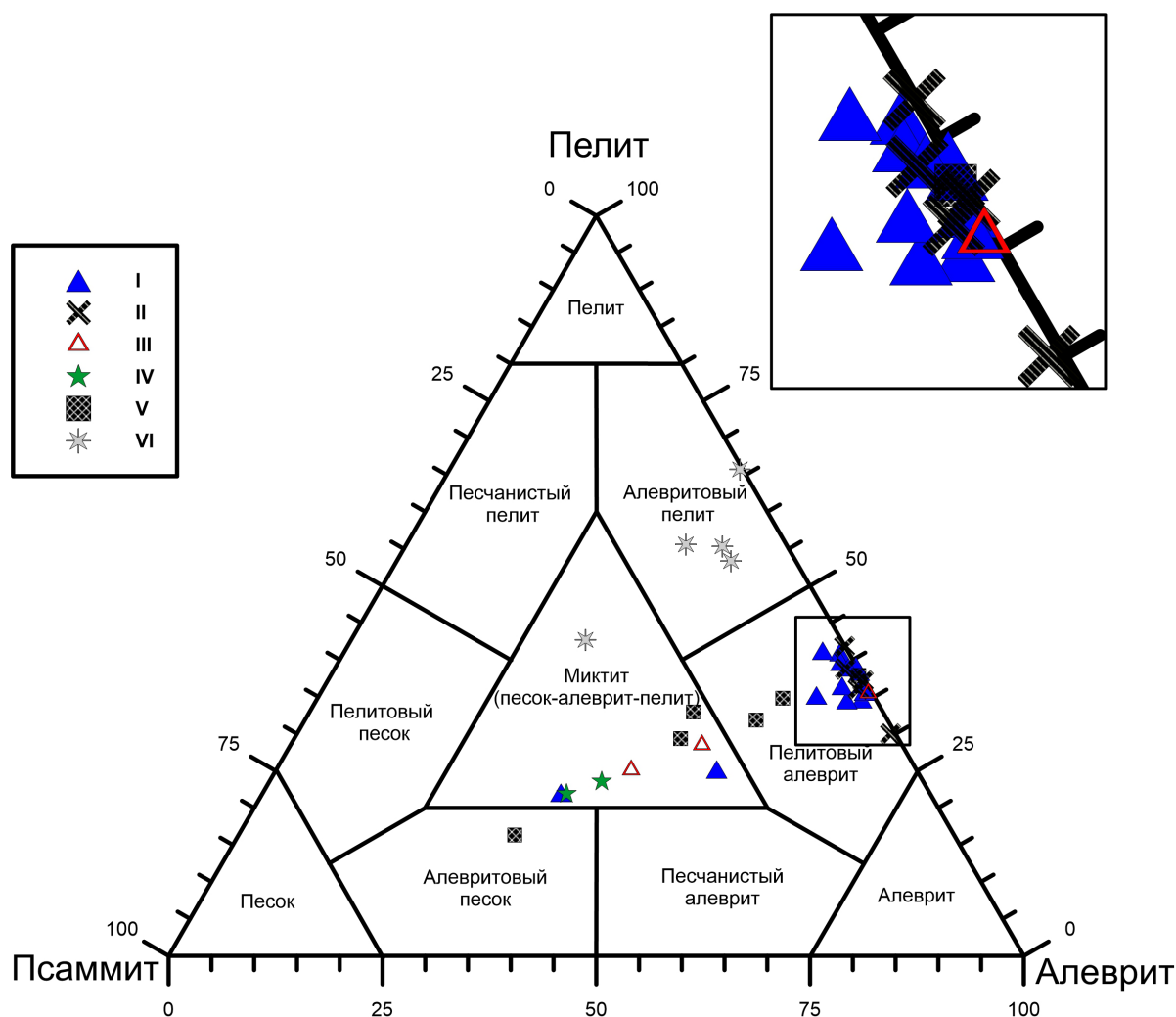


Рис. 2. Гранулометрический состав поверхностных донных осадков Тонкинского залива с визуализацией полученных данных на диаграмме Шепарда: 1 — станции на профиле I; 2 — станции на профиле II; 3 — станции на профиле III; 4 — станции на профиле IV; 5 — станции на профиле V; 6 — станции на профиле VI.

Fig. 2. Granulometric composition of surface bottom sediments of the Gulf of Tonkin with visualization of the obtained data on the Shepard diagram: 1— stations on profile I; 2— stations on profile II; 3— stations on profile III; 4— stations on profile IV; 5— stations on the V profile; 6— stations on profile VI.

воздействия зимнего северо-восточного и летнего южного муссона (Власова и др., 2020; Исупова, Михайлов, 2011).

Средние содержания редкоземельных элементов и некоторые статистические параметры представлены в таблице. Суммарное содержание РЗЭ варьирует от 67.7 (станция 13) до 211.9 г/т (станция 61), средняя величина (131.6 г/т) ближе всего к содержанию РЗЭ в верхней континентальной коре UCC (146.37 г/т.) (Дубинин, 2006). Легкие редкие земли (LREE, среднее значение 91.3 г/т) преобладают над средними (MREE, среднее — 36.0 г/т) и тяжелыми (HREE, среднее — 3.7 г/т). При сравнении с содержаниями в верхней континентальной коре (UCC) (Rudnick, Gao, 2003) средние концентрации LREE и MREE сопоставимы ($0.8\text{--}1.0 \times \text{UCC}$), а средние содержания HREE ниже ($0.5\text{--}0.7 \times \text{UCC}$). Отмечается

положительная корреляция между суммарным содержанием РЗЭ ($\Sigma\text{РЗЭ}$) и содержанием алевритовых и пелитовых фракций (рис. 3).

Содержания РЗЭ в поверхностных донных осадках Тонкинского залива были нормализованы на их содержания в хондрите (Дубинин, 2006). Полученные спектры характеризуются однотипным когерентным распределением (рис. 4) с четко выраженной отрицательной европиевой аномалией (Eu/Eu^* от 0.43 до 0.60), значительным фракционированием LREE и HREE (La_N/Yb_N от 10.4 до 23.5) и вариациями Gd_N/Yb_N от 1.9 до 3.3. Также были определены некоторые индикаторные соотношения РЗЭ и ряда микроэлементов (таблица). Отношение La_N/Yb_N используют для характеристики составов питающих комплексов пород. Для магматических пород основного состава характерны низкие

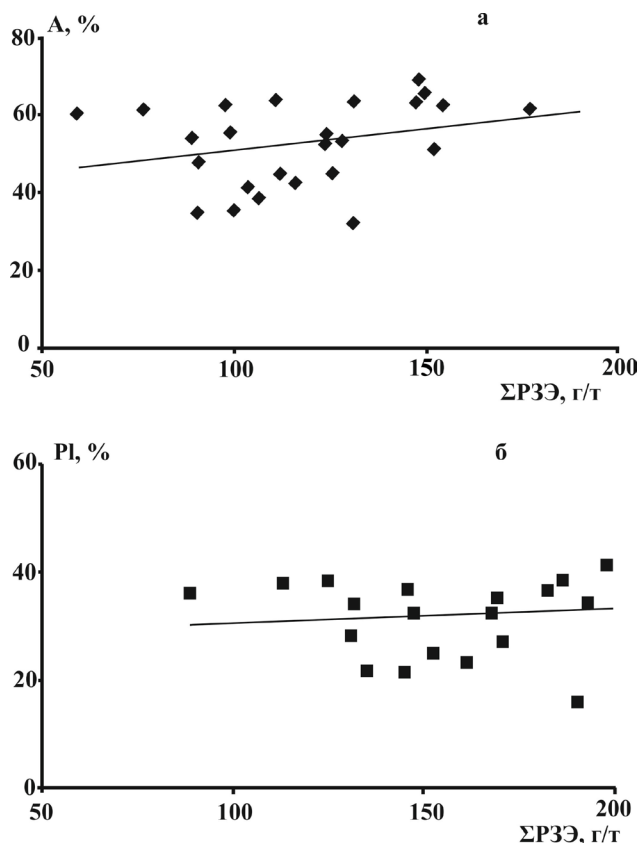


Рис. 3. Соотношение концентраций суммы РЗЭ в поверхностных донных осадках Тонкинском залива с содержанием алевритовой (1) и пелитовой (2) фракций.

Fig. 3. Ratio of REE sum concentrations in the surface bottom sediments of the Gulf of Tonkin with the content of aleurite (1) and pelitic (2) fractions.

значения La_N/Yb_N (4–5). Кислые породы отличаются высокими значениями La_N/Yb_N (>8) и отчетливой отрицательной европиевой аномалией (<0.85) (Маслов и др. 2010; Тейлор, Мак-Леннан, 1988). Разброс значений La_N/Yb_N от 10.4 до 23.5 при средней величине 14.8 ± 2.4 предполагает преобладание в областях размыва средних и кислых пород. На доминирование пород среднего и кислого состава указывают низкие значения соотношения Cr/Th (2.2–5.4), но повышенные величины Th/Co (0.8–2.4), La/Sc (от 2.3 до 7.1) и Th/Sc (1.1–2.5) (таблица) (Cullers, 2002), а также отрицательная европиевая аномалия (Тейлор, Мак-Леннан, 1988). На построенных дискриминационных диаграммах соотношений Th/Co к La/Sc и Th/Sc к Eu/Eu^* (рис. 5) точки локализованы в области пород среднего и кислого состава.

Цериевая аномалия в осадках Тонкинском залива слабо выражена (от 0.90 до 1.03, среднее 0.98 ± 0.02) и укладывается в диапазон значений, характерных для прибрежно-шельфовых обстановок (Шатров, 2007). Отношение Gd_N/Yb_N меняется в диапазоне 1.9–3.3 (среднее 2.4 ± 0.3) и свидетельствует о деплетировании HREE.

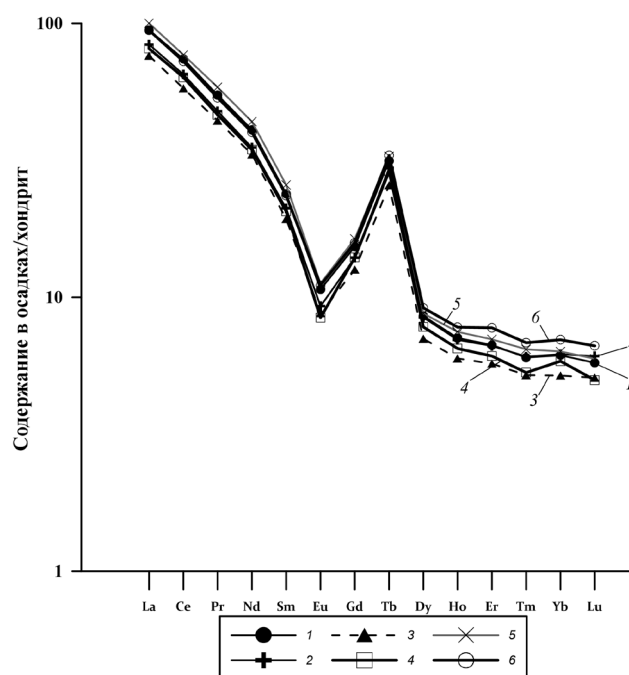


Рис. 4. Нормированные на хондрит содержания РЗЭ в поверхностных осадках Тонкинском залива: 1 — профиль I; 2 — профиль II; 3 — профиль III; 4 — профиль IV; 5 — профиль V; 6 — профиль VI.

Fig. 4. Chondrite-normalized REE contents in surface sediments of the Gulf of Tonkin: 1 — profile I; 2 — profile II; 3 — profile III; 4 — profile IV; 5 — profile V; 6 — profile VI.

Вариации отношения Eu/Sm рассматривается как показатель общей проницаемости различных блоков континентальной коры для восходящих флюидных потоков (Шатров, 2007): $Eu/Sm > 0.30$ — проницаемость высокая; $Eu/Sm \sim 0.25$ — проницаемость средняя, $Eu/Sm < 0.20$ — проницаемость низкая. Для осадков Тонкинском залива Eu/Sm меняется от 0.14 до 0.19, среднее 0.17 ± 0.02 , что указывает на низкую проницаемость земной коры. О существовании флюидоупоров или литологических покровов в Тонкинском заливе свидетельствуют измеренные концентрации метана в поверхностных осадках (от 1010 до 8000 нл/дм³) по аналогии с известными нефтегазовыми залежами в Охотском море (Шакиров и др., 2015). Через флюидоупоры фильтрация идет очень слабо, и это способствует накоплению и сохранению залежей углеводородов. При этом фоновые значения метана в донных осадках Тонкинском залива достаточно высоки (3490 нл/дм³), что является признаком диффузионного просачивания природного газа из источника в осадочной толще или фундаменте (Шакиров и др., 2015).

Величина Ce/La определяет влияние гидрогенного или гидротермального процессов на формирование осадков (Маслов и др., 2010).

Средние содержания химических элементов в поверхностном слое донных осадков Тонкинского залива (Ti, Fe, Mn в %, остальные элементы в г/т), их статистические параметры и некоторые индикаторные отношения.

Average contents of chemical elements in the surface layer of the bottom sediments of the Gulf of Tonkin (Ti, Fe, Mn in %, other elements in g/t), their statistical parameters and some indicator ratios.

Элементы и отношения	Максимальное значение	Минимальное значение	Среднее значение	Стандартное отклонение
Ti	0.45	0.19	0.28	0.07
Fe	6.11	1.54	2.75	1.04
Mn	0.17	0.02	0.04	0.02
Sc	15.10	4.70	7.76	3.09
Cr	86.59	20.55	41.54	14.19
Co	16.21	4.16	8.06	2.33
Th	19.99	6.03	12.49	3.54
La	47.54	13.99	28.32	6.96
Ce	93.14	29.82	57.16	13.82
Pr	10.75	3.28	6.41	1.58
Nd	38.79	11.92	23.55	5.81
Sm	7.47	2.29	4.51	1.11
Eu	1.46	0.39	0.76	0.21
Gd	7.07	2.06	3.92	0.99
Tb	0.98	0.30	0.54	0.14
Dy	5.24	1.55	2.75	0.76
Ho	1.00	0.29	0.52	0.14
Er	2.93	0.81	1.46	0.44
Tm	0.43	0.12	0.20	0.06
Yb	2.57	0.76	1.32	0.38
Lu	0.38	0.12	0.19	0.05
(Mn+Fe)/Ti	24.71	5.52	9.94	3.23
Cr/Th	5.41	1.99	3.37	0.74
Th/Co	2.45	0.85	1.59	0.38
Th/Sc	2.50	1.07	1.69	0.39
La/Sc	7.10	2.34	3.90	1.03
РЗЭ	211.88	67.69	131.62	31.99
Ce/Ce*	1.03	0.90	0.98	0.05
Eu/Eu*	0.60	0.43	0.54	0.05
La _N /Yb _N	23.46	10.37	14.76	2.78
Gd _N /Yb _N	3.34	1.94	2.42	0.31
Eu/Sm	0.20	0.13	0.17	0.02
Ce/La	2.15	1.81	2.02	0.06

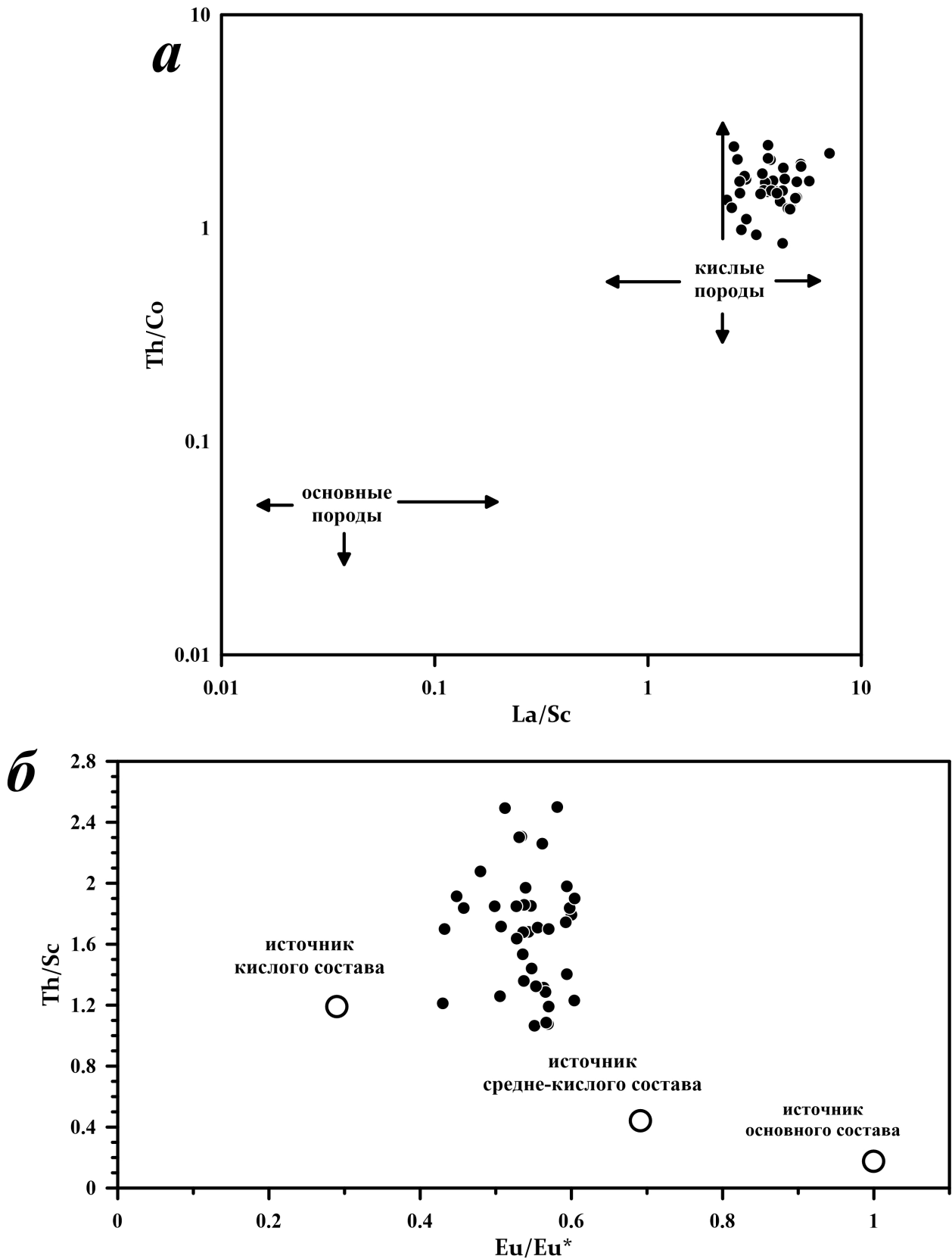


Рис. 5. Положение точек соотношений Th/Co – La/Sc (а) (Cullers, 1999) и Th/Sc – Eu/Eu* (б) (Cullers, 2002) на дискриминационных диаграммах.

Fig. 5. Position of Th/Co – La/Sc (a) (Cullers, 1999) and Th/Sc – Eu/Eu* (б) (Cullers, 2002) ratio points on discrimination diagrams.

Для гидротермальных (нормальных) осадков эта величина > 2 , для осадков, где присутствует гидротермальное влияние, $Se/La < 2$. В осадках Тонкинского залива среднее значение Se/La 2.02 ± 0.06 , т.е. изучаемые осадки не имеют примеси гидротермального/эксталятивного материала. На это указывают и величины литохимического модуля Страхова $(Fe+Mn)/Ti$ (от 5.5 до 24.7, среднее — 9.9 ± 3.2 , таблица), который часто применяют в качестве индикатора гидротермальных поставок в осадках (Страхов, 1976) (рис. 6).

Анализ корреляционных связей суммы содержаний РЗЭ с концентрациями других элементов (Шакиров и др., 2017) позволяет выявить особенности их геохимического поведения. Максимальные положительные корреляционные нагрузки наблюдаются для Σ РЗЭ с группой литофильных элементов Ti (0.85), Al (0.72), Fe (0.60), Zr (0.65), Sc (0.70).

Высокие положительные корреляционные связи характерны для Σ РЗЭ с группой сиде-

рофильных элементов: Fe (0.60), Ni (0.75), Co (0.75), V (0.74), Cr (0.73), что, очевидно, является следствием сорбционных процессов, связанных с оксигидроксидами железа (Sholkovitz, 1995).

Значимые корреляционные связи отмечаются с элементами, входящими в состав глинистой составляющей осадка: Al (0.72), K (0.70), Li (0.63), Be (0.68), Rb (0.73), Cs (0.68), поскольку глинистые минералы играют важную роль в накоплении РЗЭ (рис. 7). Более слабые положительные корреляционные связи наблюдаются у РЗЭ с элементами, связанными с органическим веществом: C_{org} (0.46), Ca (0.01), Sr (0.15), P (0.52), что может указывать на второстепенную роль биогенного фактора в накоплении РЗЭ в осадках Тонкинского залива. Отсутствие корреляции РЗЭ с Ca и Sr предполагает, что источники РЗЭ не связаны с карбонатной составляющей в осадке. Отрицательная корреляция РЗЭ с SiO_2 (-0.7) характеризует SiO_2 как разбавитель при накоплении РЗЭ в осадках.

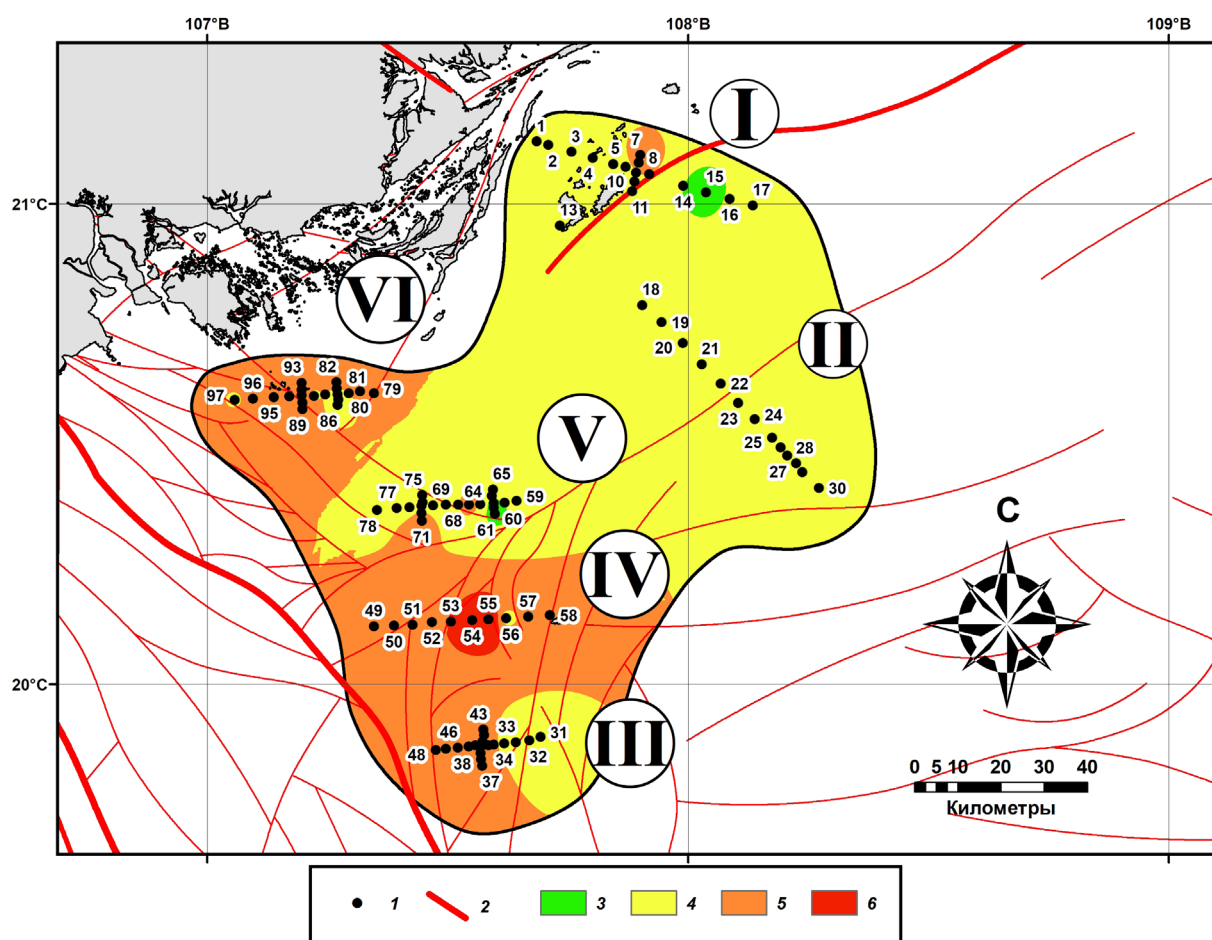


Рис. 6. Значения литохимического модуля $(Fe+Mn)/Ti$ (Страхова) для поверхностных донных осадков Тонкинского залива: 1 — станции отбора; 2 — разломные зоны. Интервалы значений модуля Страхова: 3 — (5.5–7.5); 4 — (7.4–10); 5 — (10.1–14.5); 6 — (14.6–24.7). Римские цифры в кружках — номера профилей.

Fig. 6. Values of lithochemical modulus $(Fe + Mn)/Ti$ (Strakhov) for surface bottom sediments of the Gulf of Tonkin: 1 — sampling stations; 2 — fault zones. Strakhov's modulus value intervals: 3 — (5.5–7.5); 4 — (7.4–10); 5 — (10.1–14.5); 6 — (14.6–24.7). Roman numerals in circles are numbers of profiles.

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

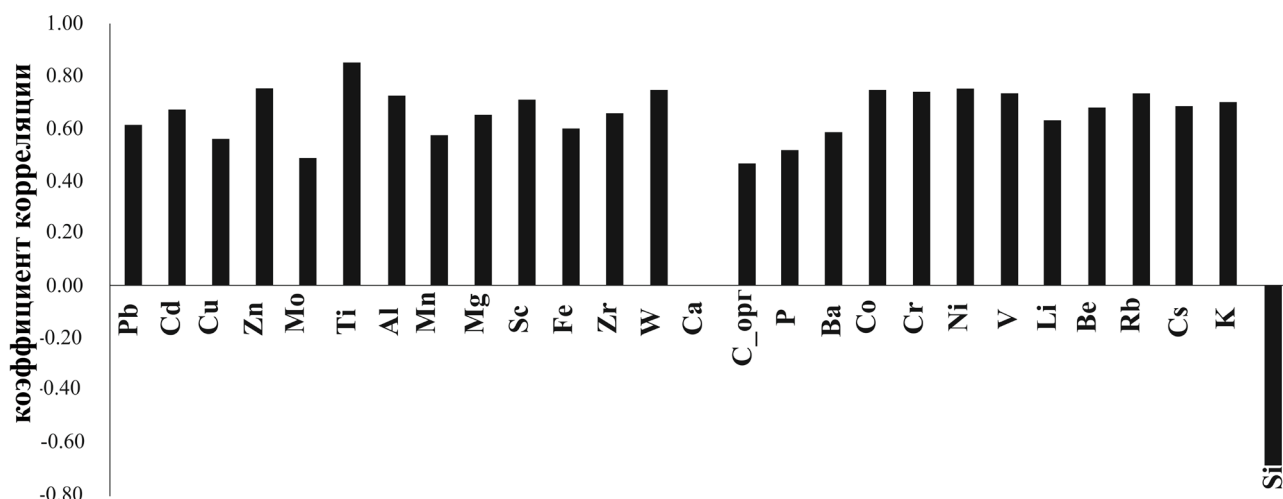


Рис. 7. Диаграмма корреляционных связей суммы РЗЭ с другими химическими элементами.

Fig. 7. Correlation diagram of the sum REE with other chemical elements

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты изучения особенностей распределения РЗЭ в поверхностных осадках Тонкинского залива позволяют сделать следующие выводы. Осадки представлены, в основном, алевритом пелитовым, пелитом алевритовым и микритами. Они обеднены HREE ($0.5-0.7 \times \text{UCC}$), но концентрации LREE и MREE сопоставимы с содержаниями в UCC ($0.8-1.0 \times \text{UCC}$). Цериевая аномалия практически отсутствует, что типично для осадков прибрежно-шельфовых обстановок (Шатров, 2007). Значения индикаторных соотношений La_N/Yb_N , Cr/Th , Th/Co , La/Sc , Th/Sc , четкая отрицательная европиевая аномалия, а также положение фигуративных точек на дискриминационных диаграммах свидетельствуют о преобладании в областях питания пород кислого состава. Величины отношения Ce/La и значения литохимического модуля Страхова $(\text{Fe}+\text{Mn})/\text{Ti}$ позволяют говорить об отсутствии влияния эндогенных эксгальвативных процессов на формирование осадка. Сопоставление величин отношения Eu/Sm с измеренными концентрациями метана указывает на низкую проницаемость земной коры и характеризует эти осадки как флюидоупоры, способствующие накоплению и сохранению залежей углеводородов.

Тесные корреляционные связи РЗЭ с Ti, Al, Fe, Mg, Zr, K, Rb обусловлены, вероятно, доминирующей ролью терригенных источников РЗЭ и значительной роли глинистых минералов и гидроксидов железа в миграции и накоплении РЗЭ.

Авторы признательны рецензентами, а также к.т.н. В.А. Рашидову за ценные конструктивные рекомендации и замечания, благодаря которым статья была значительно улучшена.

Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания ТОИ ДВО РАН «Газогеохимические поля Мирового океана, геодинамические процессы и потоки природных газов, влияющие на формирование геологических структур с залежами углеводородов и аутигенной минерализации», гос.регистрация № 121021500055-0.

Список литературы [References]

- Акуличев В.А., Шакиров Р.Б., Обжиров А.И. и др. Аномалии природных газов в заливе Тонкин (Южно-Китайское море) // ДАН. 2015. Т. 461. № 1. С. 53–57. <https://doi.org/10.7868/S0869565215070166> [Akulich V.A., Obzhir A.I., Shakirov R.B. et al. Anomalies of Natural Gases in the Gulf of Tonkin (South China Sea) // Doklady Earth Sciences. 2015. V. 461. № 1. P. 203–207. <https://doi.org/10.1134/S1028334X15030010>].
- Арешев Е.Г. Нефтегазоносность окраинных морей Дальнего Востока и Юго-Восточной Азии. М.: Аванти, 2003. 288 с. [Areshev E.G. Oil and gas content of the marginal seas of the Far East and South-East Asia. M.: Avanti, 2003. 288 p. (in Russian)].
- Атлас океанов. Тихий океан. Л.: ГУ навигации и океанографии МО СССР, 1977. 302 с. [Atlas of the Oceans. Pacific Ocean. L.: GU of navigation and oceanography of the USSR Ministry of Defense, 1977. 302 p. (in Russian)].
- Власова Г.А., Ле Динь Мау, Нгуен Тхи Тхай Зунг. Гидрометеорологические и гидрофизические характеристики Южно-Китайского моря // Российско-вьетнамские исследования в Южно-Китайском море. Владивосток, 2020. С. 53–71 [Vlasova G.A., Le Dinh Mau, Nguyen Thi Thai Dung. Hydrometeorological and hydrophysical characteristics of the South China Sea // Russian-Vietnamese studies in the South China Sea. Vladivostok. 2020. P. 53–71 (in Russian)].
- Вовк В.С., Гулев В.Л., Дзюбло А.Д. и др. Нефтегазоносность фундамента шельфа северного и центрального Вьетнама // Геология нефти и газа. 2008. № 2.

- C. 45–51 [Vovk V.S., Gulev V.L., Dzyublo A.D. et al. Oil and gas content of the basement of the shelf of northern and central Vietnam // *Geology of oil and gas*. 2008. № 2. P. 45–51 (in Russian)].
- Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука, 2006. 360 с. [Dubinin A.V. Geochemistry of rare earth elements in the ocean. М.: Nauka, 2006. 360 p. (in Russian)].
- Исупова М.В., Михайлов В.Н. Гидрологические процессы в устьевой области р. Хонгха (Красная) // *Водные ресурсы*. 2011. Т. 38. № 5. С. 524–537 [Isupova M.V., Mikhailov V.N. Hydrological processes in the mouth area of the r. Hongha (Red). // *Water resources*. 2011. Т. 38. № 5. P. 524–537 (in Russian)].
- Касаткин С.А., Голозубов В.В., Фунг Ван Фать и др. Проявление кайнозойских сдвиговых дислокаций системы разломов Красной Реки в палеозойских карбонатных толщах острова Катба (северный Вьетнам) // *Тихоокеанская геология*. 2014. Т. 33. № 3. С. 14–28 [Kasatkin S. A., Golozubov V. V., Fung Van Fat, Le Duc Anh. Manifestation of Cenozoic strike-slip dislocations of the Red River fault system in Paleozoic carbonate strata of Catba Island (northern Vietnam) // *Tikhookeanskaya Geologiya*. 2014. V. 33. №3. P.14–28 (in Russian)].
- Леонова Е.А. Геологическое строение и нефтегазоносность Шонгхонгского прогиба (северный шельф Вьетнама) // *Труды РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина*, 2016. № 2 (283). С. 15–22 [Leonova E.A. Geological structure and oil and gas content of the Shonghong trough (northern shelf of Vietnam) // *Proceedings of the Russian State University of Oil and Gas named after I.M. Gubkin*, 2016. № 2 (283). P. 15–22 (in Russian)].
- Маслов А.В., Федоров Ю.Н., Ронкин Ю.Л. и др. Систематика редкоземельных элементов и элементов платиновой группы в тонко-зернистых терригенных породах средней и верхней юры Шаимского нефтегазового района (Западная Сибирь) // *Литосфера*. 2010. № 2. С. 3–24 [Maslov A.V., Fedorov Yu.N., Ronkin Yu.L. et al. Systematics of rare earth elements and platinum group elements in fine-grained terrigenous rocks of the Middle and Upper Jurassic of the Shaim oil and gas region (Western Siberia) // *Lithosphere*. 2010. № 2. P. 3–24 (in Russian)].
- Страхов Н.М. Проблемы геохимии современного океанского литогенеза. М.: Наука, 1976. 299 с. [Strakhov N.M. Problems of geochemistry of modern oceanic lithogenesis. М.: Nauka, 1976. 299 p.].
- Шакиров Р.Б., Обжиров А.И., Сырбу Н.С. и др. Особенности распределения природных газов в донных осадках и воде северо-западной части Тонкинско-го залива (Южно-Китайское море. Вьетнам) // *География и природные ресурсы*. 2015. № 4. С. 178–188 [Shakirov R.B., Obzhirov A.I., Syrbu N.S. et al. Features of the distribution of natural gases in bottom sediments and water in the northwestern part of the Gulf of Tonkin (South China Sea. Vietnam) // *Geography and Nature Resources*. 2015. № 4. P. 178–188 (in Russian)].
- Шакиров Р.Б., Сорочинская А.В., Сырбу Н.С. и др. Газогеохимические особенности осадков залива Тонкин (Южно-Китайское море) // *Вестник ДВО РАН*. 2017. № 4. С. 38–49 [Shakirov R.B., Sorochinskaya A.V., Syrbu N.S. et al. Gas-geochemical features of sediments in the Tonkin Gulf (South China Sea) // *Vestnik of the FEB RAS*. 2017. № 4. P. 38–49 (in Russian)].
- Шатров В.А. Лантаноиды как индикаторы обстановок осадкообразования (на основе анализа опорных разрезов протерозоя и фанерозоя Восточно-Европейской платформы). Автореф. дисс. докт. геол.-мин. наук. М.: ИМГРЭ, 2007. 44 с. [Shatrov V.A. Lanthanides as indicators of sedimentation conditions (based on the analysis of reference sections of the Proterozoic and Phanerozoic of the East European Platform). Abstract of thesis. diss. ...doct. geol.-min. sciences. Moscow: IMGRE, 2007. 44 p. (in Russian)].
- Тейлор С.Р., Мак-Леннан С.М. Континентальная кора, ее состав и эволюция. М.: Мир, 1988. 384 с. [Taylor S.R., McLennan S.M. Continental crust, its composition and evolution. М.: Mir, 1988. 384 p. (in Russian)].
- Cullers R.L. Implications of elemental concentrations for provenance, redox conditions and metamorphic studies of shales and limestones near Pueblo, CO, USA // *Chemical Geology*. 2002. V. 191. № 4. P. 305–327.
- Cullers R.L. The geochemistry of shales, siltstones and sandstones of Pennsylvanian-Permian age, Colorado, USA: implications for provenance and metamorphic studies // *Lithos*. 2000. V. 51. Iss. 3. P. 181–203.
- Cullers R.L., Podkovyrov V.N. The source and origin of terrigenous sedimentary rocks in the Mesoproterozoic U1 group, southeastern Russia // *Precambrian Research*. 2002. № 117. P. 157–183.
- Han X. Q., Suess E., Huang Y. Y. et al. Jiulong methane reef: microbial mediation of seep carbonates in the South China Sea // *Marine Geology*. 2008. V. 249. Iss. 3–4. P. 243–256. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2007.11.012>
- Rudnick R.L., Gao S. Composition of the Continental Crust // *Treatise on Geochemistry*. 2003. V. 3. P. 1–64. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/03016-4>
- Shepard F.P. Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. // *Journal of Sedimentary Petrology*. 1954. V. 24. № 3. P. 151–158. <https://doi.org/10.1306/D4269774-2B26-11D7-8648000102C1865D>
- Sholkovitz E.R. The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries // *Aquatic Geochemistry*. 1995. V. 1. P. 1–34.
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2012.01.007>
- Zhang H., Yang S., Wu N. et al. Successful and surprising results for China's first gas hydrate drilling expedition // *Fire in the ice: methane hydrate newsletter*. Fall issue. 2007. P. 6–9.

**SOME FEATURES OF RARE-EARTH ELEMENT
DISTRIBUTION IN SURFACE SEDIMENTS OF TONKIN BAY
(SOUTH CHINA SEA)**

A.A. Legkodimov, A.V. Sorochinskaya, R.B. Shakirov

*V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute Far Easter Branch, Russian Academy of Sciences,
Vladivostok, Russia, 690041*

Received September 15, 2021; revised May 30, 2022; accepted June 27, 2022

The peculiarities of the rare-earth elements distribution in the surface bottom sediments in the Gulf of Tonkin (South China Sea) are considered. According to the results of granulometric analysis, the sediments are mainly represented by pelitic silt, silty pelite, and miktites. The REE contents normalized to the chondrite composition show the absence of cerium anomaly, the presence of negative europium anomaly and significant fractionation of light and heavy REE. The values of indicator ratios La_N/Yb_N , Cr/Th, Th/Co, La/Sc, Th/Sc indicate the predominance of rocks of intermediate and acidic composition in the erosion areas, due to which sediments were formed. The values of the Ce/La ratio and Strakhov lithochemical modulus $(Fe+Mn)/Ti$ characterize the surface sediments as typical terrigenous without the admixture of endogenous exhalative material. The Eu/Sm ratio values indicate low permeability of the sediments for upward fluid flows, which is consistent with the measured methane concentrations. The analysis of correlations indicates the dominance of the terrigenous source of REE and a significant role of clay minerals and iron hydroxides in the migration and accumulation of REE.

Keywords: REE, sediment granulometry, Gulf of Tonkin, South China Sea.