

УДК 549.324:549.326:550.84:552.56

УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ПИРРОТИНА И ГРЕЙГИТА В ПОРОДАХ БАКЧАРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ, ЗАПАДНАЯ СИБИРЬ

Рудмин Максим Андреевич¹,
rudminma@tpu.ru

Мазуров Алексей Карпович¹,
akm@tpu.ru

Рубан Алексей Сергеевич¹,
ruban@tpu.ru

Усольцев Дмитрий Георгиевич¹,
usoltsev_d@mail.ru

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

В последнее время образование пирротина и грейгита в осадочных породах всё чаще связывают с сульфат-метановыми транзитными зонами современных отложений. В работе рассматриваются метаногенерирующие процессы как одни из возможных механизмов формирования сульфидов железа в осадочных породах Бакчарского месторождения.

Основная цель работы заключается в восстановлении условий формирования ферромагнитных сульфидов в породах Бакчарского месторождения для раскрытия режимов и процессов, протекающих в осадках древнего эпиконтинентального Западно-Сибирского моря на границе палеоцена и эоцена, а также для объяснения высокой намагниченности этих пород.

Авторами были проведены минералогические (сканирующая электронная микроскопия, рентгенодифракционный анализ), геофизические (каппаметрия), геохимические (рентгенофлуоресцентный анализ, ИСП-МС) исследования пород (образцы из керна скважин), содержащих пирротин и грейгит, с целью восстановления развития специфических постосадочных процессов в пределах шельфа древнего Западно-Сибирского моря.

В результате проведенных исследований выдвигается теория об образовании ферромагнитных сульфидов в отложениях Бакчарского месторождения в условиях диффундирующего вверх флюида метана и ограниченного количества сульфид-иона. Эта обстановка обогащалась палеоокислительными (Mo, U, V) и палеопродуктивными индексами (Va_{90} и P). Породы, содержащие пирротин и грейгит, обладают высокой магнитной восприимчивостью (выше $80 \cdot 10^{-5}$ СИ), что является полезным свойством для их идентификации в кернах скважин методами магнитного каротажа. Наличие пирротина и грейгита в осадочных породах может служить предпосылкой для обнаружения газовых залежей в палеоцен-эоценовом разрезе Западной Сибири. Выбросы метана в пределах древнего Западно-Сибирского моря, вероятно, провоцировали подводные оползневые процессы и оказывали непосредственное влияние на глобальное изменение климата на границе палеоцена и эоцена.

Ключевые слова:

Пирротин, грейгит, ферромагнитные сульфиды, сидерит, диагенез, сульфат редукция, метан, магнитная восприимчивость, палеоцен, эоцен, условия осадкообразования, Бакчарское месторождения, Западная Сибирь.

Введение

В настоящее время отдельное внимание уделяется изучению ферромагнитных сульфидных минералов в морских осадочных породах. К ним относятся грейгит (Fe_3S_4) и моноклинный пирротин (Fe_7S_8) [1, 2]. Наличие этих минералов, как правило, обеспечивает относительно высокие показатели магнитной восприимчивости в осадочных породах [3–5]. Понимание происхождения ферромагнитных сульфидов позволяет раскрыть условия специфических седиментационных и диагенетических процессов в морских осадочных средах [6–11], а также оценить надежность палеомагнитных данных этих отложений [3, 4, 9, 12].

На сегодняшний момент существует несколько теорий о природе магнитных сульфидов железа в осадочных отложениях: диагенетическая [1, 6, 9, 11], обломочная [13, 14] и гидротермальная [15, 16]. Находки этих минералов изучены в осадках Чер-

ного моря [7, 8], желоба Нанкай (Nankai Trough) на внешнем шельфе Японии [4, 11], Гидратного хребта (Hydrate Ridge) на внешнем шельфе Орегона [9], на континентальном шельфе Желтого моря [17], на острове Тайвань [12–14] и т. д. Известно, что в диагенезе ферромагнитные сульфиды могут образовываться под действием сульфат-редукции [18], анаэробного окисления метана [7, 8, 19] и газогидратных систем [9, 11, 20].

В последнее время образование этих минералов всё чаще связывают с воздействием метана на морские осадки [4, 7–9, 11]. Это важно, поскольку, по мнению многих ученых, выбросы метана в атмосферу сыграли важную роль в глобальном изменении климата в прошлом [21], а также оказывают весомое влияние на климат в настоящее время [22]. Примером глобального изменения климата в прошлые эпохи служит палеоцен-эоценовый термальный максимум [23, 24]. Известно, что одними

из важнейших процессов, которые спровоцировали резкое изменение климата на границе палеоцена и эоцена, послужили глобальные выбросы метана [24–27].

Основная цель данной работы заключается в реконструкции условий формирования ферромагнитных сульфидов в оолитовых железняках Бакчарского месторождения для понятия режимов и процессов, протекающих в осадках древнего эпиконтинентального Западно-Сибирского моря на границе палеоцена и эоцена, а также для объяснения высокой намагниченности этих пород.

Геологические условия

Бакчарское месторождение находится в юго-восточной части Западно-Сибирской равнины (рис. 1, а, b) и является основным месторождением Западно-Сибирского железорудного бассейна [28]. По данным биостратиграфии формирование оолитовых железняков Бакчарского месторождения занимает промежуток от турона до эоцена [29, 30]. Оолитовые железняки залегают среди морских песчаников, алевролитов и глин. Они приурочены к прибрежной области древнего эпиконтинентального Западно-Сибирского моря (рис. 1, а) и тем са-

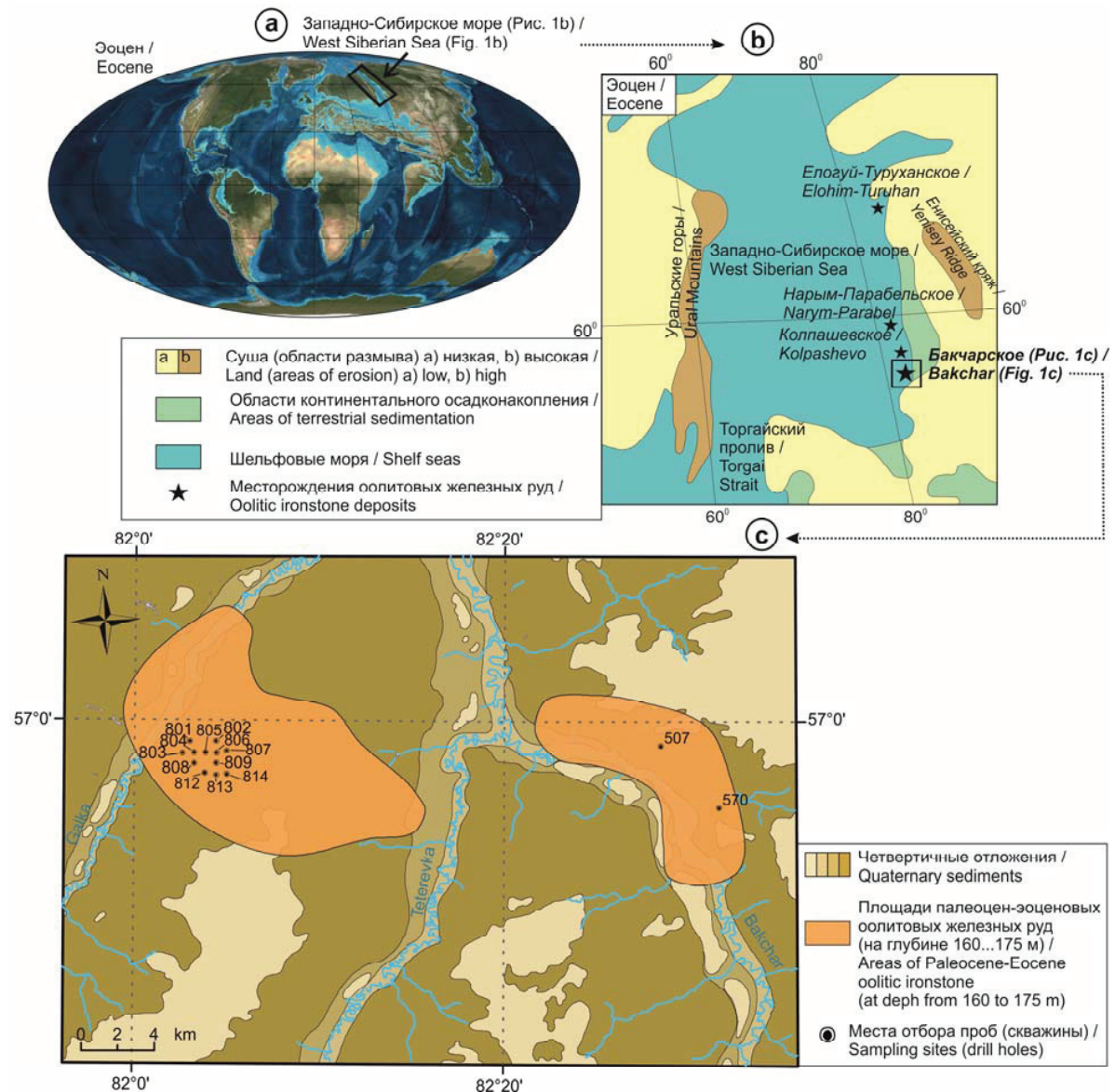


Рис. 1. (а) Обзорная карта расположения изучаемого региона в эоцене (измененная после [31]); (б) Палеогеографическая карта Западной Сибири в эоцене с добавлениями месторождений оолитовых железных руд (измененная после [32]); (с) Геологическая карта Бакчарского месторождения с площадью распространения палеоцен-эоценовых оолитовых железных руд (измененная после [28])

Fig. 1. (a) Location map of the studied region at Eocene (modified after [31]); (b) Paleogeographical map of Western Siberia at Eocene with oolitic ironstone deposits (modified after [32]); (c) Geological map of Bakchar deposit showing the areas of distribution of Paleocene-Eocene oolitic ironstone (modified after [28])

мым распространены вдоль юго-восточного обрамления Западной Сибири [28].

Оолитовые железняки в основном состоят из шамозит-гетитовых оолитов, ооидов, терригенного кварца и полевых шпатов, которые в разной степени цементируются гидрослюдистым, шамозитовым или сидеритовым цементом [33–35]. Изучаемые отложения относятся к верхней части железомещающей толщи, так называемому бакчарскому горизонту, и, по данным биостратиграфии [28, 30], соответствуют палеоцен-эоценовому периоду. Осадочные породы характеризуются переменными значениями магнитной восприимчивости [36, 37].

Материал и методика исследований

Для минералого-геохимических исследований было отобрано более 30 образцов из керна скважин Бакчарского месторождения с интервала 160...175 м (рис. 1, с). Магнитная восприимчивость (MS) была измерена в керне скважин при помощи кашпометра КТ-10 (чувствительность $1 \cdot 10^{-6}$ СИ). Измерения проводились с интервалом 20 см.

Ферромагнитные сульфиды изучались в образцах при помощи рентгенодифракционного анализа и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) [6, 9, 38, 39]. Рентгенодифракционный анализ выполнялся на рентгеновском дифрактометре Bruker D2 Phaser при параметрах измерения 40 кВ и 40 мА. СЭМ проводилась для полированных шлифов с использованием сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 SBU, оснащенного детектором для рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализа (ЭДС) OXFORD X-Max 50 с Si/Li кристаллическим детектором. Ускоряющее напряжение для СЭМ съемки и анализа было 20 кВ с интенсивностью тока зонда в пределах 3,5...15 нА. СЭМ с ЭДС анализом позволила заверить наличие осадочных сульфидов железа и отличить друг от друга пирротин, грейгит, пирит [6, 38].

Силикатный анализ 26 истертых образцов (менее 250 мкм) был выполнен при помощи рентгенофлуоресцентного анализа (HORIBA X-Ray Analytical Microscope XGT 7200, при параметрах 15...50 кВ, 1...100 мА, 100 с, площадь луча 1,2 мм) с пределом обнаружения основных оксидов до 0,01 %. Элементы примеси определялись при помощи масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS). Подготовка проб для ICP-MS выполнялась по методике, детально описанной в [40].

Все элементы нормировались на Al, чтобы исключить влияние терригенного материала на геохимические индикаторы [41, 42]. Al как правило имеет обломочное происхождение и обычно неподвижен во время биологических и диагенетических процессов [43]. Для каждого образца и элемента высчитывался фактор обогащения (EF) по формуле [42]: $X \text{ EF} = (X/Al) / (X_{\text{PAAS}}/Al_{\text{PAAS}})$, где $(X_{\text{PAAS}}/Al_{\text{PAAS}})$ – нормализованное на Al концентра-

ции X элемента в PAAS по [44]. Если $\text{EF} > 1$, то это свидетельствует об аутигенном обогащении элемента над средней концентрацией постаршейского австралийского сланца, а если $\text{EF} > 10$, то это свидетельствует об умеренной или сильной степени аутигенного обогащения металла [42].

Биогенный барий, как индикатор морской палеопродуктивности, был рассчитан по формуле [45]: $Ba_{\text{bio}} = Ba_{\text{total}} \cdot (Al \cdot (Ba/Al)_{\text{detr}})$. В этом уравнении $(Ba/Al)_{\text{detr}}$ представляет собой отношение Ba/Al (0,0037) как глобальный коэффициент, предложенный А. Рейтцом [46].

Результаты

4.1. Литология и условия залегания

Палеоценовые отложения Бакчарского месторождения начинаются с желтовато-серых песчаников, которые вверх по разрезу сменяются оолитовыми железняками (рис. 2). Мощность песчаников может достигать 11,5 м. Подстилаются палеоценовые отложения маастрихтскими оолитовыми железняками или глауконитовыми песчаниками. Мощность палеоценовых оолитовых железняков изменяется от 2,5 до 22 м. Толща палеоценовых оолитовых железняков обычно имеет двухчленное строение. Залегające внизу сыпучие железняки (мощность 0,2...11,4 м) постепенно переходят в крепкие железняки с сидеритовым цементом (мощность 0,2...7,7 м). Далее вверх по разрезу оолитовые железняки через линзы железистых гравелитов (мощностью от 0,1 до 1,1 м) сменяются параллельно слоистыми эоценовыми гидрослюдистыми глинами средней мощностью 12,5 м.

Маастрихтские оолитовые железняки (рис. 3, а) имеют коричневатую-серую окраску, среднезернистые. Состоят из терригенных обломков (30...40 %), шамозит-гетитовых ооидов (20...25 %), глауконита (8...20 %) с шамозитовым цементом. В шамозитовом матриксе обычно отмечаются микрокристаллы сидерита и в редких случаях сфалерит, фрамбоиды пирита, апатит. Маастрихтские глауконитовые песчаники имеют мелкозернистую структуру и серовато-зеленый цвет. Состоят из кварца (40...54 %), глауконита (22...33 %), шамозит-гетитовых ооидов (5...20 %) с шамозитовым цементом.

Палеоценовые песчаники (рис. 3, б) имеют среднезернистую структуру, желтовато- или зеленовато-серую окраску. Песчаники состоят из терригенных обломков (55...60 %) кварца и полевых шпатов, шамозит-гетитовых ооидов (10...45 %), глауконита (3...15 %) и шамозитового цемента. В цементе песчаников образуются фрамбоиды пирита. Оолитовые железняки с аморфным гидрогетитовым цементом (рис. 3, с) состоят из кварца (20...30 %), шамозит-гетитовых оолитов (40...60 %) и глауконита (до 5 %). Сыпучие оолитовые железняки (рис. 4, а) имеют среднезернистую структуру и черный цвет. Состоят из шамозит-гетитовых оолитов (70...80 %) и терригенных обломков кварца (20...30 %). Крепко сцементированные железняки (рис. 3, д) имеют среднезерни-

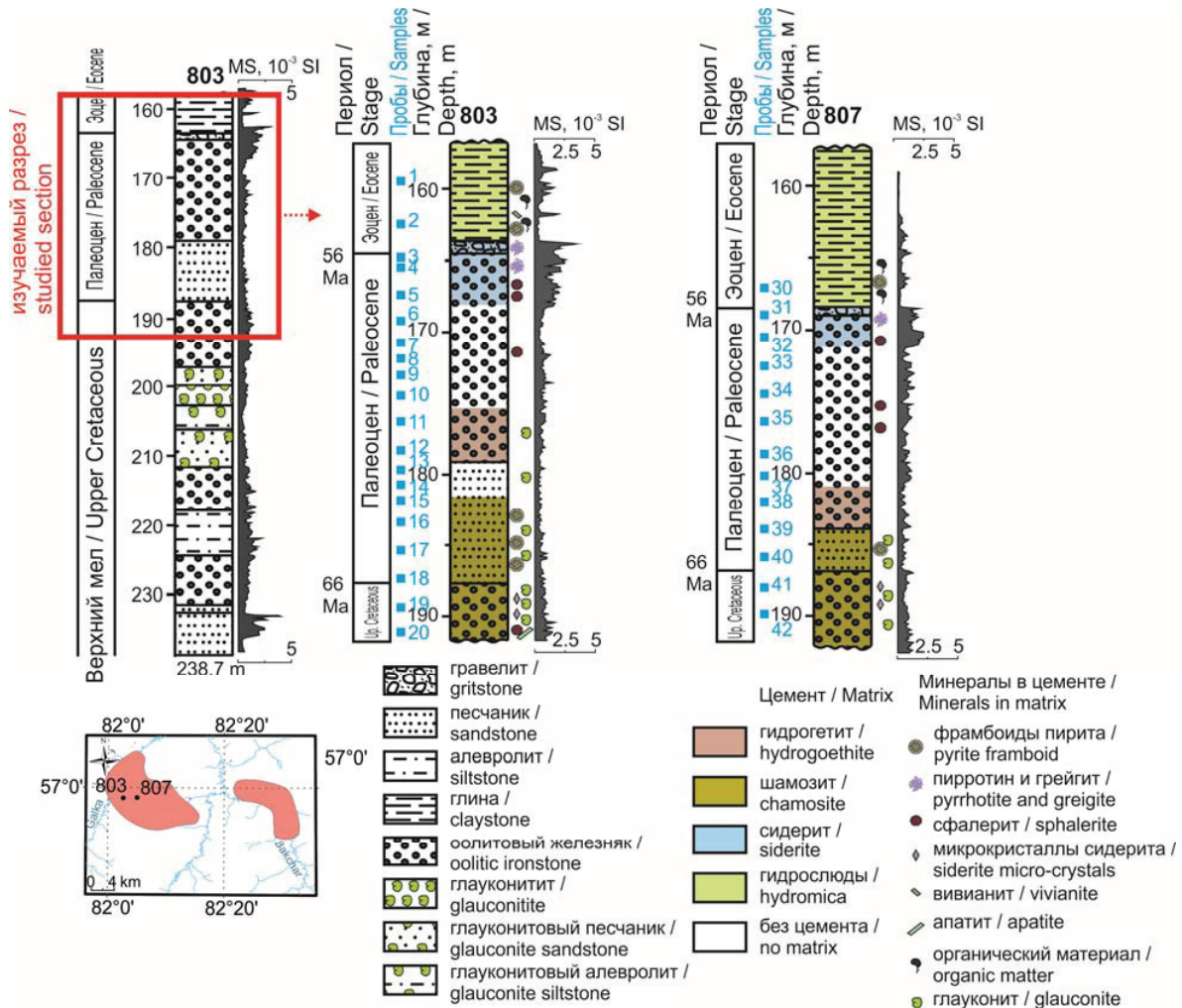


Рис. 2. Стратиграфические колонки Бакчарского месторождения с вертикальными профилями магнитной восприимчивости

Fig. 2. Stratigraphic columns of Bakchar deposit with magnetic susceptibility profile

стую структуру и коричневатый-черный цвет. Состоят из шамозит-гетитовых оолитов (50...60 %), кварца (5...10 %) и сидеритового цемента. Железистые гравелиты (рис. 4, b) имеют табачный цвет. Состоят из крупных обломков кварца, оолитов, глауконита с сидеритовым цементом.

Эоценовые глины параллельнослоистые с зеленовато-серым цветом с прослоями и линзами алеврита (рис. 4, c). Глины гидрослюдистые с органическим материалом, вивианитом (в редких случаях), фрамбоидами пирита (в подошве).

4.2. Магнитная восприимчивость

Профиль магнитной восприимчивости для всей железовмещающей толщи Бакчарского месторождения и для его палеоцен-эоценового разреза представлен на рис. 2. Магнитная восприимчивость палеоцен-эоценовых пород изменяется от 3,2 до $658,4 \cdot 10^{-5}$ СИ (в среднем $27,4...66,5$ СИ). Магнитная восприимчивость пород, содержащих грейгит и пирротин, отличается повышенными значениями – $84,6...658,4 \cdot 10^{-5}$ СИ ($140,5...232,8 \cdot 10^{-5}$ СИ в среднем),

относительно оолитовых железняков и эоценовых глин ($10,6...434,8 \cdot 10^{-5}$ СИ ($44,8...100,5 \cdot 10^{-5}$ СИ в среднем) и $3,2...299,3 \cdot 10^{-5}$ СИ ($18,3...42,8 \cdot 10^{-5}$ СИ в среднем), соответственно).

4.3. Минералогия

Ферромагнитные сульфиды (пирротин и грейгит) в изучаемых палеоцен-эоценовых отложениях находятся в ассоциации с сидеритом и пиритом в осадочном цементе.

Среди сульфидов железа в породах Бакчарского месторождения наиболее распространен пирит (рис. 5). Пирит встречается в виде фрамбоидов (рис. 5, c), идиоморфных кристаллов (рис. 5, b) и полифрамбоидных агрегатов (рис. 5, a). Фрамбоиды пирита состоят из мелких кристаллов. Иногда пирит образует полифрамбоидные агрегаты, каждый из которых состоит из нескольких индивидуальных фрамбоидов. Размер фрамбоидов изменяется от 3 до 46,6 мкм.

Данные рентгенодифракционного анализа всех образцов, содержащие пирротин, показывают пе-

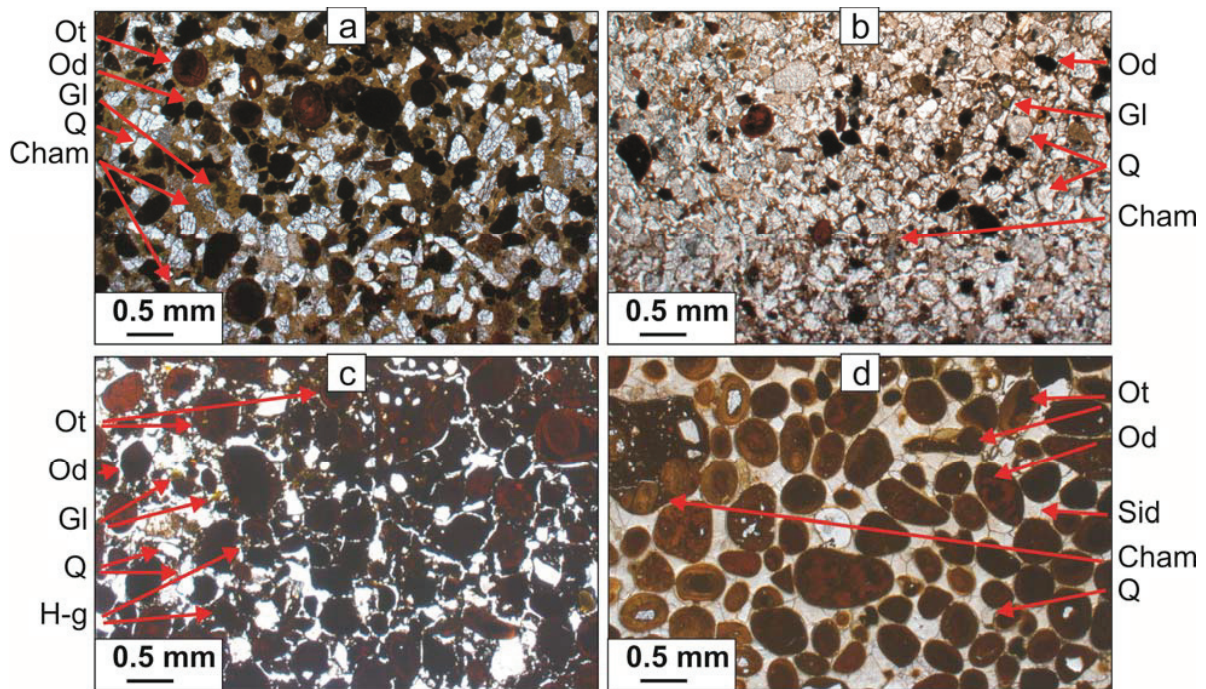


Рис. 3. (а) Маастрихтские оолитовые железняки с шамозитовым цементом (образец 19); (б) Палеоценовый песчаник (образец 16); (с) Палеоценовый оолитовый железняк с гидрогетитовым цементом (образец 11); (д) Палеоценовый оолитовый железняк с сидеритовым цементом (образец 5); Ot – шамозит-гетитовые оолиты, Od – шамозит-гетитовые ооиды, Gl – глауконит, Q – кварц, Cham – шамозитовый цемент, Sid – сидеритовый цемент, H-g – гидрогетитовый цемент. Все фотографии сделаны в шлифах в проходящем свете (без анализатора)

Fig. 3. (a) Maastrichtian oolitic ironstone with chamosite matrix (sample 19); (b) Paleocene sandstone (sample 16); (c) Paleocene oolitic ironstone with hydrogoethite matrix (sample 11); (d) Paleocene oolitic ironstone with siderite matrix (sample 5); Ot – chamosite-goethite oolites, Od – chamosite-goethite ooids, Gl – glauconite, Q – quartz, Cham – chamosite matrix, Sid – siderite matrix, H-g – hydrogoethite matrix. All photomicrographs are in thin-section and ordinary light

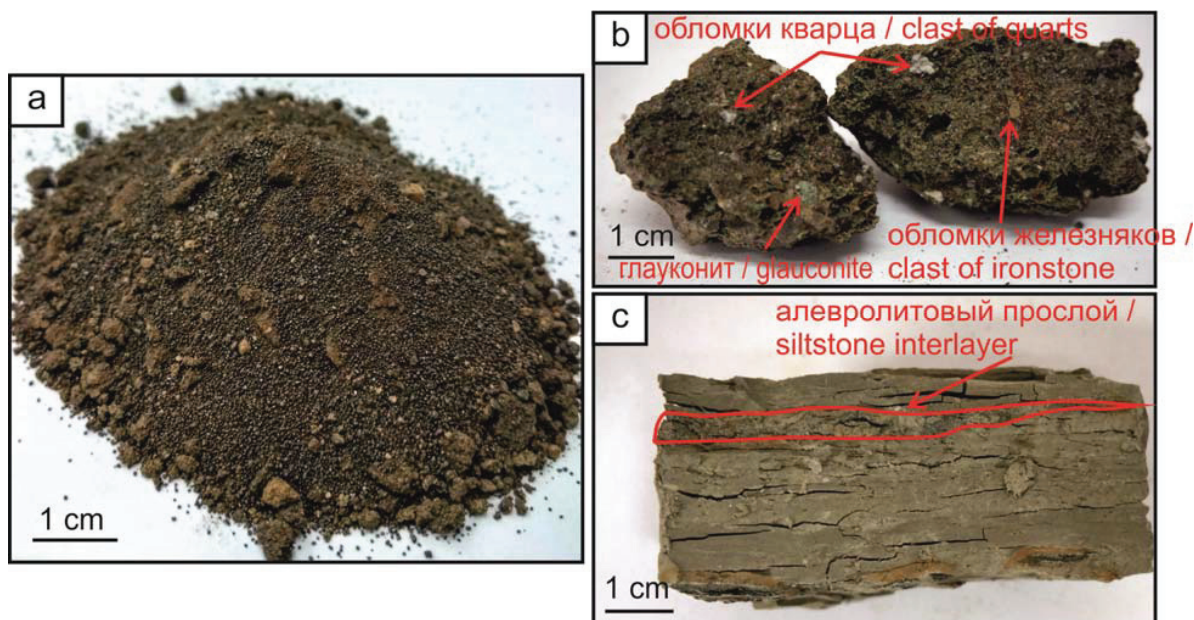


Рис. 4. (а) Палеоценовый сыпучий оолитовый железняк (образец 9); (б) Эоценовый гравелит с глауконитом, обломками железняков и кварцем (образец 3); (с) Эоценовые глины с прослоями алевролита (образец 2)

Fig. 4. (a) Paleocene loose oolitic ironstone (sample 9); (b) Eocene gritstone with glauconite, clasts of ironstone and quartz (sample 3); (c) Eocene claystone with siltstone interlayer (sample 2)

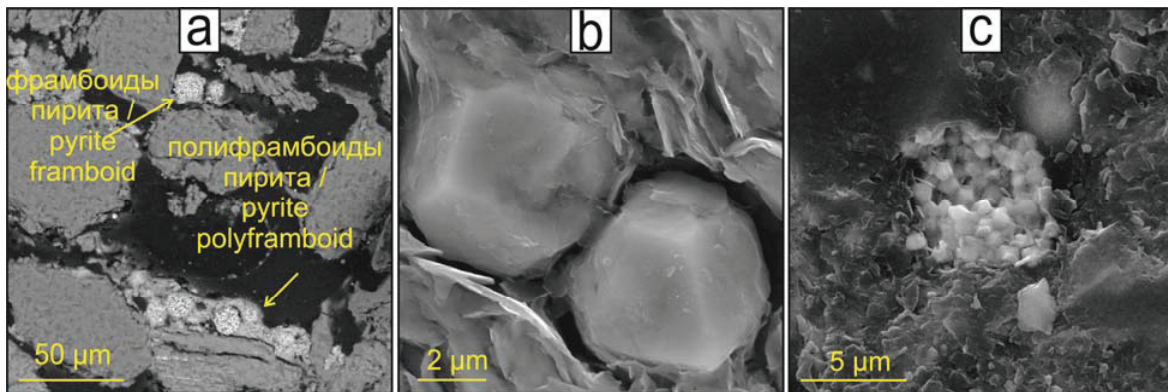


Рис. 5. (а) Фрамбоиды и полифрамбоиды пирита в эоценовой глине (образец 2); (b) Идиоморфный пирит в эоценовой глине (образец 1); (с) Фрамбоиды пирита в палеоэоценовом песчанике (образец 40). Снимки в обратно рассеянных (а) и вторичных (b, с) электронах

Fig. 5. (a) Pyrite framboids and polyframboids in Eocene claystone (sample 2); (b) Euhedral pyrite in Eocene claystone (sample 1); (c) Pyrite framboid in Paleocene sandstone (sample 40). Backscattered (a) and secondary (b, c) electron micrographs

ременные, относительно низкие, но измеримые количества моноклинного пирротина. Моноклинный пирротит выделяется по 5 основными отражениями. В частности, двойной пик при угле 2° около 44° является диагностическим отражением для моноклинного пирротина.

Фрамбоиды пирита преобладают в оолитовых железняках, песчаниках и алевролитах с шамозитовым или глинистым цементом. В эоценовых глинах пирит наблюдается в линзах алевролита (рис. 5, а). В эоценовых гравелитах пирит ассоциируется с сидеритом, грейгитом (рис. 6, b) и пирротинном.

Грейгит и пирротин встречается в палеоэоценовых оолитовых железняках и гравелитах среди сидеритового цемента. Грейгит имеет неправильные и субизометричные агрегаты (рис. 6, a, b), в некоторых случаях в ассоциации с пиритом (рис. 6, b).

Пирротин встречается в виде железосульфидных нодулей (рис. 6, b–d). Эти нодули (примерно до 1 мм) имеют различную форму. Нодули часто имеют остроконечную (рис. 6, b, c) внешнюю поверхность и состоят из хаотично ориентированных тонких игольчатых кристаллов (рис. 6, b, c, e). Пирротин иногда прорастает в обломочных минералах (рис. 6, d) и сидеритовых конкрециях (рис. 6, b).

С ферромагнитными сульфидами железа всегда находится в ассоциации сидерит. Сидерит в палеоэоценовых отложениях является основным минералом цемента (рис. 7, a), иногда в ассоциации с шамозитом (рис. 7, b). В основании (подшве) крепко сцементированных оолитовых железняков сидерит является составной частью шамозит-сидеритового цемента, в котором часто встречается сфалерит (рис. 7, b). Сфалерит имеет сферическую, реже субидиоморфную форму. Сидерит полностью занимает межзерновое пространство в верхней части палеоэоценовых железняков, а также в эоценовых гравелитах. В этих породах он иногда образует конкреции (рис. 6, b) и ассоциируется с

пирротинном и грейгитом (рис. 6). В маастрихтских отложениях сидерит в виде агрегатов размером до 50 мкм присутствует в шамозитовом цементе (рис. 7, c), иногда со сфалеритом и апатитом (рис. 7, c).

4.4. Геохимия

На рис. 8 показано вертикальное распределение основных элементов и факторов обогащения некоторых микроэлементов в изучаемом разрезе. Эти элементы, как правило, рассматриваются как надежные геохимические индикаторы для оценки влияния обломочного сноса (Al, Ti), окислительно-восстановительных условий (Mo, U, V) и первичной продуктивности (Ba, Zn, Cu, P) в морской осадочной среде [41, 42, 47, 48].

Ti имеет сильную корреляцию с Al ($>0,75$), что доказывает его терригенную природу. Колебания фактора обогащения Ti в разрезе связаны с изменением притока обломочного материала [42, 47]. Другие элементы (Mo, U, V, Ba, Zn, Cu, P) имеют биогенное или аутигенное происхождение [41, 47], что подтверждается их слабой корреляцией с Al ($<0,6$), вплоть до её отсутствия.

В верхнем палеоэоцено Бакчарского месторождения факторы обогащения геохимических индикаторов палеоокислительных обстановок относительно стабильны и достигают высоких значений (15 для Mo, 18 для U, 37 для V). Их пики регистрируются для оолитовых железняков с сидеритовым цементом и включениями ферромагнитных сульфидов. Эти индикаторы коррелируют с факторами обогащения P и Fe. Факторы обогащения P и Fe характеризуются высокими значениями и изменяются в пределах 3,1...30,9 для P, и 6,8...36,5 для Fe.

Увеличению значений факторов обогащения палеоредокс индикаторов предшествуют пики содержания биогенного бария, соответствующие маастрихтским и нижнепалеоэоценовым породам. Другой пик биогенного бария фиксируется на границе

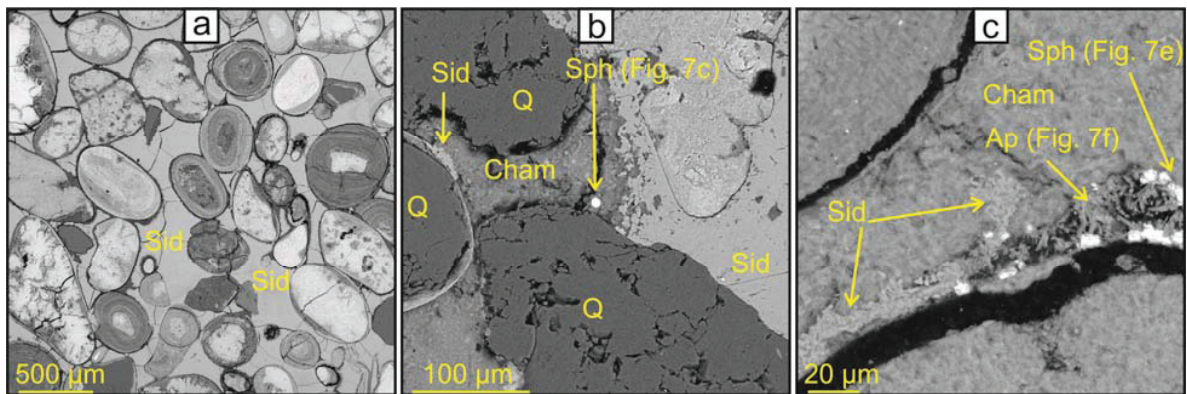


Рис. 7. (а) Сидеритовый цемент в эоценовом оолитовом железняке (образец 32); (б) шамозит-сидеритовый цемент с субдиоморфным сфалеритом в палеоценовом оолитовом железняке (образец 5); (с) шамозитовый цемент с сидеритом, сфероидальным сфалеритом и апатитом в маастрихтском оолитовом железняке (образец 20). Снимки в обратно-рассеянных электронах. Sid – сидерит, Q – кварц, Cham – шамозит, Sph – сфалерит, Ap – апатит

Fig. 7. (a) Siderite matrix in Eocene oolitic ironstone (sample 32); (b) chamosite-siderite matrix with subhedral sphalerite in Paleocene oolitic ironstone (sample 5); (c) chamosite matrix with siderite, spheroidal sphalerite and apatite in Maastrichtian oolitic ironstone (sample 20). Backscattered electron micrographs. Sid – siderite, Q – quartz, Cham – chamosite, Sph – sphalerite, Ap – apatite

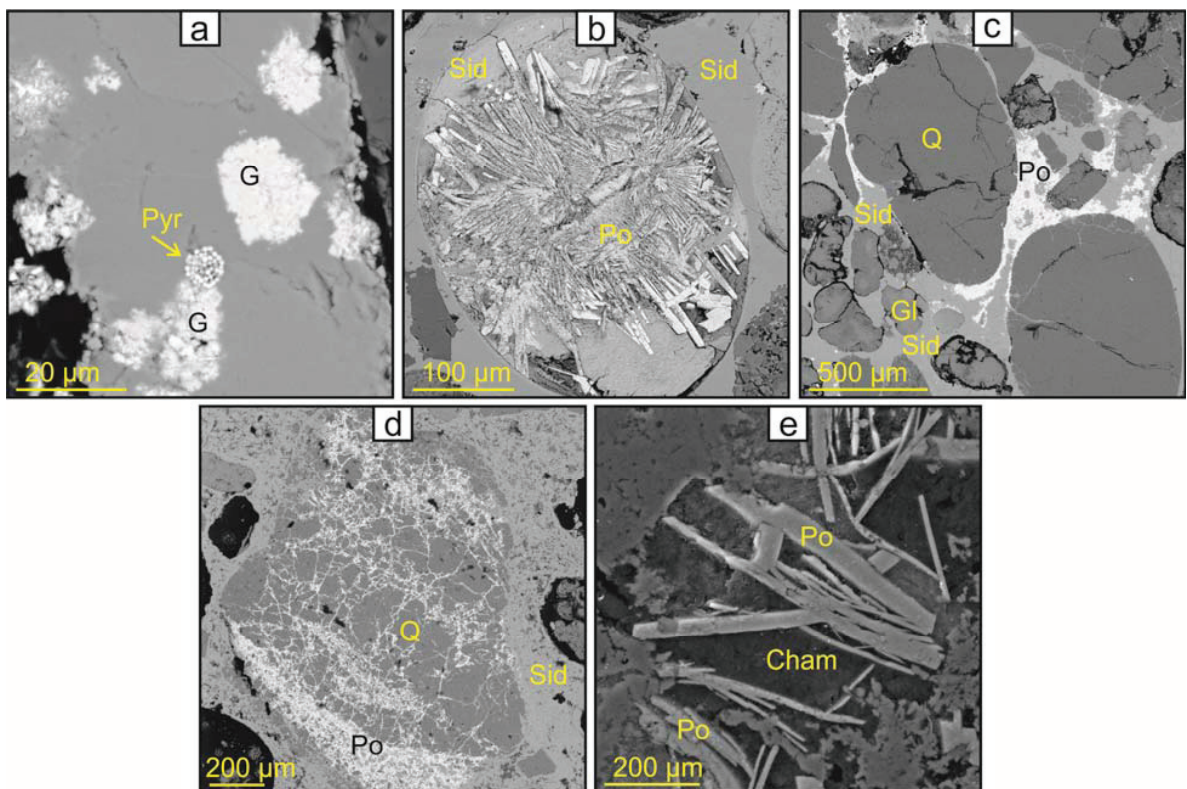


Рис. 6. (а) Грейгит с пиритом в сидеритовом цементе гравелита (образец 3); (б) Пирротинные нодули в сидеритовой конкреции; (с) Пирротинные нодули в сидеритовом цементе гравелита (образец 3); (д) Пирротин в микротрещинах обломочного кварца оолитового железняка (образец 31); (е) Случайно ориентированные мелкие игольчатые пирротинные пластинки в гравелите (образец 3). Снимки в обратно рассеянных (а–д) и вторичных (е) электронах. G – грейгит, Po – пирротин, Pyr – пирит, Sid – сидерит, Q – кварц, Gl – глауконит, Cham – шамозитовый цемент

Fig. 6. (a) Greigite with pyrite framboid in siderite matrix of gritstone (sample 3); (b) Pyrrhotite nodules in siderite matrix of gritstone (sample 3); (c) Pyrrhotite nodules in siderite matrix of gritstone (sample 3); (d) Pyrrhotite in micro-cracks in detrital quartz (sample 31); (e) Randomly oriented fine acicular pyrrhotite laths in gritstone (sample 3). Backscattered (a–d) and secondary (e) electron micrographs. G – greigite, Po – pyrrhotite, Pyr – pyrite, Sid – siderite, Q – quartz, Gl – glauconite, Cham – chamosite matrix

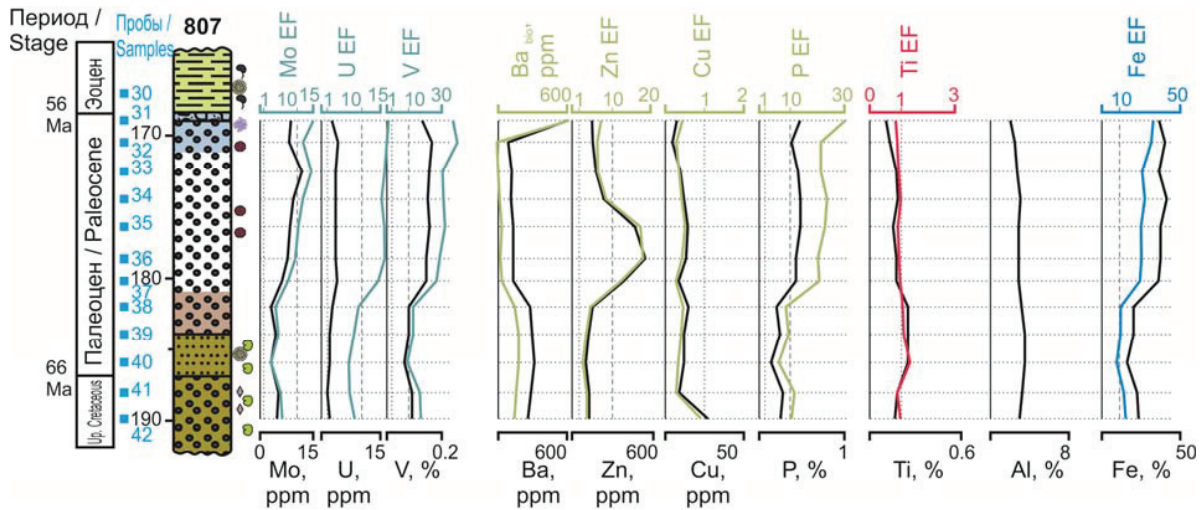


Рис. 8. Хемостратиграфический вертикальный профиль факторов обогащения и соответствующих элементов (черная линия) палеоцен-эоценовых отложений Бакчарского месторождения (условные обозначения см. на рис. 2)

Fig 8. Chemostratigraphic profiles of enrichment factors and Al for Paleocene-Eocene sediments of Bakchar deposit (see legend in Fig. 2)

палеоцена и эоцена в гравелитах с сидеритовым цементом и ферромагнитными сульфидами железа. Концентрации биогенного бария достигают 660 ppm при среднем колебании 18,4...182,3 ppm.

Факторы обогащения индексов палеопродуктивности Zn и P, как правило, высокие, при максимальных значениях в верхнем палеоцене (более 10). Пик цинка (19,5) соответствует сыпучим оолитовым железнякам с минимальной концентрацией биогенного бария. Фактор обогащения меди в изучаемом разрезе находится на низком уровне (менее 1). Период максимального обогащения индикаторов палеопродуктивности соответствует палеоцен-эоценовой границе с содержанием Ba_{bio} (660 ppm) и P EF (30,9).

Фактор обогащения титана имеет низкие значения (<1) в верхнепалеоценовых породах.

Обсуждение результатов

Тесная ассоциация пирротина и грейгита с сидеритом (рис. 6) свидетельствует об активности диоксида углерода и сульфат-редукции в обстановке их формирования [1, 9]. Эти процессы сопровождались консорциумом сульфатредуцирующих бактерий и метанотрофных архей [49] в морском осадке. В этих условиях высвобождался сульфид, вступающий в реакцию с растворенным железом или железосодержащими минералами, что приводило к формированию сульфидных минералов [39, 50].

Согласно модели Бернера [2], пирротин и грейгит представляют собой промежуточные сульфидные стадии в процессе формирования пирита. Прерывание процесса пиритизации способствует сохранности пирротина и грейгита в морских отложениях, что может быть вызвано ускорением темпа осадконакопления и изоляцией осадка от доступа нисходящего потока вод, насыщенных сульфатом [7, 8]. В изучаемом разрезе ускоренное накопление

эоценовых морских глин могло ограничить доступ сульфид-иона для нижележащих толщ оолитовых железняков.

Сидеритовый цемент оолитовых железняков, которые состоят из минералов, формирующихся в условиях доступа кислорода (гетит, гидрогетит), является контрастным признаком смены кислородных условий среды на бескислородные (метановые), так как известно, что сидерит в изобилии формируется в метановой не-сульфидной обстановке [51]. Смена кислородной обстановки на бескислородную может быть вызвана бактериальным разложением органического вещества с потреблением кислорода, что в итоге приводит к образованию растворенного метана. При этом сформировавшийся в кислородных условиях гетит (в виде оолитов и ооидов) остаётся стабильным в метановой среде [51].

Судя по постепенному преобладанию сидерита в палеоценовых оолитовых железняках, метан диффундировал вверх разреза по пористому пространству породы, вступая в реакцию с находящимся в осадке реакционноспособным железом. Этот процесс приводил к формированию сидеритового цемента. Вероятно, что какая-то часть верхдиффундирующего метана могла выбрасываться в атмосферу. Выбросы метана могли вызывать подводные оползни морского дна [21], что отразилось в накоплении толщ гравелитов с сидеритовым цементом и пирротинном на границе палеоцена и эоцена древнего Западно-Сибирского моря.

Пирротин формировался как в сидеритовом цементе (рис. 6, c, d), так и в сидеритовых нодулях (рис. 6, b) в периоды ограниченной сульфат-редукции. Флюид, насыщенный диоксидом углерода и сульфат ионом, проникал в межзерновое пространство и микротрещины терригенного материала, что отразилось в формировании пирротина и сидерита

внутри зёрен обломочных минералов (рис. 6, *d*). Обильному образованию пирротина, грейгита и отчасти пирита в палеоценовых оолитовых железняках и эоценовых гравелитов способствовали три основных фактора: диффузия метана к границе вода–осадок, его анаэробное окисление и ограниченная активность сульфатредуцирующих бактерий. Обильные количества пирротина и грейгита в морских осадочных породах описано в других областях вблизи концентраций метана около вкрапленных газовых гидратов [4, 7, 8, 11, 38]. Формирование сфалерита в толще оолитовых железняков может быть связано с локальной деятельностью сульфатредуцирующих бактерий, производящих сульфат-ион, который вступал в реакцию с имеющимся в осадке цинком [42, 52] в шамозитовом цементе, в то время как все реакционное способное железо активно взаимодействовало с диоксидом углерода при построении сидеритового цемента.

Отсутствие ферромагнитных сульфидов железа в выше- и нижележащих отложениях объясняется завершенностью процесса пиритизации (рис. 5) в суб-кислородных диагенетических условиях за счет высокой активности сульфатредуцирующих бактерий [2, 53]. В маастрихтских оолитовых железняках за счет ограниченного количества разлагающегося органического материала [54] и, как следствие, относительно низкой доли метана, сидерит формировался в виде мелких агрегатов (рис. 7, *c*) совместно со сфалеритом и апатитом в шамозитовом цементе.

Формирование пирротина и грейгита в оолитовых железняках и гравелитах Бакчарского месторождения приводит к высокой намагниченности этих пород. Породы, содержащие ферромагнитные сульфиды железа, распознаются в изучаемом разрезе по значениям магнитной восприимчивости (рис. 2) выше $80 \cdot 10^{-5}$ СИ ($140,5 \dots 232,8 \cdot 10^{-5}$ СИ, в среднем). Эти результаты доказывают эффективность использования методов скважинного магнитного каротажа для литологической дифференциации подобных разрезов.

Специфическая диагенетическая обстановка палеоцен-эоценового разреза Бакчарского месторождения отражается в геохимических особенностях среды. Обогащение Mo, U, V на фоне слабого обогащения Cu в палеоценовых оолитовых железняках (рис. 8) свидетельствует о сульфидной аноксической постосадочной обстановке с отсутствием органического материала [41, 42, 47]. Отсутствие пирита и преобладание сидеритового цемента могло обеспечиваться диффундирующими вверх флюидами метана. Локальная сульфидизация проявлена в подошве оолитовых железняков с шамозит-сидеритовым цементом и выражена формированием сфалерита. Предполагается, что цинк, адсорбированный из морской воды на железо-марганцевых гидроокислах, высвобождался в аноксической среде [42]. В дальнейшем этот цинк захватывался ограниченным количеством сульфида с образованием сфалерита [52]. На границе палеоцена и эоце-

на под действием выбросов метана и резко возрастающей палеопродуктивности создавалась аноксическая обстановка с ограниченной сульфат-активностью. Сульфидная аноксия продлилась сравнительно недолгое время, после чего в застойном морском режиме накопленный пелитовый материал способствовал изоляции осадка от диффундирующего вниз сульфидного флюида. Свидетельством сульфидной аноксии является обогащение отложений палеоредокс индексами Mo, U, V и палеопродуктивными индексами Va_{bio} и P [41, 42, 47], а также наличие в гравелитах и кровле железняков пирротина, грейгита, пирита. В сульфат-метановой транзитной зоне на границе вода–осадок происходило образование ферромагнитных сульфидов железа и отчасти пирита с захватом Mo, U, V.

Одними из важнейших процессов, сформировавших минералого-геохимический облик палеоцен-эоценовых отложений древнего эпиконтинентального Западно-Сибирского моря, являются образование и последующее окисление метана в совокупности с сульфатредукцией. Основными факторами, влияющими на активность этих процессов, являются: количество органического материала (или биопродуктивность древнего бассейна), доступ кислорода, состав поровых вод, проницаемость и пористость осадка, а также скорость осадконакопления. Формирование пирротина и грейгита в изучаемом разрезе происходило в специфической обстановке, связанной с диффундирующим вверх флюидом, содержащим метан, и ограниченным количеством сульфид-иона. Вероятные выбросы метана в пределах древнего Западно-Сибирского моря могли быть сопряжены во времени с катастрофическими выбросами метана в других областях, которые послужили одной из причин наступления глобального потепления, называемого палеоцен-эоценовым термальным максимумом [25, 26]. Наличие ферромагнитных сульфидов железа в отложениях Бакчарского месторождения, как продукта деятельности метаногенерирующих процессов, может служить предпосылкой для обнаружения газовых залежей в палеоцен-эоценовых толщах Западной Сибири. Формирование этих редких для осадочных пород минералов отражается в их геохимической специфике и повышенной намагниченности. Повышенная магнитная восприимчивость, в свою очередь, может служить важным инструментом для поисков подобных обстановок на других геологических разрезах.

Выводы

Комплексные исследования литологии, минералогии, магнитной восприимчивости и геохимии палеоцен-эоценовых отложений Бакчарского месторождения позволили получить следующие основные выводы.

1. На границе палеоцен-эоцена среди оолитовых железняков и гравелитов с сидеритовым цементом формировалось обильное количество пирротина и грейгита. Образование ферромагнит-

- ных сульфидов происходило в специфической геохимической обстановке (сульфат-метановой транзитной зоне), связанной с диффундирующим вверх флюидом метана и ограниченным количеством сульфид-иона. Эта обстановка характеризуется обогащением (более 10) палеоредокс индексами (Mo, U, V) и палеопродуктивными индексами (Va_{bio} и P).
2. Породы, содержащие пирротин и грейгит, обладают высокой магнитной восприимчивостью (выше $80 \cdot 10^{-5}$ СИ) относительно палеоцен-эоценового разреза (в среднем $27 \dots 66 \cdot 10^{-5}$ СИ). Магнитная восприимчивость пород может служить важным инструментом для поисков методами скважинного магнитного каротажа древних сульфат-метановых транзитных зон на других геологических разрезах, как признак потенциальной газоносности осадочного бассейна.
 3. Наличие пирротина и грейгита в породах Бакчарского месторождения, как результат деятельности метаногенирующих процессов, может служить предпосылкой для обнаружения газовых залежей в палеоцен-эоценовых толщах Западной Сибири.
 4. Выбросы метана в пределах древнего Западно-Сибирского моря могли провоцировать подводные оползневые процессы и оказывать непосредственное влияние на глобальное изменение климата на границе палеоцена и эоцена.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и администрации Томской области в рамках научного проекта 16-45-700090. Авторы благодарны сотрудникам кафедры гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеоэкологии Н.В. Гусевой, А.А. Хвацевской, И.С. Мазуровой за проведение метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Roberts A.P., Turner G.M. Diagenetic formation of ferrimagnetic iron sulphide minerals in rapidly deposited marine sediments, South Island, New Zealand // *Earth and Planetary Science Letters*. – 1993. – V. 115 (1) – P. 257–273.
2. Berner R.A. Sedimentary pyrite formation: an update // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1984. – V. 48 (4). – P. 605–615.
3. Roberts A.P. et al. Magnetic properties of sedimentary greigite (Fe_3S_4): an update // *Reviews of Geophysics*. – 2011. – V. 49 (1). – P. RG1002.
4. Kars M., Kodama K. Rock magnetic characterization of ferrimagnetic iron sulfides in gas hydrate-bearing marine sediments at Site C0008, Nankai Trough, Pacific Ocean, off-coast Japan // *Earth, Planets and Space*. – 2011. – V. 67. – P. 1–12.
5. Horng C.-S., Chen K.-H. Complicated magnetic mineral assemblages in marine sediments offshore of southwestern Taiwan: Possible influence of methane flux on the early diagenetic process // *Terrestrial, Atmospheric and Oceanic Sciences*. – 2006. – V. 17 (4). – P. 1009–1026.
6. Weaver R., Roberts A.P., Barker A.J. A late diagenetic (syn-folding) magnetization carried by pyrrhotite: implications for paleomagnetic studies from magnetic iron sulphide-bearing sediments // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2002. – V. 200 (3). – P. 371–386.
7. Jørgensen B.B. et al. Anaerobic methane oxidation and a deep H_2S sink generate isotopically heavy sulfides in Black Sea sediments // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2004. – V. 68 (9). – P. 2095–2118.
8. Neretin L.N. et al. Pyritization processes and greigite formation in the advancing sulfidization front in the upper Pleistocene sediments of the Black Sea // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2004. – V. 68 (9). – P. 2081–2093.
9. Larrasoana J.C. et al. Diagenetic formation of greigite and pyrrhotite in gas hydrate marine sedimentary systems // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2007. – V. 261 (3). – P. 350–366.
10. Chang L. et al. Identification and environmental interpretation of diagenetic and biogenic greigite in sediments: A lesson from the Messinian Black Sea // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. – 2014. – V. 15 (9). – P. 3612–3627.
11. Kars M., Kodama K. Authigenesis of magnetic minerals in gas hydrate-bearing sediments in the Nankai Trough, offshore Japan // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. – 2015. – V. 16 (3). – P. 947–961.
12. Horng C.-S., Huh C.-A. Magnetic properties as tracers for source-to-sink dispersal of sediments: A case study in the Taiwan Strait // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2011. – V. 309 (1). – P. 141–152.
13. Horng C.-S., Roberts A.P. Authigenic or detrital origin of pyrrhotite in sediments?: Resolving a paleomagnetic conundrum // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2006. – V. 241 (3). – P. 750–762.
14. Horng C.S. et al. Pyrrhotite as a tracer for denudation of the Taiwan orogen // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. – 2012. – V. 13 (8). – P. 1–12.
15. Dill H.G., Siegfanz G., Marchig V. Mineralogy and chemistry of metalliferous muds forming the topstratum of a massive sulfide-metaliferous sediment sequence from East Pacific rise 18'S: Its origin and implications concerning the formation of ochrous sediments in cyprus-type deposits // *Marine Georesources & Geotechnology*. Taylor & Francis Group. – 1994. – V. 12 (2). – P. 159–180.
16. Seewald J.S., Seyfried W.E., Thornton E.C. Organic-rich sediment alteration: an experimental and theoretical study at elevated temperatures and pressures // *Applied Geochemistry*. – 1990. – V. 5 (1–2). – P. 193–209.
17. Lee C.H., Jin J.-H. Authigenic greigite in mud from the continental shelf of the Yellow Sea, off the southwest Korean Peninsula // *Marine Geology*. – 1995. – V. 128 (1). – P. 11–15.
18. Liu J. et al. High-resolution analysis of early diagenetic effects on magnetic minerals in post-middle-Holocene continental shelf sediments from the Korea Strait // *Journal of Geophysical Research*. – 2004. – V. 109 (B3). – P. B03103.
19. Kasten S. et al. Simultaneous formation of iron-rich layers at different redox boundaries in sediments of the Amazon deep-sea fan // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1998. – V. 62 (13). – P. 2253–2264.
20. Housen B.A., Musgrave R.J. Rock-magnetic signature of gas hydrates in accretionary prism sediments // *Earth and Planetary Science Letters*. – 1996. – V. 139 (3–4). – P. 509–519.
21. Kvenvolden K.A. Gas hydrates – geological perspective and global change // *Reviews of Geophysics*. – 1993. – V. 31. – P. 173–187.
22. Tesi T. et al. Massive remobilization of permafrost carbon during post-glacial warming // *Nature Communications*. Nature Publishing Group. – 2016. – V. 7 (13653). – P. 1–10.
23. Zachos J.C. et al. A Transient Rise in Tropical Sea Surface Temperature During the Paleocene-Eocene Thermal Maximum // *Science*. – 2003. – V. 302 (5650). – P. 1551–1554.
24. Bowen G.J. et al. A humid climate state during the Palaeocene/Eocene thermal maximum // *Nature*. Nature Publishing Group. – 2004. – V. 432 (7016). – P. 495–499.

25. Carozza D.A., Mysak L.A., Schmidt G.A. Methane and environmental change during the Paleocene-Eocene thermal maximum (PETM): Modeling the PETM onset as a two-stage event // *Geophysical Research Letters*. – 2011. – V. 38 (5). – P. 1–5.
26. Yamamoto A., Yamanaka Y., Tajika E. Modeling of methane bubbles released from large sea-floor area: Condition required for methane emission to the atmosphere // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2009. – V. 284 (3–4). – P. 590–598.
27. Panchuk K., Ridgwell A., Kump L.R. Sedimentary response to Paleocene-Eocene thermal maximum carbon release: A model-data comparison // *Geology*. – 2008. – V. 36 (4). – P. 315–318.
28. Западно-Сибирский железорудный бассейн / под ред. Ф.Н. Шахова. – Новосибирск: СО РАН СССР, 1964. – 448 с.
29. Podobina V. Regional stratigraphy and its dependency on tectonic movements (case study: Upper Cretaceous and Paleogene stages in Western Siberia) // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. – 2015. – V. 24 (1). – P. 1–6.
30. Podobina V.M. Paleocene biota of the West Siberian Plain // *Special Paper 369: Causes and consequences of globally warm climates in the early Paleogene*. Geological Society of America. – 2003. – V. 369. – P. 181–204.
31. Global Paleogeography. URL: <http://www2.nau.edu/rcb7/globaltext2.html> (дата обращения 26.03.2017).
32. Smith A.G., Smith D.G., Funnell B.M. Atlas of Mesozoic and Cenozoic coastlines. – Cambridge: Cambridge University Press, 1994. – 99 p.
33. Rudmin M.A., Mazurov A.K. Oolitic ores in the Bakchar iron-ore cluster (Tomsk Oblast) // *Doklady Earth Sciences*. – 2016. – V. 471 (2). – P. 1238–1241.
34. Rudmin M., Mazurov A., Bolsunovskaya L. Mineral and Elemental Composition Features of «Loose» Oolitic Ores in Bakchar Iron Ore Cluster (Tomsk Oblast) // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. – 2014 (12003). – V. 21. – P. 1–6.
35. Rudmin M., Mazurov A., Ruban A. Facies and sedimentation model of iron-ore sequence in Bakchar deposit // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. – 2015. – V. 24 (12028). – P. 1–6.
36. Бакшт Ф.Б., Пшеничкин А.Я. Каппаметрические исследования пород и руд Бакчарского месторождения // *Проблемы и перспективы развития минерально-сырьевой базы и предприятия ТЭК Сибири: Материалы межрегиональной научно-практической конференции и круглых столов*. – Томск: ЦНТИ, 2009. – С. 160–167.
37. Рудмин М.А. Фациальные особенности и магнитная восприимчивость рудовмещающих отложений Бакчарского железорудного проявления (Томская область) // *Известия Томского политехнического университета*. – 2014. – Т. 324. – № 1. – С. 48–55.
38. Roberts A.P. et al. Complex polarity pattern at the former Plio-Pleistocene global stratotype section at Vrica (Italy): Remagnetization by magnetic iron sulphides // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2010. – V. 292 (1). – P. 98–111.
39. Roberts A.P., Weaver R. Multiple mechanisms of remagnetization involving sedimentary greigite (Fe₃S₄) // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2005. – V. 231 (3). – P. 263–277.
40. El-Habaak G. et al. The economic potential of El-Gedida glauconite deposits, El-Bahariya Oasis, Western Desert, Egypt // *Journal of African Earth Sciences*. – 2016. – V. 120. – P. 186–197.
41. Brumsack H.-J. The trace metal content of recent organic carbon-rich sediments: Implications for Cretaceous black shale formation // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. – 2006. – V. 232 (2). – P. 344–361.
42. Tribouillard N. et al. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: an update // *Chemical Geology*. – 2006. – V. 232 (1). – P. 12–32.
43. Calvert S., Pedersen T. Geochemistry of Recent oxic and anoxic marine sediments: Implications for the geological record // *Marine Geology*. – 1993. – V. 113 (1–2). – P. 67–88.
44. Taylor S.R., McLennan S.M. The Continental Crust: its Composition and Evolution. An Examination of the Geochemical Record Preserved in Sedimentary Rocks // *The Continental Crust: its Composition and Evolution. An Examination of the Geochemical Record Preserved in Sedimentary Rocks*. – Oxford: Blackwell, 1985. – 312 p.
45. Dymond J., Suess E., Lyle M. Barium in Deep-Sea Sediment: a Geochemical Proxy for Paleoproductivity // *Paleoceanography*. – 1992. – V. 7 (2). – P. 163–181.
46. Reitz A. et al. Biogenic barium and the detrital Ba/Al ratio: a comparison of their direct and indirect determination // *Marine Geology*. – 2004. – V. 204 (3). – P. 289–300.
47. Lebedel V. et al. Geochemical and palaeoecological record of the Cenomanian-Turonian Anoxic Event in the carbonate platform of the Preafrican Trough, Morocco // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. – 2013. – V. 369. – P. 79–98.
48. Algeo T.J., Tribouillard N. Environmental analysis of paleoceanographic systems based on molybdenum–uranium covariation // *Chemical Geology*. – 2009. – V. 268 (3). – P. 211–225.
49. Boetius A. et al. A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane // *Nature*. Nature Publishing Group. – 2000. – V. 407 (6804). – P. 623–626.
50. Riedinger N. et al. Diagenetic Alteration of Magnetic Signals by Anaerobic Oxidation of Methane Related to a Change in Sedimentation Rate // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2005. – V. 69 (16). – P. 4117–4126.
51. Berner R.A. A new geochemical classification of sedimentary environments // *Journal of Sedimentary Research*. – 1981. – V. 51 (2). – P. 359–365.
52. Labrenz M. et al. Formation of Sphalerite (ZnS) Deposits in Natural Biofilms of Sulfate-Reducing Bacteria // *Science*. – 2000. – V. 290 (5497). – P. 1744–1747.
53. Wei H. et al. Episodic euxinia in the Changhsingian (late Permian) of South China: Evidence from framboidal pyrite and geochemical data // *Sedimentary Geology*. – 2015. – V. 319. – P. 78–97.
54. Köhler I. et al. Biological carbon precursor to diagenetic siderite with spherical structures in iron formations // *Nature Communications*. – 2013. – V. 4. – P. 1–7.

Поступила 28.03.2017 г.

Информация об авторах

Рудмин М.А., кандидат геолого-минералогических наук, доцент кафедры геологии и разведки полезных ископаемых Института природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Мазуров А.К., доктор геолого-минералогических наук, первый проректор, профессор кафедры геологии и разведки полезных ископаемых Института природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Рубан А.С., аспирант, ассистент кафедры геологии и разведки полезных ископаемых Института природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Усольцев Д.Г., аспирант кафедры геоэкологии и геохимии Института природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 549.324:549.326:550.84:552.56

CONDITIONS OF FORMATION OF PYRRHOTITE AND GREIGITE IN SEDIMENTS OF BAKCHAR DEPOSIT, WESTERN SIBERIA

Maxim A. Rudmin¹,
rudminma@tpu.ru

Aleksey K. Mazurov¹,
akm@tpu.ru

Aleksey S. Ruban¹,
ruban@tpu.ru

Dmitriy G. Usoltsev¹,
usoltsev_d@mail.ru

¹ National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia.

Recently the formation of pyrrhotite and greigite is more often linked with sulfate-methane transit zones of modern sediments. The paper considers methane generations as one of the possible ways of forming ferromagnetic iron sulfides in sedimentary rocks of Bakchar deposit.

The main aim of the study is to reconstruct the environmental conditions for formation of ferromagnetic sulphides in rocks of the Bakchar deposit for disclosure processes, which occurred in sediments of the ancient epicontinental West Siberian Sea at the Paleocene-Eocene boundary and also for interpretation of the high magnetization of these rocks.

The methods used in the work: mineralogical (scanning electron microscopy, X-ray diffraction analysis), geophysical (kappametry) and geochemical (X-Ray analysis, ICP-MS) studies of sediments (samples from core) which contain pyrrhotite and greigite to reconstruct the evolution of specific postdepositional processes within the shelf of ancient West-Siberian Sea at Paleocene-Eocene boundary. As a result of the investigation the authors advance the theory of ferromagnetic iron sulfides formation in Bakchar deposit sediments with the upward diffusing methane and limited amount of sulfide ion. This environment was enriched with paleoredox proxies (Mo, U, V) and paleoproductivity proxies (Ba_{in} and P). Sedimentary rocks containing pyrrhotite and greigite are characterized by high values of magnetic susceptibility (more than $80 \cdot 10^{-5}$ SI) that is a useful property to identify analogical rocks in drill cores. Presence of ferromagnetic iron sulfides within sedimentary rocks might be used to detect ancient gas hydrate systems in the Paleocene-Eocene sequences of Western Siberia. Methane emissions within the ancient West Siberian Sea might probably triggering large submarine landslides and affecting the global climate change at the Paleocene-Eocene boundary.

Key words:

Pyrrhotite, greigite, iron sulfide, siderite, diagenesis, sulphate reduction, methane, magnetic susceptibility, Paleocene, Eocene, depositional conditions, Bakchar deposit, West Siberia.

This study was supported by the Russian Foundation of Basic Research and Tomsk Region Administration within the framework of the research project 16–45–700090. The authors appreciate N. Guseva, A. Khvashchevskaya and I. Mazurova (Department of Hydrogeology, Engineering Geology and Hydrogeocology, Tomsk Polytechnic University) for geochemical analyses.

REFERENCES

1. Roberts A.P., Turner G.M. Diagenetic formation of ferrimagnetic iron sulphide minerals in rapidly deposited marine sediments, South Island, New Zealand. *Earth and Planetary Science Letters*, 1993, vol. 115 (1), pp. 257–273.
2. Berner R.A. Sedimentary pyrite formation: An update. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1984, vol. 48 (4), pp. 605–615.
3. Roberts A.P. et al. Magnetic properties of sedimentary greigite (Fe_3S_4): an update. *Reviews of Geophysics*, 2011, vol. 49 (1), pp. RG1002.
4. Kars M., Kodama K. Rock magnetic characterization of ferrimagnetic iron sulfides in gas hydrate-bearing marine sediments at Site C0008, Nankai Trough, Pacific Ocean, off-coast Japan. *Earth, Planets and Space*, 2011, vol. 67, pp. 1–12.
5. Horng C.-S., Chen K.-H. Complicated magnetic mineral assemblages in marine sediments offshore of southwestern Taiwan: Possible influence of methane flux on the early diagenetic process. *Terrrestrial, Atmospheric and Oceanic Sciences*, 2006, vol. 17 (4), pp. 1009–1026.
6. Weaver R., Roberts A.P., Barker A.J. A late diagenetic (syn-folding) magnetization carried by pyrrhotite: implications for paleomagnetic studies from magnetic iron sulphide-bearing sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, vol. 200 (3), pp. 371–386.
7. Jørgensen B.B. et al. Anaerobic methane oxidation and a deep H_2S sink generate isotopically heavy sulfides in Black Sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, vol. 68 (9), pp. 2095–2118.
8. Neretin L.N. Pyritization processes and greigite formation in the advancing sulfidization front in the upper Pleistocene sediments of the Black Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, vol. 68 (9), pp. 2081–2093.
9. Larrasoana J.C. Diagenetic formation of greigite and pyrrhotite in gas hydrate marine sedimentary systems. *Earth and Planetary Science Letters*, 2007, vol. 261 (3), pp. 350–366.
10. Chang L. Identification and environmental interpretation of diagenetic and biogenic greigite in sediments: A lesson from the Messinian Black Sea. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2014, vol. 15 (9), pp. 3612–3627.

11. Kars M., Kodama K. Authigenesis of magnetic minerals in gas hydrate-bearing sediments in the Nankai Trough, offshore Japan. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2015, vol. 16 (3), pp. 947–961.
12. Horng C.-S., Huh C.-A. Magnetic properties as tracers for source-to-sink dispersal of sediments: A case study in the Taiwan Strait. *Earth and Planetary Science Letters*, 2011, vol. 309 (1), pp. 141–152.
13. Horng C.-S., Roberts A.P. Authigenic or detrital origin of pyrrhotite in sediments?: Resolving a paleomagnetic conundrum. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, vol. 241 (3), pp. 750–762.
14. Horng C.S. Pyrrhotite as a tracer for denudation of the Taiwan orogen. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2012, vol. 13 (8), pp. 141–152.
15. Dill H.G., Siegfanz G., Marchig V. Mineralogy and chemistry of metalliferous muds forming the topstratum of a massive sulfide-metalliferous sediment sequence from East Pacific rise 18S: Its origin and implications concerning the formation of ochrous sediments in cyprus-type deposits. *Marine Georesources & Geotechnology. Taylor & Francis Group*, 1994, vol. 12 (2), pp. 159–180.
16. Seewald J.S., Seyfried W.E., Thornton E.C. Organic-rich sediment alteration: an experimental and theoretical study at elevated temperatures and pressures. *Applied Geochemistry*, 1990, vol. 5 (1–2), pp. 193–209.
17. Lee C.H., Jin J.-H. Authigenic greigite in mud from the continental shelf of the Yellow Sea, off the southwest Korean Peninsula. *Marine Geology*, 1995, vol. 128 (1), pp. 11–15.
18. Liu J. High-resolution analysis of early diagenetic effects on magnetic minerals in post-middle-Holocene continental shelf sediments from the Korea Strait. *Journal of Geophysical Research*, 2004, vol. 109 (B3), pp. B03103.
19. Kasten S. et al. Simultaneous formation of iron-rich layers at different redox boundaries in sediments of the Amazon deep-sea fan. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, vol. 62 (13), pp. 2253–2264.
20. Housen B.A., Musgrave R.J. Rock-magnetic signature of gas hydrates in accretionary prism sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 1996, vol. 139 (3–4), pp. 509–519.
21. Kvenvolden K.A. Gas hydrates – geological perspective and global change. *Reviews of Geophysics*, 1993, vol. 31, pp. 173–187.
22. Tesi T. Massive remobilization of permafrost carbon during post-glacial warming. *Nature Communications. Nature Publishing Group*, 2016, vol. 7 (13653), pp. 1–10.
23. Zachos J.C. A Transient Rise in Tropical Sea Surface Temperature During the Paleocene-Eocene Thermal Maximum. *Science*, 2003, vol. 302 (5650), pp. 1551–1554.
24. Bowen G.J. A humid climate state during the Palaeocene/Eocene thermal maximum. *Nature. Nature Publishing Group*, 2004, vol. 432 (7016), pp. 495–499.
25. Carozza D.A., Mysak L.A., Schmidt G.A. Methane and environmental change during the Paleocene-Eocene thermal maximum (PETM): Modeling the PETM onset as a two-stage event. *Geophysical Research Letters*, 2011, vol. 38 (5), pp. 1–5.
26. Yamamoto A., Yamanaka Y., Tajika E. Modeling of methane bubbles released from large sea-floor area: Condition required for methane emission to the atmosphere. *Earth and Planetary Science Letters*, 2009, vol. 284 (3–4), pp. 590–598.
27. Panchuk K., Ridgwell A., Kump L.R. Sedimentary response to Paleocene-Eocene thermal maximum carbon release: A model-data comparison. *Geology*, 2008, vol. 36 (4), pp. 315–318.
28. *Zapadno-Sibirskiy zhelezorudnyy basseyn* [West Siberian iron ore basin]. Ed. by F.N. Shakhova. Novosibirsk, SO RAN SSSR Publ., 1964. 448 p.
29. Podobina V. Regional stratigraphy and its dependency on tectonic movements (case study: Upper Cretaceous and Paleogene stages in Western Siberia). *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2015, vol. 24 (1), pp. 1–6.
30. Podobina V.M. Paleocene biota of the West Siberian Plain. *Special Paper 369: Causes and consequences of globally warm climates in the early Paleogene. Geological Society of America*, 2003, vol. 369, pp. 181–204.
31. Global Paleogeography. Available at: <http://www2.nau.edu/rcb7/globaltext2.html> (accessed 26 March 2017).
32. Smith A.G., Smith D.G., Funnell B.M. *Atlas of Mesozoic and Cenozoic coastlines*. Cambridge, Cambridge University Press, 1994. 99 pp.
33. Rudmin M.A., Mazurov A.K. Oolitic ores in the Bakchar iron-ore cluster (Tomsk Oblast). *Doklady Earth Sciences*, 2016, vol. 471 (2), pp. 1238–1241.
34. Rudmin M., Mazurov A., Bolsunovskaya L. Mineral and Elemental Composition Features of «Loose» Oolitic Ores in Bakchar Iron Ore Cluster (Tomsk Oblast). *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2014, vol. 21 (12003), pp. 1–6.
35. Rudmin M., Mazurov A., Ruban A. Facies and sedimentation model of iron-ore sequence in Bakchar deposit. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2015, vol. 24 (12028), pp. 1–6.
36. Baksh F.B., Pshenichkin A.Ya. Kappametricheskie issledovaniya porod i rud Bakcharskogo mestorozhdeniya [Parametric studies of rocks and ores of the Bakchar deposit]. *Problemy i perspektivy razvitiya mineralno-syrevoy bazy i predpriyatiya TEK Sibiri. Materialy mezhregionalnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii i kruglykh stolov* [Problems and prospects for the development of the mineral and raw materials base and enterprises of the fuel and energy complex of Siberia. Proc. of International scientific conference]. Tomsk, 2009. pp. 160–167.
37. Rudmin M.A. Facial features and magnetic susceptibility of ore-hosting sediments of Bakchar iron ore occurrence (Tomsk region). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2014, vol. 324, no. 1, pp. 48–55. In. Rus.
38. Roberts A.P. et al. Complex polarity pattern at the former Plio-Pleistocene global stratotype section at Vrica (Italy): Remagnetization by magnetic iron sulphides. *Earth and Planetary Science Letters*, 2010, vol. 292 (1), pp. 98–111.
39. Roberts A.P., Weaver R. Multiple mechanisms of remagnetization involving sedimentary greigite (Fe₃S₄). *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, vol. 231 (3), pp. 263–277.
40. El-Habaak G. et al. The economic potential of El-Gedida glauconite deposits, El-Bahariya Oasis, Western Desert, Egypt. *Journal of African Earth Sciences*, 2016, vol. 120, pp. 186–197.
41. Brumsack H.-J. The trace metal content of recent organic carbon-rich sediments: Implications for Cretaceous black shale formation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2006, vol. 232 (2), pp. 344–361.
42. Tribouillard N. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: an update. *Chemical Geology*, 2006, vol. 232 (1), pp. 12–32.
43. Calvert S., Pedersen T. Geochemistry of Recent oxic and anoxic marine sediments: Implications for the geological record. *Marine Geology*, 1993, vol. 113 (1–2), pp. 67–88.
44. Taylor S.R., McLennan S.M. The Continental Crust: its Composition and Evolution. An Examination of the Geochemical Record Preserved in Sedimentary Rocks. *The Continental Crust: its Composition and Evolution. An Examination of the Geochemical Record Preserved in Sedimentary Rocks*. Oxford, Blackwell, 1985. 312 p.
45. Dymond J., Suess E., Lyle M. Barium in Deep-Sea Sediment: A Geochemical Proxy for Paleoproductivity. *Paleoceanography*, 1992, vol. 7 (2), pp. 163–181.
46. Reitz A. Biogenic barium and the detrital Ba/Al ratio: a comparison of their direct and indirect determination. *Marine Geology*, 2004, vol. 204 (3), pp. 289–300.
47. Lebedel V. Geochemical and palaeoecological record of the Cenomanian-Turonian Anoxic Event in the carbonate platform of the

- Preafican Trough, Morocco. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2013, vol. 369, pp. 79–98.
48. Algeo T.J., Tribovillard N. Environmental analysis of paleoceanographic systems based on molybdenum–uranium covariation. *Chemical Geology*, 2009, vol. 268 (3), pp. 211–225.
49. Boetius A. A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane. *Nature. Nature Publishing Group*, 2000, vol. 407 (6804), pp. 623–626.
50. Riedinger N. Diagenetic Alteration of Magnetic Signals by Anaerobic Oxidation of Methane Related to a Change in Sedimentation Rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, vol. 69 (16), pp. 4117–4126.
51. Berner R.A. A new geochemical classification of sedimentary environments. *Journal of Sedimentary Research*, 1981, vol. 51 (2), pp. 359–365.
52. Labrenz M. Formation of Sphalerite (ZnS) Deposits in Natural Biofilms of Sulfate-Reducing Bacteria. *Science*, 2000, vol. 290 (5497), pp. 1744–1747.
53. Wei H. Episodic euxinia in the Changhsingian (late Permian) of South China: Evidence from framboidal pyrite and geochemical data. *Sedimentary Geology*, 2015, vol. 319, pp. 78–97.
54. Köhler I. Biological carbon precursor to diagenetic siderite with spherical structures in iron formations. *Nature Communications*, 2013, vol. 4, pp. 1–6.

Received: 28 March 2017.

Information about the authors

Maxim A. Rudmin, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Aleksey K. Mazurov, Dr. Sc., first vice-rector, professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Aleksey S. Ruban, postgraduate, National Research Tomsk Polytechnic University.

Dmitriy G. Usoltsev, postgraduate, National Research Tomsk Polytechnic University.