

**МИНЕРАЛОГИЯ, ГЕОХИМИЯ**

УДК 549.74(265)

**АУТИГЕННЫЕ КАРБОНАТЫ В ВЕРХНЕПЛЕЙСТОЦЕН-ГОЛОЦЕНОВЫХ  
ОТЛОЖЕНИЯХ ОКРАИННЫХ МОРЕЙ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ  
ТИХОГО ОКЕАНА**

***Н.В.Астахова, А.В.Сорочинская***

*Тихоокеанский океанологический институт ДВО РАН, г. Владивосток*

В статье приведены данные о распределении аутигенных карбонатов в голоцен-верхнеплейстоценовых отложениях Охотского, Японского, Восточно-Китайского, Филиппинского и Южно-Китайского морей. Приводится их описание и данные по химическому и изотопному составу изученных образцов. Выявлено, что почти весь аутигенный карбонат представлен кальцитом или магниальным кальцитом, лишь в одном случае - сидеритом. По изотопному составу кислорода наблюдается разброс значений от +37.7 до +26.1‰ (SMOW), что, вероятно, связано с разной температурой их образования. Уменьшение значений  $\delta^{18}\text{O}$  наблюдается от холодного Охотского моря к тропическому Южно-Китайскому морю. Очень широкий диапазон значений изотопного состава углерода от -42‰ до +3.8‰ (PDB) указывает на разные источники поступления углекислоты, идущей на образование этих карбонатов. В осадках изученных районов, судя по изотопному составу углерода, можно выделить три таких источника: микробиальное окисление метана, деструкция органического вещества в процессе диагенеза осадков и растворенный органический карбонат (кораллы, раковины). Таким образом, в осадках окраинных морей северо-западной части Тихого океана образование аутигенных карбонатов происходит в результате: 1) диагенеза осадков; 2) окисления метана в зонах газовых аномалий; 3) при выпадении в осадок из пересыщенных растворенным карбонатом морских вод на мелководье в закрытых заливах или лагунах тропических морей.

Аутигенные карбонаты широко распространены в осадках Мирового океана. Чаще всего образование их связано с процессами диагенеза. Источником углерода для этих карбонатов является захороненное органическое вещество и растворенные скелеты морских организмов. В последние годы появились данные об образовании карбонатов в зонах газовых аномалий вследствие окисления метана [3, 5, 7, 10]. В данной работе мы рассмотрим аутигенные карбонаты, поднятые при драгировании морского дна или обнаруженные в колонках донных осадков (длиной до 6 м), отобранных на акваториях Охотского, Японского, Восточно-Китайского, Филиппинского и Южно-Китайского морей.

**ОХОТСКОЕ МОРЕ**

Здесь аутигенные карбонаты в донных осадках обнаружены в трех районах: на шельфе и материковом склоне северо-восточного Сахалина, в северо-восточной части впадины Дерюгина и на склоне острова Парамушир (Курильские острова).

На шельфе и материковом склоне северо-восточного Сахалина карбонатные новообразования в донных осадках встречаются довольно часто. Но они значительно различаются между собой по внешнему виду. Наиболее необычные формы имеют карбонатные новообразования, обнаруженные в 4 колонках, имеющих длину до 3 м и отобранных с глубин 110-300 м [2]. Они залегают в осадках позднеплейстоценового возраста, представленных серыми плохо сортированными песками, мелкоалевритовыми илами с угнетенной тонкостенной фауной моллюсков и большим количеством растительного детрита. Содержание органического углерода в осадках довольно высокое (0.7 - 2.8%), карбоната - незначительное (0 - 0.5%). Повышение концентраций  $\text{CaCO}_3$  связано с наличием полуразложившихся раковин моллюсков. Карбонатные новообразования представлены одиночными конкрециями шаровидной, эллипсоидальной и удлинённой формы и пористыми "кристаллами" в форме призм и пирамид тетрагональной сингонии (ст.82156). Размеры конкреций - 1-

5 см. По внутреннему строению их можно разделить на 2 разновидности: массивные и пористые. Первая разновидность конкреций обнаружена в верхних частях колонок (15 - 80 см) среди горизонтов, обогащенных растительным детритом. Удлиненные конкреции ориентированы по напластованию пород. Цвет конкреций серый, от вмещающего осадка такого же цвета они отделяются с трудом. Обычно наблюдается постепенное уплотнение осадка на расстоянии 3-5 мм от плотного тела конкреции. В ядре конкреции находятся мелкие раковины гастропод или их обломки, реже карбонатные трубки полихет. Конкрециеобразователем является пелитоморфный карбонат кальцит-доломитового ряда, цементирующий терригенные зерна.

Вторая разновидность - пористые карбонатные образования, по своей форме напоминающие ромбоэдрические и пирамидальные кристаллы, встречаются в нижней части колонки осадков в интервале 110-280 м как в виде отдельных "кристаллов", так и их сростков. Величина "кристаллов" достигает 4 см. В поперечном сечении они дают ромбические и прямоугольные очертания. Во вмещающем осадке "кристаллы", так же как и удлиненные конкреции, ориентированы по напластованию. Цвет внешней части образцов серый за счет примеси вмещающего осадка, центральной - бурый. В шлифах хорошо видна оолитовая структура этих образований. По данным рентгеноструктурного анализа, оолиты сцементированы мелкокристаллическим кальцитом, содержащим значительную примесь железистых и магниевых разностей. Размеры кристаллов кальцита не превышают 0.05 мм. Тип кальцитового цемента - крустификационный. Карбонатные образования такого типа встречаются среди морских отложений Сахалина, Хоккайдо, Камчатки, Чукотки. Они носят название "геннойши" [6]. В довольно узком интервале 110 - 130 см встречается переходный тип конкреций. Они имеют две различные зоны: внешнюю и внутреннюю, отличающиеся между собой по строению и цвету, с отчетливой границей между ними. Внутреннюю часть конкреций составляют "геннойши". Внешняя же часть плотная, темно-серого цвета и по структуре аналогична конкрециям первого типа.

Содержание  $C_{орг}$  в изученных конкрециях варьирует от 0.96% до 1.93%,  $C_{карб}$  - от 4.84% до 11.12%, что в пересчете на  $CaCO_3$  составляет от 40.33% до 92.67%. Содержание карбоната уменьшается от центра конкреции к периферии, что связано с увеличением примеси терригенного материала. Содержание микроэлементов в этих образованиях приведено в таблице 1.

В осадках станций 9312 и 936, отобранных у подножия материкового склона, наблюдается лишь

**Таблица 1. Результаты спектрального полуколичественного анализа карбонатных образований и осадка с шельфа Северного Сахалина ( $10^{-4}\%$ ).**

компоненты	конкреция	геннойши	осадок
Sn	3	2	5
Pb	20	10	30
Zn	60	50	100
Cu	20	30	40
P	500	1000	300
Ge	0.4	0.3	1
Mn	400	300	300
Mg	>20000	>20000	6000
Ga	15	6	30
Cr	40	20	50
Fe	10000	8000	10000
Ni	20	6	30
Mo	2	2	2
V	30	20	50
Ag	0.08	0.05	0.08
Ti	800	500	1500
Zr	60	60	80
Co	4	3	6
Li	30	30	40
Sr	300	800	80
Ba	400	1000	100

Примечание. Анализы выполнены в ЦЛ ППГО "Приморгеология"

цементация карбонатом терригенного осадка. В колонке 9312 в интервале 626-631 см обнаружен прослой очень плотного известковистого непластичного глинистого осадка серого цвета светло-оливкового оттенка (табл.2). Контакт прослоя отчетливый, при внедрении трубки он был разбит на отдельные куски. Аналогичный прослой, толщиной 5-8 мм, выделяется также на уровне 649 см в колонке 936 (см.табл.2).

В донных осадках, отобранных в зоне газовой аномалии, расположенной севернее вышеописанных станций, также обнаружены карбонатные новообразования. На станции LV27-1А они появляются в интервале 150-152 см и наблюдаются далее по всему разрезу колонки до конца (172 см) и представляют собой светло-серые округлые, слегка угловатые с одним или с несколькими выростами, довольно крепкие стяжения неправильной формы. Размеры их колеблются от 75x40x18 мм до 13x11x8 мм. Часто поверхность их покрыта тонкой корочкой слаболифифицированного известковистого осадка. Иногда на поверхности или внутри стяжений встречаются истонченные раковины или их фрагменты. В одном случае плотным известковистым осадком заполнена внутренняя часть раскрытой двустворчатой раковины. На уровне 165 см обнаружена очень плотная конкреция светло-серого цвета размером 30x27x22 мм (см. табл.2). По удлинению через всю конкрецию проходит канал диаметром 5 мм, заполненный рыхлым известковистым материалом. Карбонат крип-

Таблица 2. Результаты химического анализа аутигенных карбонатов

№ п/п	Номер станции	Глубина м	Уровень см	MgO, %	CaO, %	CO <sub>2</sub> , %	н.о. (%)
1	L 27 1-3	1141	476	1.72	4.8	6.75	86.73
2	L 27 2-3	1301	569	2.25	20.1	19.41	58.24
3	L 27 1A	692	165	5.28	41.55	34.11	19.06
4	936	1310	645	2.43	2.51	6.00	89.06
5	9312	1005	626-631	2.24	7.16	8.75	81.85
6	89228	1480	110	2.55	39.95	34.11	23.39
7	89228		125	2.39	50.13	41.47	5.77
8	89228		150	2.4	49.48	41.43	6.69
9	89228		210	3.13	31.49	28.11	37.27
10	89228		245	3.02	34.71	30.51	31.76
11	89228		290	2.71	50.57	42.61	4.11
12	E 29	91	325	1.15	3.72	4.19	90.94
13	E29		366-373	1.48	0.85	4.35	93.32
14	E 35	53	5-8	1.45	12.5	9.48	76.57
15	T-21	116	200	3.69	6.95	9.51	79.85
16	T- 03 B	960	2-10	2.13	4.52	5.88	87.47
17	119	170	35	3.45	9.27		
18	89102	230	165-180	0.58	47.53	37.91	13.98
19	8937	230	170-195	3.61	41.54	36.51	18.34
20	8935	115	40-50	3.08	15.11	15.21	66.60
21	8785	23	30-60	0.79	53.78	43.04	2.39

Примечание. Определение карбонатной составляющей в изученных образцах было сделано объемным “баритовым” методом по стандартной методике. Аналитики И.Н.Якушева и Н.А. Серета, Тихоокеанский океанологический институт ДВО РАН.

токристаллический, под микроскопом кристаллы не различимы. В осадках станции LV27-2-3 карбонатные новообразования встретились лишь в нижней части колонки, в интервале 569-580 см. Причем на уровнях 569 см и 573 см - это одинаковые плоские, с отбитыми краями литифицированные обломки размером 70x55x15 мм и 83x73x15 мм соответственно. Вероятнее всего, это фрагменты карбонатизированных прослоев. Округлая конкреция серого цвета, обнаруженная в интервале 570-580 см, состоит из двух частей: одна часть напоминает собой сферолит, другая - слоистая, толщиной 15 мм, причем слойки расположены почти перпендикулярно к сферолитовой части конкреции. Вероятнее всего, это связано с двумя стадиями образования конкреции.

**Впадина Дерюгина.** В этом районе наиболее интенсивное аутигенное минералообразование наблюдается в северо-восточной части впадины на вершинах невысоких холмов. Здесь при драгировании на склоне безымянной возвышенности в интервале глубин 1480-1470 м в точке с координатами 54°00.9 с.ш. и 146°15.7 в. д. были подняты десятки килограммов травертиноподобного барита, несколько обломков песчаников и конгломератов, большое количество вмещающего осадка серого цвета с сильным запахом сероводорода [4]. При изучении материалов драгирования выявлено несколько типов баритовой минерализации: мономинеральные травертиноподобные образования (96,5% BaSO<sub>4</sub>); баритово-кремнистые корки (80,0% BaSO<sub>4</sub>); баритовый и барит-

карбонатный цемент в полимиктовых песчаниках и конгломератах (до 58,9% BaSO<sub>4</sub>); “трубчатые” тела барита, пронизывающие вмещающий осадок и “пропитка” баритом отдельных участков этого осадка (26,8-24,1% BaSO<sub>4</sub>). Помимо баритовой минерализации в изученных образцах отмечена и карбонатная, но имеющая подчиненное значение. По данным рентгеноструктурного и ИК-спектрального анализа, карбонат определен как кальцит. Генетически карбонатные образования связаны с баритовой минерализацией. В одних случаях карбонат (кальцит 1-й генерации) предшествовал бариту, а в других - образование карбоната происходило одновременно с баритом или несколько позже (кальцит 2-й генерации). Кальцит 1-й генерации - криптокристаллический, 2-й - криптокристаллический, реже мелкокристаллический. Электронная микроскопия выявила, что кальцит 1-й генерации образует короткостолбчатые кристаллы, для кальцита 2-й генерации характерны сростки игольчатых кристаллов. Кальцитом 1-й генерации с незначительной примесью терригенного материала и микрофоссилий сложены уплощенные слоистые обломки серого цвета, толщиной 1,5 - 2 см, в разной степени литифицированные. Содержание C<sub>карб.</sub> органических остатков в них достигает 9,44 %, что в пересчете на CaCO<sub>3</sub> составляет 78,6% (табл.3). В этих же образованиях изредка встречаются очень мелкие (менее 1 мм) лепешковидные выделения ярко-синего лазурита, а также многочисленные гнезда более позднего барита и, в меньшей степени, гнезда фрамбо-

идального пирита. Аналогичным кальцитом образованы тонкие, от 1 см до нескольких мм, корки, покрывающие одну из поверхностей некоторых образцов полимиктовых песчаников (см. табл.3). Примесь терригенных частиц здесь более значительна. Тонкие 1-2-миллиметровые прослои кальцита встречаются также на границе "трубчатых" тел барита (вероятно, подводных каналов) и вмещающего осадка (табл.4). Кальцит 2-й генерации образует, часто совместно с баритом, базально-крустификационный цемент в полимиктовом песчанике (см. табл.3). Чаще всего он пелитоморфный, но в единичных пустотах размер игольчатых кристаллов достигает 0.3 мм, показатель преломления  $N_o$  - 1,660. В шлифах хорошо видно пятнистое распределение барита и карбоната, но встречаются также участки карбонатно-баритового цемента. Детальное изучение поднятого материала позволило сделать вывод о гидротермальном генезисе баритовых образований [4].

Склон острова Парамушир. Современное аутигенное минералообразование было выявлено на участке, находящемся на границе восточного борта желоба Атласова с относительно мощным осадочным чехлом (не менее 1500 м) вблизи его сочленения с цоколем Большой Курильской гряды в тыловой ее части. В этом районе был обнаружен газовый факел, связанный с разрушающимся газогидратным слоем, распространенным в верхней части осадочного чехла всей северной оконечности желоба Атласова [7].

Донные осадки в районе локального выхода углеводородных газов были опробованы и изучены многими исследователями [1, 3, 7, 10]. По результатам работ подводного обитаемого аппарата "Пайсис" установлено, что газовый источник находится на глубине 768 м на вершине "увала" шириной около 400 м., длиной 800 м, высотой не более 15 м, ориентированного в северо-западном направлении. За пределами источника дно покрыто палево-серым алевритистым илом со значительным содержанием диатомей. Ил сильно биотурбирован роющими микроорганизмами и часто покрыт сплошным белым налетом (бактериальные маты). Наиболее характерными формами аномального поля являются беспорядочно расположенные провальные воронки и ямы, часто с отвесными краями. Размер таких провальных ям обычно 1-1,5 м в поперечнике, реже 2 м. Иногда ямы занимают дно более широких понижений - до 10 м в поперечнике и 3 м глубиной. Расстояние между ямами 0.5-2 м. Поверхность грунта скреплена карбонатными корками, которые часто нависают над ямами. В обрывах видно наложение разных по облику слоев грунта: черный ил чередуется со слоями, покрытыми белым налетом. Толщина таких слоев - 5-10 см. Карбонатные корки не составляют цельной покрывки, а, скорее, залегают неправильными пластинками, ча-

**Таблица 3. Химический состав (в %) карбонатных образований и осадка впадины Дерюгина**

Оксиды	1	2	3	4	5	6
SiO <sub>2</sub>	18.1	39.74	32.28	0.3	0.5	12.1
TiO <sub>2</sub>	0.1	0.22	0.6	0.24	0.2	0.1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	4.78	14.8	4.38	3.94	4.4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.79	0.75	2.47	1.45	1.77	1.35
MnO	0.25	0.09	0.17	0.17	0.11	0.07
MgO	1.57	1.76	1.57	4.4	4.83	3.04
CaO	6.23	4.75	1.93	46.18	47	26.23
Na <sub>2</sub> O	0.5	1.07	3.25	1.05	0.57	0.64
K <sub>2</sub> O	0.35	0.5	1.47	0.55	0.5	0.64
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.24	0.15	0.09	0.12	0.31	0.18
BaO	39.28	38.7	22.5	5.97	2.31	26.14
п.п.п.	7.4	6.52	6.87	32.2	33.8	12.4
Сумма	98.89	99.08	99.24	100.58	99.6	99.98
SO <sub>3</sub>	18.18		11.32	3.57	3.43	12.65
Sr	0.84	1.36	0.52	0.24	0.18	0.72

Примечание. Обр. 1, 2 - полимиктовый песчаник; 3 - вмещающий осадок; 4, 5 - карбонатизированные обломки; 6 - карбонатная корка на песчанике. Анализы выполнены в ТОИ ДВО РАН, аналитик И.Н.Якушева.

**Таблица 4. Содержание микроэлементов (10<sup>-4</sup> %) в карбонатных образованиях впадины Дерюгина.**

Элементы	1	2	3	4	5
Cu	47	42	37	133	90
Ni	130	120	140	480	200
Zn	88	82	64	56	60
Cd	0.8	15	16	64	32
Co	35	30	20	80	80
Cs	530	500	550	2320	1060
Rb	70	63	65	212	108

Примечание. 1- карбонатизированный осадок на границе "трубчатых" тел барита; 2, 3 - карбонатизированные обломки; 4, 5 - карбонатная корка в полимиктовом песчанике. Микроэлементы определялись полуколичественным атомно-абсорбционным анализом в институте Химии ДВО РАН

сто составляя кавернозные желваки размером от 1-2 до 20 см в поперечнике. Грунт аномального поля источника представлен черными илами, сильно зараженными сероводородом. В 2-х колонках на глубине 1.8 м от поверхности дна обнаружены сантиметровые слои твердых газогидратов, которые быстро, с шипением разлагались на воздухе. Состав газогидратов углеводородный: не менее 98% составляет метан, присутствуют этан и пропан [7].



В 31 рейсе НИС "Пегас" (1986 г.) со склона о.Парамушир было поднято большое количество корок и конкреций, литифицированных в разной степени. Максимальная длина поднятых корок достигает 80 см при ширине 60 см. Толщина корок неравномерная, от 1 до 10 см, увеличивается от периферии к центру. Поверхность их неровная, с многочисленными ямками различной формы и круглыми дырами, со следами обрастания и жизнедеятельности донных организмов. Образование корок и конкреций связано с цементацией карбонатами отдельных участков донного осадка. Для изучения были отобраны слаболитифицированное лепешковидное стяжение, очень крепкая конкреция неправильной формы и несколько корок. Лепешковидное стяжение диаметром около 25 см и максимальной толщиной 14 см сложено пелитовым осадком с незначительной примесью материала алевритовой размерности. В осадке встречается большое количество органических остатков: фораминифер, диатомей, спикул губок. Наблюдается сильная пиритизация осадка, особенно органических остатков. При помощи окраски ализарином красным выявлено, что карбонат в этом стяжении не цементирует отдельные зерна, а распространяется лишь по многочисленным пересекающимся волосовидным трещинам, образующим как бы каркас стяжения (обр.1, табл.5). Изученные корки (обр.2, табл.5) образованы алевро-пелитовым осадком. Здесь также встречается глобулярный аутигенный пирит, более поздний, чем карбонат. Пелитоморфный карбонат распределен здесь неравномерно. Выделяются участки с повышенным содержанием карбоната, расположенные в виде отдельных пятен (выявлено при помощи окраски ализарином красным). Содержание  $S_{\text{карб}}$  здесь варьирует от 3.88% до 5.22%, что в пересчете на  $\text{CaCO}_3$  составляет от 36,7 до 43.5%. Наиболее крепкая конкреция (обр.6) образована терригенно-пирокластическим материалом, представленным кварцем, плагиоклазом, вулканическим стеклом, оливином, пироксеном, амфиболом, магнетитом, гематитом, слюдой, преимущественно песчаной размерности, сцементированным радиально-лучистым арагонитом. Тип цемента - радиально-крустификационный. Содержание  $S_{\text{карб}}$  - 3.69%, что в пересчете на  $\text{CaCO}_3$  составляет 30.7%. Встречаются многочисленные гнезда сульфидов, более поздних, чем карбонат. Содержание органических остатков незначительно, практически все они растворены. Химический состав конкреций, корок и осадка, поднятых на ст.3153, представлены в табл.5. Существенных различий составов, за исключением  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ , в изученных образцах не наблюдается. Присутствие мышьяка объясняется находками в осадке единичных кристаллов арсенопирита. Образование в разной степени литифицированных конкреций и корок

Таблица 5. Химический состав карбонатных образований и осадка со склона о. Парамушир.

Компоненты	обр. 1	обр.2	обр.6	осадок
$\text{SiO}_2$	54.48	32.98	28.16	55.2
$\text{TiO}_2$	0.47	0.47	0.31	0.47
$\text{Al}_2\text{O}_3$	13.06	8.63	7.89	15.6
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	10.82	4.88	5.06	8.83
$\text{MgO}$	2.41	9.31	4.95	2.81
$\text{CaO}$	5.78	16.64	26.37	7.43
$\text{K}_2\text{O}$	1.71	1.2	0.9	1.39
$\text{Na}_2\text{O}$	3.4	2.02	1.83	3.3
$\text{P}_2\text{O}_5$	1.06	0.26	0.16	0.11
$\text{MnO}$	0.18	0.07	0.1	0.17
п.п.п.	4.8	21.72	22.29	2.8
сумма	98.17	98.18	98.02	98.11
Sn	3	3	3	3
Pb	30	20	10	30
Zn	100	80	80	200
Cu	40	30	30	60
V	60	50	50	80
Cr	50	60	50	50
Ni	30	30	20	20
Co	8	6	6	8
Mo	3	3	8	4
As	100	н.о.	н.о.	80
Rb	31	15	6	50
Ba	296	248	205	307
Sr	569	705	872	402
Zr	94	47	64	80

Примечание: описание образцов приведено в тексте. Н.о. - не обнаружено. Содержание окислов приведено в мас.%, микроэлементов - в  $10^{-4}\%$ . Анализы выполнены в ЦЛ ППГО "Приморгеология".

связано с цементацией карбонатом донных осадков на отдельных участках островного склона.

#### ЯПОНСКОЕ МОРЕ

В позднечетвертичных отложениях этого моря карбонатные новообразования известны нам лишь в районе Восточно-Корейского залива. Здесь, в юго-западной части залива в районе Хыннамской впадины была обнаружена газовая аномалия [3]. В восточной части аномалии, где распространены тонкозернистые осадки (алевриты и пелитовые алевриты), в колонке донных осадков (ст.89102) в интервале 150 - 200 см были найдены агрегаты аутигенных карбонатов. Эти агрегаты имеют веретенообразную форму, длиной до 5 см, и расположены по напластованию осадка. Образованы они пористыми сростками желтых кристаллов кальцита скаленоэдрического габитуса. Края кристаллов как бы оплавлены, что, вероятно, указывает на начальную стадию их растворения. Размер кристаллов - 0.05 - 0.2 мм. Содержание  $\text{CaCO}_3$  в этих агрегатах достигает 85.4 % (см.табл.2). В нижней части колонки выявлено большое количество фрамбоидального пирита и сильное сероводородное загрязнение. Так как центральная часть аномалии приурочена к шельфовой зоне, где осадки

представлены песками, колонок достаточной длины в этом районе больше отобрать не удалось. В то же время, в колонках, отобранных восточнее аномалии, имеющих большую длину и сложенных тонкозернистыми осадками, аутигенных минералов не обнаружено.

#### ВОСТОЧНО-КИТАЙСКОЕ МОРЕ

Нами были изучены карбонатные новообразования из осадков, отобранных в шельфовой зоне на значительном удалении от берега (станции E29 и E35). На станции E29 карбонатные стяжения были обнаружены в нижних частях колонки донных осадков. На уровне 325 см находился обломок (2.5 x 1.2 x 0.5 см) очень твердого и плотного ожелезненного образования со штриховкой по удлинению (см. табл.2). Внешне оно очень напоминает псевдоморфозу по растительным остаткам. В интервале 366-373 см обнаружены две плотных угловатых стяжения с включениями прожилков фрамбоидального пирита и измененной древесины (?). На станции E35 несколько карбонатных стяжений были найдены в верхней части колонки. Они - серого цвета, округлой формы, с неровной поверхностью, твердые, имеют максимальные размеры 1.5x1.5x1 см. Стяжения образованы пелитоморфным карбонатом, цементирующим терригенный осадок крупноалевритовой размерности (см.табл.2). В обеих колонках возраст вмещающих осадков - позднеплейстоценовый.

#### ФИЛИППИНСКОЕ МОРЕ

В этом районе нами были изучены карбонатные стяжения, обнаруженные в донных осадках, поднятых с подводного склона о.Тайвань. На станции T21B несколько уплощенных слаболитифицированных конкреций находились в интервале 190-200 см. Цвет их светло-коричневый, внутри более темный. Максимальные размеры - 2x1.5x0.5 см (см.табл.2). На станции ТОЗВ однородное овальное стяжение серого цвета обнаружено в верхнем слое осадка, в интервале 2-10 см. Максимальные размеры - 4x2.5x2 см (см.табл.2).

#### ЮЖНО-КИТАЙСКОЕ МОРЕ

Карбонатные новообразования часто встречаются в осадках этого моря. Они широко распространены в зоне мелководья, образуя так называемые "бич-роки", состоящие из обломков раковин, кораллов, с незначительной примесью кварца, сцементированных кристаллическим кальцитом или арагонитом [9]. Нами были изучены карбонаты, обнаруженные в колонках донных осадков, отобранных в заливе Бейбу, впадине Западная Натуна и в районе Периферийного вала.

В заливе Бейбу карбонатные стяжения найдены в трех колонках, поднятых с глубин 23-81м. Они встречаются в интервалах 0-20 см колонки 8771 (глубина

отбора 81м), 26-54 см колонки 8785 (глубина отбора 23 м) и 185-190 см колонки 8785 (глубина отбора 81 м) в прибрежно-морских голоценовых отложениях, представленных уплотненными алевритовыми пелитами с большим количеством растительных остатков. По внешнему виду это стяжения округлой, уплощенной или неправильной формы белого, серого или светло-коричневого цвета. Максимальный размер 7x5x2 см. Образованы они пелитоморфным или мелкокристаллическим кальцитом, цементирующим терригенный осадок. Во внутренних частях некоторых стяжений выделяются прослойки твердого белого и сероватого известняка (см.табл.2). В этих же образцах по плоскостям напластования и в многочисленных трещинах встречаются шетки прозрачных или белых кристаллов кальцита.

В районе впадины Западная Натуна аутигенные карбонатные образования были обнаружены в двух колонках донных осадков (ст.8935, глубина отбора 115м; ст.8937, глубина отбора 230 м), поднятых в зоне газовой (метановой) аномалии [5]. Осадки на обеих станциях имеют позднеплейстоценовый возраст и представлены чередованием песчаных и мелкозернистых заиленных прослоев. В верхних частях колонки 8935 карбонатом цементируется донный осадок, в результате чего образовались слаболитифицированные, слегка ожелезненные карбонатные корки размерами до 5 см, с многочисленными ямками и выростами. Иногда поверхность корок частично покрыта органической коркой, напоминающей бактериальные маты. Ниже по разрезу, в интервале 25-30 см появляются карбонатные образования типа инкреций, имеющих цилиндрическую форму с полостью серединой, заполненной грубозернистым песчаником, сцементированным кальцитом. Диаметр их 0.9 см при длине до 3 см. В нижней части колонки, в интервале 40-50 см обнаружено плотное плоское (толщина до 0,5 см) стяжение серого цвета, округлой формы, около 3 см в диаметре, с неровной поверхностью (см.табл.2). На станции 8937 аутигенные карбонатные образования встречаются в нижней части колонки в интервале 80-200 см в виде стяжений неправильной формы, часто уплощенных, слегка округлых (см.табл.2). В интервале 80-115 см матрицей является грубозернистый осадок с большой примесью органических остатков. Вниз количество раковин значительно уменьшается, а терригенный материал становится средне-мелкопесчаным с примесью алевролита. По химическому составу все изученные аутигенные карбонаты обеих станций относятся к магниезиальным кальцитам.

В районе Периферийного вала в результате экспедиционных работ на НИС "Академик Несмеянов" в зоне перехода от шельфа Вьетнама к склону котловины Южно-Китайского моря были обнаружены аномальные концентрации метана (от  $0.2 \times 10^{-4}$  до

$0.8 \times 10^{-4}$  мл/л), углекислого газа (до 0.15 мл/л), водорода (до  $6 \times 10^{-3}$  мл/л), что превышает фон в 10 и более раз [11]. По газогеохимическим, геофизическим морфологическим данным, выделена серия тектонических разломов в этой зоне, приуроченной к окраине шельфа (изобата 200 м). В колонках донных осадков, из этой зоны присутствуют карбонатные образования красно-коричневого цвета, слагающие агрегаты

**Таблица 6. Результаты микрозондового и атомно-абсорбционного анализов аутигенного карбоната со ст. 119 (%).**

Атомно - абсорбционный анализ	Микрозондовый анализ
Fe-34.43	FeO-45.90
Mn-0.38	MnO-0.26
Ca-10.59	CaO-9.27
Mg-2.33	MgO-3.45
Cu-0.025	
Zn-0.047	

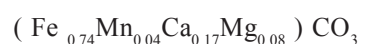
Примечание: атомно-абсорбционный и микрозондовый анализы были сделаны в ДВГИ, аналитик В.И. Сапин.

**Таблица 7. Результаты изотопного анализа**

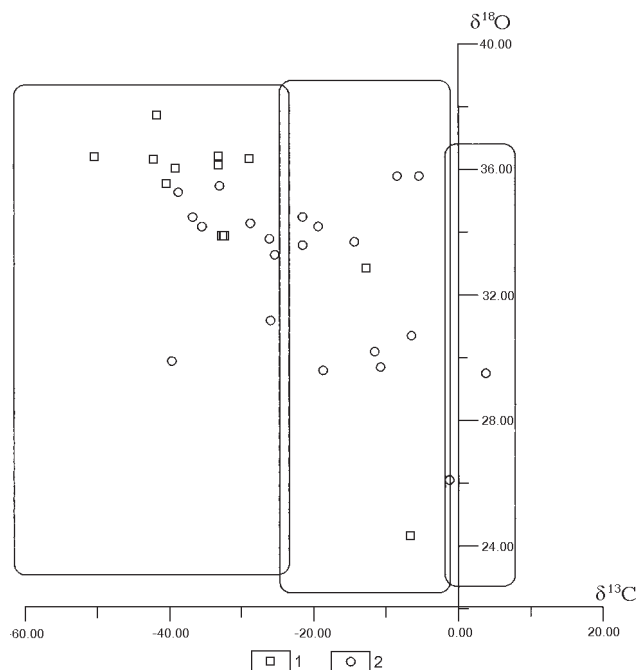
Номер п/п	Номер станции	Широта	Долгота	Уровень см	Возраст осадков	$\delta^{18}\text{O} \text{ ‰}$ SMOW	$\delta^{13}\text{C} \text{ ‰}$ PDB
1	82156	53 54,3	144 00,4	120	Q <sub>III</sub>	+35.8	-5.4
2	82156			120	Q <sub>III</sub>	+35.8	-8.45
3	L27 1A	54 26,59	144 04,58	165	Q <sub>IV</sub>	+33.9	-32.7
4	L27 1A	54 26,59	144 04,58	165	Q <sub>IV</sub>	+33.9	-32.4
5	L 27 2-3	54 29,84	144 45,27	569	Q <sub>III</sub>	+33.7	-14.4
6	L 27 1-2	54 34,56	144 28,36	476	Q <sub>III</sub>	+29.7	-10.8
7	9312	53 32,0	144 33,7	626-631	Q <sub>IV</sub>	+32.8	-12.5
8	89228	54 26,5	144 04,6	110	Q <sub>IV</sub>	+36.0	-39.0
9	89228			245	Q <sub>IV</sub>	+35.5	-40.2
10	3161	54 00,9	146 15,7	драга	Q <sub>III</sub>	+35.3	-38.8
11	3161					+35.5	-33.1
12	3161					+34.5	-21.5
13	3161					+34.5	-36.8
14	3161					+33.3	-25.4
15	3161					+33.6	-21.5
16	3161					+33.8	-26.1
17	3161					+34.3	-28.8
18	3161					+34.2	-19.4
19	3155	50 30,58	155 18,33	драга	Q <sub>IV</sub>	+36.3	-28.7
20	3155					+37.7	-41.5
21	3155					+36.3	-42
22	3155					+36.4	-33.2
23	3155					+36.1	-33.2
24	3155					+36.4	-50.1
25	89102	39 17,2	128 07,1	165-180	Q <sub>III</sub>	+34.2	-35.5
26	E 35	30 39,46	124 42,38	5-8	Q <sub>III</sub>	+26.1	-1.2
27	E 29	29 41,21	126 14,27	325	Q <sub>III</sub>	+29.5	3.8
28	T-21	25 45,82	121 45, 3	200	Q <sub>III</sub>	+30.7	-6.5
29	T-03B,	21 55,53	121 10,47	2-10	Q <sub>III</sub>	+30.2	-11.6
30	8785	15 55,7	108 30,8	30-60	Q <sub>IV</sub>	+24.2	-6.5
31	8937	09 07,1	109 08,5	170-195	Q <sub>III</sub>	+31.2	-26
32	8935	09 19,8	108 56,6	40-50	Q <sub>III</sub>	+29.9	-39.7
33	119	08 56,6	108 52,6	35	Q <sub>III</sub>	+29.6	-18.7

Примечание: аналитики С.А.Горбаренко (ТОИ ДВО РАН) и А.В.Игнатъев (ДВГИ ДВО РАН)

типа инкреций, имеющих цилиндрическую форму с полой серединой (ст. 118, 119, 121, 122). Размеры агрегатов от долей мм до 4,5 мм. В иммерсионном препарате отдельные зерна агрегата раскалываются на кристаллики-ромбы, характерные для карбонатных минералов, одноосные отрицательные,  $N_e=1.565$ ,  $N_o=1.775$ . Комплекс анализов (рентгеноструктурный, атомно-абсорбционный, микрозондовый, термический, ИК-спектроскопия) позволили определить этот карбонат как сидеродот-сидерит с большим содержанием кальция. По данным микрозондового анализа (табл.6) была рассчитана формула минерала:



Для решения вопроса о происхождении аутигенных карбонатов из осадков окраинных морей северо-западной части Тихого океана определен изотопный состав кислорода и углерода описанных образцов (табл.7). По изотопному составу кислорода наблюдается разброс значений  $\delta^{18}\text{O}$  от +37.7‰ до +26.1‰ (SMOW), что, вероятно, связано с разной температурой их образования. Уменьшение значе-



**Рисунок.** Значения  $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta^{13}\text{C}$  аутигенных карбонатов из осадков окраинных морей северо-западной части Тихого океана (см. табл.7)

1- аутигенные карбонаты из голоценовых осадков, 2 - аутигенные карбонаты из верхнеплейстоценовых осадков

ний  $\delta^{18}\text{O}$  наблюдается от холодного Охотского моря до тропического Южно-Китайского моря. Очень широкий диапазон значений имеет изотопный состав углерода. На основании этих данных выделяются три поля (рисунок):

Первое поле ограничено значениями  $\delta^{13}\text{C}$  от -42‰ до 20‰ (PDB). Основным источником углерода у карбонатов с таким изотопным составом является микробальное окисление метана. Эти карбонаты обнаружены в зонах газовых аномалий и прослеживаются по всей осадочной толще, вне зависимости от возраста осадков. К ним относятся карбонаты из районов вп. Дерюгина, склона о.Парамушир, частично с северного склона о.Сахалин, Восточно-Корейского залива, вп. Западная Натуна.

Второе поле соответствует карбонатам с изотопным составом  $\delta^{13}\text{C}$  от -25‰ до -2‰. Их происхождение связано с углекислотой, образованной при диагенетическом разложении органического вещества в осадке. В исключительных случаях здесь может наблюдаться значительная примесь  $\text{CO}_2$ , поступающая на морское дно по глубинным разломам. Так, по данным японских ученых, изотопный состав углекислого газа, поступающего по глубинному разлому на дно трога Окинава (Восточно-Китайское море), варьирует от -4.8‰ до -5.0‰ [12]. Это, вероят-

но, имеет место и в районе Периферийного вала (Южно-Китайское море), где в придонной воде отмечены высокие содержания  $\text{CO}_2$  [11]. Обычно находки карбонатов с таким изотопным составом приурочены к верхнеплейстоценовым отложениям. Изредка их можно обнаружить в нижней части мощной (более 6 м) голоценовой толщи осадков (ст. 9312).

Третье поле образуют карбонаты с изотопным составом от -2 до +4‰. Источником углерода в этом случае являются растворенные скелеты морских организмов с изотопным составом от -2 до +2‰. Пересыщение растворенным карбонатом морских вод наблюдается на мелководье в закрытых заливах и бухтах тропических морей, где происходит образование бич-роков. Это подтверждает и утяжеление изотопного состава карбоната до +3.8‰. Согласно [8], при фотосинтезе водорослями извлекается  $^{12}\text{C}$ , и поэтому происходит обогащение растворенного карбоната изотопом  $^{13}\text{C}$ . Такой кальцит обнаружен в верхнеплейстоценовых отложениях Восточно-Китайского моря.

Таким образом, аутигенные карбонаты в осадках окраинных морей северо-западной части Тихого океана имеют различное происхождение, т.е. разный источник углерода. Это может быть окисленный метан, диагенетическая углекислота или растворенный органогенный кальцит. Образование сидерита, вероятнее всего, связано с прохождением через обогащенные железом осадки потоков углекислого газа и метана в зоне тектонических разломов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, грант 96-05-64382.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Авдейко Г.И., Гавриленко Г.М., Черткова Л.В. и др. Подводная гидротермальная активность на северо-западном склоне о.Парамушир (Курильские острова) // Вулканология и сейсмология. 1984. N 6. С. 66-81.
2. Астахов А.С. Позднечетвертичное осадконакопление на шельфе Охотского моря. Владивосток, 1986. 140 с.
3. Астахова Н.В., Горбаренко С.А. Сравнительная характеристика карбонатных образований Охотского моря. М.: Изд-во ВИНТИ, 1988. 13 с.
4. Астахова Н.В., Нарнов Г.А., Якушева И.Н. Карбонатно-баритовая минерализация во впадине Дерюгина (Охотское море) // Тихоокеан. геология. 1990. N3. С. 37-42.
5. Астахова Н.В., Обжиров А.И., Астахов А.С., Горбаренко С.А. Аутигенные карбонаты в зонах газовых аномалий окраинных морей Востока Азии // Тихоокеан. геология. 1996. N 4. С. 34-40
6. Бродская Н.Г., Рентгартен Н.В. Органогенная природа диагенетических образований типа "геннойши" // Проблемы литологии и геохимии осадочных пород и руд. М.: Наука, 1975. С 312-322.
7. Зоненшайн Л.П., Мурдмаа И.О., Баранов Б.В. и др.



- Подводный газовый источник в Охотском море к западу от острова Парамушир // Океанология. 1987. Вып. 5. С. 795-800.
8. Карбонаты. Минералогия и химия. М.: Мир, 1987. 329 с.
9. Короткий А.М., Разжигаяева Н.Г., Ганзей Л.А., Волков В.Г. Острова вьетнамского шельфа: рельеф, осадки, история развития. М.:Наука,1993.134 с.
10. Лейн А.Ю., Гальченко В.В., Покровский Б.Г. и др. Морские карбонатные конкреции как результат процессов микробного окисления газогидратного метана в Охотском море // Геохимия.1989. N 10. С. 1396-1406.
11. Обжиров А.И., Ильичев В.И., Кулинич Р.Г. Аномалия природных газов в придонной воде Южно-Китайского моря // Докл. АН СССР. 1985. Т.281. №5. С. 1206-1209.
12. Sakai H., Gamo T., Kim E.-S., Tsutsumi M., Tanaka T., Ishibashi J., Wakita H., Tamano M., Oomori T. // Venting of carbon dioxide-rich fluid and hydrate formation in mid-Okinawa trough backarc basin // Science. 1990. 248. № 4959. С 1093-1096.

Поступила в редакцию 1 сентября 1997 г.

Рекомендована к печати Кирилловой Г.Л.

*N.V.Astakhova, A.V.Sorochinskaya*

### **Authigenic carbonates in the Upper Pleistocene – Holocene deposits of marginal seas, northwest Pacific**

The paper presents data on authigenic carbonate distribution in the Holocene - Upper Pleistocene deposits of the Okhotsk, Japan, East China, Philippine and South China Seas. Description of the carbonates, chemical and isotope composition of the samples are given. The chemical analysis of the samples indicates that almost all authigenic carbonates are composed of calcite or magnesian calcite; and only in one case, of siderite. Isotope oxygen composition ranges from +37.7 to +26.1‰ (SMOW); it is, probably, connected with different temperatures of carbonate formation. A distinct geographic regularity is traced. A decrease in  $\delta^{18}\text{O}$  values is observed from the cold Okhotsk Sea to the warm South China Sea. A very wide range of the isotope carbon composition, from -42 to +3.8‰, indicates different sources of carbonic acid required for these carbonates formation. As a basis for isotope carbon composition we can distinguish three sources of carbonic acid in the studied sediments: microbiological methane oxidation, organic matter destruction during sediment diagenesis and dissolved organogenic limestone. Thus, the formation of authigenic carbonates in sediments of the marginal seas of the Northwest Pacific is the result of: 1) sediment diagenesis, 2) methane oxidation in the zones of gas anomalies, 3) their precipitation from the supersaturated by carbonates sea shoal waters of the tropical sea lagoons.