

КАЛЬЦИЕВЫЙ СИДЕРИТ (СИДЕРОДОТ) В ОСАДКАХ ЮЖНО-КИТАЙСКОГО МОРЯ

А.В. Сорочинская, А.В. Можеровский, А.И. Обжиров

Тихоокеанский океанологический институт ДВО РАН, г. Владивосток

В статье приводятся результаты исследований необычных карбонатных образований, обнаруженных в колонках донных осадков на шельфе Южно-Китайского моря. Осадки отобраны в зоне глубинного разлома, который зафиксирован по геофизическим данным. Газогеохимическая съемка выявила в этом районе аномалии метана, углекислого газа и водорода. Используемые для диагностики минерала рентгено-структурный, микронзондовый, атомно-абсорбционный, термический анализы позволили определить его как кальциевый сидерит или сидеродот. Образование данного минерала связано с прохождением сквозь осадки потоков метана и углекислого газа в зоне тектонических разломов.

Ключевые слова: Южно-Китайское море, донные осадки, карбонаты.

ВВЕДЕНИЕ

Проблема взаимосвязи аутигенного минералообразования с газодинамическим режимом осадконакопления актуальна для решения различных геологических задач. Ее изучение помогает понять механизм формирования минеральных ассоциаций в осадках, выявлять комплекс минеральных и газовых индикаторов для прогноза нефтегазовых залежей и картирования тектонически активных зон и гидротермальных проявлений.

МАТЕРИАЛ

Литологическое изучение донных отложений шельфа и материкового склона в привьетнамской части Южно-Китайского моря (являющейся нефтегазонасыщенной провинцией с промышленными месторождениями нефти и газа - Белый Тигр, Дракон и др.) и газогеохимические измерения в придонной воде выполнялись на НИС "Академик Несмеянов".

Геофизические данные, морфоструктурный анализ и газогеохимические критерии позволили выявить серию тектонических разломов, приуроченных к окраине шельфа (изобата 200 м) (рис. 1) и тяготеющих к тектонически активной зоне Периферийного вала, которая представляет собой тектонический шов на стыке относительно стабильной плиты Сунда с новообразованной котловиной Южно-Китайского моря [12].

В результате газогеохимической съемки зоны перехода от шельфа Вьетнама к склону котловины Южно-Китайского моря были обнаружены аномальные концентрации метана (от 0.2×10^{-4} до 0.8×10^{-4} мл/л), углекислого газа (до 0.15 мл/л) и водорода (до 6×10^{-3} мл/л), что на порядок превышает фоновые значения [12, 13].

Литолого-геохимическая характеристика позднечетвертичных осадков южновьетнамской материковой окраины дана А.С. Астаховым [1]. Минералогический состав осадков в зоне перехода шельфа в склон котловины Южно-Китайского моря представлен в таблице 1.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Осадки отбирались по профилю прямоточной трубкой. Минералогический анализ был сделан для горизонтов 0 - 10, 30 - 40 и 150 - 180 см. Пробы обрабатывались по стандартной методике с применением тяжелых жидкостей. Рентгенофазовый анализ осуществлялся на дифрактометре "Дрон-2.0" с Cu K_α излучением (графитовый, плоский монохроматор), а атомно - абсорбционный и микронзондовый анализы на приборах "Сатурн" и "ЖХА-5А". Термическое изучение проводилось на дериватографе системы Паулик венгерской фирмы "МОМ". Исходная проба 180 г разбавлялась термоинертным веществом (Al_2O_3) и отжигалась на воздухе до 700°C . Скорость нагрева 10 град/мин, ТГ=100 мг, ДТГ=1/5 и ДТА=1/5. ИК-спектры получены С.Г. Плисс на 2х-лучевом спектрометре "UR-20" фирмы "Карл Цейс Йена" в диапазоне 400 - 3800 cm^{-1} . Изотопный состав кислорода и углерода в карбонатах измерялся на отечественном масс-спектрометре "МИ-1201" по стандартной методике (аналитик А.С. Горбаренко) [9]. Перед анализом проба растиралась до тонкого порошка и высушивалась при $t=60^\circ\text{C}$. Углекислый газ из образцов был выделен при помощи 99%-ной ортофосфорной кислоты при температуре 50°C . Степень разложения карбоната контролировалась по давлению углекислого газа. После стабилизации давления процесс разложения продолжался еще в течение 1.5 часа.

Таблица 1. Процентное содержание минералов в тяжелой фракции (фракция 0.06-0.2).

Станция, интервал, см	Pir	Sdr	Ilm	Mgn	MPy	Amf	Ep	Trm	Zrk	Grn-Scpn	Al.gr.	Ap
118(4-10)			70.1	5.3	3	4.6	5.9	3		1.3	6.7	0
118(50-60)	33	2	12		13	18	15	4	1	2		
118(115-128)	7	15	40		11	16	4	2	3	2		
119(0-5)	28.2		52.3	6.4	2.4	2.3	3.3	0.7	0.5	3.7		0.2
119(16-22)	73	7	9		1,5	1,5	5	1	2			
119(28-35)	22	66			1,5	1,5	6	1	2			
119(30-40)	13	75.4	4	2.5		0.2	1	0.4	0.1	0.3	3	
119(40-47)	13	80	2						1		4	
121(0-10)	17.1		42.1	13	7	7.5	8	0.8	0.1	1		3.4
121(40-50)	32.5		31	12	11	1.7	6.7	1.6	0.1	1.3	0.8	1.3
121(180-190)	41	0.2	28	5.1	7.4	3.3	9.4	0.6	0.5	1.8	0.2	2.5

Примечание. Pir - пирит; Sdr - сидерит; Ilm - ильменит; Mgn - магнетит; MPy - моноклинный пироксен; Amf - амфибол; Ep - эпидот; Trm - турмалин; Zrk - циркон; Grn-Scpn - гранат-шпинель; Al.gr. - измененные зерна; Ap - апатит.

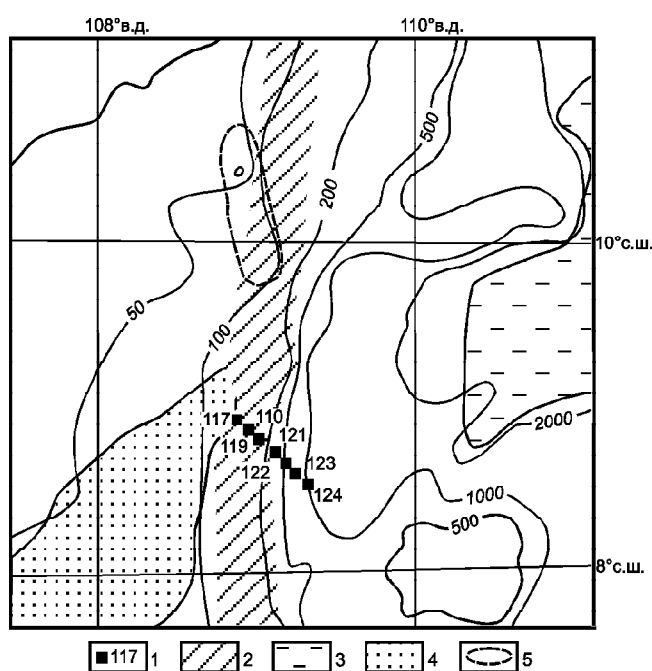


Рис. 1. Карта района исследований с элементами тектонического строения [1].

1 - станции отбора проб донных осадков и их номера; 2-4 - основные тектонические структуры: 2 - периферийный вал, 3 - котловина Южно-Китайского моря, 4 - рифтогенная впадина Западная Натуна, 5 - ареальная вулканическая зона Катуик-Тху.

Обычно 3-х часов достаточно для полного разложения образца. Данные изотопного анализа для кислорода и углерода в карбонатах приведены относительно международного стандарта PDB в %.

РЕЗУЛЬТАТЫ

При разделении минералов в тяжелых жидкостях на станциях 118 (интервал 115 - 128 см), 119 (интервалы 16 - 22 см, 28 - 35 см, 30 - 40 см, 40 - 47 см), 121 (интервал 180-190 см) был выделен карбонат, слагающий агрегаты цилиндрической формы с поллой серединой. Размеры агрегатов - от 0.1 до 4,5 мм. Цвет - от красно-коричневого до темно-коричневого. При добавлении 5%-ной HCl идет выделение газа. В иммерсионном препарате отдельные зерна агрегатов раскалываются на кристаллики - ромбоэдры, характерные для карбонатных минералов. Показатель преломления по Ne =1.565, по No =1.775 (ст.119, горизонт 30-40 см). Минерал одноосный, знак индикатрисы - отрицательный.

Рентгенограмма (рис. 2) мономинеральной фракции карбоната из трубки 119, горизонт 15-30 см, оказалась наиболее близкой к рентгенограмме эталонного родохрозита [2]. Главные линии на рентгенограмме (в Å): 3,65 (2) - 2,837 (10) - 1,989 (1) - 1,762 (3). Рассчитанные параметры кристаллической решетки исследуемого образца следующие: a = 4.74(3) Å, c = 15,68 Å, и также близки к таковым эталонного родох-

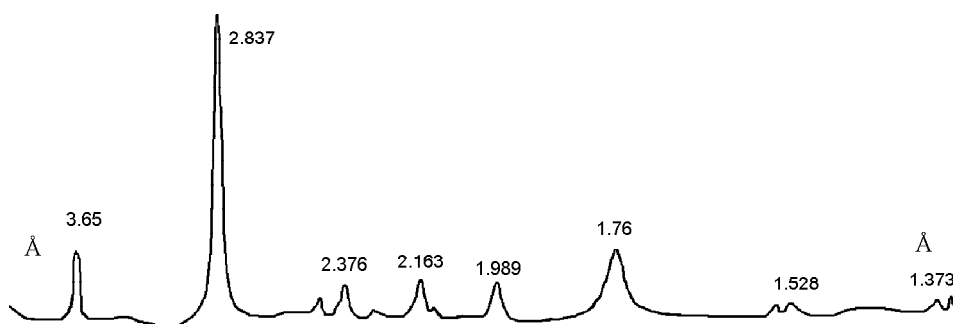
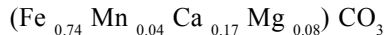


Рис. 2. Рентгенограмма образца 119, горизонт 30 см.

розита [10]. Однако содержание железа и марганца в образце по данным атомно-абсорбционного и микрозондового анализов соответствует сидериту, а не родохрозиту (табл. 2). Используя результаты анализов, была рассчитана формула минерала, которая имеет следующий вид:



Для более детальной диагностики минерала были привлечены данные термического анализа и

Таблица 2. Результаты микрозондового и атомно-абсорбционного анализов образца 119, горизонт 15-30 см (%).

Атомно-абсорбционный анализ	Микрозондовый анализ	Некоторые данные по химическому составу природных сидеритов	
		1	2
Fe-34.43	FeO-45.90	FeO-46.32	FeO-39.34
Mn-0.38	MnO-0.26	MnO-4.02	MnO-5.92
Ca-10.59	CaO-9.27	CaO-0.39	CaO-1.26
Mg-2.33	MgO-3.45	MgO-8.80	MgO-11.7
Cu-0.025		CO ₂ - 40.73	CO ₂ -41.54
Zn-0.047			

Примечание. Атомно-абсорбционный и микрозондовый анализы были сделаны в ДВГИ, аналитик В.И. Сапин; (1) - грубозернистый желтовато-бурый сидерит из Голдрата (Австрия) [4]; (2) - сидерит, месторождение Блека, Норвегия [4].

инфракрасной спектроскопии. По данным термического анализа отмечается совпадение конфигурации кривых ДТГ образца 119 и образца сидерита (рис.3), приведенного В. П. Ивановой [8]. Происходит лишь смещение температурных минимумов – эндоэффектов, что может быть связано с разным процентным содержанием железа в образцах. Для образца 119 (рис. 3.4-3.6) отмечается пологий эндоэффект с минимумом при 480°C, а для сидерита, приведенного В.П. Ивановой, эндотермический минимум отмечается при 540°C. У родохрозита декарбонатизация идет в интервале 550 - 650°C, с эндотермическим минимумом при 610 - 635°C [8]. В ИК-спектрах образца 119 наблюдаются полосы поглощения, характерные для карбонатных минералов (V₄ при 735 см⁻¹) [18], широ-

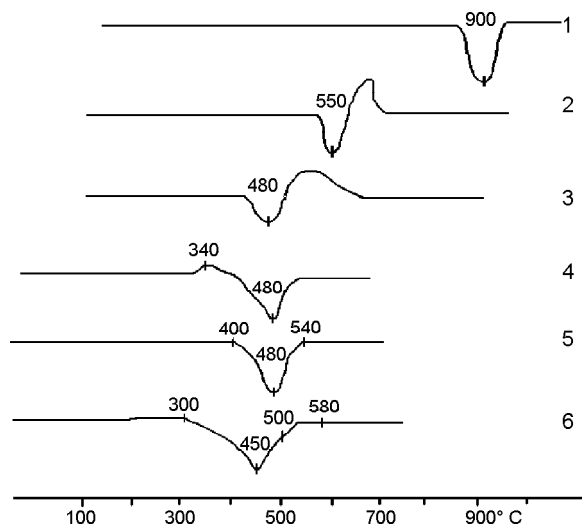


Рис. 3. Термограммы образцов карбонатов: 1 - кальцит [8], 2 - родохрозит [8], 3 - сидерит [8], 4 - образец 119, горизонт 40-47 см, 5 - образец 119, горизонт 30-35 см, 6 - образец 119,горизонт 15-20 см.

кая полоса валентных колебаний V₃ при 1450 см⁻¹ и деформационные колебания CO₃⁻²-иона в области 875 см⁻¹. Положение этих полос поглощения ближе к сидериту (737 см⁻¹, 866 см⁻¹), чем к родохрозиту (727 см⁻¹, 866 см⁻¹). Для карбонатов наиболее характерна полоса V₄, и сравнение этих полос свидетельствует в пользу сидерита (рис. 4).

ОБСУЖДЕНИЕ

В природе известны сидериты с большим содержанием кальция. В. П. Зарицкий [6, 7] описывает сидериты, содержащие CaCO₃ до 8-10%, а Джордж Дэна указывает, что Ca может замещать Fe до максимального отношения Ca:Fe=1:3.4. Кальциевый сидерит он называет сидеродотом [5]. Б. Г. Эренбург [16] экспериментально показал возможность образования карбонатов ряда FeCO₃ - CaCO₃ практически любого состава при химическом осаждении. Но в природных образцах при содержании CaCO₃ свыше 10% происходит выделение самостоятельной фазы кальцита, что фиксируется на рентгенограмме в виде дуплетов главных линий [6]. Известно, что вхождение

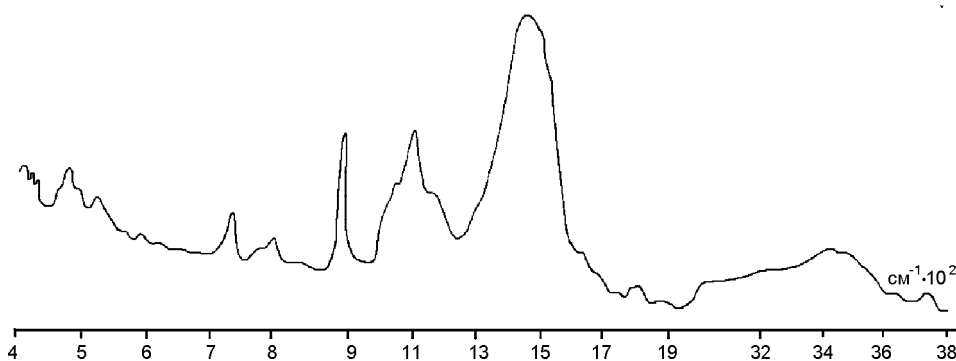


Рис. 4. ИК-спектр образца 119, горизонт 15-20 см.

в структуру сидерита магния, ионный радиус которого меньше ионного радиуса железа, уменьшает параметры элементарной ячейки, и, как правило, магний всегда входит в структуру вместе с кальцием [7].

По данным микронзондового анализа в образце 119 содержится около 8% $MgCO_3$. Очевидно, этого количества достаточно для компенсации входящего в кристаллическую решетку Ca^{+2} . На рентгенограмме образца 119 дуплетов нет, следовательно, при содержании $CaCO_3$ в сидерите около 17% Ca изоморфно входит в структуру.

Проведенные исследования позволяют утверждать, что изученный минерал является сидеритом, содержащим большое количество Ca (17%), а не родохрозитом. Несогласованность рентгеновских данных и данных микронзондового анализа объясняется тем, что при изоморфном вхождении Ca^{+2} в кристаллическую решетку сидерита может образовываться структура, близкая по параметрам к родохрозитовой, т.к. ионный радиус Mn^{+2} (0.91 Å) занимает промежуточное положение между ионным радиусом Fe^{+2} (0.83 Å) и ионным радиусом Ca^{+2} (1.06 Å). Аналогичные рентгенограммы сидеритов со значительным количеством изоморфно входящего кальция были получены Б. Г. Эренбургом [15, 16]. По экспериментальным данным, обобщенным Гольдшмидтом [10], $FeCO_3$ и $CaCO_3$ будут образовывать ограниченно смешиваемые твердые растворы, так как разность радиусов катионов пары Ca - Fe (0.22 Å) довольно значительна.

Таким образом, изученный нами минерал может быть назван кальциевым сидеритом или сидеродотом.

При обсуждении вопросов генезиса сидеродота интересно проследить его распределение по профилю. Отмечается увеличение количества этого минерала при продвижении к зоне разлома. Максимальное количество сидеродота приходится на станцию 119 (рис. 1), находящуюся в непосредственной близости от зоны разлома (табл. 1). В мелкоалевритовых осадках его количество достигает 80% на горизонте 40 см. На станциях 121, 122, 123, расположенных на материковом склоне и представленных по всей длине колонки фораминиферовыми илами, только на горизонте 150 - 170 см отмечаются единичные зерна пирита и сидеродота. Сидерит - минерал, который образуется в осадках с повышенным содержанием железа и при высоком парциальном давлении CO_2 (P_{CO_2} должно быть больше, чем 10^{-2} атм.) [14]. Такие условия в верхних горизонтах осадков возможны благодаря поступающим по зоне разлома метану и углекислому газу, аномальные значения которых зафиксированы газогеохимической съемкой именно на станции 119 [12]. При отсутствии подтока газа, как это имеет место на станциях, удаленных от

зоны разлома, образование сидерита не происходит. Установлено, что диагенетические преобразования в осадке на данном горизонте незначительны [1], и, следовательно, доля автохтонного микробактериального метана мала.

Для подтверждения данного предположения были привлечены результаты изотопного анализа образца 119 (горизонт 30-40 см), у которого значение $\delta^{18}O$ соответствует -1.2 ‰, а значение $\delta^{13}C$ равно -8.7 ‰. Величина $\delta^{18}O$ может быть связана с высокой температурой придонных слоев воды в Южно-Китайском море и, следовательно, с температурой образования сидеродота [9]. Изотопный состав углерода указывает на присутствие значительного количества легкого изотопа ^{12}C . Карбонаты с таким изотопным соотношением углерода обычно формируются при поступлении газа из нескольких источников, в большей степени из мантии и за счет термогенного преобразования органического вещества [3]. Так, например, карбонаты в районе Восточно-Тихоокеанского рифта [17], где мантийная составляющая в газовом потоке значительна, имеют изотопный состав углерода $\delta^{13}C$ от -15.0 до -17.6 ‰. Для карбонатных конкреций Калифорнийского залива, образованных в зоне аномальных полей газов мантийного и катагенетического (термогенного) источников, изотопный состав $\delta^{13}C$ $CaCO_3$ равен -18 ‰ [11]. Все вышперечисленное позволяет нам рассматривать сидеродот как аутигенный минерал в зоне газовых аномалий.

ВЫВОДЫ

1. Таким образом, аутигенные карбонатные стяжения, обнаруженные в осадках на шельфе Южно-Китайского моря в районе глубинного разлома, представлены сидеродотом.

2. Появление сидеродота в верхнем слое осадков может быть связано с прохождением сквозь толщу осадков, обогащенных железом [1], потоков метана и углекислого газа в зоне тектонических разломов. Выявленная взаимосвязь образования сидеродота с газовыми аномалиями позволяет говорить об его индикаторных возможностях и использовать их при газогеохимическом прогнозе и геологическом картировании.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Астахов А.С., Марков Ю.Д., Чинь Тхе Хиеу Влияние реки Меконг на позднечетвертичное осадконакопление в Южно-Китайском море // Литология и полез. ископаемые. 1989. № 3. С. 112-127.
2. Васильев Е.К., Васильева Н.П. Рентгенографический

- определитель карбонатов. Новосибирск: Наука, 1980. 143 с.
3. Галимов Э.М. Геохимия стабильных изотопов углерода. М.: Недра, 1968.
 4. Дир У. А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. 1966. Т. 5. С. 250-306.
 5. Дэна Дж. Д., Дэна Э.С., Пэлач Ч., Берман Г., Фрондель К. Система минералогии. Т. 2., полутом 1. М.: Иностранная литература, 1953.
 6. Зарицкий П.В. Об изоморфном вхождении CaCO_3 в сидеритовые и магносидеритовые конкреции Донбасса // Докл. АН СССР. 1964. Т. 155, № 6. С. 1341-1344.
 7. Зарицкий П.В. Об изоморфизме в природных карбонатах // Физические методы исследования минералов осадочных пород. М.: Наука, 1966. С. 276-278.
 8. Иванова В.П. Касатов Б.К. Красавина Т.Н. Розина Е.Л. Термический анализ минералов и горных пород. Л.: Недра, 1974. С. 175-178.
 9. Игнатев А.А., Горбаренко С.А., Киселев В.И. К методике исследования температуры роста морских организмов изотопно-кислородным методом // Биогеохимия морских беспозвоночных. Новосибирск, 1979. С. 118-123.
 10. Карбонаты. Минералогия и химия. М.: Мир, 1987. 329 с.
 11. Лейн А. Ю. Гальченко В.Ф., Покровский Б.Г. Морские карбонатные конкреции как результат процессов микробиального окисления газгидратного метана в Охотском море // Геохимия. 1989. № 10. С. 1396-1406.
 12. Обжиров А.И. Газогеохимические поля придонного слоя моря и океанов. М.: Наука, 1993. 139 с.
 13. 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.
 14. Химия морской воды и аутигенное минералообразование. М.: Наука, 1989.
 15. Эренбург Б.Г. О некоторых искусственных смешанных карбонатах структурного типа кальцита // Журн. структур. химии. 1961. Т. 2, № 2.
 16. Эренбург Б.Г. Рентгенометрическое исследование кальцийсодержащих сидеритов // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1962. Ч. 91, вып. 5. С. 595-603.
 17. Gold T., Soter S. The deep earth gas hypothesis // Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol. 1980. V. 46, N 111. P. 11-35.
 18. Farmer V.G. The infrared Spectra. London, 1974.

Поступила в редакцию 7 апреля 1998 г.

Рекомендована к печати Г.Л. Кирилловой

A. V. Sorochinskaya, A. V. Mozherovskiy, A. I. Obzhirov

Calcium siderite (siderodot) in the sediments of the South China Sea

This paper presents results of investigations of unusual carbonate formations found in the bottom sediments of the South China Sea shelf. The sediments were taken from the deep fracture fixed by geophysical methods. According to the gas-geochemical data there were found high concentrations of methane, hydrogen and carbon dioxide in the bottom water of that region. The carbonate formations were defined as calcium siderite by X-ray, atomic-absorption, microprobe and thermal analyses, and by infrared spectroscopy. The formation of that mineral is conditioned by the carbon dioxide and methane flows passing through the sediments.