

МИНЕРАЛОГИЯ И КРИСТАЛЛОХИМИЯ ХЕМОГЕННЫХ КАРБОНАТОВ ОЗЁРНЫХ ОСАДКОВ

Солотчина Э.П., Солотчин П.А.

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск,
solot@igm.nsc.ru

Развитие учения о структурном типоморфизме минералов – генетическом направлении кристаллохимии, у истоков которого стояли В.И. Вернадский, А.Е. Ферсман, Н.В. Белов, создает новые возможности для реконструкции процессов формирования минерального вещества и явлений, происходивших в геологическом прошлом. Ярко выраженным типоморфизмом кристаллических структур обладают карбонатные минералы, характеризующиеся широким спектром изоморфизма в кристаллической решетке, наличием полиморфных модификаций, существенными вариациями степени порядка/беспорядка в структуре. Цель работы – исследование ассоциаций хемогенных карбонатов донных осадков малых солёных озёр аридных зон, кристаллохимических и структурных особенностей карбонатных фаз, закономерностей их формирования и последовательности осаждения в зависимости от прошлых изменений климата и окружающей среды. Актуальность задачи обусловлена не только недостаточной изученностью состава и структуры карбонатных минералов озёрных осадков, но и самого процесса карбонатообразования в них.

Объекты исследований – хемогенные карбонаты осадочных разрезов бессточных мелководных минеральных озёр, нередко плайевых, располагающихся в засушливых районах на территории Сибири, обладающих в силу своих малых размеров исключительной чувствительностью к климатическим изменениям. Методы исследований – рентгеновская дифрактометрия (XRD), ИК-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, анализ стабильных изотопов $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$, РФА СИ и атомная абсорбция. Возраст осадков определяется методом AMS (^{14}C) по карбонатному материалу. Качественно новый уровень полученных результатов обеспечивается применением современных методов математической обработки рентгеновских дифракционных спектров [Солотчина и др., 2008, 2011, 2012; Solotchina et al., 2009].

Нами установлено, что в озёрных отложениях голоценового возраста распространены безводные тригональные разности карбонатов, представленные кальцитом CaCO_3 , Mg-кальцитами разной степени магнезиальности, и Ca-избыточными доломитами, реже присутствует арагонит (ромбическая модификация CaCO_3), эпизодически встречаются моногидрокальцит $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и родохрозит MnCO_3 . Наибольший интерес представляют Mg-кальциты, обладающие необычными и ещё далеко не изученными свойствами. По химическому составу, положению аналитических пиков на рентгенограммах и ряда полос поглощения в ИК-спектрах Mg-кальциты располагаются между кальцитом CaCO_3 и доломитом $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$. Из-за отсутствия монокристаллов необходимого качества и размера детальное исследование их структуры затруднено. Известны лишь две работы, выполненные на единичных монокристаллах Mg-кальцитов биогенного происхождения, содержание MgCO_3 в которых <12,9 мол.% [Althoff, 1977; Paquette, Reeder, 1990]. В их структуре Ca и Mg беспорядочно распределены по катионным позициям, т.е. в этом случае Mg-кальциты представляют собой твердые растворы. Из значительного различия ионных радиусов Mg^{2+} (0,72Å) и Ca^{2+} (1,00Å) следует, что твердые растворы системы CaCO_3 - MgCO_3 должны существовать лишь в ограниченном интервале содержания в них магнезия. В иных случаях будет возникать деформационное давление, препятствующее устойчивости решетки. Это означает, что Mg-кальциты, содержащие в структуре повышенное количество MgCO_3 , метастабильны. Тем не менее, они часто встречаются в условиях земной поверхности, причем содержание MgCO_3 может достигать 43 мол.%, вплоть до состава Ca-избыточного доломита. В настоящее время Mg-кальциты рассматриваются как смешанные кристаллы ряда

кальцит–доломит без постоянного химического состава. При низких содержаниях магния ($\text{MgCO}_3 < 18$ мол.%) они являются истинными твердыми растворами. В остальных случаях это «доменные» кристаллы нанометрической размерности, представляющие собой смешанослойные образования, состоящие из последовательности кальцитовых и магнезитовых слоев, чередующихся с разной степенью порядка, вплоть до составов Са-избыточных доломитов [Deelman, 2011].

Са-избыточный доломит является другим часто встречающимся карбонатом, избыток CaCO_3 в структуре которого по разным данным составляет 7-10 мол.% в сравнении со стехиометрическим доломитом. В отличие от Mg-кальцитов Са-избыточные доломиты обладают более сложной системой структурного порядка. Их структура описывается как смешанослойная, в которой различное количество нестехиометрических доломитовых слоев чередуется с небольшим количеством кальцитоподобных и стехиометрических доломитовых слоев [Drits et al., 2005]. Исходя из кристаллохимических соображений, сделано заключение, что этот смешанный кристалл является крайним членом ряда Са-Mg карбонатов и имеет генезис, отличный от доломита *sensu stricto* [Deelman, 2011]. Следует отметить, что проблема образования осадочных стехиометрических доломитов до сих пор окончательно не решена.

Диагностика карбонатов кальцит-доломитового ряда методом XRD анализа проводится по наиболее интенсивным у тригональных карбонатов отражениям $hkl=104$. По величине d_{104} Mg-кальциты делятся на три группы: 1) низкомагнезиальные кальциты с содержанием MgCO_3 в структуре $<4\text{-}5$ мол.% ($3,036\text{Å} > d_{104} > 3,02\text{Å}$); 2) промежуточные магнезиальные кальциты с 5-18 мол.% MgCO_3 в структуре ($3,02\text{Å} > d_{104} > 2,98\text{Å}$); 3) высокомагнезиальные кальциты с содержанием 18-43 мол.% MgCO_3 ($2,98\text{Å} > d_{104} > 2,91\text{Å}$). Са-избыточные доломиты характеризуются значениями d_{104} от $2,91\text{Å}$ до $2,887\text{Å}$. На дифрактограммах 104-пики Са-Mg карбонатов образуют два широких максимума сложной формы и переменной интенсивности. Первый максимум формируют низкомагнезиальные и промежуточные кальциты, второй – высокомагнезиальные кальциты и Са-избыточные доломиты. Условная граница между ними располагается на $30^\circ 2\theta \text{ CuK}_\alpha$, ($d_{104}=2,98\text{Å}$). Пробел на XRD спектрах в этой области обусловлен перестройкой структуры Mg-кальцитов от истинных твердых растворов к структурам смешанных «доменных» кристаллов. Для выявления присутствующих карбонатных фаз нами используется разложение их сложных XRD-профилей на индивидуальные пики функцией Пирсона VII. Определение содержания MgCO_3 в структуре проводится по калибровочным графикам зависимости величины d_{104} от содержания мол.% MgCO_3 [Deelman, 2011]. Модельный подход позволяет идентифицировать карбонатные фазы кальцит-доломитового ряда и устанавливать их количественные соотношения.

Арагонит формируется в более узком диапазоне физико-химических условий, чем кальцит, и более метастабилен. Формирование в осадках арагонита, а не кальцита, обусловлено высокой концентрацией магния в водной толще. Ионы Mg^{2+} окружены плотной гидратной оболочкой $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$. Сорбируясь на поверхности зародышей кальцита, они блокируют его рост. В то же время адсорбция гидратированных ионов магния на поверхности арагонита в силу особенностей его структуры проявляется значительно слабее и мало влияет на скорость его кристаллизации [Нечипоренко, Бондаренко, 1988]. Моногидрокальцит долгое время считался относительно редким в природных условиях. Однако на сегодняшний день он едва ли соответствует закрепившейся за ним репутации, поскольку все чаще встречается в самых различных обстановках. Минерал крайне неустойчив и склонен к быстрому преобразованию в кальцит и арагонит. Условия образования этого водного карбоната по-прежнему остаются предметом дискуссий.

Осаждение хемогенных карбонатов определяется совокупностью ряда факторов: Mg/Са-отношением в воде, её общей карбонатной щелочностью ($\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{CO}_3$), солёностью, величиной pH, температурой и органической продуктивностью палеоводоёма [Карбонаты: минералогия и химия..., 1987; Нечипоренко, Бондаренко, 1988; Deelman, 2011]. Эти факторы контролируются водным балансом озера, зависящим главным образом от климатических условий в регионе. Существенное влияние на формирование и стабилизацию

озёрных карбонатов оказывает присутствие ряда органических и неорганических примесей. Участие биогенного фактора при хемогенном осаждении карбонатов проявляется в создании определенного режима CO₂ в водоёме, связанного с такими процессами, как фотосинтез и бактериальное разложение. Выявление природных ассоциаций низкотемпературных хемогенных карбонатов озерных осадков, кристаллохимических и структурных особенностей индивидуальных карбонатных фаз, последовательности их формирования позволяет получать палеоклиматические летописи высокого разрешения. Основную палеоклиматическую информацию предоставляют карбонаты кальцит-доломитового ряда. Аридизация климата, сопровождающаяся падением уровня вод, увеличением в них Mg/Ca отношения и солёности, приводит к осаждению серии высоко-Mg кальцитов и Ca-доломитов и наоборот – тёплый и влажный климат способствует формированию низкомагнезиальных и промежуточных кальцитов. Вместе с тем, каждое озеро обладает своими индивидуальными чертами, что приводит к появлению в осадках арагонита, кальцита, моногидрокарбоната, распределение которых в разрезе также является важным индикатором изменений обстановки в палеоводоёме. Показана высокая информативность нового подхода к палеоклиматическим реконструкциям, базирующегося на минералого-кристаллохимических исследованиях карбонатов малых солёных озёр аридных зон.

Сопоставление карбонатных записей в датированных разрезах с результатами определения стабильных изотопов ($\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$), распределением ряда геохимических и других показателей климатических изменений позволяет воссоздать сложную историю эволюции водных бассейнов. В результате выполненных исследований получены новые данные об изменении климата голоцена (последние 10 тыс. лет) в Сибирском регионе.

Литература

1. Карбонаты: минералогия и химия / Под ред. Р.Дж. Ридера. М: Мир. 1987. 494 с.
2. *Нечипоренко Г.О., Бондаренко Г.П.* Условия образования морских карбонатов. М.: Наука. 1988. 132 с.
3. *Солотчина Э.П., Склярёв Е.В., Вологина Е.Г., Орлова Л.А., Склярёва О.А., Солотчин П.А., Столповская В.Н., Федоровский В.С., Хлыстов О.М.* Карбонаты в осадочной летописи солёного озера Цаган-Тырма (Западное Прибайкалье): новый тип палеоклиматических сигналов высокого разрешения // Докл. РАН. 2008. Т. 421. № 3. С. 391-398.
4. *Солотчина Э.П., Склярёв Е.В., Вологина Е.Г., Солотчин П.А., Столповская В.Н., Склярёва О.А., Изох О.П., Ухова Н.Н.* Климатические сигналы в карбонатной осадочной летописи голоцена озера Намши-Нур, Западное Прибайкалье // Докл. РАН. 2011. Т. 436. № 6. С. 814-819.
5. *Солотчина Э.П., Склярёв Е.В., Солотчин П.А., Вологина Е.Г., Столповская В.Н., Склярёва О.А., Ухова Н.Н.* Реконструкция климата голоцена на основе карбонатной осадочной летописи малого солёного озера Верхнее Белое, Западное Забайкалье // Геология и геофизика. 2012. Т. 53. № 12. С. 1756-1775.
6. *Althoff P.L.* Structural refinements of dolomite and a magnesian calcite and implications for dolomite formation in the marine environment // Amer. Miner. 1977. V. 62. P. 772-783.
7. *Deelman J.C.* Low-temperature formation of dolomite and magnesite. Open-access e-book. 2011. 512 p., <http://www.jcdeelman.demon.nl/dolomite/bookprospectus.html>.
8. *Drits V.A., McCarty D.K., Sakharov B., Milliken K.L.* New insight into structural and compositional variability in some ancient excess-Ca dolomite // Canadian Miner. 2005. V. 43. P. 1255-1290.
9. *Paquette J., Reeder R.J.* Single-crystal X-ray structure refinements of two biogenic magnesian calcite crystals // Amer. Miner. 1990. V. 75. P. 1151-1158.
10. *Solotchina E.P., Prokopenko A.A., Kuzmin M.I., Solotchin P.A., Zhdanova A.N.* Climate signals in sediment mineralogy of Lake Baikal and Lake Hovsgol during the LGM-Holocene

transition and the 1-Ma carbonate record from the HDP-04 drill core // Quaternary International. 2009. V. 205. P. 38-52.