

УДК 551.735.1:552.14(234.86)

НИЖНЕМЭОТИЧЕСКИЕ МШАНКОВЫЕ БИОГЕРМЫ МЫСА КАЗАНТИП, КРЫМ: НОВАЯ КОНЦЕПЦИЯ ПАЛЕОЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ОБСТАНОВКИ ИХ ФОРМИРОВАНИЯ

© 2022 г. А. И. Антошкина^а, *, Л. В. Леонова^б, **, Ю. С. Симакова^а, ***

^аИнститут геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,
ул. Первомайская, 54, Сыктывкар, Республика Коми, 167982 Россия

^бИнститут геологии и геохимии УрО РАН,
ул. Вонсовского, 15, Екатеринбург, 620016 Россия

*e-mail: Antoshkina@geo.komisc.ru

**e-mail: lvleonova@yandex.ru

***e-mail: yssimakova@rambler.ru

Поступила в редакцию 10.06.2021 г.

После доработки 30.03.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

Изучались карбонатные корковые обрастания мшанковых биогермов и локальные проблематичные биогенные постройки нижнего мэотиса на мысе Казантип Керченского п-ова для выяснения их генезиса. Аналитические исследования (литолого-минералогические, рентгеновская дифрактометрия, сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионная спектрометрия, изотопия) показали, что прочность каркаса мшанковых построек обусловлена синседиментационным биоиндуцированным цементом вокруг мшанок и карбонатными корками на поверхности биогермов. Кроме fossilized следов продуктов жизнедеятельности микробиоты (бактериоморфные структуры, минерализованные био пленки, гликокаликс, фрамбоидальный пирит) в составе карбонатных корок на мшанковых биогермах и в моллюсково-полихетовых минибиогермах распространены битум, стронцианит, барит, целестин, высоко-Mn кальцит кутногорит, Mg-кальцит, арагонит, доломит. Минерализованные био пленки включают примеси микроэлементов Fe, Si, Mg, Al, K, Na, Cl, Ba, S, Ni, Co. Изотопный состав разных типов карбонатных пород показал широкие вариации: по углероду от -2.76‰ до 7.17‰ , кислороду от 24.20‰ до 33.01‰ и колебания солёности вод от 16.67‰ до 39.74‰ . Химический состав и минеральная специфика пород, приуроченность карбонатных корок и минибиогермов к солёным водам, локальность их образования позволяют говорить о проявлении в мелководном морском бассейне придонных холодных газофлюидных высачиваний, вероятно, сложного хлоридно-натриево-сульфатно-магнезиального состава или составов с разной модификацией этих компонентов, а мшанковый биогермный комплекс, вероятнее всего, является пригидротермальным оазисом.

Ключевые слова: минерализованные био пленки, изотопный состав углерода и кислорода, солёность, газофлюидные высачивания, карбонатные корки, раковинные банки, моллюсково-полихетовые минибиогермы, мшанковые биогермы, нижний мэотис, мыс Казантип, Керченский полуостров.

DOI: 10.31857/S0024497X22060027

Мыс Казантип расположен в северной части Керченского п-ова Крыма (рис. 1). Миоценовые отложения здесь приподняты в эллиптической (в плане) брахиантиклинальной складке – Мысовой, или Казантипской, антиклинали, которой в рельефе соответствует мыс Казантип. Мысовая антиклиналь – криптодиапировая складка с ядром нагнетания из сильно перемятых, раздробленных и перетертых глин майкопской серии [Лычагин, 1952; Муратов, 1973; Клюкин, 2006]. В центре мыса расположена котловина, обусловившая название мыса (“казантип” в переводе с

тюркского означает “дно котла”). По периферии котловину Мысовой (Казантипской) антиклинали окаймляет кольцевая прерывистая скалистая гряда из серии мшанковых биогермов. Сам мыс Казантип разными исследователями определялся как древний атолл [Андрусов, 1909; Журавлева и др., 1990; Лебединский, 1967 и др.] или древний кольцевой риф [Найдин, Лузгин, 1968; Клюкин, 2006 и др.]. В 1998 г. кольцевая скалистая гряда мыса Казантип получила статус Казантипского природного заповедника.

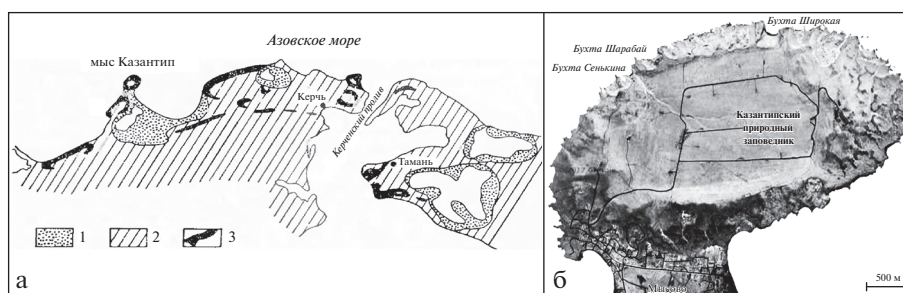


Рис. 1. Схема Азовской биогермной гряды.

а – геологическое строение гряды, по [Журавлева и др., 1990]; б – мыс Казантип, по [Клюкин, 2006] с сокращением и указанием изученных бухт.

1 – четвертичные отложения, 2 – неогеновые отложения, 3 – мшанковые (мембранипоровые) известняки.

Согласно А.А. Ключину [2006], геологическое строение и рельеф мыса Казантип впервые описал Г.В. Аби́х в 1865 г. Позднее эти сведения дополнили Н.И. Андрусов [1890, 1893, 1903], А.Д. Архангельский с соавторами [1930] и др. Многочисленные геолого-тектонические исследования были проведены во второй половине XX в. в связи с поисками нефти и строительством Крымской АЭС в этом районе. По материалам бурения А.А. Ключин [2006] охарактеризовал стратификацию осадочных толщ Казантипа следующим образом. В основании лежат мощные (4–5 км) олигоцен-нижнемиоценовые перемятые глины майкопской серии, перекрытые среднемиоценовыми глинами (0,2 км) с прослоями алевролитов, песчаников, мергелей и известняков. Завершают разрез породы кезинской толщи, состоящей из сланцеватых загипсованных глин с тонкими и редкими прослоями мергелей, известняков, песчаников и конгломератов верхнего сармата, и мощный слой мшанковых известняков, отчасти известняков-ракушечников, мергелей и глин, раннемэотического возраста (0,3–0,5 км). Сарматские глины слагают внутреннюю котловину, а мэотические известняки – внешнюю гряду Казантипа. На коренных породах несогласно залегают мало мощные морские и континентальные отложения четвертичной системы. Майкопская серия и отложения среднего миоцена в естественных выходах на мысе не установлены, хотя присутствуют в других разрезах по азовскому побережью Керченского п-ова [Вернигорова и др., 2012; Вернигорова, Рябоконт, 2018]. Из майкопских глин котловинной части мыса Казантип добывается нефть для дизельного топлива.

Биогермные известняки Керченского п-ова впервые упоминаются П.С. Палласом в 1803 г., а в 1865 г. Г.В. Аби́х выделил мшанковые слои в самостоятельный горизонт верхнего сармата, и эту точку зрения вслед за Н.И. Андрусовым длительное время поддерживали многие исследователи [Куличенко, 1972]. Мшанковые биогермные известняки распространены в широком возраст-

ном диапазоне (от раннего миоцена до плиоцена) и на значительной площади – от Керченско-Таманского побережья Азовского моря и далее вдоль Черноморского побережья в составе Азовской биогермной гряды (см. рис. 1). Сведения об их составе, строении, фауне, условиях формирования и развития в дальнейшем неоднократно дополнялись работами А.А. Блохина, В.В. Богаец, Ю.В. Вернигоровой, О.Б. Вейс, Л.А. Висковой, К.Н. Волковой, Н.М. Гавриленко, И.А. Гончаровой, И.Т. Журавлевой, Л.Б. Ильиной, Н.Н. Карлова, В.Г. Куличенко, В.В. Меннера, Ю.В. Ростовцевой, Ю.М. Феофановой, А.В. Чекунова, Е.Ф. Шнюкова и др. При описании мшанковых биогермов и биостромов Керченского п-ова упоминалось участие в их строении водорослей, но без их таксономической идентификации. Специалисты, изучавшие мшанковые известняки до настоящего времени, называли эти постройки мшанково-водорослевыми [Вискова, Коромылова, 2012; Гончарова, 2008; Гончарова, Ростовцева, 2011; Журавлева и др., 1990; Симонов, Брянцева, 2018 и др.]. Кроме мшанок в известняках сарматского и мэотического ярусов были встречены остатки моллюсков, фораминифер, червей, диатомей [Андрусов, 1930; Карлов, 1937; Куличенко, 1971, 1972; Ильина и др., 1976; Журавлева и др., 1990; Парамонова, 1994; Ростовцева, Козыренко, 2006; Роров et al., 2016 и многие другие]. Присутствие корок на мшанковых биогермах отмечал еще Н.И. Андрусов в своей первой работе. При этом сами биогермы он относил к верхнему сармату, а корки, на основании содержащихся в них моллюсков, датировал мэотическим возрастом. Позднее в работе И.Г. Журавлевой с соавторами [1990] неоднократно упоминались плотно облегающие контуры мшанкового биогермного субстрата тонко- и толстослоистые корки, образованные плотно упакованными мшанками и корковыми водорослями, с остатками червей и моллюсков.

Начатое нами изучение в 2018–2020 гг. разрезов в бухтах Шарабай, Сенькина и Широкая (см.

рис. 1) показало, что геология заповедника “Казантипский” сложнее, чем в других районах развития нижнемэотических мшанковых биогермных известняков на Керченском и Таманском п-овах, и прежде всего это касается подстилающих известняки толщ. Так, нами выявлены признаки, свидетельствующие о том, что мшанковые биогермные известняки мыса Казантип образовались на склонах грязевулканического диапира, активная деятельность которого сопровождалась холодными газифлюидными высачиваниями. К тому же, возраст казантипских мшанковых биогермов и подстилающих песчано-гипсово-глинистых отложений оставался не вполне ясным, так же как генезис корковых обрастаний на мшанковых биогермах и мелких построек внутри мшанковых известняков.

В статье представлены результаты наших литолого-фациальных и минералогических исследований, позволяющие по-новому взглянуть на палеоэкологические обстановки, природу карбонатных корок и выявленных минибиогермов в нижнемэотических мшанковых известняках мыса Казантип, выделяющихся по своей морфологии, структуре и ассоциирующим с ними породам среди других мшанковых биогермных известняков Керченского и Таманского п-овов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для аналитических исследований было отобрано 80 образцов из массивных биогермных мшанковых, биокластовых известняков, карбонатных корковых обрастаний и минибиогермов в разрезах бухт Широкая, Шарабай и Сенькина (рис. 2). На начальном этапе исследования проводились в пришлифовках пород и петрографических шлифах. Состав пород (13 обр.) определялся с использованием химического карбонатного анализа по восьми основным компонентам. Биогермные, биокластовые известняки и карбонатные корки (50 обр.) изучались разными методами: сканирующей электронной микроскопии – СЭМ (JSM-6390LV JEOL, углеродное напыление), энергодисперсионной спектроскопии – ЭДС (Inca Energy 450), рентгеновской дифрактометрии (30 обр.). Фазовый состав образцов карбонатов определялся по дифрактограммам неориентированных (порошковых) препаратов. Съёмка проводилась на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-6000, область сканирования $2^\circ-65^\circ 2\theta$, излучение $\text{CuK}\alpha$, Ni фильтр, 30 кВ, 30 мА. Изотопный состав углерода и кислорода в карбонатах исследовали на масс-спектрометре DELTA V Advantage (ThermoFinnigan), при этом применялось устройство пробоподготовки Gas Bench II. Значения $\delta^{13}\text{C}$ даны в промилле относительно стандарта PDB, $\delta^{18}\text{O}$ – стандарта SMOW, калиброванного по международному стандарту NBS 19 (TS-lime-

stone). Ошибка определений как $\delta^{13}\text{C}$, так и $\delta^{18}\text{O}$ не превышает $\pm 0.1\text{‰}$ (1 σ). Приведенные в статье значения солёности морских вод по изотопному составу кислорода получены следующим образом: 1) на основании данных независимого определения солёности и изотопного состава кислорода в морских и океанских водах (по [Тейс, Найдин, 1973, табл. 7]) сначала рассчитали парный коэффициент корреляции = 0.97, а потом был построен график зависимости $\delta^{18}\text{O}$ /солёность; 2) затем линия прямой зависимости была проэкстраполирована на меньшие и большие значения изотопного коэффициента и солёности; 3) с графика были получены значения солёности, отвечающие полученным нами значениям изотопного коэффициента.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИЗУЧЕННЫХ РАЗРЕЗОВ

В обстоятельной статье И.Т. Журавлевой с соавторами [1990] были описаны мшанковые биогермы и биостромы, строматолитовые образования Казантипа и дан палеоэкологический анализ мшанок как каркасостроителей. В настоящей статье мы сконцентрируем внимание, прежде всего, на разнообразии пород, входящих в комплекс мшанковых известняков: карбонатных корках, обнаруженных нами в структуре биогермов, и своеобразных биогенных постройках типа минибиогермов в разрезах изученных бухт мыса Казантип. В целом эти породы пористые, часто сильно выветрелые, участками заросшие лишайниками и разрушенные под влиянием частых морских ветров (см. рис. 2а, б). В биогермных разрезах присутствуют крупные каверны и полости с разноцветными пропитками и пятнами битума. В бухте Широкая на склоне к котловинной части Казантипа вплоть до внутренней границы заповедника широко распространены полузаросшие, покрытые современными лишайниками огромные развалы и нагромождения глыб мшанковых известняков. Проведенные нами исследования дали возможность получить сводный разрез нижнемэотических мшанковых известняков мыса Казантип, по результатам наблюдений в бортах трех вышеперечисленных бухт. Кратко отметим некоторые особенности разрезов, выявленные нами при движении от основания к видимой кровле выходов.

Особенности состава и строения комплекса мшанковых известняков

Основание разреза мшанковых биогермных известняков лучше всего представлено в бухте Шарабай (см. рис. 2в). В ее правом борту мощность мшанковых известняков с хорошо различимыми биогермными постройками постепенно

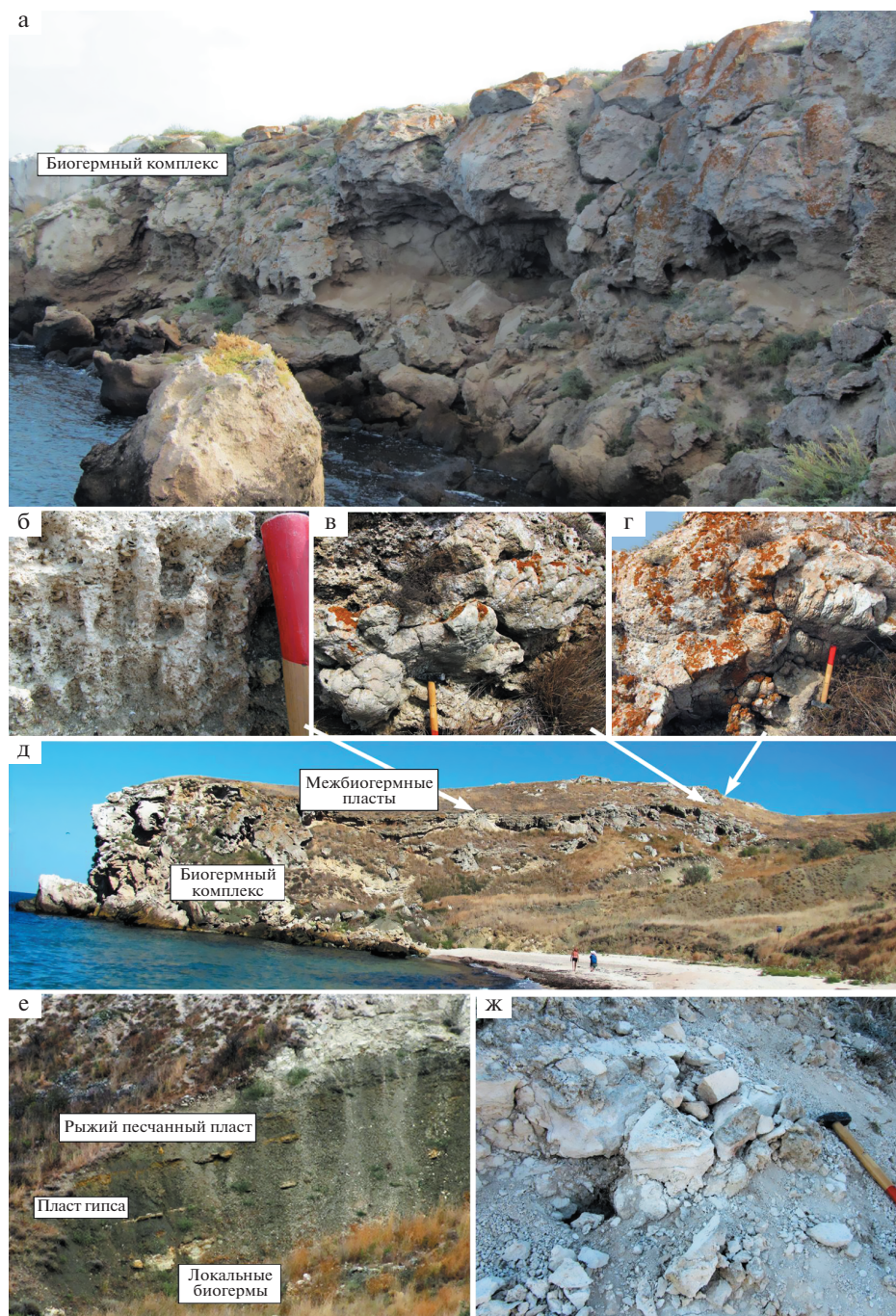


Рис. 2. Характер строения мшанковых известняков мыса Казантип.

а – разрез верхней части биогермных и биокластовых известняков в клифе правого борта бухты Сенькина; б – полуразрушенная и подвергнутая поверхностному выветриванию банка гастропод *Cerithium* и фрагментов двустворок; в – наиболее массивного сложения очень крепкая постройка из шаровидных и удлиненных форм в виде линзовидного пласта, образованная микрофоссилиями червей–полихет, гастропод в окружении минерализованных биопленок; г – необычной формы постройка, образующая центр облакающего ее массивного и очень крепкого мшанкового биогерма, основными компонентами этой постройки являются микрофоссилии моллюсков-червей-полихет, широко развиты фоссилизированные биопленки; д – средняя часть разреза правого борта бухты Широкая с хорошо выраженными биогермами и межбиогермными пластами биокластовых известняков, с полостями выщелачивания и распределения описанных выше построек; е – основание разреза мшанковых известняков и граница с подстилающей глинистой толщей, где хорошо различаются более массивных слои желтого песчанистого облика, гипсовые и единичные биогермы мшанковых известняков в середине толщи, а в основании прослой пестроцветных оолитовых конглобрекций, правый борт бухты Шарабай; ж – линза плитчатых массивных известняков с обильными микрогастроподами среди мшанковых биогермных известняков, северо-восток центральной части бухты Шарабай.

увеличивается к мысовому краю бухты от 2.9 до 11.7 м. В центральной части бухты Шарабай (см. рис. 2г) оползневой процесс в 2020 г. вскрыл ранее засыпанную нижнюю часть толщи массивных известняков видимой мощностью до 2.9 м над подстилающей глинистой толщей, что позволило охарактеризовать морфологию банки с гастроподами, встреченную нами среди мшанковых биогермных известняков, а также массивные линзовидные биокластовые мшанковые известняки. Банка имеет мощность от 5 до 10–15 см, включает многочисленные целые хрупкие раковинки (1–2 мм и менее) *Potamides* sp., *Cardium* sp., *Ervilia pusilla minuta* Sinz. раннеэотического возраста, характеризуется прерывистым строением, установленным по простиранию слоя, и залегает среди легких, белых, рыхлых тонкобиокластовых мшанковых известняков. Порода по облику напоминает мел и, возможно, является результатом локальной холодной газофлюидной проработки известкового субстрата, т.к. фоссилии хорошо сохранили анатомические особенности первичных организмов, однако легко извлекаются из породы. Вторая банка – с многочисленными раковинами раннеэотических гастропод *Ecrobia ventrosa* (Montagu, 1983), *?Hauffenia* sp. размером до 2–5 мм установлена среди светлых массивных биокластовых известняков в северном направлении центральной части бухты. Выше по разрезу в мшанковых биогермных известняках встречаются тонкие (до 1 мм) розоватые карбонатные корочки. Среди вмещающих мшанковых биогермных известняков обнаружено несколько ископаемых газовых пузырей (см. рис. 10г, д) диаметром от 7 до 15 см. В полостях некоторых пузырей, выстланных корочками микрозернистого доломита буроватой окраски, прекрасно сохранились фоссилизированные мшанки и гастроподы. При движении по простиранию этой пачки в южном направлении, вниз по склону центральной части бухты, эти фоссилии все чаще встречаются в газовых пузырях, отделенных от вмещающих биокластовых мшанковых известняков отчетливо видимой корочкой (толщиной 2–5 мм), подчеркнутой развитием Мп дендритов (см. рис. 2е). Кроме того, в этой части разреза присутствуют округлые карбонатные тела диаметром до 25–30 см, иногда образующие скопления из 3–4 подобных тел. По всей вероятности, эти тела представляют собой остатки крупных газовых пузырей.

Граница мшанковых биогермных известняков с подстилающей глинистой толщей обнажается также и на левом борту бухты Широкая, но разрез сильно разрушен.

Средняя часть разреза обнажается в правом борту бухты Широкая (рис. 3а), ее мощность от 12.9 до 27.7 м. Здесь представлены: толща с биогермными постройками, межбиогермные пласты, а также биогермные и биокластовые мшанковые

известняки с минибиогермами в верхней части бухты. В межбиогермных известняках встречена банка с двустворками и башенковидными гастроподами, длиной до 1.20 м и мощностью до 40 см, с характерной отдельностью, напоминающей крупные соты (см. рис. 3б). Согласно определениям А.В. Гужова, в ней присутствуют представители единственного вида *Cerithium obliquostoma* Seguenza, указывающего на раннеэотический возраст.

Исследование биогермов бухты Широкая, шириной до 2.5 м и высотой, достигающей 2.5–3 м в этой части разреза, показывает, что межкаркасное пространство в них заполнено фрагментами мшанок, микрофоссилиями моллюсков и червей, тонко-микробиокластовым карбонатным веществом и терригенным материалом в основном кварцевого состава. Раковинки гастропод размерностью от менее 1 до 1.5 мм присутствуют внутри колоний мшанок и в полостях между колониями. На разных уровнях в биогермах отмечаются желваки и удлиненные линзы белых и черно-белых опалов. В опалах черно-белая полосчатость обусловлена чередованием черных опаловых и белых кварцевых тонких слоев [Антошкина и др., 2017]. В них встречены остатки диатомей с центрическими формами и формами родов *Navicula*, *Cymbella*, *Pinnularia*. Определение видов затруднено, т.к. фоссилии, как правило, покрыты фоссилизированными био пленками.

В виде линзовидных прослоев присутствуют мелкообломочные брекчии (см. рис. 3в), характеризующиеся более светлой окраской обломочного материала, выделяющегося на фоне желтовато-серого пористого известкового матрикса. При микроскопических наблюдениях в них улавливаются обломки мшанковых известняков коричнево-бурой окраски с темными каемками. Среди преимущественно неокатанных обломков размером от 1–2 мм до 1–2 см встречаются пелитоморфные известняки с фрагментами мшанок, с неравномерно распределенным мелко-микробиокластовым материалом и пелоидами. В цементе присутствуют гидроксиды железа и полости растворения известкового материала с новообразованными кристаллами кварца, редко агрегатами сноповидного целестина, барита, а также своеобразные кластеры сферолитового кальцита среди микробиолитовой массы (см. рис. 3г).

Верхняя часть разреза изучена в мысовой части правого борта бухты Сенькина, и представлена очень светлыми биогермными мшанковыми известняками, на поверхности которых можно видеть фоссилизированные био пленки на мшанках и во вмещающей массе между ними (см. рис. 3д, вклейка). Под микроскопом видно, что биогермные мшанковые известняки характеризуются крустификационным биоиндуцированным цементом, развитым вокруг мшанковых колоний, с шири-

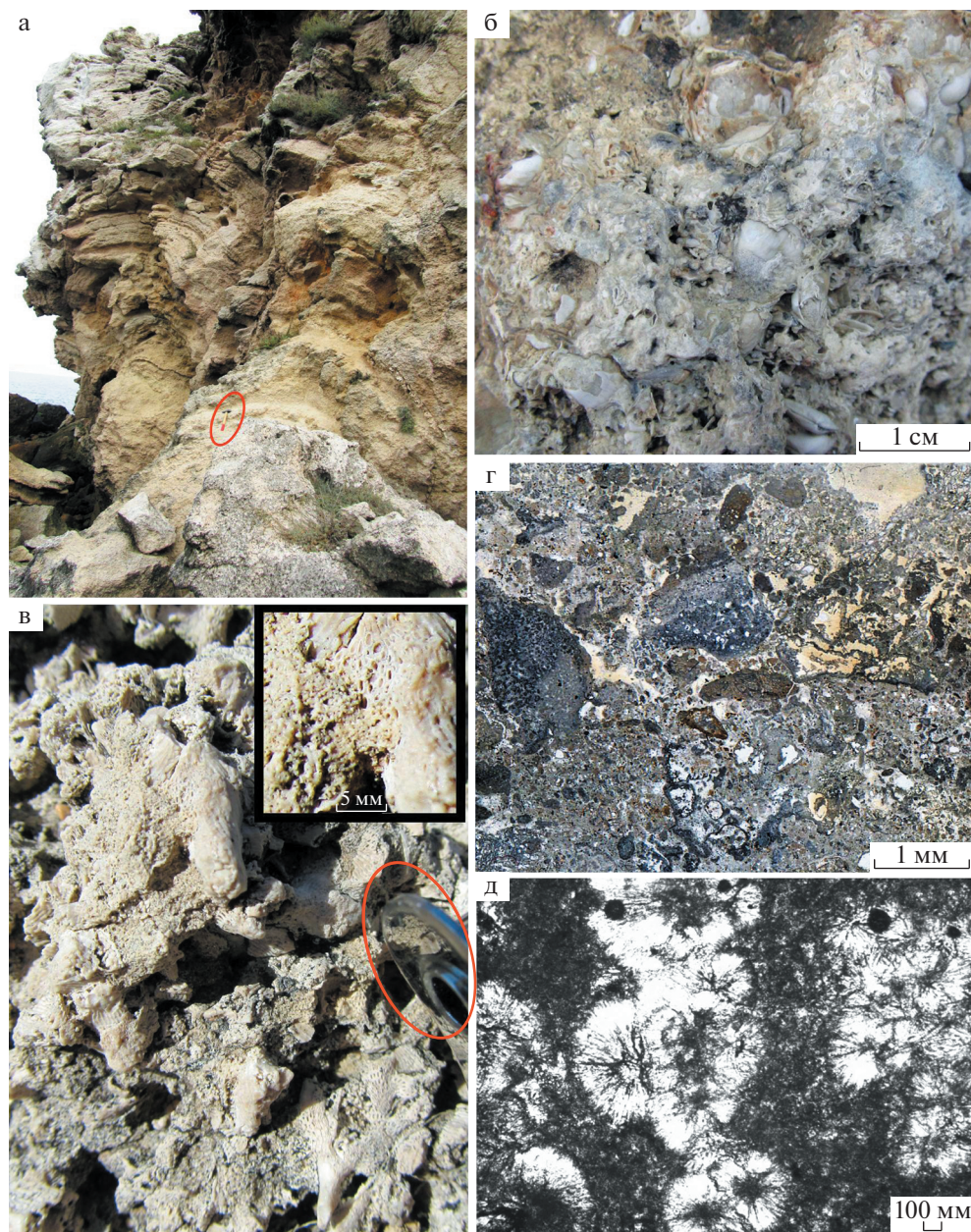


Рис. 3. Типы пород в ассоциации мшанковых известняков.

а – мшанковые биогермы в клифе правого борта бухты Широкая; б – моллюсковый ракушняк под пестроцветной карбонатной коркой, бухта Шарабай; в – фрагмент строения биогермных мшанковых известняков в правом борту бухты Сенькина; на врезке видна минерализованная био пленка на мшанках и лито-биокластовый материал между колониями; г – известняковая мелкообломочная брекчия с обломками разного размера и состава и цветовой гаммы, правый борт бухты Широкая; д – кластер сферолитовых кальцитов среди микробиолитовой массы, фрагмент (г). Масштаб: а – молоток (в овале), длина 30 см; б – линейка; в – колесо, диаметр 16 см; д – 0.10 мм.

ной зон от 0.5 до 2.0 мм. Подобные цементы широко распространены также и в мшанковых биогермных породах перми [Flügel, 2010; Antoshkina, Popomarenko, 2014]. В мшанковых биогермах изученного разреза под карбонатной коркой иногда присутствуют скопления необычно крупных (до 7–8 мм) целых раковин двустворок и их фрагментов со следами фоссилизированной био пленки

(см. рис. 3е). Среди биогермных известняков отмечены прослои более плотных биокластовых мшанковых известняков и глинистых известняков, мощностью 5–10 см, с пологоволнистой текстурой и линзовидной отдельностью. В межбиогермных толстослоистых биокластовых известняках встречаются линзы и линзовидные прослои глинисто-доломитовых известняков. Вблизи ви-

димой кровли толщи биогермных известняков, в ее разрезе присутствуют пачки (мощностью до 1.5 м), переслаивания известняков светло-серых биокластовых и более темных тонкобиокластовых. Среди них обособляются прослойки (5–8 см) известняков с аморфной структурой, с трещинами усыхания, заполненными мелким коричневатым лито- и биокластовым материалом.

Минибиогермы

В верхней части разреза мшанковых известняков правого борта бухты Широкая среди мшанковых биогермных и биокластовых известняков выявлены отчетливо обособляющиеся от вмещающей породы своеобразные минибиогермы высотой от 12 до 35–60 см (см. рис. 3ж–и) с очень плотной карбонатной коркой мощностью 1–3 мм. Такие минибиогермы выделяются шаровидной, овальной или трубообразной формами, высокой крепостью породы, массивным сложением, сглаженной или ребристой поверхностью. При микроскопических наблюдениях под карбонатной корочкой видны обильные микрофоссилии (1–2 мм) червей-полихет, двустворок и реже гастропод. Двустворки представлены довольно разнообразным видовым составом, включающим как целые раковины *Modiolus maeoticus* Nevessk., *Mytilaster volchynicus* (Eichwald), так и обломки *Dosinia maeotica* Andr., *Polittapes cf. curta* (Andr.), *Cerastoderma arcella mithridatis* (Andr.), *Ervilia minuta* Sinzov, *Sphenia anatine cimperia* (Fndr.) раннемэотического возраста. Трубки червей-полихет свернуты в плоские спирали, имеют молочно-белую окраску, и могут быть приняты за раковины микрогастропод. Такие же спиралевидные трубки рассеяны во вмещающих биокластовых известняках, однако не образуют скоплений. Трубочки полихет, также как и раковины моллюсков, покрыты очень тонкой минерализованной биопленкой в виде корочки, которая плотно цементирует микрофоссилии и препятствует изучению их морфологии а, соответственно, и их определению. Эта корочка является, скорее всего, результатом микробного придонного обрастания и указывает на одновременность развития полихет и мшанок в ископаемом биоценозе.

Карбонатные корки на мшанковых биогермных известняках

В оползневой зоне центральной части бухты Шарай в глыбовых развалах, а также в основании правого и левого бортов бухты Широкой наблюдаются мшанковые биогермные тела мощностью 80–120 см, поверхности которых покрыты разноцветными (от светло-серых до пестрых и черных) волнисто- и бугристо-слоистыми плотными карбонатными корками толщиной от 0.5 до

3 см, напоминающими строматолитовые образования (рис. 4а–е). Выветрелые поверхности корок преимущественно светло-серой окраски, иногда похожи на крупнообломочную породу, однако, в участках, слабо измененных процессами выветривания, корка имеет строматолитоподобный облик (см. рис. 4ж, з). Под коркой, когда она отколота или разрушена, видны мшанковые каркасные известняки. Подобные биогермные тела с карбонатными корками распространены и в развалах бухты Сенькина. Следует отметить, что биогермные постройки с корками черными, рыжими или пестрыми менее всего подвержены выветриванию. Возможно, именно такие образования на мшанковых биогермах принимают за строматолитовые постройки в разрезах Керченского п-ова, Тамани, Северного Кавказа [Белуженко, 2015]. В одном из разрезов Тамани отмечаются карбонатные корки мощностью 10–20 см, которые были определены как строматолиты [Pоров et al., 2016]. При первоначальном посещении бухты Широкая в 1994 г. корки на мшанковых биогермах нами также принимались за строматолитовые обрастания, но дальнейшее их исследование современными физическими методами показали ошибочность такой интерпретации [Антошкина и др., 2017].

РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Химический состав карбонатолитов

С учетом данных карбонатного анализа изученные нами 13 образцов карбонатных пород по генезису и химическому составу (табл. 1) могут быть подразделены на четыре группы (табл. 2): биокластовые известняки (1); глинистые известняки и доломиты (2); оолитовые конглобрекции (3); карбонатные корки на мшанковых биогермных известняках (4). Биогермные известняки в исследуемых разрезах пористые, кавернозные и рыхлые, менее выветрелые разности исследовались вместе с коркой, так как для химического анализа их сложно разделить. По содержанию нерастворимого остатка и нормативно-минеральному составу карбонатной части исследуемые породы варьируются от доломитистых и доломитовых известняков до доломитово-известняковых мергелей, со спорадической встречаемостью чистых известняков и доломитов.

Биокластовые известняки (н. о. 2.7–17%) варьируются от доломитистых и доломитовых известняков до глинисто-доломитовых известняков с примесью апатита, составляющего 0.6–1.15%. Кальцит и доломит характеризуются незначительной примесью марганца – $(Ca_{0.99}Mn_{0.01})[CO_3]$ и железа – $Ca(Mg_{0.94-0.98}Fe_{0.02-0.06})[CO_3]_2$.

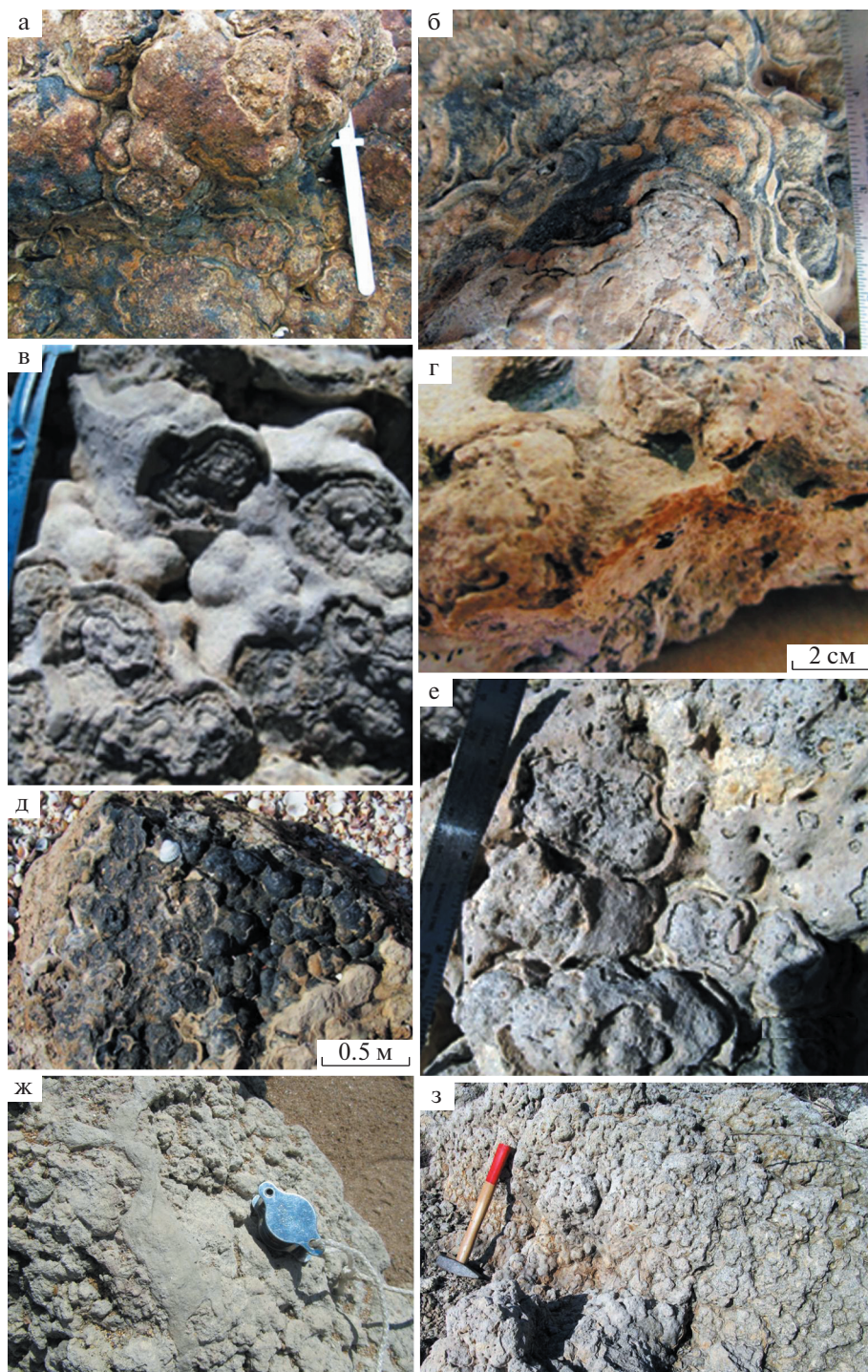


Рис. 4. Типы карбонатных корок на биогермных мшанковых известняках.

а, б, г – бухта Шарабай: а, б – черно-желто-бурые, г – желто-бурая; в, д, е – бухта Широкая: в – светло-серая массивная, д – черная, е – желтовато-серая, ж, з – выветрелые серые карбонатные корки на поверхности мшанковых биогермных известняков, принимаемые иногда за их обломочные разности.

Глинистые карбонатолиты (н. о. 6–12%) – в качестве нормативных карбонатов содержат кальцит, доломит – $\text{Ca}(\text{Mg}_{0,98-1}\text{Fe}_{0-0,2})[\text{CO}_3]$ и железистый доломит – $\text{Ca}(\text{Mg}_{0,77-0,94}\text{Fe}_{0,06-0,23})[\text{CO}_3]$.

Оолитовые конглобрекции (н. о. 2.3–5%) по минеральному и химическому составу являются доломитовыми известняками с примесью апатита до 0.6%. Кальцит не содержит элемен-

Таблица 1. Химический состав пород, входящих в комплекс мшанковых известняков

Образцы	Литологическая характеристика	CaO	MgO	MnO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	H ₂ O	CO ₂	FeO
Шир-11-19	Известняк глинистый тонкослоистый	45.53	0.36	0.07	0.10	0.13	12.10	36.33	0.10
Шир-8-19	Глинисто-карбонатная постройка	35.94	3.16	0.08	0.63	0.15	8.26	20.49	0.16
Шир-32/2-19	Известняк пестроцветный слоистый	48.43	3.34	0.05	0.27	0.08	2.48	41.86	0.09
Шир-1-18	Известняк мшанковый биогермный	48.43	2.45	0.07	0.16	0.04	2.76	40.35	0.17
СБ-4-18	Доломит глинисто-известковый тонкоузорчатый	28.35	16.64	0.06	0.39	0.20	6.22	39.73	0.22
СБ-3-18	Известняк глинисто-доломитовый	48.88	1.48	0.08	0.12	0.20	6.68	39.00	0.07
СБ-6-18	Известняк биокластовый доломитовый	41.74	7.60	0.03	0.16	0.17	2.70	41.99	0.16
Шар-1а-18	Известняк биокластовый глинисто-доломитовый	36.05	5.65	0.22	0.34	0.11	16.96	32.94	0.06
Шар-11-19	Известняк оолитовый светлый и черный	44.19	6.65	0.15	9.47	0.17	3.00	41.61	0.30
Шар-9б-19	Вмещающая масса оолитовых конглобрекчий	45.42	4.38	0.06	0.26	0.15	4.98	40.10	0.14
Шар-6-19	Конглобрекчия мелкообломочная доломитовая	42.74	42.74	0.07	0.16	0.05	2.34	42.74	0.13
Шар2-9-20	Известняк тонкобиокластовый	41.52	5.87	0.10	0.47	0.20	10.64	37.84	0.23
Шар2-8а-20	Доломит известково-глинистый алевритистый	10.38	4.16	0.30	0.79	0.02	63.38	14.87	0.09

Таблица 2. Химико-аналитические данные по группам карбонатолитов

Компонент (мас. %)	Химико-аналитические данные	Группы исследованных карбонатолитов			
		1	2	3	4
H ₂ O	<i>X</i> ± СКО (<i>Vx</i> , %)	9.25 ± 6.08 (66)	9.16 ± 4.16 (45)	3.41 ± 1.37 (40)	19.22 ± 29.56 (154)
CO ₂		38.03 ± 3.8 (1)	38.03 ± 2.4 (0.6)	41.48 ± 1.32 (3.2)	29.39 ± 13.73 (47)
CaO		42.05 ± 5.26 (13)	36.14 ± 2.15 (3)	44.12 ± 1.34 (3)	35.8 ± 17.94 (5)
MgO		5.15 ± 2.6 (102)	8.5 ± 11.5 (14)	6.55 ± 2.12 (32)	3.28 ± 0.7 (2)
Fe ₂ O ₃		0.27 ± 0.16 (59)	0.25 ± 0.21 (0.8)	0.30 ± 0.16 (53)	0.46 ± 0.3 (0.1)
FeO		0.13 ± 0.08 (62)	0.16 ± 0.08 (50)	0.19 ± 0.10 (53)	0.15 ± 0.06 (40)
MnO		0.11 ± 0.08 (73)	0.06 ± 0.07 (117)	0.09 ± 0.05 (56)	0.13 ± 0.12 (92)
P ₂ O ₅		0.17 ± 0.04 (24)	0.17 ± 0.05 (29)	0.12 ± 0.06 (50)	0.07 ± 0.06 (86)
Нормативно-минеральный состав (мол. %)					
Кальцит	<i>X</i> ± СКО (<i>Vx</i> , %)	60.57 ± 3.65 (6)	51.93 ± 61.54 (119)	64.84 ± 13.54 (21)	82.26 ± 6.41 (8)
Доломит		38.89 ± 3.86 (10)	47.39 ± 61.38 (130)	34.63 ± 14.04 (41)	17.24 ± 6.46 (38)
Апатит		0.53 ± 0.29 (54)	0.69 ± 0.16 (23)	0.4 ± 0.29 (73)	0.51 ± 0.34 (67)
Апатит/кальцит	<i>R</i>	0.68	1	1	0.16
Апатит/доломит		-0.72	1	-1	-0.19
Кальцит/доломит		-1	-1	-1	-1

Примечание. Химико-аналитические данные: *X* – среднее арифметическое, *Sx* – среднее квадратическое отклонение (СКО), *Vx* – коэффициент вариации (*S*/*X* × 100, %), *R* – коэффициент парной корреляции.

тов-примесей, доломит – маложелезистый Ca(Mg_{0.95–0.98}Fe_{0.02–0.05})[CO₃].

Карбонатные корки на мшанковых биогермных известняках (н. о. 2.5–63%) – широко варьируются по составу от доломитовых известняков и доломитов до глинисто-доломитово-известковых мергелей. Кальцит содержит небольшую примесь марганца – (Ca_{0.96–1}Mn_{0–0.06})[CO₃], доломит по составу изменяется от маложелезистого

Ca(Mg_{0.94–0.95}Fe_{0.04–0.05})[CO₃]₂ до переходного к анкериту Ca₂(Mg_{1.46}Fe_{0.54})₂[CO₃]₄. Присутствие последней разновидности доломита подтверждено рентгенофазовым анализом (рис. 5г).

В нерастворимой части карбонатных пород при микроскопическом изучении установлены обломочный и аутигенный кварц, халцедон (в полостях выщелачивания), костный детрит, полевые шпаты (чаще всего ортоклаз), мусковит, хло-

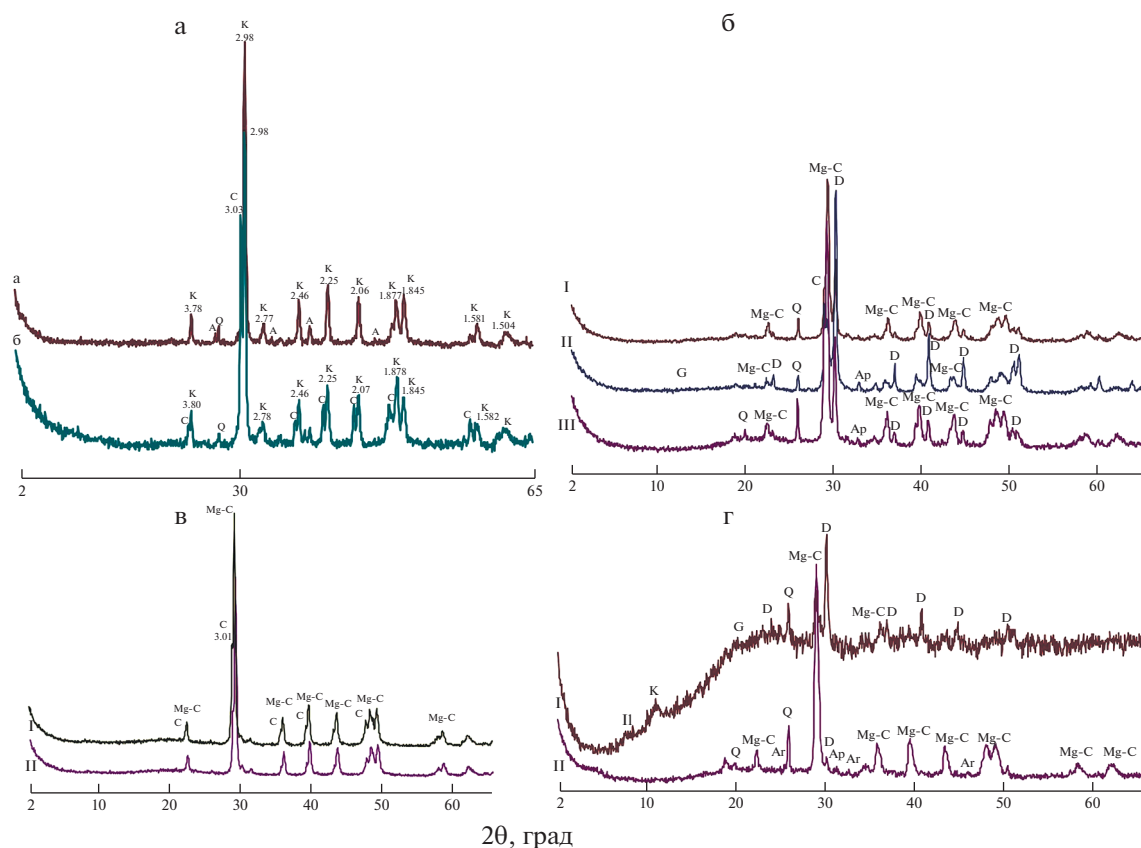


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы.

а – обр. Шир-3–18, желтовато-серая карбонатная корка: К – кутногорит, А – арагонит, С – кальцит; б – обр. Шар2–12–20: I – розоватая корочка, II – плотная порода, III – рыхлые образования на поверхности: Mg-C – магниальный кальцит, С – кальцит, D – доломит, Q – кварц; в – обр. Шар2–8а–20: I – темная карбонатная корка, II – светлая часть карбонатной корки: Mg-C – магниальный кальцит, С – кальцит, D – доломит, Ar – апатит; г – обр. Шар2–8–20: I – валовый состав образца, II – корка на поверхности образца: Mg-C – магниальный кальцит, Ar – арагонит, D – доломит, Q – кварц, К – каолинит, II – илит, G – гетит, Ar – апатит.

рит, гипс, гидроксиды железа. Общей особенностью всех представленных литотипов является незначительная, но постоянная примесь в них апатита (0.2–1.2%), что подтверждено рентгенофазовым анализом.

Важно отметить, что коэффициент вариации ($V_x, \%$) является важным показателем неоднородности по анализируемому признаку объекта. Согласно статистическим оценкам значений, в гомогенных объектах $V_x, \%$ варьируется в пределах первых десятков %, в относительно однородных объектах $V_x, \%$ – до 100%, в неоднородных объектах – $V_x, \%$ более 100%, а в весьма неоднородных объектах $V_x, \%$ может достигать сотен %. Как показали данные $V_x, \%$ по основным компонентам (см. табл. 2), исследованные карбонатолиты характеризуются чрезвычайной вариабельностью коэффициентов вариации (от 1 до 154%). В результате для них был выбран рубеж в 100%, согласно которому, если коэффициент вариации составляет менее 100%, то в формировании отложений принимали участие одинаковые процессы

седиментации, а выше 100% – в их образовании участвовал еще дополнительный процесс, являющийся нетипичным для этой обстановки седиментации.

Минерально-фазовый состав карбонатных корок

По рентгеноструктурным данным, в составе карбонатных корок и мшанковых известняков, на которых они образовались (см. рис. 5), помимо кальцита, установлены следующие минералы: Mg-кальцит, арагонит, доломит, кутногорит, стронцианит, целестин, барит и кварц. При этом высокомарганцевый минерал кутногорит присутствует только в карбонатных корках обрастания и в биоиндуцированных крустификациях вокруг мшанок, а Mg-кальцит распространен в разных типах изученных карбонатологов. Известно, что магниальный кальцит (около 15% MgO) и кутногорит структурно схожи и дают практически одинаковые дифракционные картины. Однако ЭДС-спектры этих минералов различаются по

наибольшей интенсивности пиков Mn у кутногорита. Макроскопически на присутствие кутногорита в карбонатной корке указывает характерная пестроцветность в серо-желтых, желто-бурых и черных оттенках окраски. Для исследований были отобраны карбонатные корки различных тонов этой цветовой гаммы.

На дифрактограммах образцов карбонатной корки мощностью 3 см (см. рис. 5а) Mg-кальцит и кутногорит диагностируются по набору весьма интенсивных отражений с межплоскостными расстояниями 3.80, 2.98, 2.46, 2.25, 2.07, 1.878, 1.847 Å. Арагонит определяется по рефлексам с межплоскостными расстояниями 3.40, 3.27, 2.70, 2.37, 1.976, 1.813 Å и др. Малая полуширина и высокая интенсивность рефлексов кальцита и арагонита свидетельствуют о высокой степени кристалличности этих минералов. Присутствие стронцианита можно предположить по наличию очень слабых рефлексов 3.53, 3.43 Å. Целестин на дифрактограммах обычно не проявляется из-за его незначительного количества в образцах, однако присутствие этого минерала устанавливается в петрографических шлифах и на СЭМ-изображениях (рис. 6а–в). Почти во всех исследованных образцах карбонатной корки присутствуют кварц и слабоокристаллизованный апатит (до 1%). На приведенных нами дифрактограммах (см. рис. 5) указаны только наиболее интенсивные рефлексы апатита. Доломит в сростании с кристаллическим кальцитом иногда наблюдается в полостях, но может присутствовать в значительном количестве и в составе породы.

В другом образце мшанкового известняка (см. рис. 5б, I) карбонатная корка сложена двумя (или более) видами Mg-кальцита, близкими по составу (и по параметрам решетки) и доломитом, с незначительным количеством сидерита. Под коркой в плотной части мшанкового известняка (см. рис. 5б, II) доломит преобладает над кальцитом, то же характерно и для рыхлой его части (см. рис. 5б, III). На рис. 5в видно (обр. Шар2–8а–20), что карбонатные корки, темная и светлая, из одного и того же образца мшанкового известняка характеризуются сходными дифракционными картинками. Возможно, хромофором темной карбонатной корки служит рассеянное органическое вещество.

Образец глинисто-доломитового мшанкового известняка (см. рис. 5г), который покрывает следующая детально изученная нами корка, по своему нормативно-минеральному составу является доломитово-известковым мергелем; доломит в нем (см. рис. 5г, I) характеризуется составом, переходным к анкериту. Кроме того, в глинисто-доломитовом известняке установлено присутствие двух видов (или более) Mg-кальцита, каолинита, иллита, гетита, гипса, фатерита?, а также рентге-

ноаморфных соединений Fe. Корка (см. рис. 5г, II) в основном сложена магнезиальным кальцитом и собственно кальцитом, в качестве примеси отмечаются арагонит, кварц, доломит и апатит. Присутствие мало распространенного минерала фатерита, который является редкой полиморфной модификацией кальцита и образуется из раковин гастропод (в породе много микрогастропод размером 1–2 мм), также не исключается, хотя из-за невысокого содержания в породе, он характеризуется отражениями слабой интенсивности на дифрактограммах.

Минеральный состав и структурные особенности карбонатных корок

В результате СЭМ и ЭДС исследований выяснено, что карбонатные корки не только различаются по цветовой гамме, но и очень неоднородны по минеральному составу и структуре.

Карбонатная корка черного цвета (см. рис. 6г, врезка) на СЭМ-изображении представлена нитчатыми бактериоморфными структурами, состоящими из оксидного высокомарганцевого минерала, светлыми высокорельефными образованиями fossilized гликокаликса и минерализованной биопленкой. ЭДС-спектры показали в химическом составе бактериоморф микроэлементы Si, Al, K, Mg, Fe, повышенное содержание Mn и присутствие микроэлементов Ni, Ba. В биопленке отмечаются такой же состав микроэлементов и повышенное содержание марганца (см. рис. 6д). Минерализованные биопленки содержат тот же микроэлементный набор Si, Al, K, Mg, Fe, который является довольно типичным для этих образований [Tomás et al., 2013; Merkušova, Zhegallo, 2016; Antoshkina, 2018 и др.].

При изучении ооидов из осадков оз. Женева было установлено, что при fossilization биопленки в первую очередь минерализуются гликокаликс в виде аморфного магнезиального силиката [Raston et al., 2016]. Также в составе изученной черной высокомарганцевой карбонатной корки присутствуют скопления кристаллов барита и галита.

Светло-серая карбонатная корка (см. рис. 6е). Как видно на СЭМ-изображении, представляет собой fossilized биопленку на мшанках, внутри которой в кальцитовом матриксе присутствуют темные образования алюмосиликатно-хлоридного состава, а также отмечаются скопления тонкоигловчатых кристаллов Mg-кальцита в кальцитовом матриксе (среди неявно кристаллического кальцита).

Черно-желто-бурая карбонатная корка с неравномерно в ней распределенными окси-гидроксидами Fe и Mn (рис. 7а, врезка) существенно отличается от предыдущей светло-серой корки тем, что в ней минерализованная биопленка по окис-

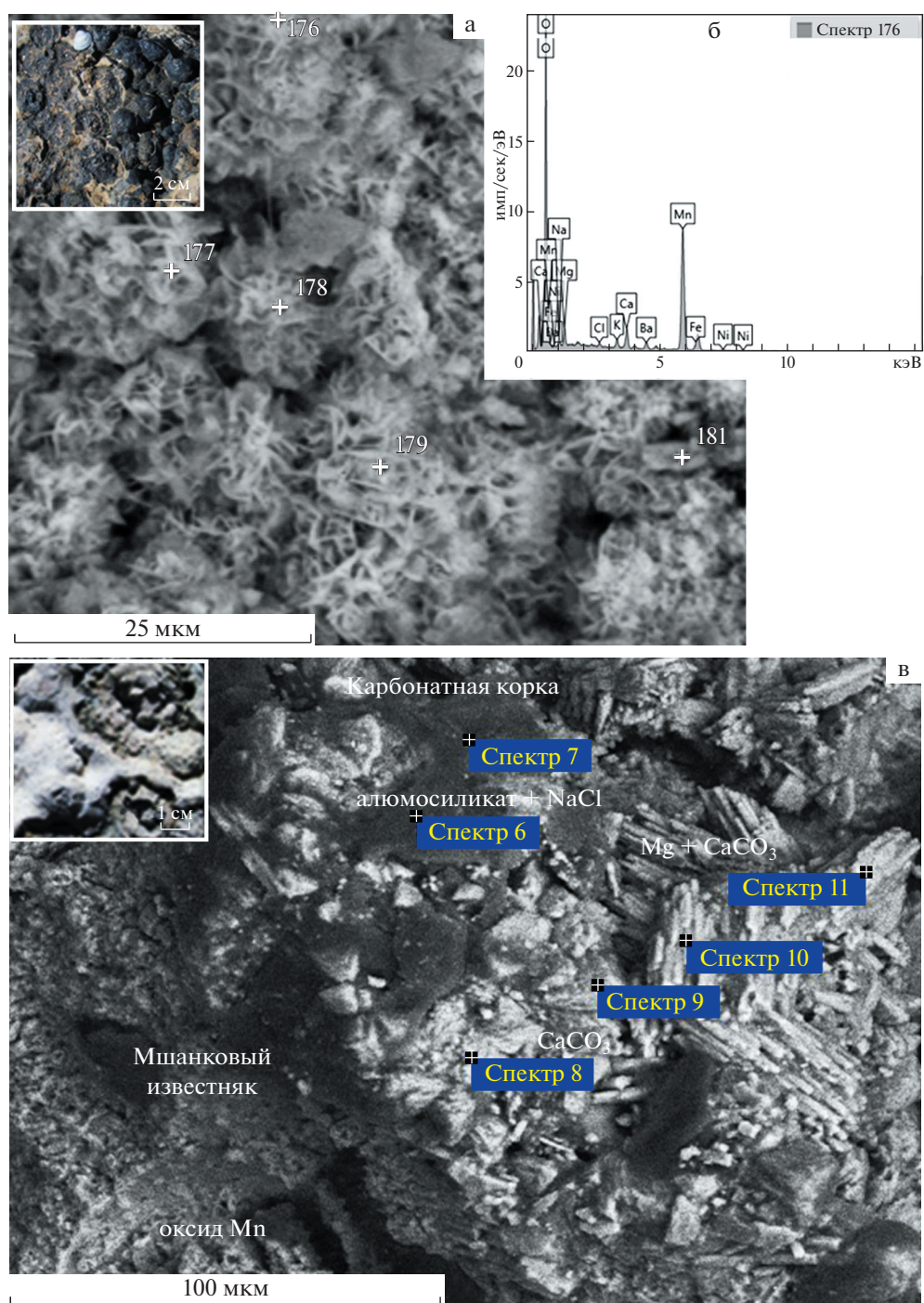


Рис. 6. Состав и структуры карбонатных корок.

а – карбонатная корка черного цвета (на врезке) на СЭМ-изображении в режиме вторичных электронов (везде) представлена бактериоморфными структурами высокомарганцевого минерала (кутногорита) с участками (светлое) минерализованного гликокаликса и минерализованной биопленки; б – ЭДС-спектр показывает бактериоморфную структуру с повышенным содержанием Mn, микроэлементами Si, Al, K, Mg, Fe и присутствием Ni, Ba, а также в составе биопленки отмечены NaCl и K; в – карбонатная корка светло-серого цвета (врезка) с отчетливой границей мшанковой породы и фоссилзированной биопленки, в которой присутствуют темные образования алюмосиликатно-хлоридного состава в кальцитовом матриксе и тонкоигольчатые кристаллы Mg-кальцита среди неявно кристаллического кальцита.

ленному фрамбоидальному пириту (см. рис. 7а, б) на ЭДС-спектре показывает наиболее интенсивные пики Na и Cl (см. рис. 7г). Важно отметить, что форма кристаллов галита на рис. 7в отличается кристаллографической незавершенностью, что выражается наличием “бортиков” над центральной вдавленной частью кристалла. Считается, что подобный рост кристаллов любого минерального вида характеризует не постепенное поступление флюидов, а очень быстрое, тогда минерал не успевает сформировать свой кристаллографический габитус.

Желтовато-серая карбонатная корка (см. рис. 7д, врезка) характеризуется тем, что минерализованная биопленка содержит гликокаликс и нитчатые бактериоморфы, сходные с бактериоморфными структурами в карбонатной черной корке. В минеральном составе бактериоморф преобладают минералы Mn – оксиды и кутногорит (см. рис. 7ж, з). На рис. 7д мы видим зоиды мшанок с минерализованными биопленками на внутренних стенках, а на внешних поверхностях – обильные выделения минерализованного гликокаликса. Как известно, гликокаликс при неблагоприятных условиях играет роль защитного чехла бактерий и важную роль в процессе биоминерализации. Он состоит преимущественно из полисахаридов, способных замещаться минералообразующими неорганическими соединениями и, кроме того, является благоприятной средой для налипания различных минеральных частиц, в том числе глинистых [Vu et al., 2009; Ископаемые ..., 2011].

Желто-бурая карбонатная корка толщиной до 1.5 см с макроскопически отчетливо выраженным строматолитоподобным строением (рис. 8а, врезка). На СЭМ-изображениях выявляется ячеистая мшанковая структура с многочисленными образованиями минерализованного гликокаликса и минерализованных биопленок с бактериоморфами, в которых наиболее распространенным микроэлементами являются Fe и Mn (см. рис. 8д, е). Минеральный состав корки соответствует железистому кальциту, входящему в изоморфный ряд доломит-анкерит, структурно близкий к доломиту. В темных участках карбонатного матрикса наблюдаются также скопления микрозернистого кварца (возможно муллита), присутствует низкомагнезиальный кальцит. Эти минералы в матриксе представлены комковатыми, зернистыми скоплениями, часто состоят из расщепленных кристаллов, тогда как в полостях они заметно лучше окристаллизованы и дают шестоватые и пластинчатые формы (см. рис. 8б). Карбонат с высоким содержанием Mn (кутногорит) образует прорастания в кальците или самостоятельно формирует отдельные скопления (см. рис. 8в, д). Характерно присутствие в кальците Sr (возможно локальное развитие стронцианита), а также микропримесей K, Cl, Ba, S и Si. На рис. 7д и рис. 8а видно, что

фоссилизированные биопленки и гликокаликс, располагаясь внутри полостей мшанковых колоний, изменяют облик вместилищ зоидов, что может создавать трудности при видовом определении мшанок методом оптической микроскопии. При петрографическом и электронно-микроскопическом изучении шлифов этой корки были встречены полости в биогермном матриксе, по краям которых формируются новообразованные идиоморфные кристаллы кальцита.

Минеральная специфика карбонатолитов

В моллюсково-полихетовом минибиогерме, выявленном в бухте Широкая (см. рис. 2г), под минерализованной биопленкой установлены в полостях трубок червей скопления барита и минеральных образований, в состав которых входит преимущественно Mn с примесью Fe и Ni (см. рис. 8ж, з). Барит в этом случае вполне обоснованно можно считать сингенетичным, т.к. биопленка формировалась, вероятнее всего, одновременно с поступлением газофлюидных высачиваний, привлекавших организмы как дополнительный источник питательных веществ. Это не единственные проявления Fe-Mn минерализации: в глыбовых развалах бухты Широкой нами также были обнаружены бактериально-хемогенные почковидные нарастания (2–3 см), сложенные, как видно в вертикальном срезе, чередованием микрослойков кутногорита и оксидов марганца [Леонина и др., 2020]. Подобные образования позднее были выявлены и в центральной части бухты Шарабай.

В опалах, встречающихся в межбиогермных понижениях [Антошкина и др., 2017], черно-белая полосчатость обусловлена чередованием черных опаловых и белых кварцевых слоев, преимущественно линзовидных. В пробе из пластовых черных опалов был установлен фрамбоидальный пирит, а вместе с остатками диатомей присутствуют микрофоссилии серобактерий [Леонина и др., 2020].

Исследование межбиогермных мелкообломочных известково-доломитовых брекчий методами СЭМ и ЭДС выявило на отдельных участках обилие кристаллов галита и новообразованных кристаллов доломит-кальцита. В некоторых полостях наблюдаются кристаллы целестина в баритовой “рубашке” и биопленке, содержащей в качестве элементов-примесей Si, Cl, Na, Mg, Fe, Al, редкие Ti.

Поскольку детальные минералогические исследования все еще продолжаются, здесь приведем только характеристику некоторых “транзитных” минералов, в частности, сингенетичных галита и барита.

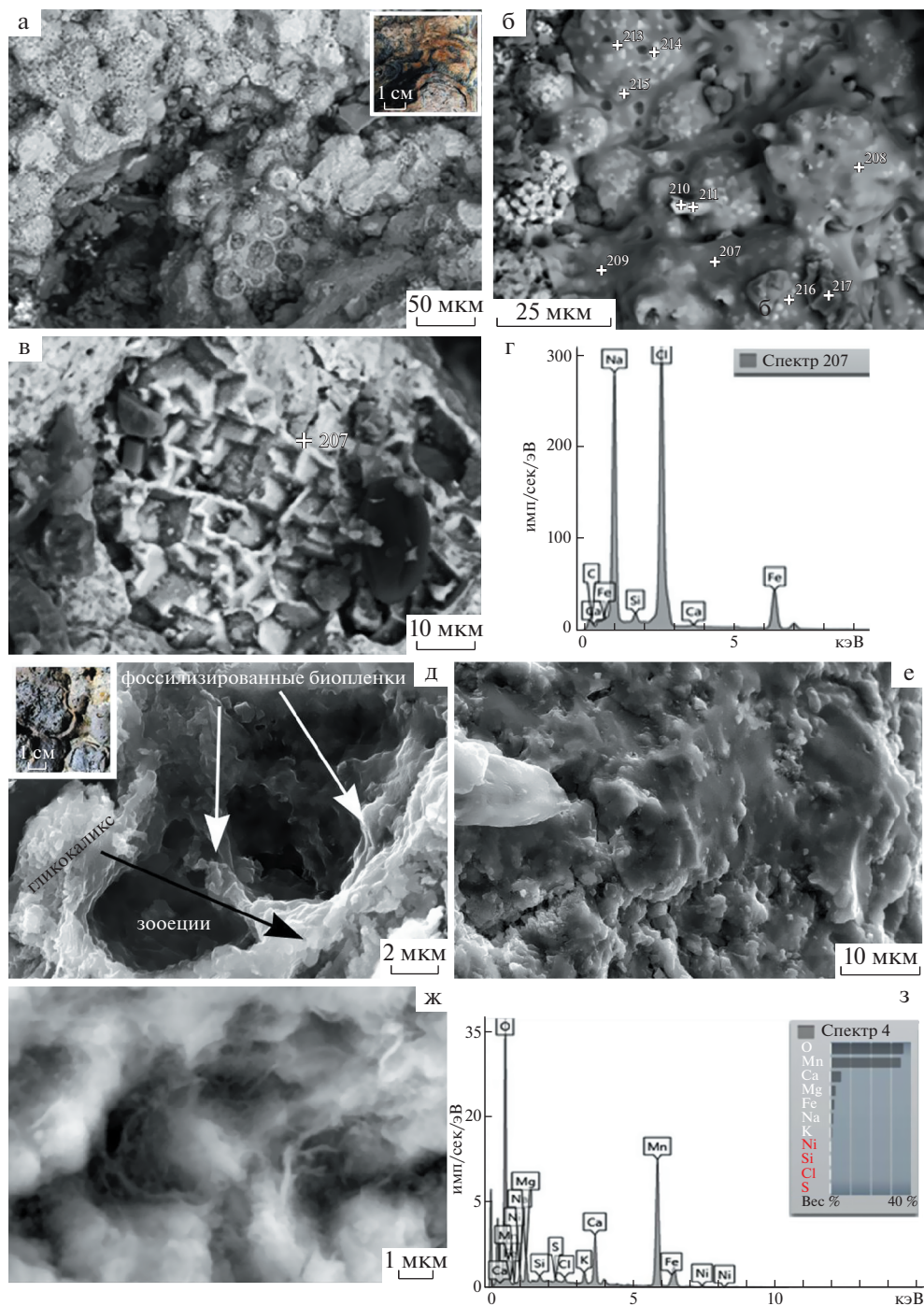


Рис. 7. Состав и структуры карбонатных корок.

а – черно-желто-бурая карбонатная корка (врезка), отличающаяся обилием фрамбоидального пирита в минерализованной биопленке с обилием хлористого натрия; б – характер поверхности минерализованной биопленки, покрывающей пириты; в – кристаллы галита; г – ЭПР-спектр минерализованной биопленки с хлоридом натрия; д – в структуре желто-серой карбонатной корки (д, врезка) на СЭМ-изображении видны бактериальные пленки внутри зоэций мшанок, а на их поверхности – выделения гликокаликса (светлые); е – характер поверхности минерализованной биопленки, на которой слева крупное выделение гликокаликса; ж – бактериоморфная структура биопленки; з – ЭДС-спектр биопленки с бактериоморфами показывает повышенное содержание марганца и присутствие микроэлементов никеля, хлора, калия.

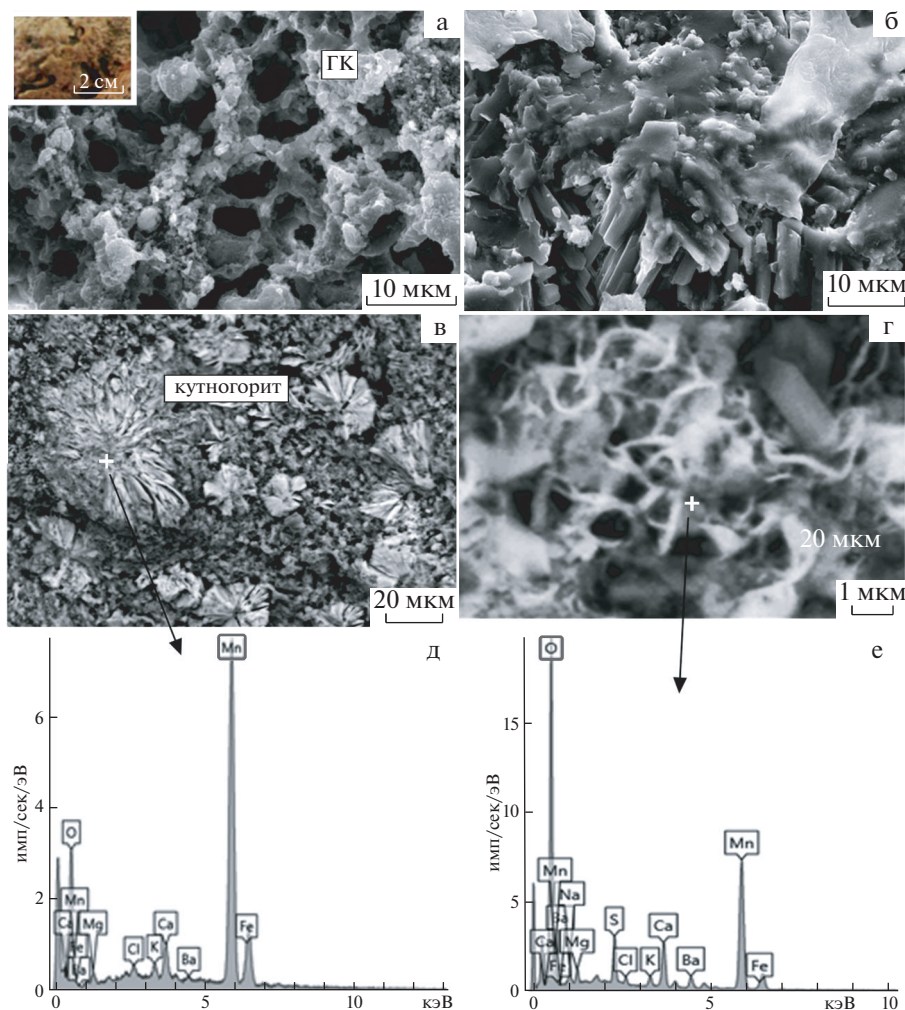


Рис. 8. Структура и минеральные особенности карбонатных корок и минибиогермов.

а – СЭМ-изображение желто-бурой карбонатной корки (врезка), представляющее ячеистую структуру мшанки с фрагментами гликокаликса (ГК) на поверхности зооций; б – СЭМ-изображение шестоватых и пластинчатых кристаллов бактериоморфного низко-Mg кальцита внутри крупной полости под био пленкой; в – СЭМ-изображение высоко-Mn минерала кутногорита в корке обрастания; г – СЭМ-изображение бактериоморф кутногорита в минерализованной био пленке; д, е – ЭДС-спектры кутногорита и биохемогенного кальцита (д), бактериоморфных структур (е), минерализованные оболочки карбонатотлагающих бактерий с преобладающим марганцевым элементом минерала кутногорита; ж – СЭМ-изображение полихетового известняка под коркой – из микробиогерма и вклейка – трубочки червей-полихет с минеральным заполнением в полостях; з – стяжение баритовых зерен; и – ЭДС-спектр агрегата из баритовых зерен в полости трубочки червей-полихет; к – сферокристаллические агрегаты барита и псевдоморфозы по раковинам гастропод; л, м – ЭДС-спектры баритов в глинисто-карбонатно-сульфатных породах.

Галит (NaCl) встречается в осадочных породах, но редко в значительном количестве. Вследствие легкой растворимости в воде, он плохо сохраняется в первоначальных отложениях, однако в пробах изучаемых нами карбонатных пород он часто обнаруживается. Даже после промывки в речной воде образцов гипсово-карбонатно-песчано-глинистых пород слоя, подстилающего мшанковые биогермы на правом борту бухты Шарабай, агрегаты галита в них сохраняются в виде крупных сростков кристаллов. Галит часто встречается в Ca-Mg-карбонатных корках: в СЭМ-изображениях и ЭДС-спектрах видно, как

происходит обрастание микрокристаллами карбонатов более крупных кристаллов галита. В мшанковых известняках галит встречается в виде корочек на поверхности мшанок, а в биокластовых известняках – в био пленке вокруг остатков диатомей.

Барит ($BaSO_4$) так же, как и галит широко распространен во всех изученных нами типах карбонатных отложений мыса Казантип. Однако вполне закономерно возникает вопрос о его происхождении, поскольку барит не является типичным минералом осадочных пород, хотя способен накапливаться в остаточных отложениях благодаря

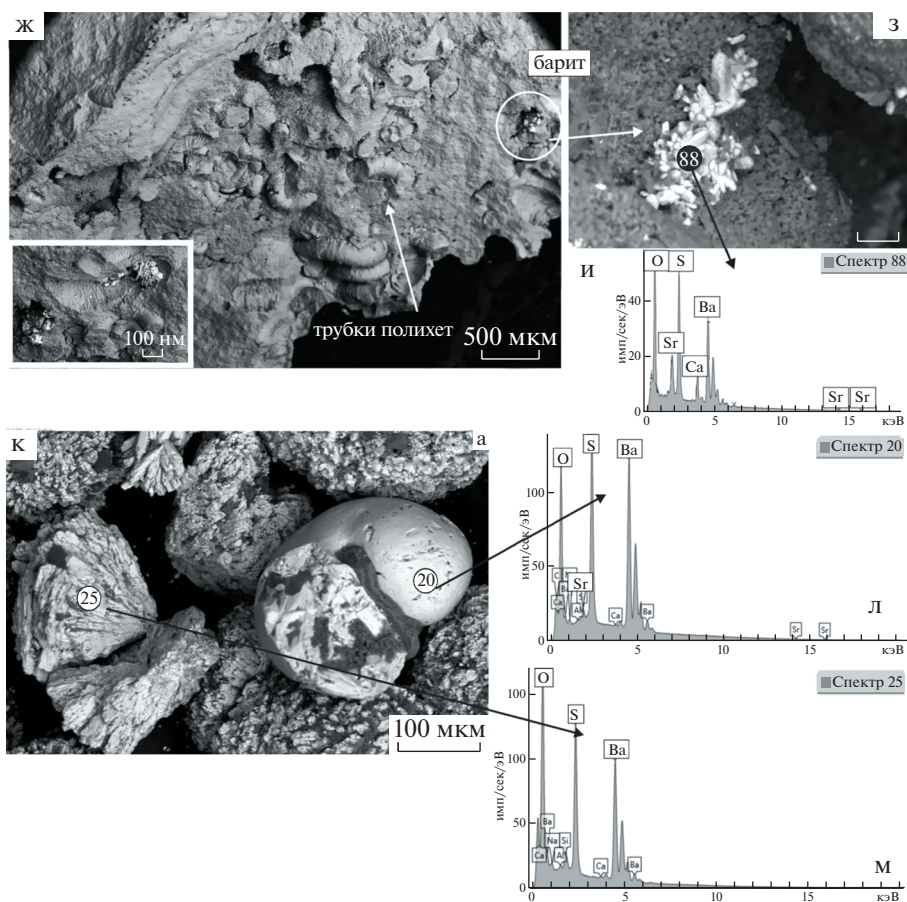


Рис. 8. Окончание.

своей устойчивости в поверхностных условиях и высокому удельному весу. В полостях мшанковых биогермных известняков Казантипа барит образует микроагрегаты расщепленных кристаллов, также присутствующих и в полостях трубок червей-полихет (см. рис. 8ж–и). А в слое глинисто-карбонатно-сульфатных пород, подстилающих мшанковые биогермные известняки, после удаления глинистой компоненты были обнаружены многочисленные сферокристаллические агрегаты барита и псевдоморфозы по раковинам гастропод (см. рис. 8к–м). Сферическая форма баритовых агрегатов обусловлена их ростом в свободном пространстве, а хорошая сохранность подобных образований в породе указывает на отсутствие механического переноса барита или условий для его растворения. Диагностика барита в полученном шлихе осуществлялась путем приготовления препарата на углеродном скотче и его анализа методом элементного картирования, результаты которого полностью подтвердили его присутствие в качестве основного минерала сфероагрегатов. В этом же шлихе были также обнаружены: псевдоморфозы заполнения полостей микрогастропод баритом; кристаллы барита, вы-

росшие в полости fossilized polychete with partially preserved carbonate shell, and also barite crystals, the growth of which was limited by the inner surface of the shell (gastropods?), with its subsequent dissolution and preservation of only the outer contour.

Изотопный состав углерода и кислорода карбонатолитов

По изотопному составу углерода и кислорода в карбонатах исследованные объекты – раковины гастропод и карбонатолиты разделяются на три контрастные группы (табл. 3, рис. 9).

В первую группу входят образцы моллюсково-полихетовых известняков из минибиогерма, карбонатных корок на мшанках, биокластово-ооидных известняков, биокластовых глинисто-доломитовых известняков, глинисто-известковых доломитов и доломитов. В этих породах изотопный состав карбонатных углерода и кислорода варьируется соответственно в следующих пределах: $\delta^{13}\text{C} = 3.12\text{--}7.17\text{‰}$ и $\delta^{18}\text{O} = 30.22\text{--}33.01\text{‰}$. Статистические параметры этих характеристик (отклонение среднеарифметическое \pm среднеквадрати-

Таблица 3. Изотопный состав карбонатного углерода и кислорода, палеосоленость

Образцы	Литологическая характеристика	Изотопный состав, ‰		Соленость, ‰
		$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$	
Первая группа				
СБ-4-18	Доломит глинисто-известковистый с узорчатой пористостью, кремнеземом в порах	7.17	32.76	38.98
СБ-5-18	Известняк биокластовый доломитистый, плотный	3.97	31.14	34.62
СБ-8-18	Известняк биокластовый мшанковый, сгустково-комковатый	4.51	30.22	37.95
Шар 2b-18	Доломит известковый сгустково-биокластовый с глауконитом, пиритом и гематитом	3.12	32.26	38.98
Шир 17-18	Известняк полихетовый глинисто-кремнисто-доломитовый алевриистый	6.2	32.69	37.44
Шир 1к-18	Рыжая карбонатная корка с дендритами оксигидроксидов Mn на мшанковом биогерме	4.22	32.12	37.18
Шир 1с-18	Рыжая карбонатная корка с дендритами оксигидроксидов Mn на мшанковом биогерме	3.71	32.04	34.62
Шир 3-18	Серая карбонатная корка на мшанковом биогермном доломите	3.99	30.94	39.74
Шир 12-18	Известняк ооидно-биокластовый	4.53	33.01	17.35
Вторая группа				
Шир 26a-18	Гастроподы с моллюсковой банки	1.92	28.79	32.05
Шир 26b-18	Гастроподы с моллюсковой банки	2.69	29.03	32.31
Шир 31-18	Известняк биогермный мшанковый с крустификационным цементом	2.11	28.1	26.92
Третья группа				
СБ-6-18	Известняк пелитоморфный доломитовый с мелким полибиокластовым материалом	-1.4	26.49	23.08
Шир 19-18	Известняк пелитоморфный с пятнами биокластики, кварцем в полостях и матриксе	-2.76	24.5	17.35
Шир 27-18	Известняк пелитоморфный с мелкой биокластикой, кварцем и гематитом	-0.32	26.35	23.06
Шир 29-18	Известняк пелитоморфный с полибиокластовым материалом и глауконитом	0.64	27.4	25.38
Шир 30a-18	Известняк пелитоморфный с пятнами биокластики, глауконитом и гематитом	1.05	27.53	25.72
Шир-31-18	Известняк биокластово-пелоидный с вадозной пористостью, глауконитом, гематитом	-0.15	24.2	16.67

ческое равно СКО, в скобках коэффициент вариации) составляют соответственно $4.64 \pm 1.28\%$ (28%); $31.91 \pm 0.94\%$ (3%); $37.33 \pm 1.75\%$ (5%). Полученные величины солености, рассчитанные с помощью графика изотопного состава карбонатного кислорода [Тейс, Найдин, 1973], колеблются от 34.62 до 39.74‰.

Вторую группу образуют биогермные известняки с мшанками и гастроподами *Cerithium obliquatum* Serguenza, в которых изотопный состав углерода и кислорода низкий: $\delta^{13}\text{C} = 1.92\text{--}2.69\%$ и

$\delta^{18}\text{O} = 28.1\text{--}29.03\%$. Статистические оценки значений изотопных коэффициентов для рассматриваемой группы определяются соответственно, как $2.24 \pm 0.40\%$ (18%) и $28.64 \pm 0.48\%$ (2%). Значения солености здесь варьируются в пределах 26.92–32.31‰.

В третью группу объединяются образцы пелитоморфных известняков с рассеянной или пятнисто-сгруппированной биокластикой, вадозной пористостью, с зернами глауконита и гематита. Эти породы характеризуются наиболее изотопно-

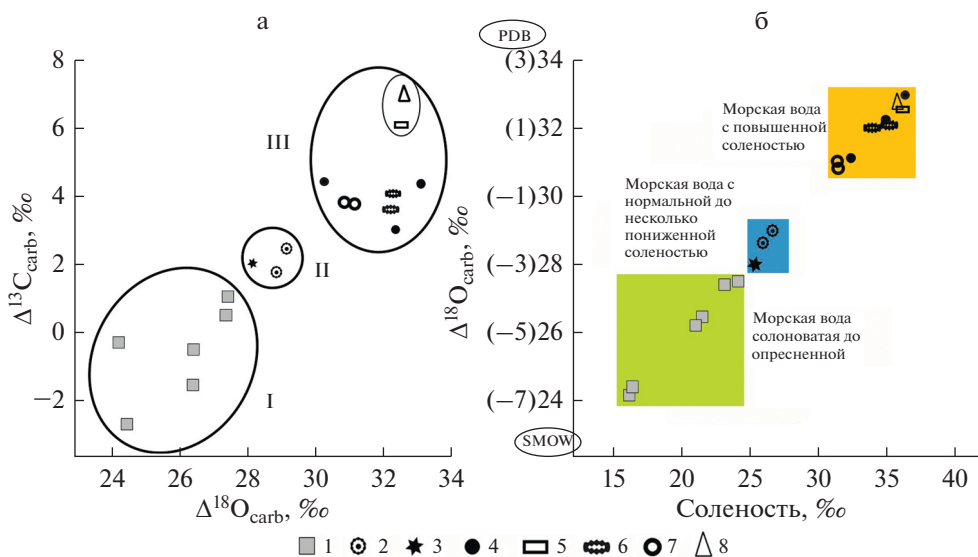


Рис. 9. Изотопный состав углерода и кислорода в карбонатах (а) и предполагаемая палеосоленость морских вод, определенная по изотопному составу кислорода (б).

I–III – группы исследованных образцов.

Карбонатолиты: 1 – известняки пелитоморфные с биокластикой и вадозной пористостью; 2 – гастроподы; 3 – известняки биогермные, мшанковые; 4 – известняки биокластовые доломитовые; 5 – моллюсково-полихетовый минибиогерм; 6 – карбонатные корки на биогермных мшанковых известняках; 7 – биокластово-ооидные известняки; 8 – доломиты глинистые среди биогермных известняков.

легким составом как по углероду ($\delta^{13}\text{C} = -2.76 \dots 1.05\text{‰}$), так и по кислороду ($\delta^{18}\text{O} = 16.67 \dots 25.7\text{‰}$), а также наименьшими значениями солёности ($16.67 \dots 25.38\text{‰}$). Статистические оценки этих параметров составляют соответственно $-0.49 \pm \pm 1.40\text{‰}$ (286%); $26.08 \pm 1.42\text{‰}$ (5%) и $21.88 \pm \pm 3.94\text{‰}$ (18%).

Таким образом, проведенный изотопно-геохимический анализ выявляет очень сильную, практически прямую связь между изотопными составами углерода и кислорода в карбонатах (коэффициенты парной корреляции составляют $0.92 \dots 0.99$), и, как предполагается, солёностью морской среды. Детализированный по группам изотопно-геохимический анализ показал, что коэффициенты парной корреляции между $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ первой группы карбонатолитов = 0.4, второй группы = 0.51, третьей группы = 0.64, а для всей коллекции образцов – 0.92.

МАКРОПРИЗНАКИ ГРЯЗЕВОГО ДИАПИРИЗМА И ГАЗОФЛЮИДНОГО ВЫСАЧИВАНИЯ

Проявления грязевого вулканизма в истории Земли известны с кембрия, но достоверные находки даже фрагментов дочетвертичных грязевулканических построек единичны. Распознать реликты древних грязевых вулканов непросто, а четкие критерии их идентификации отсутствуют

[Сокол, Кох, 2010]. К тому же, грязевые вулканы в основном сосредоточены на площадях, где происходила или сейчас происходит генерация углеводородных газов и нефти [Холодов, 2002; Корф, 2002].

Во время работы на Казантипе в 2020 г. было отмечено, что в бортах бухты Шарабай в результате оползней проявились вторичные диапиры высотой от 2 до 3 м и оползневые складки в глинистой толще, подстилающей мшанковые известняки. Диапир, который прорывает пласт оолитовых конглобрекций с гипсами, залегающих на границе с подстилающими сарматскими глинами (рис. 10а), является более ранним, чем диапир (см. рис. 10б), прорывающий основание карбонатной толщи. Оползневая складка приурочена к пограничному интервалу между карбонатной и глинистой толщами (см. рис. 10в). Эти факты свидетельствуют о одновременности проявлений грязевого диапиризма. Как было отмечено выше, в бухте Шарабай в основании карбонатной толщи – в мшанковых биогермных и биокластовых известняках, встречены ископаемые газовые пузыри с хорошо сохранившимися внутри полостей фоссилиями мшанок (см. рис. 10г, д). Подобный газовый пузырь с хорошо сохранившейся колонией табулят (40 см в диаметре) был обнаружен в нижнедевонских карбонатах с биогермными постройками на Среднем Урале [Леонова и др., 2014]. Можно предположить, что углеводородный газ препятствовал заполнению осадком

как полых ячеек табулят, также как и зоций мшанок, а впоследствии — проникновению растворов и отложению хомогенного кальцита или глинистого субстрата.

В средней части правого борта бухты Широкая примером газофлюидных высачиваний может быть полость (шириной 1.2 м и высотой 0.8 м) в основании крупного биогермного тела (2 × 3 м), в центре которой присутствуют следы высачивания с Fe-Mn минерализацией в виде пропитки, благодаря чему породы имеют охристо-желтую и фиолетово-черную окраску. Вторичные образования здесь представлены карбонатными корочками в виде прямоугольников и чашевидными гётит-лимонитовыми корками. Также здесь отмечаются гипс и барит, что не является типичным для биогермных построек. Можно включить в число признаков возможных газофлюидных высачиваний и расположенную выше в межбиогермных известняках банку с двустворками и гастроподами, раковины которых отличаются необычайно крупными размерами (длиной 2.0–2.3 см, шириной 1.5–2 см) по сравнению со всеми другими найденными нами остатками малакофауны. В отложениях карбонатной банки присутствуют целые раковины и разрозненные створки, которые ориентированы субвертикально относительно поверхностей напластования слоев. Можно предположить, что фоссилии захоронились *in situ* в участке с высокой плотностью заселения, вблизи локального источника питания. В морфологических понижениях (см. рис. 10е) банки присутствуют преимущественно фрагменты раковин двустворок, характеризующихся цветовой гаммой от светло-серой, коричнево-желтой, вплоть до черной. На скопления целых раковин и их фрагментов, как правило, нарастают тонкие пестрые карбонатные корочки. Вполне возможно отнести к признакам газофлюидного высачивания также и скопления необычайно крупных, молочно-белых, иногда с пестрыми пятнами, хорошо сохранившихся раковин двустворок (см. рис. 3е), которые иногда встречаются под карбонатной коркой в мшанковом биогерме.

Согласно данным [Геологическая карта ..., 1971], для Керченского и Таманского п-вов характерны антиклинали диапирового типа, группирующиеся в антиклинальные зоны, и примыкающие к ним плоские обширные синклинали. И.Г. Лычагин [1952], исследовав большое количество подобных, т.н. “вдавленных” синклиналей, на Керченском п-ове, пришел к однозначному выводу, что они связаны с подводным грязевым вулканизмом, и что каждая такая структура представляет собой ископаемый подводный грязевой вулкан. Материалы бурения в котловине Казантипа [Клюкин, 2006] подтверждают проявление глиняного диапиризма и активного продолжения формирования Мысовой антиклинали. Современ-

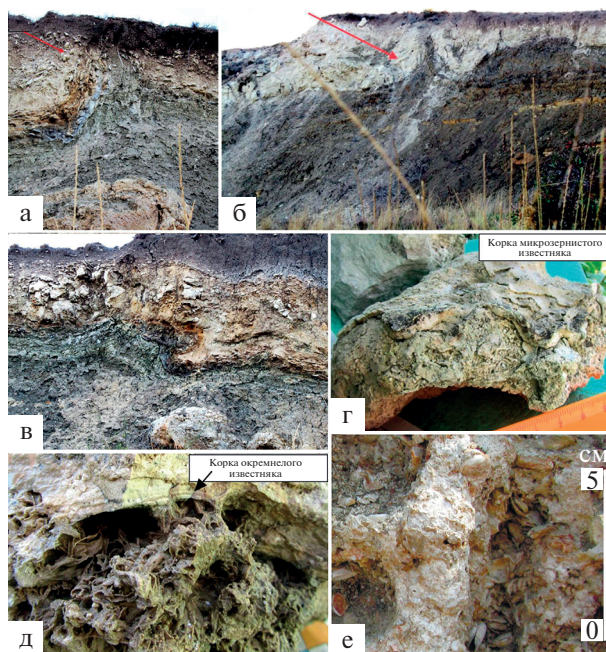


Рис. 10. Характер структур, связанных с проявлением глиняного диапиризма и газофлюидного высачивания.

а — вторичный диапир, вскрытый в центральной части разреза бухты Шарабай, где хорошо видны вздыбленные и расщепленные слои оолитового плоского конгломерата образования (показаны стрелкой); б — вторичный диапир, вскрытый в слое, подстилающем мшанковые биогермные известняки, правый борт бухты Шарабай; в — погребенная оползневая склоновая складка, вероятнее всего, ранее, чем вторичные диапиры, проявившегося ископаемого грязевого вулкана; г — ископаемый газовый пузырь с карбонатной коркой, покрытой Mn дендритами, центральное ядро с захоронением вывалилось при раскалывании, северо-восток центральной части бухты Шарабай; д — сохранившийся ископаемый газовый пузырь с кремнисто-карбонатной коркой, экранировавшей поступление осадка в захоронение, и само захоронение фаунистических остатков (мшанки, моллюски) в его центре, там же; е — захоронение крупных ориентированных вертикально двустворок в гастроподовой банке, верхняя часть правого борта бухты Широкая.

ные обстановки с участием микробных организмов в зонах газофлюидных высачиваний с формированием карбонатных и Fe-Mn минеральных новообразований были выявлены в пределах Таманского побережья Черного моря [Леонова и др., 2015]. Отметим также, что в настоящее время в Азовском море появляются отмели, которые, как показывают геофизические исследования, являются результатом проявления грязевого вулканизма, подобные отмели отмечались и ранее, в конце XIX—начале XX вв. [Шнюков и др., 1986].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Проведенные макро- и микроскопические исследования нижнемэотических карбонатных пород, участвующих в формировании биогермной гряды мыса Казантип, выявили довольно разнообразный комплекс отложений, ассоциировавшихся с мшанковыми биогермными постройками.

Анализ химического состава пород показал, что за исключением карбонатных корок на мшанковых биогермных известняках, остальные породы в основном характеризуются однородностью. Карбонатные корки отличаются поликомпонентным минеральным и химическим составом, доломит в них выступает не только как второстепенный, но и как главный компонент породы; установлен доломит с составом, переходным к анкериту. Во всех типах карбонатных пород присутствует слабо окристаллизованный апатит (вероятно, биогенный), содержание которого может достигать 1%, по данным количественного рентгенофазового анализа.

Выявленные кластеры сферолитового кальцита в известково-доломитовой мелкообломочной брекчии (см. рис. 3г) являются важным индикатором специфических палеообстановок, так как подобные структуры свидетельствуют о взаимодействии абиотических процессов и биологических механизмов при образовании нескелетных карбонатов в раннем диагенезе [Brasier et al., 2015; Chan et al., 2019; Hodgson et al., 2018]. В работе [Mercedes-Martín et al., 2020] показано, что в современных микробных матах соленых озер и в лабораторных экспериментальных условиях сферолитовый кальцит образуется из вод с умеренным и высоким соотношением кальций/щелочность $[Ca^{2+}]/[CO_3^{2-}]$. Приведенные авторами этой работы изображения сферолитовых кальцитов [Mercedes-Martín et al., 2020, Fig. 9g–l] обнаруживают поразительное морфологическое сходство с формами, которые были выявлены нами, что позволяет предложить следующий сценарий их образования. Формирование сферолитовых кальцитов могло происходить в участках контакта карбонатного ила с микробиальными скоплениями внутри лито-биокластового материала в межбиогермном пространстве, в среде с повышенными относительно нормальной морской воды концентрациями Na, Ba, ионов Cl^- и SO_4^{2-} , что могло быть обусловлено активностью сипов. СЭМ и ЭДС исследования выявили минеральные новообразования галита, целестина, высокомагнезиального кальцита, а также доломита в сростаниях с кальцитом, редко сильвина. Ранее микросферолиты кальцита были установлены под бактериальным слоем, покрывающим новообразованные карбонатные корки и трубки на осадках вблизи действующего

грязевого вулкана Двуреченского в Черном море [Шнюков и др., 2006].

Образование минерализованных биопленок с бактериоморфными структурами и гликокаликсом в карбонатных корках, минибиогермах, мшанках и в межкаркасном матриксе свидетельствует об участии в их формировании микробных сообществ, в том числе карбонатотлагающих бактерий. Так, в ряде экспериментальных работ были получены положительные результаты по осаждению кальцита *in vitro* с помощью карбонатотлагающих бактерий, взятых из естественных карстовых полостей Башкортостана. Установлено, что многообразии форм кристаллов $CaCO_3$ связано с особенностями бактериальной колонии (штаммом, строением клеточной стенки, микробными метаболитами, реакционной средой около колоний и на поверхности биопленок) и источником углерода в питательной среде [Кузьмина и др., 2018; Рябова, 2020; Рябова и др., 2019].

Рентгенофазовая и ЭДС диагностика карбонатных корок (см. рис. 6г, д, 7ж, з, 8в, г) показали присутствие высокомарганцевого минерала (кутногорита) и магнезиальных кальцитов, различающихся по химическому составу (см. рис. 5). Как биогенный минерал кутногорит впервые был установлен в современных донных осадках Каспийского моря [Дара и др., 2015], где его присутствие объяснялось процессами микробного разложения органического вещества. Согласно представлениям [Zhang et al., 2015], если в морской системе присутствуют малые концентрации бактериальных клеток, то вместо кутногорита образуется арагонит. Встреченная в казантипских карбонатах минеральная ассоциация Mg-кальцит + арагонит, по [Леин, 2004; Pirajno, 2009], является характерной для газогидратного минералообразования с участием микроорганизмов.

Барий – не типичный элемент в осадочных карбонатах, однако он присутствует в фоссилизированных биопленках как в форме микроэлемента в карбонатах, так и в составе сингенетичного барита ($BaSO_4$). Барит присутствует в карбонатных корках, костных остатках, фоссилиях мшанок, трубках червей-полихет и в песчано-глинистых породах, подстилающих мшанковые известняки, где кристаллы барита развиваются в виде псевдоморфоз по раковинам гастропод ?*Hauffenia*, присутствуют в других фоссилиях (см. рис. 8д–м). Псевдоморфозы различных минералов гидротермального происхождения по раковинам бентосных фораминифер, кокколитов и остракод распространены в глубоководных современных осадках Атлантического океана [Габлина и др., 2014; Добрецова, 2020]. В работе [Дергачев и др., 2015] рассматривается карбонатно-баритовая минерализация в осадках Охотского моря, связанная с диффузной миграцией углеводородных и

барийсодержащих холодных газофлюидных потоков. Показанные в этой работе на рис. 4 кристаллы аутигенных баритов по морфологии идентичны кристаллам барита из слоя, подстилающего мшанковые биогермы в бухте Шарабай. В обзорной статье по бактериальной минерализации [Ngwenya, 2016], наряду с другими минералами, обсуждались примеры бактериального образования барита.

Образование фрамбоидального пирита и аутигенного барита является свидетельством активного участия в процессах раннедиагенетического минералообразования сульфатредуцирующих и серных бактерий [Леонова и др., 2020]. Экспериментальные исследования [Braissant et al., 2007] показали, что сульфатредуцирующие бактерии могут участвовать в осаждении карбонатов, литифицирующихся микробных сообществах. Они также производят большое количество экзополимерной субстанции (гликокаликса). Взаимодействие гликокаликса с металлами (например, Sr, Fe, Mg) считается основным процессом, посредством которого внеклеточный матрикс контролирует осаждение карбонатных минералов (например, стронцианита, сидерита, которые установлены в фоссилизированных био пленках). Необычно высокое содержание серы в гликокаликсе, о чем ранее не было известно, по мнению авторов работы [Braissant et al., 2007], указывает на ее возможное активное взаимодействие с железом. Сульфатредуцирующие бактерии увеличивают щелочность микробных матов, восстанавливая сульфат-ионы и потребляя органические кислоты.

В минерализованных био пленках, состоящих из галита, установлен оксид Fe, развитый по фрамбоидам пирита (см. рис. 7а, б). Его образование объясняется резкой сменой обстановки анаэробной, необходимой для соединения Fe и S, на аэробную. В зоне окисления пирит не устойчив и окисляется с образованием сульфата двухвалентного железа, который при наличии свободного кислорода легко переходит в сульфат трехвалентного железа. Однако в элементном составе фрамбоидов пирита наших образцов отмечается дефицит серы. Вероятно, при образовании оксида железа, здесь действовал иной механизм. Можно предположить, что окисление фрамбоидального пирита происходило с активным участием хлора, разрушающего растворимые органические комплексы железа(II), что обеспечивало переход к неорганической гидроксидной форме железа(III). Галит, в котором хлор является основным компонентом, в значительном количестве присутствует в био пленках.

В корках наряду с отмеченными выше минерализованными био пленками, содержащими примесь микроэлементов Fe, Al, Mg, Si, K, Na, Cl, Ba, S, Co, Ni, Cu, и новообразованными минералами,

присутствуют пленки битума. Такой широкий набор минеральных компонентов, не свойственный нормально-осадочным карбонатам, свидетельствует о специфической придонной обстановке во время формирования мшанковых биогермов. Наличие значительного количества бактериоморфных оксидов—гидроксидов Fe-Mn и обогащение их такими микроэлементами, как Si, Al, As, Ti, P, Ca, K, Na и Cl могут указывать на бактериальную активность и характеризовать важную роль микроорганизмов в осаждении многих элементов из растворов и флюидов [Voudouris, Economidou-Eliopoulos, 2018]).

Так как пелитоморфные известняки являются биохомогенными [Пономаренко и др., 2013; Антошкина и др., 2019], а гематит в них, как было показано, является биогенным минералом с присутствующими ему бактериоморфными структурами [Меркушева, Жегалло, 2016], то глауконит, присутствующий вместе с гематитом и пиритом в пелитоморфных известняках с признаками вадозного выщелачивания, может быть также сингенетичным биогенным минералом. По мнению [Banerjee et al., 2016], присутствие глауконитов не может являться экологическим индикатором только зоны среднего шельфа и более глубоких вод и/или медленной скорости седиментации. Как полагает [Huggett, 2013], микробное окисление органического вещества может иметь решающее значение для создания окислительно-восстановительных условий, благоприятных для фиксации железа, и формирование глауконита происходит в микросреде с пониженным содержанием кислорода. Формирование аутигенного глауконита в ассоциации с гипсом и пиритом в миоценовых отложениях Атлантики в работе [Muza, Wise, 1983] объясняется осаждением и сульфидов, и сульфатов *in situ*, в диагенезе, протекавшем в условиях окисления значительной части исходного органического вещества.

В современном открытом океане соленость составляет 33.0–38.0‰ [Шопф, 1982], в морской воде окраинных морей – 34.94‰ при $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} = 0.3\text{‰}$ [Шакиров, 2018]. Для равновесного с современной морской водой карбоната характерны значения $\delta^{18}\text{O} = 0\text{‰}$ по шкале PDB (карбонат мелового белемнита) или +30.9‰ по шкале SMOW (средний состав океанической воды) при 16.5°C [Veizer et al., 1999; Swart, 2008]. В полуизолированных водных бассейнах соленость может составлять 15‰ и ниже [Ingram et al., 1996; Popov et al., 2016]. В Черном море соленость может колебаться от 17.83 до 22.33‰ в зависимости от величины давления водного столба [Дубинин, Дубинина, 2014]. Значение солености, рассчитанной по изотопному составу кислорода в органических карбонатах, колеблется от 34.62 до 39.74‰ [Тейс, Найдин, 1973].

Возможность сохранения изотопного состава кислорода и углерода в карбонатах со времени их образования обсуждалась и ранее [Виноградов, 1976; Halverson et al., 2005]. Исследованиями [Ryb, Eiler, 2018] доказываемается, что изотопный состав кислорода морской воды на протяжении всего фанерозоя оставался стабильным благодаря существованию стационарного баланса между гидротермальной активностью на морском дне и выветриванием на земной поверхности.

Изотопный состав кислорода в карбонатах фанерозоя принимается в пределах 28–30‰, его понижение может быть связано как с обстановками осадконакопления, например, с повышением температуры карбонатообразования, низкой биопродуктивностью или опреснением водоема, так и с постседиментационными процессами [Кулешов, 2001; Покровский и др., 2006; Виноградов, 2008; Smart, 2015; Кулешов и др., 2018]. По данным [Виноградов, 2008], разница в значениях изотопного состава морской воды и равновесного с ней карбоната в единицах SMOW близка к 30‰. С повышением температуры она уменьшается примерно на 0.2‰ = 1°C. При анализе изотопных данных мы исходили, прежде всего, из особенностей состава и палеогеографической ситуации формировавшихся отложений в раннем мэотисе.

Полученные величины изотопного состава углерода и кислорода в изученных карбонатолитах варьируются в широком диапазоне и неравномерно распределяются по разрезу, с многочисленными экскурсами в сторону отрицательных и положительных значений (см. табл. 3). Это является отражением разнообразия условий их образования: от нормально-морских, удаленных от берега, до прибрежно-морских солоновато-водных и опресненных при пассивном или повышенном гидродинамическом режиме. В целом для миоценовой эпохи бассейна Паратетис были характерны существенные изменения климата — оледенение, эвапоритизация, гумидизация, отразившиеся в изотопном составе углерода и кислорода [de Leeuw et al., 2010; Palcu et al., 2017, 2021].

Начиная с конца XIX века, имеется большое число публикаций по мэотическим мшанковым биогермным известнякам Керченского и Таманского п-овов, в которых были описаны таксономически разнообразные и богатые видами комплексы малакофауны, водорослей, но бедный видовой состав мшанок. Согласно исследованиям [Гонтарь, 2013], такой видовой состав мшанок определялся солоновато-водным морским режимом. Раннемэотические моллюски из разрезов Тамани обитали в условиях 15‰ солености вод и благоприятного газового режима, а остракоды существовали при колебаниях солености от 3 до 17‰ [Popov et al., 2016].

В целом можно предположить, что карбонатолиты первой группы, имеющие самые высокие значения $\delta^{13}\text{C}$ (3.12–7.17‰), $\delta^{18}\text{O}$ (32.32–33.01‰) и солености (34.62–39.74‰), формировались в полуизолированном мелком море со спокойной гидродинамикой и повышенной биопродуктивностью, в условиях испарительного режима при аридизации климата, на что указывает аномально тяжелый для морских карбонатов изотопный состав углерода ($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = 6.20\text{--}7.17\text{‰}$) в доломитах и доломитовых известняках. Подобные аномалии изотопного состава углерода и кислорода отмечались многими исследователями карбонатных и пермских карбонатов и фауны, которые характеризуют условия аридизации и повышения испарительного барьера (например, [Кулешов и др., 2018; Сунгатуллин и др., 2014]).

Как известно, по изотопному составу кислорода раковины морских моллюсков находятся в равновесии с морской водой в среде обитания [Найдин, Тейс, 1977]. Например, в скелетах гастропод, обитавших в условиях нормально-морской солености, изотопный состав кислорода $\delta^{18}\text{O}$ составляет 30.82–33.09‰, а в раковинах двухстворчатых моллюсков, существовавших в менее соленой воде, не превышает 30‰ [Keith, Weber, 1964]. Значение солености в карбонатолитах второй группы определяется величинами 31.92–32.31‰, что несколько ниже среднестатистической солености морской воды в кайнозое. В целом, если отталкиваться от результатов по окраинным морям ($\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} = 0.3\text{‰}$, соленость = 34.94‰) [Шакиров, 2018], полученные нами данные по литологии, палеоэкологии и изотопному составу карбонатолитов второй группы — гастропод и биогермного мшанкового известняка ($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = 1.92\text{--}2.69\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 28.10\text{--}29.03\text{‰}$) позволяют оценить условия их образования как мелкое полуизолированное море с подвижной гидродинамикой и соленостью несколько пониженной из-за поступления атмосферных осадков или речного стока.

По совокупности полученных данных (см. табл. 3) по литологии и изотопному составу углерода и кислорода ($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -2.76\text{--}-0.15\text{‰}$; $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 26.49\text{--}24.20\text{‰}$), формирование карбонатолитов третьей группы происходило в довольно изолированном, относительно мелком море со спокойным гидродинамическим режимом, о чем свидетельствует сохранение в породах карбонатно-микробиального (пелитоморфного) субстрата. Эти условия нарушались появлением обстановок вадозного диагенеза и поступлением силиклатического материала, что обусловило и очень значительные колебания солености морских вод в пределах 16.67–25.38‰.

Участие в осадкообразовании газофлюидных высачиваний подтверждается распространением в карбонатных корках минерализованных биопленок и разнообразием аутигенных минералов не характерных для нормально-морских карбонатов. Распределение карбонатов с высокими изотопными значениями солёности в разных участках комплекса отражает одновременность и локальность проявления газофлюидного высачивания, эпизодически проявлявшегося в придонных осадках. Флюид характеризовался сложным хлоридно-натриево-сульфатно-магнезиальным составом, или составами с разной модификацией этих компонентов, и, вероятно, был наиболее насыщен NaCl. Как установлено, локальные изменения осадков и пород обычно связаны с проникновением в них растворов, нарушающих физико-химическое равновесие среды, что сопровождается аутигенным минералообразованием [Габлина и др., 2014]. Таким образом, карбонатные корки, покрывающие поверхность биогермов, трактуются нами как микробно-опосредованное образование кальцита, арагонита, кутногорита и фрамбидального пирита в процессе жизнедеятельности микробных сообществ. Об активности этих сообществ свидетельствуют многочисленные минерализованные биопленки, контролирующие рост кристаллов. Такие сингенетичные минералы, как барит, целестин, стронцианит так же, как кутногорит указывают на специфичную – сиповую – обстановку [Дара и др., 2015; Дергачев и др., 2015]. Присутствие хлоридов (галита, редко сильвина) в карбонатных корках служит признаком газофлюидных высачиваний. Хлориды являются составной частью морских вод, но присутствие их в карбонатах в виде поликомпонентных твердых растворов с образованием аутигенных минералов говорит об активном пополнении вод хлоридной составляющей.

По мнению авторов работы [Ильина и др., 1976], в раннемэотическом бассейне степень специфичности моллюсков была очень незначительна, что характеризует развитие фауны в полузамкнутом водоеме. В таком случае, по видовому составу и размерам, казантипских гастропод и двустворчатых моллюсков можно считать суперэндемичными. Согласно [Куличенко, 1971], сообщество раннемэотических моллюсков обитало на ракушечно-биокластовых или илисто-ракушечных грунтах. Что касается казантипских гастропод, они также были распространены в мшанковых биогермах, ракушняковых банках и моллюсково-полихетовых минибиогермах. По исследованиям современных и древних струйных и сиповых экосистем [Zitter, 2004; Georgieva et al., 2017], двустворчатые моллюски и полихеты являются одними из наиболее заметных их обитателей. Микробные обрастания формировали биоиндуцированный цемент, который укреплял

мшанковый каркас и цементировал трубки полихет. По данным работы [Глазырин, Глазырина, 2014], изучение неоген-четвертичного разреза Керченско-Таманской грязевулканической области и анализ опубликованных данных свидетельствуют о наличии на участках современной метановой разгрузки специфических карбонатных построек и биогермов с Fe-Mn минерализацией. К сожалению, предполагаемое нами по аналогии с карбонатными постройками Черного моря, возможное участие метанотрофных бактерий в формировании карбонатных корок и минибиогермов [Антошкина и др., 2020a] пока не подтверждено из-за отсутствия в настоящее время изотопных данных по органическому углероду.

Анализ результатов по изучению мшанкового биогермного комплекса позволяет представить палеообстановку в раннем эотисе на территории мыса Казантип следующим образом. Как следствие развивающегося грязевого вулкана сформировалась отмель из грязевулканических глин [Клюкин, 2006], на подводном склоне которой селились мшанки мембранипоры, и возникали банки гастропод, согласно изотопным данным – в условиях несколько пониженной солёности. Отмель в пределах мелководного морского бассейна служила препятствием для возникновения штормов в полуизолированной акватории, создавая участки затишных обстановок накопления карбонатных илов с участием микроорганизмов. Локальные газофлюидные высачивания существенно влияли на изменения условий биотопов, способствуя активизации микробных сообществ и образованию нетипичных аутигенных минералов. Колебания климата в связи с наступившим в среднем миоцене похолоданием могли также влиять на колебания уровня моря, солёности и температуры вод [Кузьмина, Волкова, 2001; De Leeuw et al., 2010; Bondarenko et al., 2019 и др.].

Можно отметить, что разрезы бухт Шарабай и Широкая сходны по составу пород и стратиграфии, хотя имеются и отличия, выявленные при аналитических исследованиях физическими методами. Однако эти отличия не препятствуют рабочей гипотезе о том, что изучаемые разрезы бухт являются склоновыми отложениями одного и того же грязевого вулкана. К большому сожалению, в настоящее время происходит природное разрушение этих объектов.

Согласно [Kopf, 2002; Zitter, 2004 и др.], холодные источники, грязевые вулканы и карбонатные постройки характерны для зон, подверженных процессам тектонического сжатия, что типично для Керченско-Таманского региона и всего Средиземноморского побережья, и было связано с неогеновым орогенезом. Так как имеется некоторое сходство строения биогермных мшанковых известняков в описаниях разных исследователей

разрезов Средиземноморского побережья и Восточного Паратетиса, возможно выявление признаков газофлюидных высачиваний и в других участках. Исходя из приведенных выше фактов, можно предположить, что холодные газофлюидные высачивания в морском бассейне были связаны с разломами на склонах потухшего грязевого вулкана при активизации неогеновых тектонических процессов в Азовско-Черноморской грязевулканической области.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате комплексных детальных исследований нижнеэотических пород мшанкового биогермного комплекса мыса Казантип можно сделать следующие выводы.

1. Развитие крустификационного биоиндуцированного цемента вокруг мшанок и трубок полихет свидетельствует об активном участии микробных сообществ в цементации и формировании жесткого каркаса в условиях неустойчивой экологической обстановки области обитания.

2. Присутствие в составе карбонатных корок битума, сингенетичных минералов – фрамбоидального пирита, стронцианита, галита, барита, целестина, высокомарганцевого кутногорита и оксидно-Mn минералов, Mg-кальцита нескольких разновидностей, кальцита, арагонита, а также микроэлементов Fe, Mg, Si, K, Na, Cl, Ba, S, Ni, Co в минерализованных биоотложениях, отражает существенное отличие корок от нормально-осадочных образований и свидетельствует о влиянии придонных газофлюидных высачиваний во время их формирования.

3. Нижнеэотические мшанковые биогермные известняки Казантипа, судя по минерально-фазовым и изотопным характеристикам, не подвергались термальному воздействию и являлись пригидротермальным оазисом, сформировавшимся в условиях влияния придонных низкотемпературных сиповых обстановок. Это уникальный объект, т.к. по выявленным признакам (минерально-компонентный состав, набор микроэлементов и своеобразии сингенетичных минералов карбонатных корок), не может считаться типичным нормально-осадочным образованием.

4. Минибиогермы среди биогермных и межбиогермных известняков, в которых присутствуют микробные обрастания различной морфологии вокруг трубок червей-полихет, раковин гастропод и двусторчатых моллюсков, также служат признаком проявления локальных холодных газофлюидных высачиваний.

5. По результатам исследования изотопно-кислородных характеристик разных типов пород, в том числе карбонатных корок на мшанковых биогермах, а также раковин гастропод и моллюс-

ково-полихетовых минибиогермов установлено, что во время обитания фауны на склонах активизировавшегося грязевулканического конуса неоднократно локально менялась соленость в придонном слое воды, не связанная с изменениями солености морских вод в целом.

6. Специфическая придонная обстановка была обусловлена проявлением на исследованной территории (современный мыс Казантип) зон разгрузки, восходящих газофлюидных потоков по разломам или грифонам, а также вторичного диапиризма и других процессов активизировавшегося допозднесарматского грязевого вулканизма, типичного для неоген-современного интервала Керченско-Таманской области.

БЛАГОДАРНОСТИ

Определения фауны сделаны палеонтологами А.В. Гужовым, ПИН РАН (гастроподы), И.А. Гончаровой, ПИН РАН (двусторчки) и Т.И. Марченко-Вагаповой, ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (диатомеи), которым авторы очень признательны.

Аналитические исследования проводились в Центре коллективного пользования (ЦКП) “Геонаука” Института геологии ФИЦ Коми научного центра УрО РАН, Сыктывкар и в ЦКП “Геоаналитик” ФГБУ Института геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург.

Авторы благодарят коллектив природного заповедника “Казантипский” за поддержку и помощь в проведении исследований и персонально научного сотрудника заповедника Н.А. Литвинюк, а также В.И. Силаева (ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН) за консультации и обработку аналитических данных.

Авторы искренне признательны рецензентам за замечания, вопросы и полезные рекомендации при подготовке статьи к печати.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа проводилась в рамках государственного задания ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (номер государственной регистрации № 1021062311457-5-1.5.6) и Соглашения между ФГБУ ИГГ УрО РАН и ФГБУ “Объединенная дирекция ООПТ “Заповедный Крым”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Андрусов Н.И. Геологические исследования на Керченском полуострове, произведенные в 1882 и 1883 гг. // Записки Новороссийского общества естествоиспытателей. 1884. Т. 9. Вып. 2. С. 1–198.

Андрусов Н.И. Керченский известняк и его фауна // Записки Императорского Санкт-Петербургского Минералогического Общества. Вторая серия. Часть двадцать шестая. 1890. С. 198–344.

- Андрусов Н.И.* Геотектоника Керченского полуострова // *Материалы для геологии России*. СПб., 1893. Т. 16. С. 63–335.
- Андрусов Н.И.* Ископаемые мшанковые рифы Керченского и Таманского полуостровов // *Записки Киевского общества естествоиспытателей*. Киев, 1909. Вып. 1. С. 1–48.
- Антошкина А.И., Добрецова И.Г., Силаев В.И.* и др. Особенности состава и строения карбонатных построек в северной зоне Срединного Атлантического хребта // *Материалы Всерос. литолог. совещания “Геология рифов”*, 25–26 июля, г. Сыктывкар. Сыктывкар: Геопринт, 2020б. С. 19–22.
- Антошкина А.И., Леонова Л.В., Лютюев В.П.* и др. Следы бактериальной активности в неогеновых рифогенных и терригенных породах мыса Казантип (Крым) // *Геология и биоразнообразие Тетиса и Восточного Паратетиса* // *Материалы Всерос. научно-практической конференции*. Горячий Ключ. 2017. С. 53–57.
- Антошкина А.И., Леонова Л.В., Симакова Ю.С.* Новый взгляд на формирование миоценовых мшанковых биогермных известняков мыса Казантип, Крым // *Доклады РАН. Науки о Земле*. 2020а. Т. 491. № 2. С. 1–5.
- Антошкина А.И., Шеболкин Д.Н., Шмелёва Л.А.* и др. Биохомогенные известняки и доломиты в нанометровом масштабе: значение для геологической летописи // *Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН*. 2019. № 8. С. 3–13.
- Архангельский А.Д., Блохин А.А., Меннер В.В.* и др. Краткий очерк геологического строения и нефтяных месторождений Керченского полуострова // *Труды ГГРУ*. 1930. Вып. 13. 146 с.
- Белуженко Е.В.* Стратиграфическое положение и латеральное распределение мшанково-водорослевых известняков миоцена Северного Кавказа // *Бюлл. МОИП. Отд. геол.* 2015. Т. 90. Вып. 3. С. 50–61.
- Брусницын А.И., Старикова Е.В., Игнатова М.В.* и др. Рудопроявление Надэяхинское (Пай-Хой, Россия) как пример железомарганцевых метасадков в углеродистых доломитсодержащих сланцах // *Литология и полез. ископаемые*. 2019. № 2. С. 165–192.
- Вейс О.Б.* Об особенностях формирования позднесарматских мембранипоровых биогермов Крыма // *Тез. докл. VI конференции по ископаемым и современным мшанкам*. Пермь, 1983. С. 6–7.
- Вернигорова Ю.В., Рябоконт Т.С.* Майкопские отложения (олигоцен – нижний миоцен) Керченского полуострова: история изучения, полемика, стратиграфия. Киев: НАН Украины, ИГН НАН Украины, 2018. 112 с.
- Вернигорова Ю.В., Фиколина Л.А., Обшарская Н.Н.* Структурно-фациальное районирование неогеновых отложений Керченского полуострова // *Геологичний журнал*. 2012. № 3. С. 74–94.
- Виноградов А.П.* Введение в геохимию океана. М.: Наука, 1967. 215 с.
- Виноградов В.И.* Изотопный состав углерода и кислорода венд-кембрийских карбонатных пород и палеоэкологические реконструкции // *Литология и полез. ископаемые*. 2008. № 1. С. 51–65.
- Габлина И.Ф., Попова Е.А., Садчикова Т.А., Савичев А.Т., Горькова Н.В., Оськина Н.С., Хусид Т.А.* Гидротермально-метасоматические изменения карбонатных донных осадков поля Ашадзе-1 (13° с.ш. Срединно-Атлантического хребта) // *Геология рудных месторождений*. 2014. Т. 56. № 5. С. 399–422.
- Глазырин Е.А., Глазырина Н.В.* К литологическим производным метановой разгрузки на дне моря // *Тезисы и программа Всерос. научно-практической конференции “Метан в морских экосистемах”*. Севастополь, Россия, 2014. С. 42–45.
- Гонтарь В.И.* Мшанки южнорусских морей и их отношение к солености // *Тр. Зоологического института РАН. Приложение № 3*. 2013. С. 84–89.
- Гончарова И.А.* Эволюция сообществ мшанково-водорослевых биогермов в верхнем-среднем миоцене Эвксино-Каспийского бассейна // *Геобиосферные события в истории органического мира* // *Материалы 54 сессии Палеонтолог. общества*. СПб., 2008. С. 57–59.
- Гончарова И.А., Ростовцева Ю.В.* Развитие карбонатных органогенных построек в среднем-позднем миоцене Эвксино-Каспийского бассейна (Восточный Паратетис) // *Рифогенные формации и рифы в эволюции биосферы*. Серия “Геобиологические системы в прошлом”. М.: ПИН РАН, 2011. С. 155–178.
- Геологическая карта СССР масштаба 1 : 200000. Серия Крымская L-37-XIX, XXV. Объяснительная записка / Составители: В.И. Самулева, А.А. Балакина. Редактор М.В. Муратов. Утверждено Научно-редакционным советом ВСЕГЕИ 23 февраля 1971 г. Киев, 1973.
- Дара О.М., Леин А.Ю., Козина Н.В.* и др. Первая находка кутногорита в современных отложениях Южно-Каспийской котловины // *Докл. АН*. 2015. Т. 465. № 5. С. 572–576.
- Деркачев А.Н., Николаева Н.А., Баранов Б.В.* и др. Проявление карбонатно-баритовой минерализации в районе метановых сипов в Охотском море на западном склоне Курильской котловины // *Океанология*. 2015. Т. 55. № 3. С. 432–443.
- Добрецова И.Г.* Псевдоморфозы по призматическим формам организмов в современных вулканитах Срединно-Атлантического хребта // *Вестник геонаук*. 2020. № 12. С. 26–31.
- Дубинин А.В., Дубинина Е.О.* Изотопный состав кислорода и водорода вод Черного моря как отражение динамики вод // *Океанология*. 2014. Т. 54. № 6. С. 763–780.
- Журавлева И.Т., Волкова К.Н., Бондарев В.И.* Казантипский атолл и история его развития (Керченский полуостров) // *Тр. Института геологии и геофизики СО АН СССР*. 1990. № 764. С. 112–128.
- Ильина Л.Б., Невеская Л.А., Парамонова Н.П.* Закономерности развития моллюсков в опресненных бассейнах неогена Евразии (поздний миоцен–ранний плиоцен). М.: Наука, 1976. 288 с.
- Ископаемые бактерии и другие микроорганизмы в земных породах и астроматериалах / Ред. А.Ю. Розанов, Г.Т. Ушатинская. М.: ПИН РАН, 2011. 172 с.
- Карлов Н.Н.* О возрасте и условиях образования мембранипоровых рифов Керченского п-ова // *Изв. АН СССР. Сер. геол.* 1937. № 6. С. 1003–1026.
- Клюкин А.А.* Факторы, определяющие биоразнообразие Казантипского природного заповедника // *Тр. Никитского ботанич. сада – Нац. научного центра*. 2006. Т. 126. С. 133–148.
- Кузьмина О.В., Волкова В.С.* Стратиграфия и палинологическая характеристика олигоцен-миоценовых от-

- ложений по материалам бурения (скв. 01-БП) в Омском Прииртышье Западной Сибири // *Новости палеонтологии и стратиграфии*. 2001. Вып. 4. С. 135–141.
- Кузьмина Л.Ю., Леонова Л.В., Рябова А.С. и др.* Микробные сообщества мондмилых пещеры Шульган-Таш (Южный Урал) и их участие в отложении карбоната кальция // *Минералогия техногенеза–18*. Миасс: ИМин УрО РАН, 2018. С. 155–167.
- Кулешов В.Н.* Эволюция изотопных углекислотно-водных систем в литогенезе. Сообщение 1. Седиментогенез и диагенез // *Литология и полез. ископаемые*. 2001. № 5. С. 491–508.
- Кулешов В.Н., Седаева К.М., Горожанин В.М. и др.* Гипостратотип башкирского яруса каменноугольной системы (р. Аскын, Башкортостан): литология, изотопные особенности ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) и условия образования карбонатных пород // *Стратиграфия. Геол. корреляция*. 2018. Т. 26. № 6. С. 41–64.
- Куличенко В.Г.* Условия образования мшанковых рифов в позднемiocеновом бассейне Крыма // *Экология беспозвоночных третичных морей Украины* / Отв. ред. Г.И. Молякко. Киев: Наукова думка, 1971. С. 107–115.
- Куличенко В.Г.* К вопросу о возрасте мшанковых рифов Керченского полуострова // *Геологический журнал*. Киев: Наукова думка, 1972. Т. 32. С. 121–126.
- Лебединский В.И.* С геологическим молотком по Крыму. М.: Недра, 1967. 216 с.
- Леин А.Ю.* Аутигенное карбонатообразование в океане // *Литология и полез. ископаемые*. 2004. № 1. С. 3–35.
- Леин А.Ю., Иванов М.В.* Биогеохимический цикл метана в океане / Отв. ред. А.П. Лисицын // *Институт микробиологии им. С.Н. Виноградского РАН*. М.: Наука, 2009. 576 с.
- Леин А.Ю., Кравчишина М.Д.* Барий в океане: малые концентрации, но сильные эффекты // *Природа*. 2020. № 11. С. 46–55.
- Леонова Л.В., Антошкина А.И., Симакова Ю.С.* Специфичные минералы в мшанковых биогермах и полихетовых известняках (Казантипский заповедник, Крым) // *Материалы Всеросс. литолог. совещания “Геология рифов”*. Сыктывкар: Геопринт, 2020. С. 71–73.
- Леонова Л.В., Главатских С.П., Галеев А.А.* Новые данные об ископаемом аналоге углеводородного высачивания, п. Арамашево (Средний Урал) // *Геохимия литогенеза* // *Материалы Всеросс. совещания с международным участием*. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2014. С. 245–248.
- Леонова Л.В., Симакова Ю.С., Кузьмина Л.Ю. и др.* Современные конкреции: минералогическое исследование и экспериментальный подход. Часть 1. Песчанниковые обособления с бактериальным карбонатным цементом (п. Волна, Краснодарский край) // *Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН*. 2015. № 9. С. 11–17.
- Лычагин Г.А.* Ископаемые грязевые вулканы Керченского полуострова // *Бюлл. МОИП. Отд. геол.* 1952. Т. XXVII(4). С. 3–13.
- Меркушова М.Ю., Жегалло Е.А.* Биоморфные структуры в богатых железных рудах КМА (по результатам электронно-микроскопического исследования) // *Вестник ВГУ. Сер. Геология*. 2016. № 2. С. 150–154.
- Найдин Д.П., Лузгин Б.К.* Древний кольцевой риф в Крыму // *Природа*. 1968. № 12. С. 64–65.
- Найдин Д.П., Тейс Р.В.* Изотопный состав кислорода воды мезозойских морей Евразии // *Бюлл. МОИП. Отд. геол.* 1977. Т. 52. Вып. 3. С. 5–11.
- Невесская Л.А., Гончарова И.А., Ильина Л.Б. и др.* Эволюционные преобразования малакофауны в неогеновых бассейнах Паратетиса как пример развития экосистем островного типа // *Общая биология*. 2009. Т. 70. № 5. С. 396–414.
- Покровский Б.Г., Мележик В.А., Буякайте М.И.* Изотопный состав С, О, Sg и S в позднемiocеновских отложениях патомского комплекса, Центральная Сибирь. Сообщение 1. Результаты, изотопная стратиграфия и проблемы датирования // *Литология и полез. ископаемые*. 2006. № 5. С. 505–530.
- Пономаренко Е.С., Канева Н.А., Пошибаев В.В., Шевчук С.С.* Генезис илового материала в верхнедевонских известняках Тимано-Североуральского региона / Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента / *Материалы 22-й научной конференции*. Сыктывкар: Геопринт, 2013. С. 151–155.
- Рябова А.С.* Характеристика микробных сообществ карстовых пещер Южного Урала (Шульган-Таш, Киндерлинская, Аскинская) / Автореф. дисс. ... кандидата биол. наук. Уфа, 2020. 24 с.
- Рябова А.С., Червяцова О.Я., Леонова Л.В. и др.* Штаммы бактерий, выделенные из спелеотемы пещеры Шульган-Таш (Каповой, Южный Урал), способные к отложению минералов карбоната кальция // *Экобиотех*. 2019. Т. 2. № 4. С. 406–409.
- Ростовцева Ю.В., Козыренко Т.Ф.* Особенности позднемiocенового диатомового осадконакопления в Керченско-Таманском прогибе // *Вестник МГУ. Сер. 4. Геология*. 2006. № 4. С. 20–29.
- Симонов Д.А., Брянцева Г.В.* Морфоструктурный анализ при неотектонических реконструкциях Керченского полуострова // *Бюлл. МОИП. Отд. геол.* 2018. Т. 93. Вып. 3. С. 12–25.
- Сунгатуллин Р.Х., Кулешов В.Н., Кадыров Р.* Изотопный состав ($\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$) доломитов из пермских эвапоритовых толщин востока Русской плиты (на примере Суюевского месторождения гипса) // *Литология и полез. ископаемые*. 2014. № 5. С. 432–442.
- Сокол Э.В., Кох С.Н.* В отблесках “вечных огней” // *Наука из первых рук*. 2010. Т. 35. № 5. С. 53–71.
- Тейс Р.В., Найдин Д.П.* Палеотермометрия и изотопный состав кислорода органических карбонатов. М.: Наука, 1973. 256 с.
- Холодов В.Н.* Грязевые вулканы: закономерности размещения и генезис. Сообщение 1. Грязевулканические провинции и морфология грязевых вулканов // *Литология и полез. ископаемые*. 2002. № 3. С. 227–241.
- Шакиров Р.Б.* Газогеохимические поля окраинных морей Восточной Азии. М.: ГЕОС, 2018. 341 с.
- Шнюков Е.Ф., Соболевский Ю.В., Гнатенко Г.И. и др.* Грязевые вулканы Керченско-Таманской области. Атлас. Киев: Наукова думка, 1986. 152 с.
- Шнюков Е.Ф., Кутний В.А., Маслаков Н.А. и др.* К минералогии карбонатных образований газовых источников Черного моря // *Геология и полезные ископаемые Мирового океана*. 2006. № 2. С. 69–81.
- Шонф Т.М.* Палеоокеанология. М.: Мир, 1982. 311 с.

- Antoshkina A.I.* Bacteriomorph Structures in Nodules, a Characteristic of Euxinic Conditions of Nodule Formation // *Paleontol. J.* 2018. V. 52(10). P. 28–39.
- Banerjee S., Bansal U., Thorat A.* A review on palaeogeographic implications and temporal variation in glaucony composition // *Journal of Palaeogeography.* 2016. V. 5(1). P. 43–71.
- Braissant O., Decho A.W., Dupraz C. et al.* Sulfate-reducing bacteria exopolymeric substances of sulfate-reducing bacteria: Interactions with calcium at alkaline pH and implication for formation of carbonate minerals // *Geobiology.* 2007. V. 5. P. 401–411.
- Brasier A.T., Rogerson M.R., Mercedes-Martin R. et al.* A test of the biogenicity criteria established for microfossils and stromatolites on Quaternary tufa and speleothem materials formed in the “Twilight Zone” at Caerwys, UK // *Astrobiology.* 2015. V. 15(10). P. 883–900.
- Bodon M., Manganelli G., Giusti F.* A survey of the European valvatiform hydrobiid genera, with special reference to *Hauffenia Pollonera*, 1898 (Gastropoda, Hydrobiidae) // *Malacologia.* 2001. V. 43(1–2). P. 103–215.
- Bondarenko O.V., Blokhina N.I., Utescher T.* Major plant biome changes in the Primorye Region (Far East of Russia) during the Paleogene // *Botanica Pacifica. A journal of plant science and conservation.* 2019. V. 8(1). P. 3–18.
- Chan M.A., Hinman N.W., Potter-McIntyre S.L. et al.* Deciphering biosignatures in planetary contexts // *Astrobiology.* 2019. V. 19(9). P. 1075–1102.
- De Leeuw A., Bukowski K., Krijgsman W. et al.* Age of Badenian salinity crisis; impact of Miocene climate variability on the circum-Mediterranean region // *Geology.* 2010. V. 38(8). P. 715–718.
- Flügel E.* Microfacies of carbonate rocks: analysis, interpretation and application. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2010. 976 p.
- Georgieva M.N., Little C.T.S., Watson J. et al.* Identification of fossil worm tubes from Phanerozoic hydrothermal vents and cold seeps // *Journal of Systematic Palaeontology.* 2017. V. 17(4). P. 1–4.
- Hodgson D.M., Bernhardt A., Clare M.A. et al.* Grand challenges (and great opportunities) in sedimentology, stratigraphy, and diagenesis research // *Frontiers in Earth Sciences.* 2018. V. 23. <https://doi.org/10.3389/feart.2018.00173>
- Huggett J.M.* Minerals: Glauconites and Green Clays, Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences. Elsevier, 2013. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.02893-1>
- Ingram B.L., Conrad M.E., Ingle J.C.* Stable isotope and salinity systematics in estuarine waters and carbonates: San Francisco Bay // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1996, V. 60. P. 455–467.
- Keith M.L., Weber J.N.* Carbon and oxygen isotopic composition of selected limestones and fossils // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1964. V. 28. Iss. 10–11. P. 1787–1816.
- Kopf A.J.* Significance of mud volcanism // *Rev. Geophys.* 2002. V. 40. Iss. 2. P. 1–52. <https://doi.org/10.1029/2000RG000093> (Access 20/06/2022)
- Mercedes-Martin R., Rao A., Rogerson M., Sánchez-Román M.* Effects of salinity, organic acids and alkalinity on the growth of calcite spherulites: Implications for evaporitic lacustrine sedimentation // *Depositional Rec.* 2021. P. 1–22.
- Muza J.P., Wise Jr.S.W.* An authigenic gypsum, pyrite, and glauconite association in a Miocene deep sea biogenic ooze from the Falkland Plateau Southwest Atlantic Ocean // *Deep Sea Drilling Proceedings.* 1982. V. 71. P. 361–375.
- Ngwenya B.T.* Bacterial Mineralization. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. School of GeoSciences. Edinburgh, UK: University of Edinburgh, 2016. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.02248-7>
- James N.P., Bourque P.A.* Reefs and Mounds / Eds. R.G. Walker, N.P. James // *Facies Models – Response to Sea-Level Change* // *Geol. Assoc. Canada.* 1992. P. 323–347.
- Pacton V., Ariztegui D., Wacey D. et al.* Going nano: A new step towards understanding the processes governing fresh water ooid formation // *Geology.* 2012. V. 40(6). P. 547–550.
- Palcu D., Golovina L.A., Vernyhorova Y.V. et al.* Middle Miocene paleoenvironmental crises in Central Eurasia caused by changes in marine gateway configuration // *Glob. Planet. Change.* 2017. V. 158. P. 57–71.
- Palcu D.V., Patina I.S., Şandric I. et al.* Late Miocene megalake regressions in Eurasia // *Sci. Rep.* 2021. V. 11. A. 11471. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-91001-z> (Access 20/06/2022)
- Pirajno F.* Hydrothermal Processes and Mineral Systems. Springer Science+Business Media B.V. 2009. 1250 p.
- Popov S.V., Rostovtseva Yu.V., Fillippova N.Yu. et al.* Paleontology and stratigraphy of the Middle–Upper Miocene of the Taman Peninsula: Part I. Description of Key Sections and Benthic Fossil Groups // *Paleontol. J.* 2016. V. 50(10). P. 1039–1206.
- Tomas S., Homann M., Mutti M. et al.* Alternation of microbial mounds and ooid shoals (Middle Jurassic, Morocco): Response to paleoenvironmental changes // *Sediment. Geol.* 2013. V. 294. P. 68–82.
- Ryb U., Eiler J.M.* Oxygen isotope composition of the Phanerozoic Ocean and a possible solution to the dolomite problem // *PNAS.* 2018. V. 115(26). P. 6602–6607.
- Smart P.K.* The geochemistry of carbonate diagenesis: The past, present and future // *Sedimentology.* 2015. V. 62. P. 1233–1304.
- Veizer J., Ala D., Azmy K., Bruckschen P. et al.* $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Phanerozoic seawater // *Chem. Geol.* 1999. V. 161. P. 59–88.
- Voudouris P., Economou-Eliopoulos M.* Fossilized Bacteria in Fe–Mn–Mineralization: Evidence from the Legrena Valley, W. Lavrion Mine (Greece) // *Minerals.* 2018. V. 8(3). 107. <https://doi.org/10.3390/min8030107> (Access 20/06/2022)
- Vu B., Chen M., Russell J. et al.* Bacterial Extracellular Polysaccharides Involved in Biofilm Formation // *Molecules.* 2009. V. 14. P. 2535–2554.
- Werne J.P., Pancost R.D., Sinninghe-Damsté J.S. et al.* Life at cold seeps: a synthesis of biogeochemical and ecological data from Kazan mud volcano, eastern Mediterranean Sea // *Chem. Geol.* 2004. V. 205(3–4). P. 367–390.
- Zhang H., Li Y., Wang X. et al.* Aerobic and anaerobic reduction of birnessite by a novel *Dietzia* strain // *Geochem. Trans.* 2015. V. 16:11. <https://geochemicaltransactions.biomedcentral.com/articles/10.1186/s12932-015-0026-0> (Access 20/06/2022)
- Zitter T.* Mud volcanism and fluid emissions in Eastern Mediterranean neotectonic zones. Ph.D. thesis. Amsterdam: Vrije Universiteit, 2004. 140 p.

The Lower Maeotian Bryozoan Bioherms of the Kazantip Cape, Crimea: a New Concept of Paleocological Environments of their Origin

A. I. Antoshkina^{1, *}, L. V. Leonova^{2, **}, Yu. S. Simakova^{1, ***}

¹*Institute of Geology, FIC Komi Science Centre, Ural Branch, RAS,
Pervomaiskaya str., 54, Syktyvkar, Komi Republic, 167982 Russia*

²*Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch, RAS, Vonsovsky str., 15, Yekaterinburg, 620016 Russia*

**e-mail: Antoshkina@geo.komisc.ru*

***e-mail: lleonova@yandex.ru*

****e-mail: yssimakova@rambler.ru*

The carbonate cortical crusts of bryozoan bioherms and local problematic carbonate buildups of the lower Maeotian at the Kazantip Cape of the Kerch Peninsula were studied to clarify their genesis. Analytical investigations (lithological and mineralogical, X-ray diffractometry, scanning electron microscopy, energy dispersive spectrometry, isotopy) have shown that the hardness of the framework of bryozoans is due to synsedimental biologically induced cement around bryozoans and carbonate crusts on the surface of bioherms. In addition to fossilized traces of microbiota life activity products (bacteriomorphic structures, mineralized biofilms, glycocalyx, framboidal pyrite) bitumen, strontianite, barite, celestine, high-Mn calcite, kutnogrinite, Mg-calcite, aragonite, dolomite are widespread in the composition of carbonate crusts on bryozoan bioherms and mollusc-polychaete minibioherms. Mineralized biofilms include trace elements Fe, Si, Mg, Al, K, Na, Cl, Ba, S, Ni, Co. The isotopic composition of different types of carbonate rocks showed wide variations of carbon (−2.76...7.17‰) and oxygen (24.20–33.01‰), and are manifested in fluctuations in water salinity (16.67–39.74‰). The chemical composition and mineral specificity of rocks, the confinement of carbonate crusts to salt waters and the locality of their formation suggest the manifestation in the shallow sea basin of near-bottom cold gas-fluid seeps, probably of a complex chloride-sodium-sulfate-magnesium composition or in various modifications of these components. So, the bryozoan biohermal complex is most likely a hydrothermal oasis.

Keywords: mineralized biofilms, isotopic composition of carbon and oxygen, salinity, gas-fluid seepage, carbonate crusts, shell banks, mollusc-polychaete minibioherms, bryozoan bioherms, lower Maeotian, Kazantip Cape, Kerch Peninsula.