

УДК 550.4:(552.54+552.52):551.782.11(477.75)

ЛИТО-, МИНЕРАЛО- И ГЕОХИМИЧЕСКАЯ СПЕЦИФИКА ФОРМИРОВАНИЯ НИЖНЕМЭОТИЧЕСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ПРИРОДНОГО ЗАПОВЕДНИКА “КАЗАНТИПСКИЙ”, КРЫМ

© 2024 г. А. И. Антошкина^{а, *}, Л. В. Леонова^б, О. В. Валяева^{а, **},
Ю. С. Симакова^а

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

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

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

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

Поступила в редакцию 16.08.2023 г.

После доработки 11.10.2023 г.

Принята к публикации 15.11.2023 г.

В статье представлены результаты изучения карбонатных и сульфатно-карбонатно-глинистых пород нижнего мэотиса в разрезах бухт мыса Казантип комплексом аналитических методов. Установлено, что наибольшим варьированием химического, битуминологического, фазового и изотопного состава углерода характеризуются карбонатно-глинистые и глинистые породы основания разреза. Доказано, что исходное ОВ накапливалось, в основном, в восстановительных условиях, но имеет некоторые вариации в своем составе; характеризуется низкой степенью его катагенетического преобразования, что говорит о сохранении первичного изотопного состава. Выявлен разнообразный фазовый состав глинистой фракции – диоктаэдрический иллит, каолинит, хлорит, глауконит и слабоупорядоченные смешанослойные образования типа иллит/смектит с различным соотношением иллитовой и смектитовой компоненты и варьирующей степенью упорядоченности. Моделирование их дифракционных профилей показало, что иллит/смектитовая структура может свидетельствовать о значительных глубинах мобилизации осадков грязевыми вулканами. Установлено, что изотопный состав $^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ колеблется в широких пределах от -33.72 до -19.27 ‰ при моде $-22.1...-24.93$ ‰. Изотопное облегчение $^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ ниже -25.6 ‰ может быть связано с входением в ОВ изотопно-легкой массы метаноксилирующих бактерий. Выявлено, что вариации кривых изотопного состава $^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ и $^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ исследованных пород по разрезу редко характеризуются однонаправленными (положительными и отрицательными) вариациями и имеют разные тенденции по разрезу. Направленность кривой изотопного состава $^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ с некоторыми вариациями имеет выраженную тенденцию к утяжелению вверх, тогда как изотопные значения $^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ – на облегчение. Полученные результаты доказывают, что выявленные вариации состава ОВ и изотопии углерода в разрезах нижнего мэотиса мыса Казантип отражают колебания в условиях седиментации температуры, солёности, ингрессии пресных вод, колебания биопродуктивности и влияние локальных газофлюидных высачиваний. Предлагается использовать такие акцессорные минералы как циркон, монацит, ильменит в качестве индикатора грязевого палеовулканизма.

Ключевые слова: геохимия органическая и изотопная, карбонаты, глинистые породы, нижний мэотис, Казантип, Керченский п-ов

DOI: 10.31857/S0016752524030066, **EDN:** KKDPGD

ВВЕДЕНИЕ

Проводимые нами ранее исследования отложений природного заповедника Казантипский были направлены на установление их возраста и изучение карбонатных корковых обрастаний мшанковых биогермов, принимавшиеся предшественниками за строматолиты, а затем выявленных локальных минибиогермов и “газовых пузырей” со скоплениями мшанок хорошей сохранности (Антошкина и др., 2017, 2020, 2022; Леонова и др., 2020, 2022). Было

выявлено, что прочность каркаса мшанковых построек обусловлена синседиментационным биоиндуцированным цементом вокруг мшанок и корками на поверхности биогермов. В составе корок и моллюсково-полихетовых минибиогермах были установлены бактериоморфные структуры, минерализованные биопленки, гликокаликс, фрамбoidalный пирит, высоко-Mn кальцит (кутногорит), битум, Mg-кальцит, арагонит, доломит и другие аутигенные минералы, не характерные для обычных осадочных пород. Последующими исследованиями

были установлены вторичные диапиры, которые запечатлели признаки неотектонической активности (Антошкина и др., 2022). Приуроченность карбонатных корок к соленым водам, формирование мшанковых бактериолитов и локальность их образования позволили предположить проявление в мелководном морском бассейне придонных холодных газофлюидных высачиваний. Нами были показаны свидетельства формирования мшанковых известняков на склонах грязевулканического диапира, активная деятельность которого сопровождалась холодными газофлюидными высачиваниями (Антошкина и др., 2022). Мшанковый биогермный комплекс, вероятнее всего, был пригидротермальным оазисом, а не кольцевым рифом или атоллом, как полагали многочисленные исследователи, изучавшие неогеновые разрезы Керченско-Таманского региона, начиная с работ Н.И. Андрусова (1909) до современных (Симонов, Брянцева, 2018 и др.). Область разгрузки восходящих газофлюидных высачиваний была связана с разломами на склонах потухшего грязевого вулкана Казантип, возникшими при проявлении неогеновых орогенных процессов в Азовско-Черноморской грязевулканической области. Важно отметить, что грязевые вулканы представляют собой очень динамичные водонапорные системы, особенностью которых является наличие газовой фазы (преимущественно метановой) на глубине в отличие от источников с обособлением газовой фазы в приповерхностных условиях или непосредственно при разгрузке (Крылов и др., 2008; Крылов, Логвина, 2012). При этом грязевые вулканы – довольно экзотичная геохимическая система, в которой происходит своеобразное перераспределение химических элементов между различными фазами грязевулканического вещества в условиях реакции с морской водой придонного слоя, если разгрузка происходила на дно акватории (Никитенко, Ершов, 2021). Проявления грязевого вулканизма отмечались с кембрия, но распознать реликты древних грязевых вулканов непросто, так как 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; Преснов и др., 2020).

Задача наших исследований: используя новые данные и аналитические методы, получить дополнительные доказательства по нижнеэотическому комплексу карбонатных, сульфатно-карбонатно-глинистых пород и ассоциировавшихся с ними необычных карбонатных тел как активизировавшегося древнего грязевого вулкана Казантип с целью выработки диагностических признаков для поисков ископаемых аналогов.

В статье представлены результаты комплексного изучения, позволяющие подтвердить, что специфика изучаемого комплекса обусловлена влиянием высачиваний грязевого вулкана на обстановки седиментации.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ ОБЪЕКТА ИЗУЧЕНИЯ

Природный заповедник “Казантипский” представляет собой кольцевую прерывистую скалистую гряду из серии мшанковых биогермов, обрамляющую котловину мыса Казантип на Азовском побережье Керченского п-ова (рис. 1). Из крупных геологических структур Керченско-Таманский поперечный прогиб выделяется приуроченностью к нему одноименной грязевулканической области в зоне накопления мощных плиоцен-четвертичных осадочных толщ Индоло-Кубанского предгорного прогиба. Из них ~4 км мощности составляют глубоководные глинистые отложения олигоцена–нижнего миоцена, формировавшиеся в опресненном застойном бассейне и известные как майкопская серия, которая имеет региональное распространение на Кавказе, в Предкавказье и на Крымском полуострове (Попов и др., 2010). Шельфовые области этого бассейна охватывали акваторию Азова и равнинного Крыма. Области сноса материала для последних, исходя из анализа данных литологии, геохимии и палеогеографии кайнозойских отложений (Недумов, 1993), могли быть в основном территории юга Русской плиты. Формирование складчатости на Керченском полуострове началось в среднем миоцене и сопровождалось интенсивным диапиризмом и возникновением грязевых вулканов на сводах крупных антиклинальных складок. На северо-востоке полуострова прослежены 4 субширотные антиклинальные зоны, сложенные неогеновыми осадками (средний миоцен, сармат и эотис верхнего миоцена). Диапировые внедрения глин майкопской серии прорывают ядра большинства антиклинальных складок, к которым часто приурочены грязевые вулканы. Сейсмической разведкой (метод отраженных волн) было установлено, что подстилающие майкопскую толщу породы эоценового и более древнего возраста не участвуют в диапиризме, а смяты в пологие антиклинальные складки, в осевой части часто нарушенные разломами (Пустильников, Чекунов, 1969; Овсяченко и др., 2015).

Скальная гряда вокруг центральной котловины мыса Казантип сложена в верхней части массивными мшанковыми биогермными и массивно-плитчатыми биокластовыми известняками, залегающими на слоистой толще сульфатно-карбонатно-глинистых пород. Мыс Казантип, по данным предыдущих исследователей (Лычагин, 1952; Муратов, 1973; Клюкин, 2006 и др.), в тектоническом



Рис. 1. Геологическое строение Керченского п-ова и местоположение мыса Казантип (а–б). Скальная гряда заповедника, расположение и прибрежный вид изучаемых бухт: Сенькина, правый борт (v), Широкая, правый борт (г) и левый борт (д) и Шарабай, правый борт (е) на мысе Казантип, Азовское побережье Керченского п-ова. Белая стрелка на (д) показывает вторичный диапир. Условные обозначения: 1 – четвертичные, 2 – плиоцен-верхнемиоценовые, 3 – среднемиоценовые, 4 – олигоцен-нижнемиоценовые (по: Шнюков и др., 1986).

плане представляет собой Мысовую (Казантипскую) брахиантиклиналь, являющуюся криптоди-апировой складкой с ядром нагнетания из сильно перемятых, раздробленных и перетертых глин майкопской серии. Материалы бурения подтверждают проявление глиняного диапиризма и активного продолжения формирования Мысовой антиклинали (Клюкин, 2006). При изучении разрезов естественных выходов и скважин в котловине он установил, что в основании разреза мыса Казантип залегают мощные (4–5 км) олигоцен-нижнемиоценовые глины майкопской серии, перекрытые среднемиоценовыми глинами (0.2 км) с прослоями алевролитов, песчаников, мергелей и известняков. Верхнемиоценовые отложения (0.3–0.5 км) включают сарматскую толщу сланцеватых заглипсованных глин с тонкими и редкими прослоями мергелей, известняков, песчаников и конгломератов. Эти породы на поверхности не обнажаются, хотя присутствуют в других разрезах по азовскому побережью Керченского п-ова (Вернигорова, Рябоконь, 2018). Мэотические мощные мшанковые биогермные известняки, известняки-ракушечники, мергели и глины. На коренных породах несогласно лежат маломощные морские и континентальные отложения четвертичной системы. Проведенные нами ранее исследования мшанковых биогермных и биокластовых известняков и подстилающей их маломощной толщи сульфатно-карбонатно-глинистых отложений Казантипского заповедника доказали их раннемэотический возраст (Антошкина и др., 2022).

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Материалом для исследований были образцы нижнемэотических карбонатных и сульфатно-карбонатно-глинистых пород разрезов бухт Шарабай, Широкая и Сенькина. Для решения поставленной задачи и получения новой информации о характеристике исследованных пород был использован более широкий комплекс аналитических методов: химических, рентгеновской дифрактометрии, газовой хроматографии, изотопии углерода и серы, электронной микроскопии с энергодисперсионной спектрометрией и шлихового анализа.

Химический состав пород определялся рациональным количественным химическим анализом (Кривицкая, Смахов, 1981) карбонатного материала породы (из солянокислой вытяжки) с обязательным определением CO_2 и нерастворимого остатка (Н.О.). Нормативно-минеральный состав пород рассчитывался согласно рекомендуемой классификации смешанных карбонатных пород (Шванов и др., 1998) для анализа общей картины химического состава внешне однообразных пород.

Содержание органического углерода ($\text{C}_{\text{орг}}$) в нерастворимом остатке породы (НОП) выполнялось по методу ВНИГРИ (Успенский и др., 1986) в концентрированной соляной кислоте. Результаты определения пересчитывались на исходную породу. Для количественного анализа $\text{C}_{\text{орг}}$ использовался анализатор на углерод и серу (МЕТАВАК CS-30). В качестве стандарта применялась глюкоза.

Выделение хлороформенного битумоида А (ХБА) проводилось путем 40-часовой экстракции растертой породы в аппарате Сокслета. Элементарная сера удалялась из экстракта добавлением в приемник губчатой меди. Разделение ХБА на фракции осуществлялось методом колоночной хроматографии на силикагеле (Fluka) с 10 % AgNO_3 . В качестве элюэнта использовали н-гексан. Анализ нормальных и изопреноидных алканов насыщенной фракции битумоидов выполнен методом газовой хроматографии (ГХ) на хроматографе Кристалл-2000М (капиллярная колонка DB-5, 30 м × 0.32 мм × 0.25 мкм). Температура программировалась от 110 до 300 °С, со скоростью 5 °С/мин. Температура инжектора и детектора 300 °С.

Фазовый состав глинистой фракции определялся в ориентированных и разориентированных препаратах, подвергнутых стандартным диагностическим обработкам, на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (излучение $\text{CuK}\alpha$, Ni фильтр, 30 kV, 20 mA). Моделирование дифракционных профилей глинистой фракции выполнены с применением как воздушно-сухих образцов, так и образцов, насыщенных этиленгликолем с помощью программы Sybilla (Shevron®).

Измерения изотопного состава углерода ($^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ и $^{13}\text{C}_{\text{org}}$) проведено в режиме непрерывного потока гелия (CF-IRMS) на аналитическом комплексе, включающем в себя элементный анализатор Flash EA 1112, соединенный через газовый коммутатор ConFlo IV с масс-спектрометром Delta V Advantage (фирма Thermo Fisher Scientific). Значения изотопного состава углерода даны в промилле относительно стандарта PDB. Ошибка измерения составляет ± 0.1 ‰ (1σ).

Изотопный состав серы в гипсах определялся на масс-спектрометре Delta^{plus} Advantage (Thermo Finnigan), сопряженном с элементным анализатором (EA) Flash1112 интерфейсом Con Flo III. Использовалась методика (Giesemann et al., 1994; Grassineau et al., 2001). При измерениях серы использовался стандарт IAEA-S-1. Ошибка измерений в серии не превышает 0.11 ‰, VCDT.

Диагностика fossilized биопленок и аутигенных минералов осуществлялась сканирующим электронным микроскопом (СЭМ) (JSM-6390LV JEOL) с ЭДС-спектрометром (INCA Energy 450 X-max 80) с углеродным напылением.

При шлиховом анализе в процессе промывки проб после удаления глинистой компоненты выделялись следующие фракции: несортированный остаток, легкая немагнитная, тяжелая магнитная и электромагнитная, тяжелая немагнитная. Фракции также изучались методом сканирующей электронной микроскопии с ЭДС-спектрометром.

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав нижнемэотических пород

Изученный разрез нижнего мэотиса расположен в трех бухтах (рис. 1): Шарабай (правый борт, нижняя часть разреза: сульфатно-карбонатно-глинистые породы – 13 м + массивные мшанковые известняки – от 0.70 до 4.4 м), Широкая (левый борт, нижняя часть разреза: сульфатно-карбонатно-глинистые породы – до 7 м + правый борт, средняя часть разреза мшанковых известняков – до 30 м), Сенькина (правый борт, верхняя часть разреза составляет от 13 до 27 м в сторону моря). Полученные данные карбонатного анализа показали следующее (табл. 1). Карбонатно-глинистые и глинистые породы в бухте Шарабай, представляющие низы разреза, характеризуются наиболее широкими вариациями химического и нормативно-минерального состава и подразделяются на шесть типов (в скобках частоты встречаемости, %): известняки доломитистые и доломитовые (33.4); известняки глинистые доломитистые и доломитовые (16.7); известняки глинистые (16.7); доломиты глинистые известковые (5.5); мергели глинистые известковисто-доломитовые (5.5); глины (22.2). В бухте Широкой обособляются три типа пород: известняки доломитистые (53.8), известняки доломитовые (38.5) и известняки глинистые (7.7). Породы в бухте Сенькина завершают разрез нижнего мэотиса, характеризуясь неравномерной примесью терригенного материала: известняки доломитовые, доломиты известковистые, известняки глинистые и мергели доломитистые.

В нерастворимой части проанализированных пород микроскопически установлены обломочный и аутигенный кварц, халцедон, полевые шпаты (чаще всего ортоклаз), мусковит, хлорит, галит, гипс, углеродное вещество, барит по органическим остаткам и оксигидроксиды железа. Выявленная во всех карбонатах примесь биогенного слабо окристаллизованного апатита, подтвержденная рентгенофазовым анализом, составляет 0.2–1.2 %. Доказа-

но осаждение апатита в морской среде в присутствии бактерий, содержащих органические фосфатные соединения (Allison, 1988; Ушатинская, 2022). Также в образцах отмечается присутствие костного детрита, установленного методами аналитической СЭМ. Полученные результаты нормативно-минерального состава пород свидетельствуют не только о фактически постоянном присутствии доломитового компонента в известняках: от известняка доломитистого, доломитового до доломита известковистого, но и о значительной их глинистости, вплоть до мергелей известковистых и доломитистых. Высокое содержание $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ в известняках можно объяснить спецификой бассейна осадконакопления в раннем мэотисе: 1) эвапоритизацией при падении уровня моря в связи с похолоданием и возможным повышением солености, так как бассейн седиментации в раннем мэотисе был мелководным и полуизолированным; 2) дополнительным источником поступлением магния могли служить грязевулканические воды. Известно, что Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} типичны для химического состава грязевулканических вод Азовско-Черноморской области. Как ранее нами было установлено (Антошкина и др., 2022), в fossilized биопленках корковых обрастаний и в самих мшанковых известняках присутствуют аутигенные высоко-Mg кальцит, галит, барит, гипс. Распространение доломитовых разновидностей известняков вполне вероятно и определило эндемичное и довольно бедное в видовом отношении сообщество органических остатков в отложениях нижнего мэотиса на Казантипе (Антошкина и др., 2022). В разрезах Таманского п-ова верхнемэотисовые биогермные известняки характеризуются разнообразными и богатыми комплексами фауны и флоры (Куличенко, 1971; Гончарова, Ростовцева, 2011; Popov et al., 2016 и др.).

Литолого-минералогическая специфика

В бухтах Шарабай (правый борт) и Широкой (левый борт) основанием разрезов нижнего мэотиса являются сульфатно-карбонатно-глинистые и глинистые отложения (рис. 1г, д). Как показал шлиховой анализ глинистых пород, некоторые слои обогащены цирконом, другие – ильменитом и рутилом. Повсеместно встречаются галит и монацит. Диагностика минералов осуществлялась рентгено-спектральным микрозондовым методом (рис. 2). Особенно распространен барит, наблюдающийся в виде отдельных скоплений микрокристаллов, звездчатых агрегатов (рис. 2и–к), а также гипс в виде мелких гипсовых “роз” (рис. 2ж–з). В костных остатках барит часто образует биоморфозы в полостях раковин моллюсков.

Принято считать, что барит в осадочных породах имеет эпигенетический генезис, маркируя зоны

Таблица 1. Химический состав нижнеэотических карбонатных пород

Проба	Содержание, %								Нормативно-минеральный состав (мол. %)			
	CaO	MgO	MnO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	H ₂ O	CO ₂	FeO	Дол.	Кал	Гл.	Порода
СБ-8-18	37.86	2.43	0.06	0.08	0.11	26.50	32.87	0.09	11.30	61.99	26.71	мергель доломитистый
СБ-6-18	44.15	8.04	0.03	0.17	0.18	2.85	44.41	0.17	33.06	61.04	5.90	известняк доломитовый
СБ-4-18	30.88	18.12	0.06	0.42	0.22	6.79	43.27	0.24	79.58	11.53	8.89	доломит известковистый
СБ-3-18	50.65	1.53	0.08	0.12	0.21	6.94	40.40	0.07	6.87	80.29	6.84	известняк глинистый
ШирП-1-20	48.58	4.51	0.10	0.69	0.09	4.03	41.91	0.09	20.67	75.32	4.01	известняк доломитовый
Шир-32/2-	50.13	3.46	0.05	0.28	0.08	2.58	43.33	0.09	16.01	81.40	2.59	известняк доломитистый
Шир-31-18	50.19	2.98	0.08	0.33	0.09	3.59	42.56	0.18	13.81	82.58	3.61	
Шир-30-18	47.49	4.74	0.15	0.69	0.06	4.81	41.96	0.10	21.90	73.27	4.83	известняк доломитовый
Шир-29-18	50.19	3.37	0.08	0.27	0.10	5.38	41.60	0.14	14.91	79.95	5.14	известняк доломитистый
Шир-28-18	47.49	3.37	0.08	0.27	0.10	5.36	41.63	0.13	9.46	87.60	2.94	
Шир-26-18	49.06	4.13	0.08	0.67	0.13	3.81	42.05	0.06	19.00	77.20	3.80	известняк доломитовый
Шир-24-18	49.05	4.90	0.06	1.31	0.11	1.30	43.04	0.13	22.70	75.89	1.41	
Шир-19-18	50.35	3.05	0.06	0.24	0.04	4.29	41.85	0.12	13.98	81.77	4.25	
Шир-11-19	48.07	0.38	0.07	0.11	0.14	12.77	38.35	0.11	1.76	85.38	12.86	известняк глинистый
Шир-8-19	52.18	4.58	0.12	0.91	0.22	13.01	29.75	0.23	18.38	71.17	19.45	известняк глинистый доломитистый
Шир-3-18	43.04	8.12	0.12	0.48	0.17	6.60	41.32	0.15	38.4	54.82	6.78	известняк доломитовый
Шир-1-18	51.25	2.59	0.07	0.24	0.04	2.93	42.70	0.18	11.93	85.15	2.92	известняк доломитистый
Шар-26-18	49.20	1.40	0.05	0.38	0.36	9.70	38.89	0.02	6.41	83.94	9.65	известняк глинистый
Шар-2/10-20	47.34	0.68	0.28	0.27	0.18	14.12	37.03	0.10	3.10	82.79	14.11	
Шар-2-9-20	40.86	6.06	0.10	0.48	0.21	10.99	39.06	0.24	27.81	61.33	10.96	известняк глинистый доломитовый
Шар-2-8а-20	11.04	4.43	0.32	0.84	0.02	67.44	15.82	0.09	21.10	8.88	70.02	мергель глинистый известковистый
Шар-2/7-20	47.32	1.01	0.28	0.25	0.22	13.79	37.04	0.10	4.64	81.63	13.73	известняк глинистый
Шар-20-18	51.48	3.20	0.23	0.30	0.06	1.59	43.09	0.07	14.71	83.73	1.86	известняк доломитистый
Шар-17-18	30.36	9.96	0.15	1.59	0.24	22.01	34.49	1.20	47.18	30.16	22.66	доломит глинистый известковистый
Шар-16-18	45.14	5.48	0.10	0.28	1.21	6.20	41.39	0.20	25.63	68.06	6.31	известняк доломитовый
Шар-14а-18	47.67	5.47	0.02	0.17	0.15	2.63	43.74	0.15	25.36	71.98	2.66	
Шар-5а-18	45.12	3.83	0.28	0.72	0.21	9.88	39.61	0.35	17.86	72.11	10.04	известняк глинистый доломитистый
Шар-1а-18	39.04	6.12	0.24	0.37	0.12	18.37	36.68	0.06	27.88	53.32	18.21	известняк глинистый доломитовый
Шар-6-19	44.13	8.90	0.07	0.16	0.05	2.43	44.13	0.13	40.98	56.60	2.42	известняк доломитовый
Шар-9б-19	47.56	4.59	0.06	0.30	0.16	5.19	41.99	0.16	21.14	73.63	5.23	
Шар-11-19	41.87	6.30	0.14	8.97	0.16	2.85	39.43	0.28	31.90	64.97	3.13	
Шар-11-18	0.26	1.22	0.01	1.50	0.03	96.71	0.12	0.13	0.00	0.00	100	глина
Шар-9а-19	0.26	1.12	0.01	1.35	0.02	96.96	0.15	0.13	0.00	0.00	100	
Шар-9-18	0.41	1.24	0.01	1.66	0.07	96.16	0.26	0.19	0.00	0.00	100	
Шар-6-18	0.54	1.33	0.01	1.83	0.06	95.88	0.12	0.23	0.00	0.00	100	

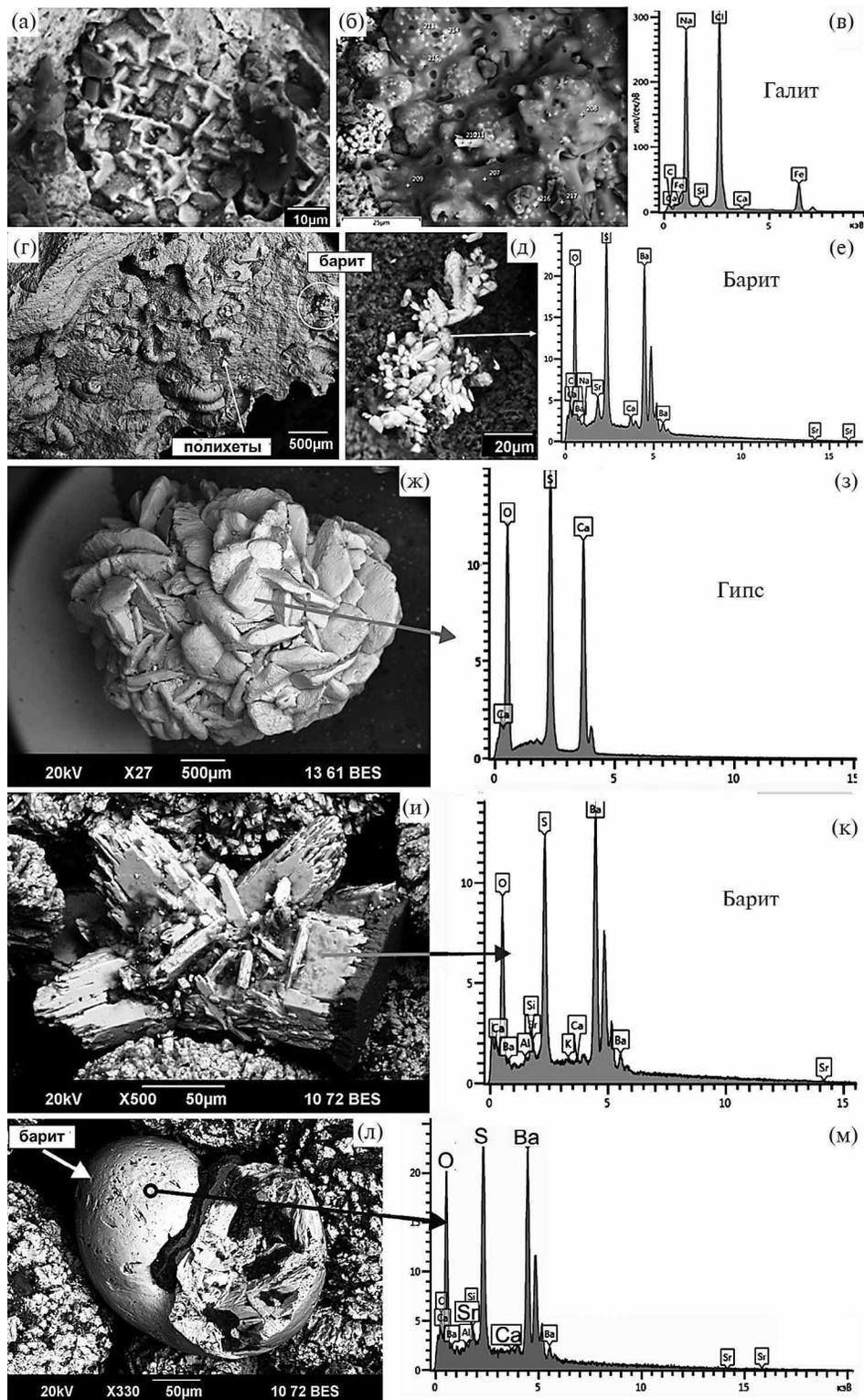


Рис. 2. СЭМ–изображение в режиме вторичных электронов (а, б, г, д): (а) – кристаллы галита в минерализованной биопленке; (б) – скопление фрамбOIDов пирита в минерализованной биопленке с обилием NaCl; (в) – ЭПР-спектр минерализованной биопленки с хлоридом натрия; (г) – полихетовый известняк под карбонатной коркой из минибактериогема; (д) – агрегат баритовых зерен в трубочке червя-полихета; (е) – ЭДС-спектр агрегата из баритовых зерен; (ж–м) – аутигенные минералы из шлихового остатка легкой и тяжелой немагнитной фракции гипс-карбонатно-глинистого слоя, подстилающего мшанковые биогеоремы известняка: (ж) – мелкие гипсовые “розы”; (з) – ЭДС-спектр этого агрегата; (и) – кристаллы барита; (к) – ЭДС-спектр барита; (л) – фоссилия микрогастроноды с кристаллическим баритом в полости раковины; (м) – ЭДС-спектр барита со стронцием.

разгрузки газофлюидных высачиваний (Деркачев и др., 2015). В нашем случае мы рассматриваем галит и барит как сингенетичные. Исследованная тяжелая немагнитная фракция шлиха из гипс-карбонатно-песчано-глинистого слоя, подстилающего мшанковые известняки, состоит на 98 % из барита. Барит обнаружен как заполнитель полостей в микрогастроподах (рис. 2л–м) и как кристаллы, выросшие в полости частично сохранившейся карбонатной трубки полихет (рис. 2д, е). В частности, в трубках червей-полихет (рис. 2г) присутствует не только барит, но и минеральные образования, в состав которых входит преимущественно Mn с примесью Fe и Ni. В связи с этим будет уместно отметить следующее.

Для объяснения причин образования карбонатных построек и карбонатных корок в местах просачивания метана в морских осадках, включая морские грязевые вулканы, привлекают микробный процесс – анаэробное окисление метана (АОМ), протекающий в бескислородных условиях, за счет которого концентрация метана в грязевулканических водах может возрастать (Knittel, Voetius, 2009). АОМ сопровождается сульфатредукцией, а ее высокая скорость обеспечивается большой концентрацией SO_4^{2-} за счет морской воды (Никитенко, Ершов, 2021). В рассматриваемом случае можно говорить о том, что широкое распространение сингенетичного барита и присутствие фрамбоидального пирита (рис. 2б) в глинистых породах, минибиогермах и карбонатных корках мшанковых известняков (Антошкина и др., 2022) свидетельствуют об активном процессе сульфатредукции, происходившем в придонных грязевулканических осадках. По данным (Деркачев и др., 2021), происхождение карбонатной и баритовой минерализации обусловлено миграцией углеводородных и барий-содержащих газофлюидных потоков, источниками которых являются не только близповерхностные резервуары, но и более глубокие источники.

Галит встречается в осадочных морских осадках, но не в таком количестве, как он сохранился в изученных нами образцах: карбонатных корках, мшанковых известняках в виде корочек на поверхности мшанок. Но самое поразительное состоит в том, что галит минерализуется биопленками (рис. 2а, в), которые и обеспечивают его сохранность. Исходя из широкого распространения галитовой минерализации в нижнемэотических породах, газофлюидные высачивания древнего грязевого вулкана Казантип можно отнести к Na–Cl типу. Такой тип, как показали данные по химическому составу грязевулканических вод, преобладает и составляет 58 % в сравнении с известными грязевыми вулканами (Никитенко, Ершов, 2021). Важно отметить тот факт, что илы выдавливаемых в настоящее время

майкопских сланцев имеют большое сходство по разнообразию аутигенной минерализации (Sokol et al., 2018) с глинистыми породами нижнего мэотиса (Антошкина и др., 2022; Леонова и др., 2022).

Исходя из выше сказанного, исследуемые нами образования можно интерпретировать как осадочные отложения, сформировавшиеся в морских условиях при сопутствующем извержении грязевого вулкана. Этот вывод подтверждается присутствием в карбонатно-глинистых породах казантипского разреза циркона, монацита, ильменита во вполне аутигенных формах – без следов посткристаллизационных деформаций и окатанности. Позднее, во время формирования мшанковых биогермов, активность грязевого вулкана снизилась, однако мы и там находим следы локальных холодных газофлюидных воздействий. В средней части разреза правого борта бухты Широкая в основании биогермного тела размером 2×3 м обнаружена крупная полость растворения 0.8 м в высоту и 1.2 м в ширину (она отчетливо видна на рис. 1г). В центре на ее стенках видны следы Fe–Mn высачивания, проявляющиеся в виде пропитки пород в охристо-желтый и фиолетово-черный цвет и образовании вторичных карбонатных корочек прямоугольной формы, чашевидных гетит-лимонитовых форм (рис. 3а–б), а также в формировании аутигенных гипса и барита (рис. 3в–д). Подобные образования не являются типичными для нормально-морских биогермных построек, а обусловлены влиянием холодных газофлюидных высачиваний во время развития биогерма. Естественные природные процессы разрушения карбонатных пород в разрезах заповедника позволили увидеть следы этих проявлений. В карбонатных корках этого биогерма также обнаружены фрамбоидальные агрегаты, сложенные оксидами железа, и выделения галита, покрытые фоссилизированной биопленкой.

Химико-битуминологический состав ОБ

Выявленное содержание $\text{C}_{\text{орг}}$ в исследованных породах составляет 0.08–0.19 % (табл. 2), что меньше субкларка органического углерода в осадочных карбонатах, определенного как 0.2 % (Вассоевич, 1986). Выход ХБА колеблется от 0.011 до 0.045 %. Для сравнения отметим, в современных осадках Черного моря он варьирует от 0.01 до 0.03 % на внешнем шельфе (Леин и др., 2011). Низкое (менее 5 %) значение коэффициента битуминозности – $\beta_{\text{ХБ}}$ ($\text{ХБА}/\text{C}_{\text{орг}}$), свидетельствуют о том, что битуминиды автохтонны вмещающим отложениям и несут остаточный характер (Вассоевич, 1986). Для оценки условий накопления ОБ и степени его катагенетического преобразования в исследуемых породах были использованы данные по распределению алканов как нормального строения (*n*-алканы), так

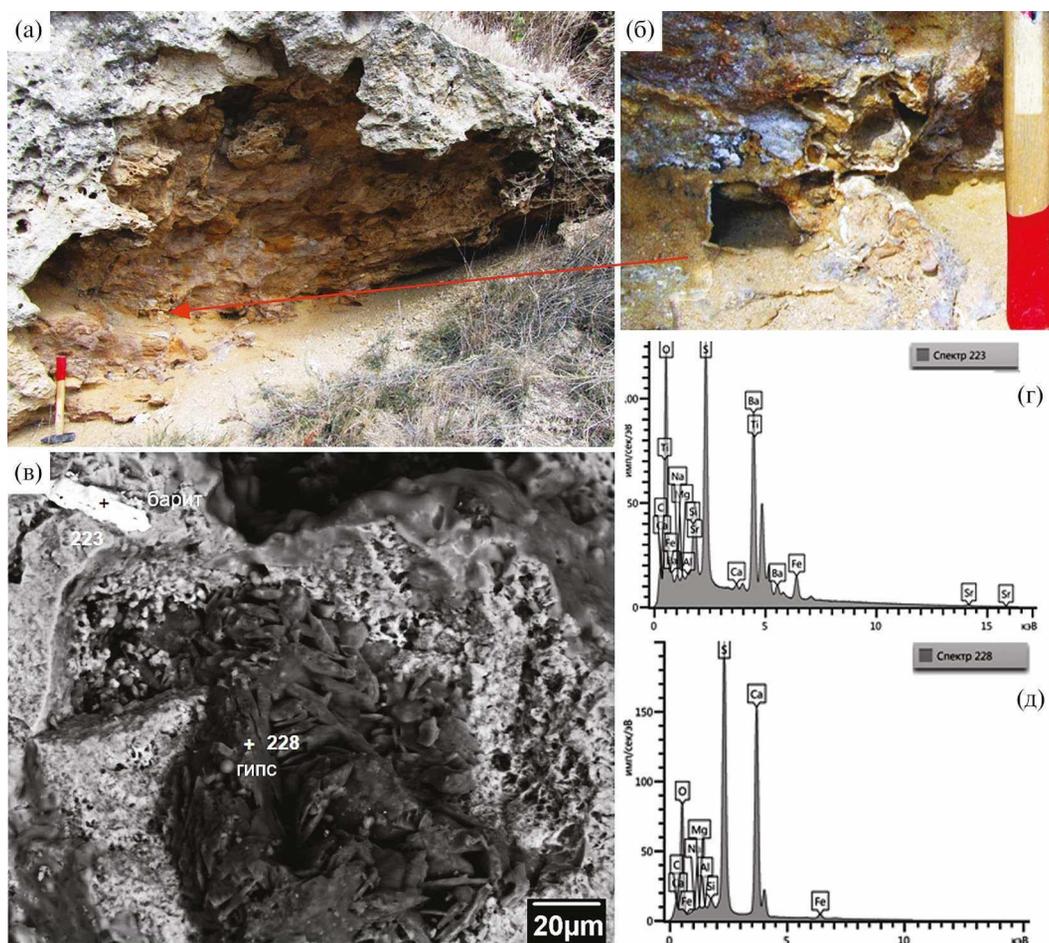


Рис. 3. Полость растворения со следами Fe-Mn высачивания в виде пропитки пород разного цвета (а–б) и вторичных карбонатных и гетит-лимонитовых корочек; в – СЭМ–изображение кристаллов гипса и барита в мшанковых известняках в режиме упруго-отраженных электронов; г–д – ЭДС–спектры барита и гипса в широком разнообразии алюмосиликатных микроэлементов Fe, Al, Mg, Si, Na, а в барите – кроме того присутствие микроэлементов Sr и Ti.

и с разветвленной цепью, имеющих изопреноидную структуру (*изо*-алканы). Эти соединения относительно стабильны во времени и хорошо сохраняются в геологических условиях. Известно, что каждый генетический тип ОВ характеризуется специфическим распределением *n*-алканов в зависимости от источника.

Для изученных образцов наблюдается два типа молекулярно-массового распределения *n*-алканов и изопреноидов, отражающих различия в составе ОВ. Так, для пород из бухт Сенькина и Шарабай максимум в распределении алкановых углеводородов приходится на *n*-алканы состава C_{15} – C_{18} (рис. 4а). Затем наблюдается плавное снижение концентраций средне- и высокомолекулярных *n*-алканов. Присутствие *n*-пентадекана (n - C_{15}) и *n*-гептадекана (n - C_{17}) характеризует первичный источник ОВ, такой как зеленые водоросли и цианобактерии, а распространение четных средномолекулярных

углеводородов присуще углеводородам бактерий. Так максимум *n*-алкана C_{16} является характерным признаком гетеротрофных микроорганизмов (Хант, 1982). Максимальные величины *n*- C_{18} , присущие углеводородам бактерий, свидетельствуют об усилении бактериальной активности. Преобладание значений *n*- C_{17} указывает на то, что наибольший вклад в исходное ОВ вносят цианобактерии (коэффициент нечетности $K_{нч}C_{17}$ составляет 1.50–1.82). Пробы характеризуются невысокими концентрациями изопреноидных алканов по сравнению с алканами нормального строения (отношение $\Sigma i/\Sigma n - 0.18$). Среди изопреноидов преобладают соединения – пристан – *изо*- C_{19} (*Pr*) и фитан – *изо*- C_{20} (*Ph*), генетически связанные с непредельным изопреноидным спиртом – фитолом, который образуется при разложении природного пигмента – хлорофилла. Установлено, что преобразование фитола в осадке связано с двумя конкурирующими процессами, приводящими к образованию пристана и фитана

Таблица 2. Геохимическая характеристика ОВ

Показатель	Проба					
	1	2	3	4	5	6
$C_{орг}, \%$	0.16	0.08	0.12	0.19	0.12	0.16
ХБА, %	0.013	0.012	0.011	0.012	0.015	0.045
Выход УВ, %	8.3	11.4	6.3	10.2	16.7	13.5
НОП, %	7.32	54.62	12.22	3.36	40.24	3.63
$\beta_{ХБ}, \%$	2.25	5.50	2.67	3.11	2.50	2.31
$\sum n-C_{15}-C_{18}, \%$	46	56	45	28	23	15
$\sum n-C_{19}-C_{24}, \%$	30	23	30	48	44	43
$\sum n-C_{25}-C_{34}, \%$	24	21	25	25	32	42
$K_{иЧ} C_{17}$	1.82	1.50	1.67	1.48	1.32	0.94
Pr/Ph	0.73	0.85	0.77	0.46	0.39	0.30
K_i	0.43	0.37	0.45	0.40	0.47	0.38
$\sum i/\sum n$	0.18	0.17	0.18	0.10	0.10	0.06

Примечания. НОП – нерастворимый остаток породы; $\beta_{ХБ}, \%$ – коэффициент битуминозности; Pr – пристан; Ph – фитан; $K_{иЧ} C_{17} = 2n-C_{17}/(n-C_{16} + n-C_{18})$; $\sum i$ – сумма изопреноидных алканов; $\sum n$ – сумма n -алканов; $K_i = (Pr + Ph)/(n-C_{17} + n-C_{18})$. 1 – доломит известковый слабо глинистый, обр. СБ-4–18; 2 – мергель известково-доломитовый, обр. Шар-2–8а–20; 3 – известняк глинистый доломитовый, обр. Шар-2–9–20; 4 – известняк доломитистый, обр. Шир-1–18; 5 – известняк доломитистый, обр. Шир-8–19; 6 – известняк пелитоморфный, обр. Шир-11–19.

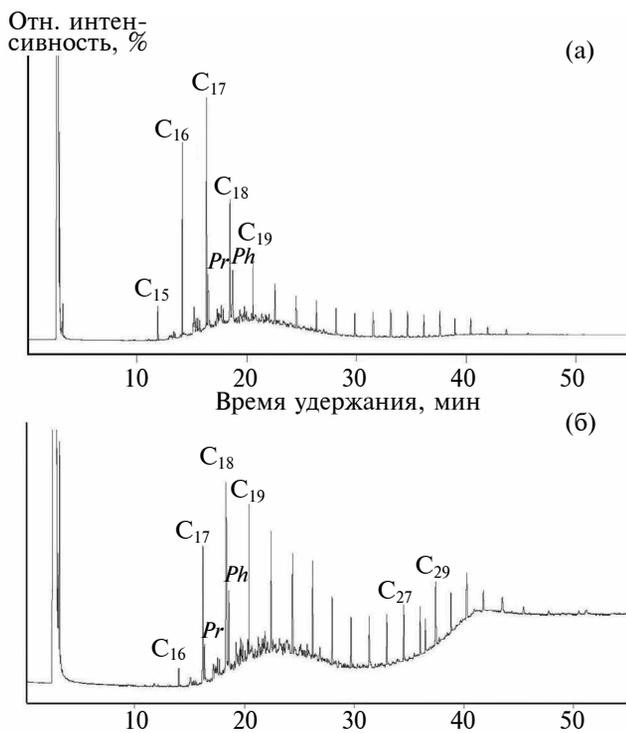


Рис. 4. Распределение n - и $изо$ -алканов насыщенной фракции ХБА. Условные обозначения: $C_{15}-C_{17}$ – n -алканы, Pr – пристан, Ph – фитан. (а) – бухта Сенькина, обр. 4–18; (б) – бухта Широкая, обр. 8–19.

соответственно. В бескислородных условиях из фитола образуется фитан, а относительно повышенное содержание в породе пристана свидетельствует об окислительной обстановке в раннем диагенезе. Отношение Pr/Ph колеблется от 0.73 до 0.85, указывая на слабо восстановительные условия придонных вод.

К образованию восстановительной среды приводит разложение захороненного ОВ в относительно замкнутой водно-илистой среде и сероводород газофлюидных источников, включая грязевые вулканы. Величина коэффициента K_i составляет 0.37–0.45, что обычно характерно для ОВ, не превышающего стадий $ПК_3$ – $МК_1$ (Дорогочинская и др., 1993).

Для алифатической фракции битумоидов, выделенной из образцов бухты Широкая, отмечается несколько другая картина распределения n -алканов. На хроматограмме наблюдается ярко выраженное бимодальное распределение n -алканов с максимумами при $n-C_{18}$ и $n-C_{29}$ (рис. 4б). Содержание низкомолекулярных алканов состава $n-C_{15}-C_{18}$ варьируется от 15 до 28 %, среднемoleкулярных алканов $n-C_{19}-C_{24}$ – от 43 до 48 % и высокомолекулярных алканов нормального строения состава $C_{35}-C_{34}$ – 25–42 %. Значения коэффициента K_i и отношения $\sum i/\sum n$ сходны с данными для образцов из бухт Сенькина и Шарай. Однако Pr/Ph несколько ниже и варьирует от 0.30–0.46, что указывает на

устойчивые восстановительные условия осадконакопления. Высокий нефтеносный фон, представленный неразделяемыми методом ГХ соединениями (вероятно, циклические и полициклические углеводороды), может говорить о низкой степени катагенетического преобразования ОВ.

*Минерально-фазовый состав
глин и глинистых карбонатов*

Был изучен состав глин и глинистой фракции карбонатов ископаемого палеовулкана Казантип (разрезы Шарабай и Широкая). Рентгеноструктурные данные показали однообразие минералов в структуре глин и разнообразие глинистой составляющей в карбонатах (табл. 3).

Фазовый состав глинистой фракции – диоктаэдрическая слюда (иллит), каолинит, хлорит, кварц, глауконит. Разбухающая фаза представлена слабоупорядоченными смешанослойными образованиями типа иллит/смектит с различным соотношением иллитовой и смектитовой компоненты и варьирующей степенью упорядоченности (рис. 5б, г). Иллит и каолинит характеризуются высокой степенью кристалличности. Кроме того, отмечается присутствие кварца, галита, гипса и полевого шпата. Согласно результатам моделирования дифракционных профилей, иллит/смектитовая структура обладает фактором ближнего порядка $R = 2$ (то есть некоторой степенью сегрегации), что по данным (Холодов, 2013) соответствует зоне появления смешанослойных структур и началу иллитизации и свидетельствует о значительных глубинах мобилизации осадков грязевыми вулканами. Рентгеноструктурным методом подтверждено присутствие в исследуемых породах кварца, галита, гипса и полевого шпата. Интересным оказалось обнаружение арагонита и кальцита при преобладании первого над вторым в белесоватой тонкослоистой корке

натечной формы, образованной на рыжих оолитовых конглобракциях в правом борту бухты Шарабай (рис. 5а).

Возможно, здесь проявилась далеко незавершенная раннедиагенетическая трансформация неустойчивого арагонита в более устойчивый низкомагнезиальный кальцит. В этом же разрезе встречен ярозит с незначительным присутствием кварца в виде землистого налета желтого цвета на глинистом прослое (рис. 5в).

Важно отметить следующее, для всех сопочных брекчий Азовско-Черноморской грязевулканической области характерно высокое содержание смектита, иллита и каолинита. В процессе деятельности грязевых вулканов происходит преобразование исходного грязевулканического вещества. Фазовый состав глинистых пород сопочной брекчии отражает эти разнообразные процессы. Глинистый материал, выбрасываемый действующими грязевыми вулканами, должен содержать смешанослойные иллит-смектиты как промежуточные формы гидрослюдизации монтмориллонитов. Интенсивное взаимодействие вода–порода–газ, протекающее в грязевулканическом канале, может приводить к существованию противоположно направленных процессов преобразования глинистого материала. Если с глубиной наблюдается иллитизация смектита с образованием смешанослойных иллит-смектитов, то взаимодействие с органическим веществом, содержащимся в породах и флюидах, также может привести к образованию неупорядоченных смешанослойных фаз в результате смектитизации исходных глинистых минералов. Можно сказать, что в каналах грязевых вулканов происходит своеобразное химическое выветривание (растворение, гидролиз и др.), в результате которого разрушаются горные породы и качественно изменяется их химический состав с образованием новых минералов

Таблица 3. Фазовый состав нижнеэотических глинистых и карбонатных пород

№	Проба	Литология	Фазовый состав
1	Шир-1–19	глинистая фракция	смектит, каолинит, хлорит, иллит, кварц
2	Шир-1–18	известняк темно-серый, глинистый	кварц, кальцит, полевой шпат, смектит, каолинит, хлорит, иллит
3	Шир-2–20	окремненная карбонатная корочка среди мшанок	кварц, кальцит, доломит, полевой шпат, смектит, каолинит, хлорит, иллит
4	Шир-7–19	желтый налет на глине	ярозит
5	Шир-7–19	глина	смектит, каолинит, иллит
6	Шар-14–19	глинистая фракция	смектит, каолинит, иллит, гипс, полевой шпат, галит
7	Шар-9/1–19	беловатая тонкослоистая карбонатная корка	арагонит, кальцит
8	Шар-10–19	глинистая фракция	смектит, каолинит, иллит, гипс, полевой шпат, галит

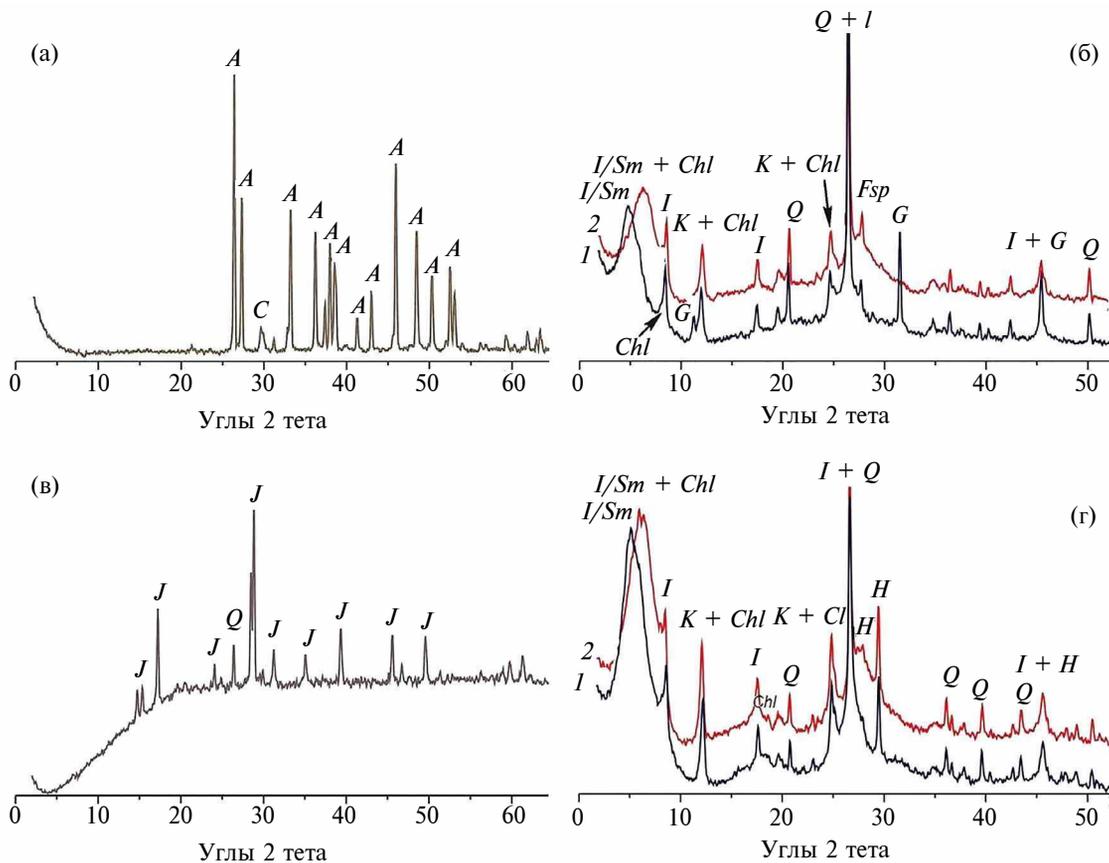


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы: (а) – обр. Шар–9а–19, (б) – Шар–4–19, (в) – Шир–7–19, (г) – Шир–1–19. Условные обозначения: *Q* – кварц, *C* – кальцит, *A* – арагонит, *Sm* – смектит, *Chl* – хлорит, *K* – каолинит, *I/S* – иллит/смектит, *I* – иллит, *J* – ярозит, *G* – гипс, *H* – галит, *Fsp* – полевого шпат; *l* – воздушно-сухой образец, *2* – насыщенный этиленгликолем.

(Холодов, 2013; Ершов, Перстнева, 2018 и др.). Кроме того, образованию смешанослойных фаз может способствовать и деятельность микроорганизмов в гидротермально-осадочно-хемогенную стадию развития грязевого вулкана. Результаты многочисленных экспериментов по взаимодействию микроорганизмов с глинистыми минералами показали, что бактерии служат в качестве живого катализатора геохимического круговорота глинистых минералов (Наймарк и др., 2009). Бактерии используют субстрат в качестве донора электронов, а минеральные вещества встраиваются в метаболизм бактерий, превращаясь при этом в доступную для других организмов форму. Консолидация и адгезия осадков при этом может идти без изменения энергетического баланса и химического состава субстрата.

Изотопный состав карбонатов и ОВ

Результаты изотопных масс-спектрометрических исследований показали следующее. В карбонатном веществе изученных образцов изотопные коэффициенты варьируются в необычно широких

для морских карбонатов пределах (‰): $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}} =$ от -6.01 до $+7.24$ (рис. 6). Анализ изотопной неоднородности карбонатного вещества ($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$, ‰) по разрезу показывает, что в направлении снизу-вверх изотопная кривая пород бухты Шарабай с довольно резкими смещениями (экскурсиями), как в сторону облегчения, так и в сторону утяжеления отчетливо реализуется в направлении утяжеления. При этом диапазон колебаний изотопных значений составляет до 10 ‰ ($-6.01 - +6.20$), но в их распределении можно отметить лишь тот факт, что наибольшие изотопные величины показывают породы вблизи границы с подстилающим сарматским ярусом. Так как здесь среди глинистых пород довольно часты оолитовые мелкозернистые песчаники, в которых, как и в конглобрекциях, распространены небольшие гипсовые розы и линзы с монокристаллическим гипсом. Эти признаки отвечают обстановкам крайнего мелководья с подвижными водами. Изотопная кривая $^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ пород бухты Шарабай показывает отчетливую тенденцию снизу в верх на облегчение, сменяясь с наиболее высоких изотопных значений (-21.53 ‰) на самые низкие

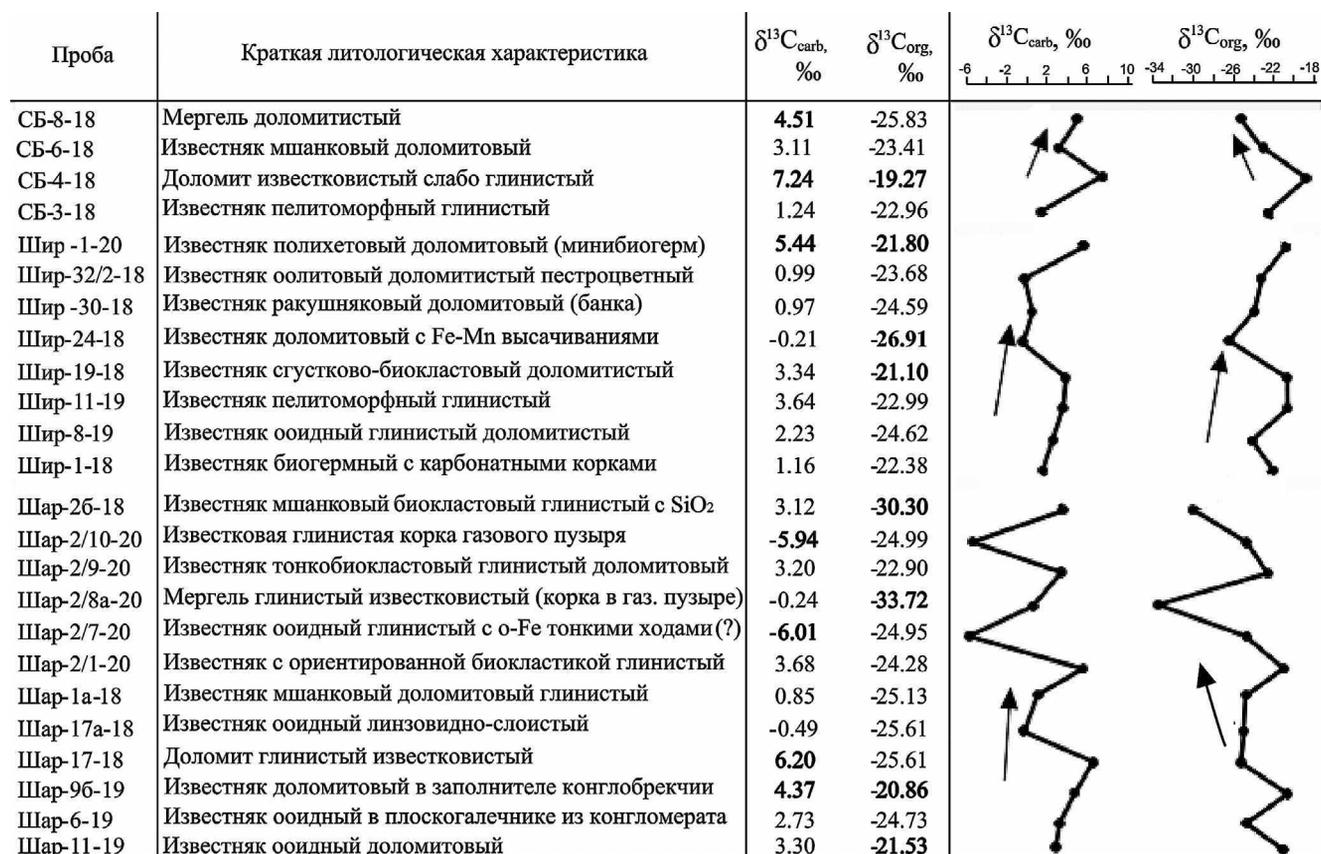


Рис. 6. Взаимоотношение и направленность изотопных кривых карбонатного и органического углерода в исследованных нижнемезозойских породах разрезов бухт Шарабай (Шар), Широкая (Шир) и Сенькина (СБ). Жирным шрифтом выделены изотопные значения, существенно выделяющиеся в сторону как облегчения, так и утяжеления.

(-30.30 ‰) с некоторым колебанием противоположных экскурсий.

В тоже время, кривые $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ и $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ пород разреза бухты Широкая показывают снизу-вверх совместную направленность на утяжеление, включая на этом фоне отрицательную экскурсию до -0.21 ($^{13}\text{C}_{\text{carb}}$, ‰) и -26.91 ($^{13}\text{C}_{\text{org}}$, ‰).

Кривые $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ и $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ в разрезе бухты Сенькина не имеют совместной направленности, так как первая с небольшими вариациями показывает утяжеление, а вторая – облегчение. Самый выразительный сдвиг изотопного состава доломита известково-глинистого, характеризуется наиболее изотопно-тяжелыми значениями C_{carb} ($+7.24$ ‰) и $^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (-19.27 ‰) в верхних слоях разреза. Вероятнее всего, глинистость и доломитистость пород, вплоть до образования мергелей и доломитов в верхней части разреза, отражают, прежде всего, увеличение биопродуктивности при понижении уровня моря в связи с устойчивой регрессией на фоне похолодания. Однако, как было установлено (Антошкина и др., 2022), в биогермных мшанко-

вых известняках в фоссилизированной биопленке на мшанках в кальцитовом матриксе присутствуют силикатно-хлоридные образования и кристаллы Mg-кальцита среди неявно кристаллического кальцита. Эти данные говорят уже о влиянии газофлюидных высачиваний.

Согласно (Леин и др., 2011), породы с изотопными величинами C_{org} от -25.0 до -26.9 ‰ могут представлять осадки, обогащенные метаном. По их мнению, такой облегченный изотопный состав C_{org} мог быть связан с входением в ОВ изотопно-легкой массы метанооксиляющих бактерий. Породы с таким изотопным составом среди проанализированных образцов встречаются в разрезах бухт Широкой и Сенькина. В свою очередь при исследовании газогидратов в окраинных морях и континентальной окраине (Matsumoto, 2011) было доказано, что углерод метана, поднимаясь в верхнюю часть осадочной толщи, характеризуется уменьшением доли ^{13}C за счет процессов фракционирования в ходе окислительно-восстановительных реакций и смешения с микробиальным газом. Известно, что про-

цесс АОМ осуществляют анаэробные метанооксиляющие археи и сульфатредуцирующие бактерии (Леин, Иванов, 2009; Леин и др., 2011).

По мнению (Галимов, 1986), отрицательные значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ ($-5.94...-6.01\text{‰}$) при значениях $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ ($-24.99...-24.95\text{‰}$) характеризуют вялость процессов газового и изотопного обмена в пресноводной системе и указывают на сдвиг морского режима в сторону восстановительных условий. При формировании осадков в этих условиях огромная роль принадлежит изотопически более легкой CO_2 биогенного происхождения (Galimov, 1988; Дегенс, 1971 и др.). Утяжеление $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ от $+3.11$ до $+7.24\text{‰}$ может говорить об условиях соленых лагун (Кулешов, 2001) или о повышении биопродуктивности бассейна. Данные по $^{13}\text{C}_{\text{org}}$ в этих же породах показывают в основном изотопно-тяжелый состав ($-22.99...-19.27\text{‰}$). Облегченно-изотопные значения $^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (-24.28 и -25.83‰) среди исследованных пород являются частыми в породах бухты Шарабай и более редкими в разрезах других бухт. Изотопная кривая органического углерода, представленная на рис. 6 и показывающая преобладающее количество таких значений C_{org} в породах бухты Шарабай и существенно реже в породах бухты Широкая, отражает существование восстановительных придонных обстановок, обусловленных газофлюидными высачиваниями и возможным поступлением пресных вод в условиях обмеления полуизолированного бассейна. Изотопные данные по $^{13}\text{C}_{\text{org}}$ в этих же породах показывают в основном более изотопно-утяжеленный состав ($-22.99...-19.27\text{‰}$). Согласно (Temescu et al., 2009), среднестатистические величины $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ ($-22...-25\text{‰}$) характеризуют участие в образовании осадков аноксидных фотосинтезирующих и метанообразующих бактерий.

По данным (Ростовцева, Кулешов, 2016), для раннего мэотиса Керченско-Таманского региона характерно похолодание и повышение биопродуктивности вод. Образование доломитов могло быть связано с понижением уровня моря и эвапоритизацией, чем можно объяснить изотопное утяжеление как карбонатного, так и органического углерода. Карбонаты, для которых характерным является постоянное присутствие доломитовой, глинистой и биокластовой составляющих в разных соотношениях и наиболее изотопно-тяжелые значения углерода от $+3.30$ до $+7.24\text{‰}$, могли формироваться в условиях соленых вод. Как известно, при повышении солёности на испарительном барьере усиливается процесс изотопного диспропорционирования, при котором происходит обогащение более тяжелым изотопом углерода. Важно сказать, что изотопные величины в породах из разных частей разрезов свидетельствует о том, что повышения солёности отражают не временной тренд в течение раннего

мэотиса, а разновременность и локальность проявления газофлюидного высачивания.

Минералогическим индикатором эвапоритизации служит гипс, образующий прослой среди глин и “розы” в глинах и оолитовых конгломератах и конглобрекциях, скопления кристаллов в биопленках и карбонатных корках мшанковых бактериолитов. Прослой (от 1–1.5 до 5–7 см) сложены прозрачными пластинками расслоенных монокристаллов *gipsa* – “марьино стекло”. Отмечаются “гипсовые розы”, достигающие в диаметре от 2–3 до 60–70 см, иногда они включают друзы из целестина – стронциевого сульфата. Известно, что концентрация сульфат-иона в морской воде недостаточна для образования гипса, но он часто встречается в морских газогидратно-осадочных средах, скорее всего, на границе между адвективной морской водой, богатой сульфатами, и расположенными ниже газогидратами (Wang et al., 2004; Piègre et al., 2014; Zang et al., 2018 и др.). Не исключается также поступление некоторого количества сульфат-ионов в грязевулканические каналы с подземными водами из загипсованных толщ. Имеются данные (Зайков, Леин, 1998), что “гипсовые розы” из неогеновых глин встречаются в почвах аридных территорий и формируются при участии сульфат-иона метеорных вод. Значения серы сульфат-иона метеорных вод варьируются от $+3$ до $+10\text{‰}$. Полученные нами значения $d^{34}\text{S}$ в гипсе исследуемых образцов составили величины $6.54\text{--}8.8\text{‰}$, которые лежат в середине указанного предела. Для более надежного решения вопроса генезиса гипсов в нижнемэотических отложениях Казантипа необходимы дополнительные изотопные исследования серы и кислорода в сульфатах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенных исследований наибольшим варьированием химического, битуминологического, фазового и изотопного состава углерода характеризуются нижнемэотические породы разреза в правом борту бухты Шарабай и в левом борту бухты Широкая. Карбонатные породы разрезов правого борта в бухтах Широкой и Сенькина более сходны между собой, за исключением самой верхней части разреза в последней.

Установлено, что исходное органическое вещество (C_{org}) накапливалось, в основном, в восстановительных условиях. Выявленное отличие его состава состоит в том, что в породах бухт Сенькина и Шарабай оно представлено водородослево-цианобактериальным составом, а в породах бухты Широкая C_{org} выделяется большим вкладом микробной составляющей и привнесом гумусового материала. Последнее отмечено в отложениях, формировав-

шихся в самом начале раннего мезотиса после перерыва на границе с подстилающим сарматским ярусом, фиксируемого формированием оолитовых конгломератов и конглобрекций. C_{org} исследованных пород характеризуется высоким нефтяным фоном. Это говорит о низкой степени его катагенетического преобразования, что в свою очередь предполагает сохранение первичного изотопного состава придонных вод во время накопления осадков.

Проведенное моделирование дифракционных профилей фазового состава глинистых фракций исследованных образцов показало, что иллит/сметитовая структура обладает фактором ближнего порядка $R = 2$ и соответствует зоне появления смешанослойных структур начала иллитизации, а также свидетельствует о значительных глубинах мобилизации осадков грязевыми вулканами.

Изотопный состав органического вещества (C_{org}) имеет сильную вариабельность ($-19.27...-33.72\%$), хотя большинство проб составляют значения в диапазоне $-22.1...-24.93\%$. Изотопное облегчение C_{org} ниже -25.6% могло быть связано с входжением в ОВ изотопно-легкой массы метанооксиляющих бактерий.

Анализ кривых изотопного состава углерода показал, что их экскурсии редко характеризуются однонаправленными (положительными и отрицательными) экскурсиями и имеют разные тенденции по разрезу. Направленность кривой изотопного состава $^{13}C_{carb}$ с некоторыми вариациями имеет выраженную тенденцию к утяжелению вверх, тогда как направленность значений $^{13}C_{org}$ показывает изотопное облегчение.

Выявленные вариации изотопного состава карбонатного и органического углерода в породах нижнего мезотиса отражают изменения в условиях седиментации, обусловленные в целом колебаниями температур, солености, ингрессиями пресных вод, биопродуктивностью. Важным процессом, определившим отчетливо выраженную лито-, минерало- и геохимическую специфику отложений заповедника Казантипский, являлось локальное, но постоянное газофлюидное высачивание с участием микробального анаэробного окисления метана.

В связи с выявлением нехарактерных для морских осадочных пород аутигенной минерализации (барит, галит) и акцессорных минералов, таких как цирконы, монациты, ильмениты идиоморфного облика, их присутствие можно использовать как дополнительный диагностический признак распознавания аналогов древних грязевых вулканов, которые являются вместилищами углеводородов.

Авторы благодарят коллектив природного заповедника "Казантипский" за поддержку и помощь

в проведении исследований и персонально научного сотрудника заповедника Н.А. Литвинюк. За полезные рекомендации при подготовке статьи для печати авторы признательны рецензентам и научному редактору статьи.

Работа проводилась в рамках темы НИР ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН № 122040600013-9 и Соглашения о научном сотрудничестве между Институтом геологии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук им. академика Н.П. Юшкина (ИГ Коми НЦ УрО РАН), Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Институтом геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого Уральского отделения Российской академии наук (ИГГ УрО РАН) и Федеральным государственным бюджетным учреждением Объединенная дирекция ООПТ "Заповедный Крым".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Андрусов Н. И. (1909) Ископаемые мшанковые рифы Керченского и Таманского полуостровов. *Записки Киевского общества естествоисп.* Киев. **1**, 1–48.
- Антошкина А. И., Леонова Л. В., Лютоев В. П., Симакова Ю. С. (2017) Следы бактериальной активности в неогеновых рифогенных и терригенных породах мыса Казантип (Крым). *Геология и биоразнообразие Тетиса и Восточного Паратетиса*: Мат-лы Всерос. науч.-практ. конф. Горячий Ключ. 53–57.
- Антошкина А. И., Леонова Л. В., Симакова Ю. С. (2020) Новый взгляд на формирование миоценовых мшанковых биогермных известняков мыса Казантип, Крым. *ДАН. Науки о Земле.* **49**(2), 10–14.
- Антошкина А. И., Леонова Л. В., Симакова Ю. С. (2022) Нижнемезотические мшанковые биогермы мыса Казантип, Крым: новая концепция палеоэкологической обстановки их природы. *Литология и полезные ископаемые.* **57**(6), 597–624.
- Вассоевич Н. Б. (1986) Геохимия органического вещества и происхождение нефти: избранные труды. М.: Наука, 368 с.
- Вернигорова Ю. В., Рябоконт Т. С. (2018) Майкопские отложения (олигоцен – нижний миоцен) Керченского полуострова: история изучения, полемика, стратиграфия. *НАН Украины, ИГН НАН Украины*: Киев, 112 с.
- Галимов Э. М. (1986) Изотопный метод выявления нефтематеринских отложений на примере месторождений ряда регионов СССР. *Известия АН СССР. Серия геологическая.* **4**, 3–21.
- Гончарова И. А., Ростовцева Ю. В. (2011) 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. 155–178.
- Дегенс Э. Т. (1971) Распределение устойчивых изотопов в карбонатах. *Карбонатные породы. Т. 2. Физико-химическая характеристика и методы исследования* (Под ред. Холодова В. Н.). М.: Мир, 141–153.
- Деркачев А. Н., Николаева Н. А., Баранов Б. В., Баринов Н. Н., Можеровский А. В., Минами Х., Хачикубо А., Соджи Х. (2015) Проявление карбонатно-баритовой минерализации в районе метановых сипов в Охотском море на за-

- падном склоне Курильской котловины. *Океанология*. **55**(3), 432–443.
- Деркачев А. Н., Николаева Н. А., Цой И. Б., Баранов Б. В., Баринов Н. Н., Можеровский А. В., Крылов А. А., Кузнецов А. Б., Minami H., Nachikubo A. (2021) Долгоживущий центр газово-флюидных эманаций на западном склоне Курильской котловины (Охотское море). *Литология и полезные ископаемые*. **56**(4), 311–337.
- Дорогочинская В. А., Степанов А. Н., Фадеев В. С. (1993) Геохимические факторы, влияющие на формирование состава реликтовых алканов C₁₇–C₂₀ в каустобиолитах. *Нефтехимия*. **33**(1), 7–16.
- Ершов, В. В., Перстнева Ю. А. (2018) Литохимическая характеристика сопочной брекчии грязевых вулканов мира. *Отчетственная геология*. **4**, 72–83. DOI 10.24411/0869-7175-2018-10007
- Зайков В. В., Лейн А. Ю. (1998) Изотопия серы в минералах зоны гипергенеза Гайского медноколчеданного месторождения (Южный Урал). *Уральский минералогический сборник*. (8), 102–105.
- Киркинская В. Н., Смехов Е. М. (1981) Карбонатные породы – коллекторы нефти и газа. Л.: Недра, 255 с.
- Клюкин А. А. (2006) Факторы, определяющие биоразнообразие Казантипского природного заповедника. *Тр. Никитского ботанического сада – Национального научного центра*. (126), 133–148.
- Крылов А. А., Логвина Е. А. (2012) Механизмы формирования аутигенных карбонатов в условиях субаквального диагенеза. *Материалы Всероссийского литологического совещания, посвященного 100-летию со дня рождения Л. Б. Рухина: Ленинградская школа литологии* (Санкт-Петербург, 25–29 сентября 2012). СПб.: СПбГУ, 59–60.
- Крылов А. А., Хлыстов О. М., Земская Т. И., Минами Х., Хачикубо А., Шоджи Х., Кида М., Погодаева Т. П., Наудтс Л., Поорт Д. (2008) Формирование аутигенных карбонатов в грязевых вулканах озера Байкал. *Геохимия*. (10), 1051–1062.
- Krylov A. A., Minami H., Nachikubo A., Shoji H., Khlystov O. M., Zemskaya T. I., Pogodaeva T. P., Kida M., Naudts L., Poort J (2008) Crystallization of autigenic carbonates in mud volcanoes at lake Baikal. *Geochem. Int.* **46**(10), 985–995.
- Кулешов В. Н. (2001) Эволюция изотопных углекислотноводных систем в литогенезе. Сообщение 1. Седиментогенез и диагенез. *Литология и полезные ископаемые*. (5), 491–508.
- Куличенко В. Г. (1971) Условия образования мшанковых рифов в позднемiocеновом бассейне Крыма. Экология беспозвоночных третичных морей Украины. Киев, Наукова думка. 107–115.
- Лейн А. Ю., Иванов М. В. (2009) Биогеохимический цикл метана в океане. М.: Наука, 576 с.
- Лейн А. Ю., Русанов И. И., Павлова Г. А., Дара О. М., Верховская З. И., Захарова Е. Е., Юсупов С. К., Иванов М. В. (2011) Об источниках энергии в процессе диагенеза (на примере Черного моря). *Литология и полезные ископаемые*. (2), 154–169.
- Леонова Л. В., Антошкина А. И., Азовскова О. Б., Симакова Ю. С. (2022) О барите в осадке и в полостях фоссилий (заповедник Казантипский, Крым). *Современные проблемы генетической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения – 2022): Материалы Российской конференции с международным участием*. Сыктывкар: Геопринт, 108–110.
- Леонова Л. В., Антошкина А. И., Симакова Ю. С. (2020) Специфичные минералы в мшанковых биогермах и полихетовых известняках (Казантипский заповедник, Крым). *Материалы Всероссийского литологического совещания “Геология рифов”*. Сыктывкар: Геопринт, 71–73.
- Лычагин Г. А. (1952) Ископаемые грязевые вулканы Керченского полуострова. *Бюллетень МОИП, отделение геологии*. **XXVII**(4), 3–13.
- Муратов М. В. (1973) Руководство по геологической практике в Крыму. Т. II. Геология Крымского полуострова. М.: Недра, 192 с.
- Наймарк Е. Б., Ерошев-Шак В. А., Чижикова Н. П., Компанцева Е. И. (2009) Взаимодействие глинистых минералов с микроорганизмами: обзор экспериментальных данных. *Журнал общей биологии*. **70**(2), 155–167.
- Недумов Р. И. (1993) Проблемы литологии, геохимии и палеогеографии кайнозойских отложений Предкавказья. *Литология и полезные ископаемые*. **6**, 36–54.
- Никитенко О. А., Ершов В. В. (2021) Глобальные закономерности формирования химического состава грязевулканических вод. *Геохимия*. **66**(10), 887–903.
- Nikitenko O. A., Ershov V. V. (2021) Geochemical patterns of mud volcanic waters: reviewed worldwide data. *Geochem. Int.* **59**(10), 922–937.
- Овсюченко А. Н., Шварев С. В., Ларьков А. С., Мараханов А. В. (2015) Следы сильных землетрясений Керченско-Таманского региона по геологическим данным. *Вопросы инженерной сейсмологии*. **42**(3), 33–54.
- Попов С. В., Антипов М. П., Застрожных А. С., Курина Е. Е., Пинчук Т. Н. (2010) Колебания уровня моря на северном шельфе Восточного Паратетиса в олигоцене-неогене. *Стратиграфия и геологическая корреляция*. **18**(2), 99–124.
- Преснов Д. А., Жостков Р. А., Лиходеев Д. В., Белобородов Д. Е., Дударов З. И., Долов С. М. (2020) Новые данные о глубинном строении грязевого вулкана Джау-Тепе. *Вулканология и сейсмология*. (3), 34–45.
- Ростовцева Ю. В., Кулешов В. Н. (2016) Стабильные изотопы ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) карбонатов неогена Восточного Паратетиса (Керченско-Таманский регион): условия осадконакопления и постседиментационные изменения. *Литология и полезные ископаемые*. **51**(5), 387–401.
- Симонов Д. А., Брянцева Г. В. (2018) Морфоструктурный анализ при неотектонических реконструкциях Керченского полуострова. *Бюл. МОИПа. Отд. геол.* **93**(3), 12–25.
- Сокол Э. В., Кох С. Н. (2010) В отблесках “вечных огней”. *Наука из первых рук. Геология*. **5**(35), 53–71.
- Шванов В. Н., Фролов В. Т., Сергеева Э. И., Драгунов В. И., Патрунов Д. К., Кузнецов В. Г., Беленицкая Г. А., Куриленко В. В., Петровский А. Д., Кондитеров В. Н., Баженова Т. К., Жданов В. В., Щербаков Ф. А., Щербакова М. Н., Мизенс Г. А., Цейслер В. М., Трифонов Б. А., Верба Ю. Л., Ильин К. Б. (1998) Систематика и классификации осадочных пород и их аналогов / отв. ред. В. Н. Шванов. СПб.: Недра, 352 с.
- Шнюков Е. Ф., Соболевский Ю. В., Гнатенко Г. И., Науменко П. И., Кутный В. А. (1986) Грязевые вулканы Керченско-Таманской области. Атлас. Киев: Наукова думка, 152 с.
- Шнюков Е. Ф., Шереметьев В. М., Маслаков Н. А., Кутный В. А., Гусаков И. Н., Трофимов В. В. (2006) Грязевые вулканы Керченско-Таманского региона. Краснодар: ГлавМедиа, 176 с.
- Успенский В. А., Радченко О. А., Беляева Л. С., Богородская Л. И., Баранова Т. Э., Трушков П. А., Ларская Е. С., Беликова А. Р., Кунаева Н. Т. (1986) Задачи и методические приемы битуминологических исследований. Л.: Недра, 223 с.

- Ушатинская Г.Т. (2022) Роль бактерий в накоплении кембрийско-ордовикской фосфатонесной оболочкой толщи на северо-западе Русской плиты. *Палеонтологический журнал*. 2, 3–8.
- Хант Дж. (1982) Геохимия и геология нефти и газа. М.: Мир, 704 с.
- Холодов В.Н. (2002) Грязевые вулканы: закономерности размещения и генезис. Сообщение I. Грязевулканические провинции и морфология грязевых вулканов. *Литология и полезные ископаемые*. (3), 227–241.
- Холодов В.Н. (2006) Геохимия осадочного процесса М.: ГЕОС, 608 с.
- Холодов В.Н. (2013) Элизионные процессы и соляная тектоника. *Литология и полезные ископаемые*. (4), 300–340.
- Allison P.A. (1988) Phosphatized soft-bodied squids from the Jurassic Oxford Clay. *Lethaia*. (21), 403–410.
- Galimov E.M. (1988) Sources and mechanisms of formation of gaseous hydrocarbons in sedimentary rocks. *Chem. Geol.* 71(1–3), 77–95.
- Giesemann A., Jager H.J., Norman A.L., Krouse H.P., Brand W.A. (1994) On-line sulfur-isotope determination using an elemental analyzer coupled to a mass-spectrometer. *Anal. Chem.* (66), 2816–2819.
- Grassineau N.V., Matthey D., Lowry D. (2001) Sulfur isotope analysis of sulfide and sulfate minerals by continuous flow-isotope ratio mass spectrometry. *Anal. Chem.* (73), 220–225.
- Knittel K., Boetius A. (2009) Anaerobic Oxidation of Methane: Progress with an Unknown Process. *Annu. Rev. Microbiol.* (63), 311–334.
- Kopf A.J. (2002) Significance of mud volcanism. *Rev. Geophys.* 40(2), 2–52. DOI: 10.1029/2000RG000093
- Matsumoto R., Ryu B.J., Lee S.R., Lin S., Wu S., Sain K., Pecher I., Riedel M. (2011) Occurrence and exploration of gas hydrate in the marginal seas and continental margin of the Asia and Oceania region. *Mar. Pet. Geol.* (28), 1751–1767.
- Pierre C., Demange J., Blanc-Valleron M.–M., Dupré S. (2017) Authigenic carbonate mounds from active methane seeps on the southern Aquitaine Shelf (Bay of Biscay, France): evidence for anaerobic oxidation of biogenic methane and submarine groundwater discharge during formation. *Cont. Shelf Res.* (133), 13–25.
- Popov S.V., Goncharova I.A., Iijina L.B., Koromyslova A.V., Viskova L.A., Rostovtseva Yu.V., Fillippova N. Yu., Golovina L.A., Radionova E.P., Vernyhorova Y.V., Dykan N.I., Pinchuk T.N., Kozyrenko T.M., Nikolaeva I.A. (2016) Paleontology and Stratigraphy of the Middle–Upper Miocene of the Taman Peninsula: Part I. Description of Key Sections and Benthic Fossil Groups. *Paleontol. J.* 50 (10), 1039–1206. doi: 10.1134/S0031030116100014
- Sokol E., Kok S., Kozmenko O., Novikova S., Khvorov P., Nigmatulina E., Belogub E., Kirillov M. (2018) Mineralogy and Geochemistry of Mud Volcanic Ejecta: A New Look at Old Issues (A Case Study from the Bulganak Field, Northern Black Sea). *Minerals*. 8(8), 344. <https://doi.org/10.3390/min8080344>
- Temescu A.M.F., Pratt L.M., Rothwell G.W., Strother P.K., Nadon G.C. (2009) Carbon isotopes Support the presence of extensive land flores pre-dating the origin of vascular plants. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* (283), 46–59.
- Wang Jiasheng, Suess E., Rickert D. (2004) Authigenic gypsum found in gas hydrate-associated sediments from Hydrate Ridge, the eastern North Pacific. *Sci. China Earth Sci.* 47(3), 280–288.
- Zang Mei, Lu Hongfeng, Guan Hongxiang, Liu Lihua, Wu Daidai, Wu Nengyou (2018) Methane seepage intensities traced by sulfur isotopes of pyrite and gypsum in sediment from the Shenhu area, South China Sea. *Acta Oceanol. Sin.* 37(7), 20–27. DOI: 10.1007/s13131-018-1241-1

LITOGEOCHEMICAL SPECIFICITY OF THE LOWER MAEOTIAN DEPOSITS OF THE NATURAL RESERVE “KAZANTIP”, CRIMEA

A. I. Antoshkina^{a,*}, L. V. Leonova^b, O. V. Valyaeva^{a,**}, Yu. S. Simakova^a

^aInstitute of Geology, omi Scientific Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 54 Pervomayskaya St., Syktyvkar, 167982 Russia

^bInstitute of Geology and Geochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 15 Vonsovsky St., Yekaterinburg, 620016 Russia

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

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

It has been established that the basement rocks of the Lower Maeotian section are characterized by the greatest variation in the chemical and isotopic composition of OM, while the carbonate rocks are more similar. It was revealed that the initial OM accumulated mainly under reducing conditions, but has some differences in its composition: for example, in the rocks of the Senkina and Sharabay bays it is an algal-cyanobacterial substance, and in the rocks of the Shirokaya bay it has a large contribution of the microbial component and the introduction of humus material. It was found that the isotopic composition of C_{org} has a strong variability (–19.27...–33.72 ‰), but most of the samples are in the range of –22.1...–24.93 ‰. It has been established that the ¹³C_{carb} and ¹³C_{org} isotopic curves in the studied rocks reflect their deviations both towards lighter and towards heavier values. The general direction of the isotopic composition, with some variations, nevertheless tends to be isotopically heavier towards the upper part of the sections. It was revealed that the litho-mineral-geochemical specificity of the sections reflects significant changes in sedimentation conditions, generally associated with fluctuations in the temperature and salt composition of waters, and bioproductivity. It is proposed to use such accessory minerals as zircon, monazite, ilmenite as an indicator of mud paleovolcanism.

Keywords: geochemistry, δ¹³C_{carb}, δ¹³C_{org}, carbonates, clayey rocks, Lower Maeotian, Kazantip Reserve