УДК 551.735.1:552.14 (234.86)

## НОВЫЙ ВЗГЛЯД НА ФОРМИРОВАНИЕ МИОЦЕНОВЫХ МШАНКОВЫХ БИОГЕРМНЫХ ИЗВЕСТНЯКОВ МЫСА КАЗАНТИП, КРЫМ

© 2020 г. А. И. Антошкина<sup>1,\*</sup>, Л. В. Леонова<sup>2</sup>, Ю. С. Симакова<sup>1</sup>

Представлено академиком РАН А.М. Асхабовым 24.12.2019 г. Поступило 25.12.2019 г. После доработки 11.01.2020 г. Принято к публикации 12.01.2020 г.

Применение комплекса современных физических методов исследования аутигенных карбонатных корок в миоценовых мшанковых биогермах мыса Казантип на Керченском п-ове позволило впервые выявить ископаемые биопленки и гликокаликс, свидетельствующие о том, что в процессе жизнедеятельности метанотрофные карбонат-отлагающие бактерии укрепляли хрупкие скелеты мшанок. С существенным влиянием придонных локальных газофлюидных высачиваний связано наличие полостей в биогермах, выстланных корками гётита, присутствие в составе карбонатных корок битума, пирита, стронцианита, барита, кутногорита и следов жизнедеятельности карбонат-отлагающих метанотрофных бактерий. Такая обстановка определялась проявлением на территории мыса Казантип зоны разгрузки восходящих газофлюидных потоков в результате активизации грязевого вулканизма, типичного для неоген-современного интервала Керченско-Таманской области.

*Ключевые слова:* метанотрофные бактерии, гликокаликс, карбонатные корки, биоиндуцированный цемент, мшанки, биогермы, нижний мэотис, мыс Казантип, Крым **DOI:** 10.31857/S2686739720040027

Впервые мшанковые биогермные известняки Керченском полуострове **VПОМИНАЮТСЯ** на П.С. Палласом в 1803 г., а в 1865 г. Г.В. Абих выделил мшанковые слои в самостоятельный горизонт нижнего миоцена [1]. С 1930 по 1992 гг. эти сведения дополнялись детальными исследованиями Н.И. Андрусова, А.Д. Архангельского, Н.М. Гавриленко, В.Г. Куличенко, И.Т. Журавлевой, А.А. Клюкина, Ю.М. Феофановой, Е.Ф. Шнюкова и многих других. Большинство исследователей говорили об участии в формировании биогермов водорослей, но их таксонов не приводили. Проведенные нами исследования с применением современных физических методов изменили существующие представления о природе мшанковых биогермов Казантипа: в них впервые выявлены ископаемые минерализованные биопленки и гликокаликс, свидетельствующие о роли карбонат-отлагающих метанотрофных бактерий в укреплении хрупких мшанковых скелетов и биогермов, формирующихся в условиях придонного газофлюидного высачивания. Объяснение этого феномена и является целью данной статьи.

Образцы для исследований отобраны из мшанковых биогермов в бухтах Широкая и Шарабай на мысе Казантип. Карбонатные корки изучались методами рентгеновской дифрактометрии (дифрактометр Shimadzu XRD-6000, излучение-Си $K\alpha$ , 30 кВ, 20 мА, область сканирования 2–65°2Θ), сканирующей электронной микроскопии СЭМ (JSM-6390LV "JEOL", углеродное напыление), энерго-дисперсионной спектрометрией ЭДС ("Inca" Energy 450) в ЦКП "Геонаука" ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (Сыктывкар) и в ИГиГ ФГБУ УрО РАН (Екатеринбург).

Мыс Казантип территориально принадлежит Керченскому полуострову Крыма. Олигоценовые и миоценовые отложения изогнуты в эллиптическую в плане брахиантиклинальную складку – Мысовую антиклиналь, которой в рельефе соответствует мыс Казантип. Размытый свод антиклинали преобразован в эрозионную котловину [2]. По периферии котловину окаймляет скалистая гряда, представляющая собой серию нижнемиоценовых мшанковых известняков, включающих биогермы. В береговых уступах бухт в биогермах с массивным ядром в результате выветривания отчетливо проявляется биогерм-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Институт геологии им. Н.П. Юшкина Научного Центра Уральского Отделения Российской академии наук, Сыктывкар, Россия

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Институт геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого Уральского Отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия

<sup>\*</sup>E-mail:Antoshkina@geo.komisc.ru

ная слойчатость и видны линзовидные более плотные прослои мшанкового тонкобиокластового известняка. Биогермные известняки контактируют по простиранию и разрезу с толстослоистыми (до 1.5 м) преимущественно мшанковыми биокластовыми известняками, среди которых иногда можно видеть линзовидные прослои тонкозернистых известняков с мелко-среднеобломочными брекчиями и трещинами усыхания, заполненными мелким лито- и биокластовым материалом коричневатого цвета.

Биогермные известняки весьма пористые, иногда с выделениями битума, омарганцеванием, ожелезнением и окисленным пиритом (рис. 1е), сложены скелетами мшанок, относимых ранее к *Membranipora lapidosa* Pall [3]. В ассоциации с ними распространены скопления мелкой биокластики преимущественно из раковин моллюсков и трубок червей-полихет (рис. 1а). На поверхности колоний мшанок присутствуют крустификационные карбонатные корки толщиной от 5 мм до 3 см, имеющие округлые, овальные очертания, по строению сходные со строматолитовыми (рис. 1в). Иногда эти корки выделяются молочно-белым или розовато-белым цветом (рис. 1а). Мощность таких известняков составляет 60–80 см.

Карбонатные корки при изучении оказались неоднородными по минеральному составу: арагонит, кальцит с микропримесью стронция, железистый кальцит, входящий в изоморфный ряд доломит-анкерит, структурно близкий к доломиту, кутногорит, а также примесь кварца (возможно муллит) и барит. Морфологически эти минералы в матриксе имеют зернистый, расщепленно-кристаллический облик, а в полостях – шестоватый и пластинчатый (рис. 1г). Минерализованные бактериальные пленки и гликокаликс (рис. 1б), а также биохемогенный кальцит приурочены к карбонатным коркам. Они свидетельствуют о том, что в процессе жизнедеятельности карбонатотлагающие бактерии образовывали быстро минерализующиеся участки, укрепляя ажурные и хрупкие ветвистые мшанки изнутри. Фоссилизированные биопленки на поверхности колоний, экранируя свободный выход СО<sub>2</sub> из полостей, локально создавали условия его переизбытка, благодаря чему под биопленкой отлагались кристаллические карбонаты.

Присутствие в корках бактериального обрастания битума, пирита, Sr в кальците, барита, Mg-кальцита, кутногорита (высоко-Mn кальцит) говорит о специфичной придонной обстановке во время формирования мшанковых построек. Кроме того, обнаружены биогермы, в основании которых обширные полости выстланы корками гетита. Важно отметить, что кутногорит встречен только в корках обрастания (рис. 1д, ж) и крустификациях вокруг мшанок. Магнезиальный кальцит, содержащий около 15% магнезитового компонента, и кутногорит структурно очень схожи и имеют практически одинаковые дифракционные картины. На дифрактограммах кутногорит и Мд-кальцит диагностируются по набору весьма интенсивных отражений с межплоскостными расстояниями d/n = 3.80; 2.98; 2.46; 2.25; 2.07; 1.878; 1.847 Å (рис. 2), а арагонит определяется по рефлексам с межплоскостными расстояниями *d/n* = 3.40; 3.27; 2.70; 2.37; 1.976; 1.813 Å и др. Малая полуширина и высокая интенсивность отражений Мд-кальцита и арагонита свидетельствует о высокой степени кристалличности этих минералов. Присутствие в образце стронцианита можно предположить по наличию очень слабых отражений с d/n = 3.53 и 3.43 Å. По данным [4], бактериальнообусловленное образование кутногорита возможно в основном в аэробных условиях, однако, при недостатке биоиндуцированного Mn (II) вместо кутногорита при тех же условиях образуется арагонит. Минеральная ассоциация (Мд-кальцит+арагонит) характерна для газогидратного минералообразования с биогенным участием [5, 6], когда метан высвобождается из газогидратного слоя под действием тепла, окисляется бактериями на морском дне и образует карбонатные отложения с сульфидами. Кутногорит ранее был установлен в донных осадках Южно-Каспийской котловины [7], и его присутствие объяснялось процессом микробного разложения органического вещества с образованием изотопно-легкой углекислоты, что подтверждается результатами радиоизотопного анализа скорости процессов CO<sub>2</sub>ассимиляции и сульфатредукции. Вблизи грязевого вулкана Двуреченского в Черном море были обнаружены новообразования в виде светло-серых карбонатных корок, покрытых с одной стороны бактериальным слоем. Мелкие трубчатые формы карбоната, определяемые как начальные стадии развития метанового сипа, также покрыты бактериальным слоем, под которым обнаружены карбонатные сферолиты размером 1-2 мм [8]. Исследования метановых сипов в Черном море показали, что они могут исчезать и вновь появляться, формируя карбонатные постройки, корки, конкреции и линзовидные тела, состоящие из Mn-кальцита, арагонита и других карбонатных минералов в ассоциации с сульфидными и сульфатными минералами [9]. Значительно реже обнаруживаются газофлюидные потоки, несущие наряду с метаном химические элементы, например, барий [10], который довольно часто присутствует как элемент и как минерал барит в исследованных нами карбонатных корках.

В ряде публикаций указывается, что в конце сармата и начале мэотиса на месте Казантипа появилась мель в результате образования складки, а затем возник небольшой островок из сарматских глин, на подводном склоне которого селились



**Рис. 1.** Характерные особенности строения мшанковых биогермных известняков, бухта Широкая, мыс Казантип, Керченский полуостров: а – фрагмент строения мшанкового биогерма на мысе бухты Широкая, где видна минерализованная бактериальная пленка на мшанках и биокластовый материал между колониями; б – СЭМ-изображение в режиме вторичных электронов строения минерализованной биопленки; в – более мощная карбонатная корка со сложным минеральным составом на мшанковом биогермном известняке; г – СЭМ-изображение в режиме вторичных опластинчатых кристаллов бактериоморфного низкомагнезиального кальцита внутри крупной полости под биопленкой; д и ж – СЭМ-изображение в режиме вторичных электронов высоко-Мп кутногорита в корке обрастания; е – пятнистость карбонатной корки как результат процессов омарганцевания, ожелезнения и окисления пирита при локальном придонном высачивании.



Рис. 2. Дифрактограмма карбонатной корки в мшанковом биогермном известняке, обр. Шир–3–17, бухта Широкая. С/К – Мg-кальцит+кутногорит, А – арагонит, S – стронцианит. Межплоскостные расстояния – в Å.

мшанки мембранипоры. Воздымающийся остров служил хорошим препятствием для штормов, на что указывает присутствие био- и литокластовых разностей среди толстослоистых мшанковых известняков между биогермами. В таких условиях хрупкие мшанки не смогли бы построить каркас без синседиментационного биоиндуцированного цемента (как в скелетных холмах в позднем карбоне и перми [11]). Имеются свидетельства активного формирования в настоящее время Мысовой антиклинали в результате проявления глиняного диапиризма с перспективой образования грязевого вулкана на поверхности [12]. Мыс Казантип описывается как криптодиапировая складка с ядром нагнетания из сильно перемятых, раздробленных и перетертых глин майкопской серии неоген-четвертичного разреза Керченско-Таманской грязевулканической области. Следует отметить, что в настоящее время в пределах Азовского моря появляются отмели, которые являются результатом проявления грязевого вулканизма, и они отмечались еще в конце XIX и начале XX веков [13].

Таким образом, в результате изучения мшанковых биогермных известняков мыса Казантип установлено следующее. Выявленные в них карбонатные корки имеют сложный минеральный состав. Присутствие в них битума, пирита, стронцианита, барита, кутногорита и следов жизнедеятельности карбонат-отлагающих метанотрофных бактерий (ископаемые биопленки и гликокаликс), создающих крустификационный цемент каркаса биогермов, было связано с существенным влиянием придонных локальных газофлюидных высачиваний. Специфическая придонная обстановка была обусловлена проявлением на территории мыса Казантип зоны разгрузки восходящих газофлюидных потоков в результате активизации грязевого вулканизма, типичного для неоген-современного интервала Керченско-Таманской области.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Благодарим коллектив Казантипского природного заповедника за поддержку и помощь в проведении исследований.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Клюкин А.А. Факторы, определяющие биоразнообразие Казантипского природного заповедника // Труды Никитского ботанического сада – Национального научного центра. 2006. Т. 126. С. 133–148.
- Куличенко В.Г. К вопросу о возрасте мшанковых рифов Керченского полуострова // Геологический журнал. Киев: Наукова Думка. 1972. Т. 32. С. 121–126.
- 3. Вернигорова Ю.В., Фиколина Л.А., Обшарская Н.Н. Стуктурно-фациальное районирование неогеновых отложений Керченского полуострова // Геологічний журнал. 2012. № 3. С. 74–94.
- 4. *Zhang H., Li Y., Wang X., et al.* Aerobic and Anaerobic Reduction of Birnessite by a Novel Dietzia Strain // Geochemical Transactions. 2015. V. 16. P. 1–10. https://doi.org/10.1186/s12932-015-0026-0
- 5. *Леин А.Ю*. Аутигенное карбонатообразование в океане // Литология и полезные ископаемые. 2004. №1. С. 3–35.
- 6. *Pirajno F.* Hydrothermal Processes and Mineral Systems. Springer Science+Business Media B.V. 2009, 2010.
- Дара О.М., Леин А.Ю., Козина Н.В. и др. Первая находка кутнагорита в современных отложениях Южно-Каспийской котловины // ДАН. 2015. Т. 465. № 5. С. 572–576. https://doi.org/10.7868/S0869565215350157
- 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.
- 9. Леин А.Ю., Иванов М.В. Биогеохимический цикл метана в океане. М.: Наука. 2009.
- 10. *Flügel E*. Microfacies of Carbonate Rocks: Analysis, Interpretation and Application: Berlin, Springer. 2013.
- 11. 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. https://doi.org/10.13140/RG.2.1.5006.7360
- Клюкин А.А. Факторы, определяющие биоразнообразие Казантипского природного заповедника // Тр. Никитского ботанического сада – Национального научного центра. 2006. Т. 126. С. 133–148.
- Шнюков Е.Ф., Соболевский Ю.В., Гнатенко Г.И. и др. Грязевые вулканы Керченско-Таманской области. Атлас. Киев: Наукова Думка. 1986.

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. НАУКИ О ЗЕМЛЕ том 491 № 2 2020

## A NEW LOOK AT THE FORMATION OF MIOCENE BIOHERMAL BRYOZOAN LIMESTONES OF THE KAZANTIP CAPE, CRIMEA

A. I. Antoshkina<sup>*a*,<sup>#</sup></sup>, L. V. Leonova<sup>*b*</sup>, and Yu. S. Simakova<sup>*a*</sup>

<sup>a</sup> N.P. Yushkin Institute of Geology, Federal Research Center of the Komi Scientific Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Syktyvkar, Russian Federation

<sup>b</sup> A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg,

Russian Federation

<sup>#</sup>E-mail: Antoshkina@geo.komisc.ru

Presented by Academician of the RAS A.M. Ashabov December 24, 2019

The use of a complex of modern physical methods for studying of authigenic carbonate crusts in the Miocene bryozoan bioherms of the Kazantip Cape on the Kerch Peninsula made it possible for the first time to reveal fossil biofilms and glycocalyx in them. This fact indicates that in the course of ability to live methanotrophic carbonate-depositing bacteria strengthened fragile skeletons of bryozoans. The presence of cavities in bioherms lined with goethite crusts, the presence in the composition of carbonate crusts of bitumen, pyrite, strontianite, barite, kutnogorite and traces of vital activity of methanotrophic bacteria are associated with a significant influence of near-bottom local gas-fluid seeps. This situation was determined by the manifestation on the Kazantip Cape territory a unloading zone of ascending gas-fluid flows as a result of an activation of mud volcanism, typical of the Neogene-Holocene interval of the Kerch'-Taman' region.

*Keywords:* methanotrophic bacteria, glycocalyx, carbonate crusts, bioinduced cement, bryozoans, bioherms, Miocene, Kazantip Cape, Crimea