

УДК 551.735.1:552.14(234.86)

УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ НИЖНЕМЭОТИЧЕСКИХ ООЛИТОВЫХ КАРБОНАТОВ (МЫС КАЗАНТИП, КРЫМ)

© 2025 г. А. И. Антошкина^{а,*}, Л. В. Леонова^{б,**}, В. П. Лютоев^{а,***}, Ю. С. Симакова^{а,****}

^аИнститут геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская, 54, Сыктывкар, 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: vlutoev@geo.komisc.ru

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

Поступила в редакцию 11.11.2024 г.

После доработки 16.04.2025 г.

Принята к публикации 03.06.2025 г.

Изучены оолитовые карбонаты среди сульфатно-карбонатно-глинистых отложений нижнего мэотиса в разрезах мыса Казантип для выяснения их генезиса. Лабораторные исследования проводились с использованием карбонатного химического анализа, оптической поляризационной с компьютерным обеспечением фотосъемки и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС), изотопии, газохроматографии (ГХМ), электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), инфракрасной (ИК) спектроскопии, рентгено-дифрактометрии. Выявлено, что химический состав карбонатных пород с разным содержанием оолитов характеризуется постоянным присутствием доломитовой (11.93–40.98%) и глинистой (2.42–19.40%) составляющих, а оолитовые карбонаты имеют наиболее изотопно-тяжелые значения карбонатного углерода (2.74–5.40‰). Эти данные указывают на формирование оолитов в соленых водах прибрежной крайне мелководной лагуны. Установлено присутствие гипса в ядрах оолитов и в качестве цемента в оолитовых песчаниках и оолитовых конгломератах и определено, что огипсование осадков развивалось на стадии формирования оолитов. Этот процесс происходил при резком понижении уровня моря и мог быть связан с участием сульфат-ионов метеорных вод при выводе осадков в зону метеорно-вадозных обстановок, и, возможно, совместно с газифлюидным высачиванием. Выявлены биоминералы гетита, гематита и пирита, что отражает участие сульфат- и железоредущих бактерий в формировании оолитов в восстановительных обстановках с проявлением придонных газифлюидных высачиваний. Это подтверждается присутствием в оолитах минерализованного внеклеточного полимерного вещества (ЭПС), бактериально индуцированных галита, барита и высоко-Mn кутногорита из группы доломита. Из карбонатных минералов в оолитах установлены низко- и высоко-Mg кальциты и Са-доломиты, распространение последних свидетельствует о возможном первично-осадочном генезисе микрокристаллов доломита в структуре оолитов.

Ключевые слова: оолиты, минерализованная биопленка, Mg-кальциты, Са-доломиты, газифлюидные высачивания, нижний мэотис, мыс Казантип, Крым

DOI: 10.7868/S3034537525060025

Большая Багамская банка во Флориде, пляж Карбла залива Шарк в Западной Австралии, а также Большое соленое и Женевское озера являются природными лабораториями современных карбонатных оолитовых (из группы ооидов, по [Flügel, 2013]) песков. В зарубежной литературе они диагностируются в древних толщах как оолитовые грейнстоуны с разным составом и

цементом, как фации оолитовых карбонатных грейнстоунов [Mercedes-Martín, Buatois, 2020], как оолитовые морские карбонаты [Ranke, Reeder, 2011], как осадочные оолитовые системы, включающие прибрежные, лагунные и морские среды с оолитообразованием, рассматривая их отличия и взаимоотношения [Rankey, 2014; Moreau et al., 2015; Hollis et al., 2017 и др.]. Также

они могут образовывать карбонатные резервуары (например, [Hollis et al., 2017; Vincentelli et al., 2018]). Согласно многочисленным отечественным классификациям карбонатных пород, оолитовые образования включены в группу с зернистыми несkeletalными структурами, так как к карбонатным песчаникам отнесены породы с обломочной структурой. Учитывая нормативно-минеральный состав рассматриваемых карбонатных пород, будем называть их оолитовыми карбонатами.

Большая Багамская банка более полувека является объектом исследования всех аспектов оолитов с целью лучшего понимания природы древних оолитовых карбонатов, однако относительная важность абиотических и биологических процессов в росте ооидов и способность ооидов регистрировать биологические процессы остаются спорными [Mariotti et al., 2018; Trower et al., 2018; Diaz, Eberli, 2019 и др.]. В статье [Harris et al., 2019] представлен обзор большого числа гипотез о природе багамских ооидов. Терминологически ооиды, включающие классические оолиты, определяются как сферические или яйцевидные зерна, состоящие из гладких и правильных пластинок, образованных как последовательные концентрические покрытия вокруг ядра.

Концентрические слои современных ооидов состоят преимущественно из арагонита, а древних — в основном из кальцита и Mg-кальцита, тогда как доломитовые ооиды, по данным работы [Land et al., 1979], встречаются редко и обычно образуются при замещении арагонита или кальцита. Однако более поздние исследования связывают образование первичного доломита, в частности в ооидах/оолитах соленых и гиперсоленых лагун с повышенной микробиальной продуктивностью вод и даже солоноватых озер, с присутствием специфических бактерий [Wright, Oren, 2005; Deng et al., 2010 и ссылки литературы в них]. В работе Vasconcelos et al. [1995] приведены результаты успешных экспериментов по синтезированию железистого доломита в присутствии микробного консорциума из современной среды, осаждающей доломит, которые показали перспективы и “открыли дорогу” исследованиям микроорганизмов и микробных процессов, способствующих образованию доломита. В современных условиях образование доломита тесно связано с микробными сообществами и их деятельностью, например, в соленых прибрежных лагунах [Vasconcelos, Mackenzie, 1997; Wright, 1999; Wright, Wasey, 2005], эвапоритовых соляных озерах [Barbieri et al., 2006] и себхах [Bontognali et al., 2010; Brauchli et al., 2016 и др.]. В последние годы

появляется все больше доказательств микробного механизма формирования ооидов [Chen et al., 2024].

Изменения в минералогическом составе и распространенности карбонатных ооидов с течением времени связывались с вариациями содержания углекислого газа в атмосфере или колебаниями уровня моря и использовались как индикаторы глобальных вековых изменений фанерозойского климата [Simon, 1981; Rihter, 1983; Hao et al., 2022 и др.]. Так как микроструктура, минералогия, обилие и размеры ооидов отражают физические и химические условия морской и неморской седиментации, эти особенности рассматриваются как важный индикатор обстановок осадконакопления при их реконструкции [Kump, Hine, 1986; Calner, Säll, 1999; Li et al., 2017 и др.].

Оолиты, так же, как и ооиды в целом, рассматривались и до сих пор рассматриваются некоторыми исследователями как абиотические зерна, образованные преимущественно из суспензии подвижными теплыми водами, пересыщенными $\text{CaO} + \text{CO}_2$, способствовавшими образованию концентрических слоев корок. Другие исследователи при обнаружении в ооидах следов жизнедеятельности микроорганизмов предполагали их участие только в роли микросверлильщиков поверхностей корок, формирующих ооиды [Duguid et al., 2010; Trower et al., 2018 и др.]. Однако еще в начале XX в. рядом исследователей были высказаны предположения о том, что оолитовые структуры возникают вследствие жизнедеятельности бактерий или водорослей (А. Ротплетц, В. Бредли, Е. Кальковский и др.) и основным, а возможно, и важнейшим фактором, контролирующим рост ооидов, является органическое вещество (ОВ). Позднее появилось все больше доказательств участия микробиальной активности [Mitterer, 1972; Suess, Futterer, 1972; Reitner et al., 1997].

Экзополимерная субстанция — продукт метаболизма микроорганизмов — является защитным липким матриксом с внутренними каналами, прикрепляющим микробы к субстрату, а через каналы поставляются питательные вещества, кислород и выводятся продукты метаболизма. Некоторые метаболические процессы (цианобактериальный фотосинтез, сульфат-редукция) других гетеротрофных бактерий могут повышать щелочность вод и, таким образом, способствовать осаждению карбонатов [Riding, 2000]. Многие исследователи, обнаруживая следы микроорганизмов в ооидах, отмечали их важное участие в ооидообразовании на основании присутствия

ОВ в слойках корок, биогеохимических следов и функциональных генов, связанных с микробной деятельностью [Reid et al., 2000; Brehm et al., 2006; Diaz et al., 2014; O'Reilly, 2017; Pei et al., 2024].

Некоторые исследователи отмечали, что ОВ может сохраняться в ооидных слойках [Mitterer, 1968, 1972; Reitner et al., 1997; Summons et al., 2013; O'Reilly et al., 2017; Siahhi et al., 2017; Diaz, Eberly, 2019; Flannery et al., 2019]. В последние годы все более обстоятельно доказывается микробный механизм ооидов [Zhang et al., 2023].

Древние ооиды так же, как и оолиты, представляют собой сферические, субсферические и овальные карбонатные зерна, которые встречаются в морских, лагунных и озерных средах [Popp, Wilkinson, 1983; Diaz et al., 2015; Antoshkina, 2015, 2018 и др.]. Обычно они имеют диаметр ≤ 1 мм, но могут достигать и более 4 мм [Pei et al., 2024], ядра их могут содержать карбонат, фрагменты фосфилий, кварц или другие минеральные зерна, фекальные гранулы [Halley, 1977; Richter, 1983; Paradis et al., 2017]. Согласно [Dupraz et al., 2009; Diaz et al., 2014], разнообразие микробных представителей в ооидах заметно выше, чем среди микроорганизмов строматолито-тромболитовых систем, что позволило авторам перечисленных работ прийти к выводу о том, что происхождение, биологические особенности и процессы роста строматолитов и ооидов проявляют сходство и являются вполне сопоставимыми.

Проведенные нами исследования (2018–2023 гг.) нижнемэотических отложений в разрезах бухт мыса Казантип выявили специфику их строения и состава, обусловленную проявлением в мелководном морском бассейне локальных придонных холодных газофлюидных высачиваний активизировавшегося древнего грязевого вулкана Казантип [Антошкина и др., 2020]. Было установлено, что органическое вещество в осадках накапливалось в основном в восстановительных условиях, в настоящее время характеризуется низкой степенью катагенетического преобразования, что позволяет говорить о сохранении первичного изотопного состава углерода в карбонатных (?) подах [Антошкина и др., 2024].

Целью статьи является представление результатов изучения нижнемэотических оолитовых карбонатов в сульфатно-карбонатно-глинистой толще основания нижнего мэотиса и специфики их формирования.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Материалом для изучения являлись образцы оолитовых карбонатов и глинисто-доломитовых

известняков с оолитами (23 пробы) из сульфатно-глинисто-карбонатных отложений в бухтах Широкая и Шарабай. Первоначально оолитовые породы исследовались в разрезах вместе с вмещающими их отложениями. Для лабораторного изучения использовали комплекс следующих методов: карбонатный химический анализ, оптическая поляризационная с компьютерным обеспечением фотосъемка и сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), энергодисперсионная спектроскопия (ЭДС), изотопно-геохимический анализ, газохроматография (ГХМ), метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), инфракрасная (ИК) спектроскопия, рентгено-дифрактометрия.

Для тонких спектроскопических и рентгеновских исследований использовались 3 штуфных пробы карбонатов (рис. 1), отобранные из прослоев оолитовых карбонатов (табл. 1). В штуфах Шар-Нов1-4-23 и Шир-11-18 рыжие оолитовые слои чередуются со светло-серыми слоями породы, не содержащими оолитов. Штуф Шир-8-19 представлен оолитовой микропостройкой (12 × 10 см) (обр. 8-19b), которая по своим морфологическим признакам отчетливо выделялась внутри слоя на фоне слагающих его довольно рыхлых желтых глинисто-доломитовых известняков В двух первых штуфах были отобраны оолиты (обр. 4-23d) и фрагменты безоолитовой породы (обр. 4-23c). Проба оолитов штуфа Шар-Нов1-4-23 затем была подвергнута длительной обработке в ультразвуковой (УЗ) водяной ванне (рис. 2). В результате УЗ-обработки оолиты были диспергированы и удалены, а в осадке осталось цементирующее оолиты вещество (обр. 4-23ct).

Микроизображения и спектры EDS были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) (JSM-6390LV JEOL) с ЭДС-спектрометром (INCA Energy 450 X-max 80). Образцы изучались на свежих сколах, с углеродным напылением.

Химический состав пород определялся рациональным количественным химическим анализом [Киркинская, 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 изучаемых глинисто-карбонатных пород.

Выделение хлороформенного битумоида А (ХБА) проводилось путем 40-часовой экстракции растертой породы в аппарате Сокслета.

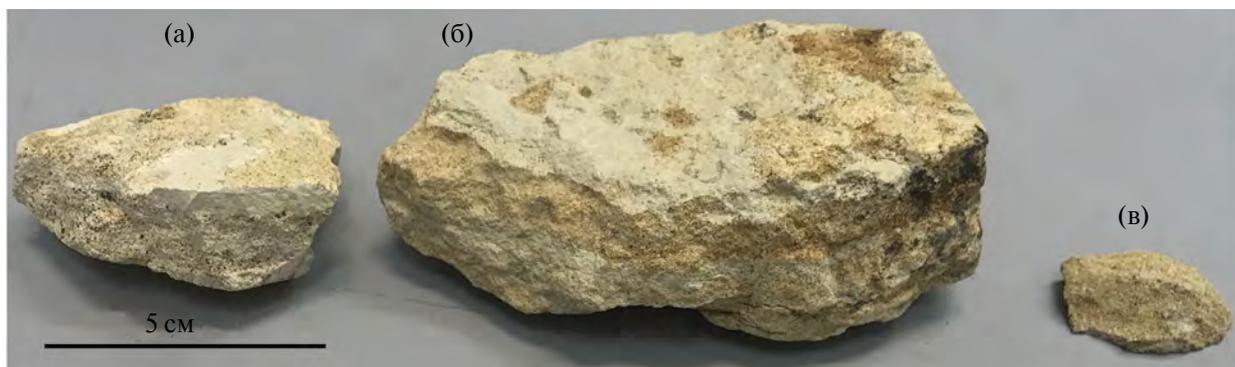


Рис. 1. Фото штуфов исследуемых оолитовых карбонатов (а – Шар-Нов1-4-23, б – Шир-11-18, в – Шир-8-19).

Таблица 1. Характеристика изученных образцов, выделенных из штуфов

Шифр штуфа	Лабораторный код образца	Характеристика	Место отбора
Шар-Нов1-4-23	4-23b	Оолиты	Бухта Шарабай, правый борт
	4-23c	Карбонатный прослой без оолитов	
	4-23ct	Цемент с оолитами	
Шир-11-18	11-18b	Оолитовый известняк доломитовый	Бухта Широкая, левый борт
	11-18c	Карбонат без оолитов	
Шир-8-19	8-19b	Оолитовая микропостройка	Бухта Широкая, левый борт

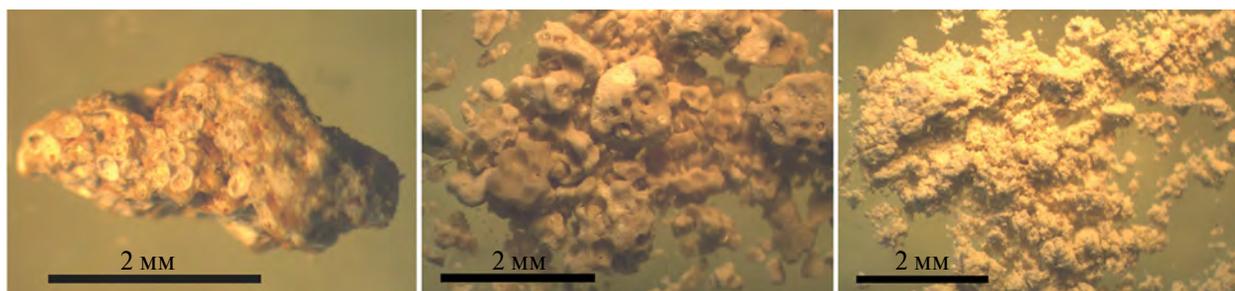


Рис. 2. Фото образцов из штуфа Шар-Нов1-4-23 (слева направо): оолитовая порода, цемент с оолитами, выделенные ультразвуковой (УЗ) обработкой и издробленная порода безоолитовых слоев.

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 элюента использовали н-гексан. Анализ нормальных и изопреноидных алканов насыщенной фракции битумоидов выполнен методом газовой хроматографии (ГХ) на хроматографе Кристалл-2000М (капиллярная колонка ДВ-5, 30 м \times 0.32 мм \times 0.25 мкм). Температура программировалась от 110 до 300°C, со скоростью 5°C/мин. Температура инжектора и детектора – 300°C (аналитик О.В. Валяева).

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 (аналитик В.А. Лобанов).

Измерения изотопного состава углерода ($^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ и $^{13}\text{C}_{\text{орг}}$) проведены в режиме непрерывного потока гелия (CF-IRMS) на аналитическом комплексе, включающем 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 $\pm 0.1\%$ (1σ) (аналитик И.В. Смолева).

Качественный фазовый анализ вещества проб выполнен с помощью ИК-спектроскопии. Использовался Фурье-спектрометр Lumex ФТ-02. Спектры получены на таблетках 0.8 г KBr с 1.8 мг тонкоизмельченной изучаемой пробы, с разрешением 2 см^{-1} , накопление – 256 сканов. Проведена корректировка базовой линии, и нормировка на одинаковую площадь оптической плотности в области $400\text{--}2300\text{ см}^{-1}$.

Количественная характеристика минерального состава проб получена с помощью порошковой рентгеновской дифракции. Количественный фазовый состав проб определялся по дифрактограммам неориентированных образцов на рентгеновском дифрактометре Наоуан DX-2700BH (излучение $\text{CuK}\alpha$, Ni фильтр, 40 кВ, 30 мА, SDD-детектор, интервал сканирования $2\text{--}70^\circ 2\theta$, шаг сканирования $2\theta = 0.05$, скорость съемки – $1^\circ/\text{мин}$) с помощью программы Profex.

Спектры ЭПР получены на радиоспектрометре X-диапазона ($\sim 9.4\text{ ГГц}$) RadioPAN SE/X-2547 с амплитудой ВЧ-модуляции (100 кГц) 0.05 мТ при комнатной температуре. Обзорные спектры записаны в диапазоне магнитных полей $0\text{--}500\text{ мТ}$, детализация линий Mn^{2+} и свободных радикалов прописана в интервалах 335 ± 50 и $335 \pm 5\text{ мТ}$.

СВЧ-мощность величиной не более 0.2 мВт обеспечивала регистрацию линий в режимах, далеких от насыщения их интенсивности, что необходимо для количественной оценки концентрации парамагнитных центров. В качестве меры количества спинов использовался стандартный образец ДФПГ с количеством спинов 1.96×10^{17} , дающий в спектрах ЭПР синглет лоренцевой формы с g-фактором 2.0035 и расстоянием между точками экстремумов производной 0.134 мТ . Термоактивация проб проводилась последовательно при 350 и 600°C в течение 30 мин в электрической трубчатой печи под управлением ПИД регулятора РИФ 107ВР в кварцевых пробирках. Данная процедура позволяет разделить углеродные радикалы, происходящие от органического вещества растительного (лигниты, углефицированная клетчатка) и животного и бактериального (белки) типов. Навеска препаратов в большинстве случаев составляла около 150 мг, в некоторых случаях она была снижена до 50–60 мг вследствие присутствия в спектре интенсивного сигнала ферро-антиферромагнитного резонанса. В пострегистрационной процедуре спектры пересчитывались на навеску 150 мг.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ РЕГИОНА

В крупных геологических структурах на Керченском п-ове наиболее широко представлены олигоцен–нижнемиоценовые глубоководные глинистые отложения майкопской серии (рис. 3), имеющие региональное распространение на Кавказе, в Предкавказье и на Керченском

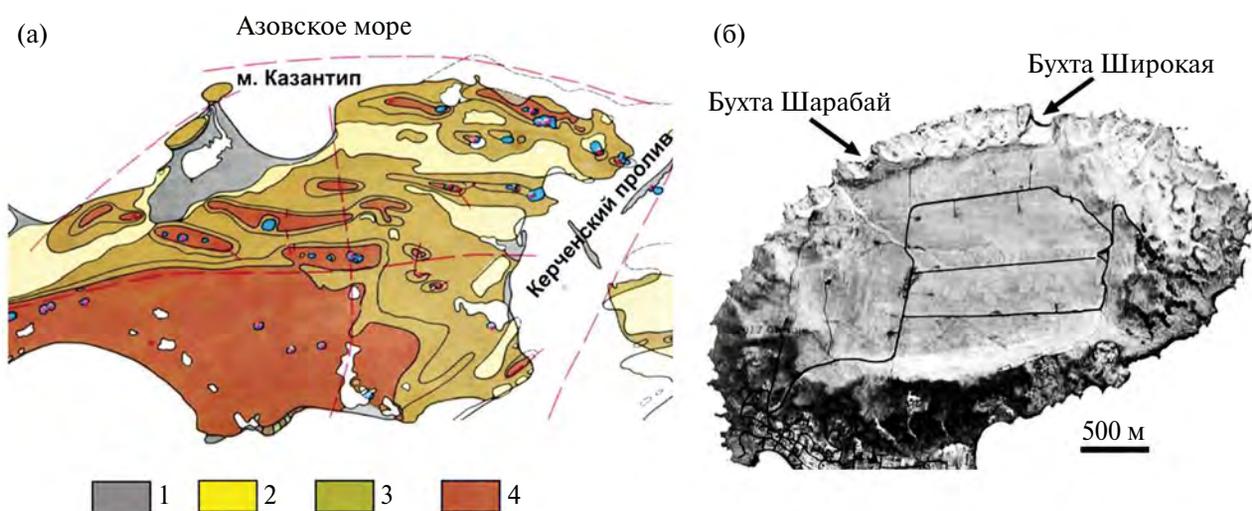


Рис. 3. Геологическое строение Керченского п-ова, местоположение мыса Казантип (а) с расположением изучаемых бухт (б).

1–4 – отложения: 1 – четвертичные, 2 – плиоцен-верхнемиоценовые, 3 – среднемиоценовые, 4 – олигоцен-нижнемиоценовые (по [Шнюков и др., 1986]).

п-ове [Лалиев, 1964; Носовский, 1993; Попов и др., 2010; Вернигорова и др., 2012, 2018; Бабина и др., 2022 и многие др.]. В зоне накопления мощных плиоцен-четвертичных осадочных толщ Индоло-Кубанского предгорного прогиба, являющегося крупнейшей тектонической структурой в северной части Азовско-Черноморского региона, Керченско-Таманский поперечный прогиб выделяется приуроченностью к нему одноименной грязевулканической области [Шнюков и др., 1986].

Формирование складчатости на Керченском полуострове началось в среднем миоцене и сопровождалось интенсивным диапиризмом и возникновением грязевых вулканов на сводах крупных антиклинальных складок [Овсяченко и др., 2015]. Согласно А.А. Ключину [2006], мыс Казантип в тектоническом плане представляет собой Мысовую (Казантипскую) криптодиапировую складку с ядром нагнетания из сильно перемятых и перетертых глин майкопской серии, которая продолжает активно формироваться с проявлением глиняного диапиризма. Он же, изучая скважины в центральной части мыса, установил, что мощные олигоцен-нижнемиоценовые перемятые глины майкопской серии залегают в основании 4.5–5.7 км разреза, а в средней части мыса – среднемиоценовые глины с прослоями алевролитов, карбонатов и известняков. Верхнюю часть разреза слагают: верхнесарматская толща глин с прослоями мергелей, известняков, карбонатов, конгломератов и нижнемэотическая толща мергелей, глин и мшанковых известняков. Выше они несогласно перекрываются маломощными морскими и континентальными отложениями четвертичной системы [Ключин, 2006]. Скальная гряда вокруг центральной котловины мыса сложена в верхней части разреза нижнемэотическими мшанковыми биогермными и биокластовыми известняками, а в нижней – сульфатно-карбонатно-глинистыми породами.

Для неоген-современного стратиграфического интервала Керченского п-ова характерны проявления грязевого вулканизма [Шнюков и др., 1986]. Пик грязевулканической деятельности здесь пришелся на плиоцен, и в настоящее время она затухает [Шнюков и др., 2006]. Согласно данным работы [Глазырин, Глазырина, 2014; Глазырин, 2025], при изучении донных отложений неоген-четвертичного разреза Керченско-Таманской грязевулканической области были выявлены специфические карбонатные постройки и биогермы на участках современной метановой разгрузки. Литологические, стратиграфические и

геохимические доказательства того, что мыс Казантип является ископаемым грязевым вулканом [Антошкина и др., 2020, 2022, 2024], позволяют предполагать, что мшанковые биогермы и минибиогермы с сообществами червей-полихет и гастропод также могли развиваться на участках разгрузки газофлюидных высачиваний, фактически являвшимися его “оазисами жизни”.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Литологическая характеристика оолитовых карбонатов

Впервые оолитовые карбонаты нами были определены в 2018 г. в прослоях легко рассыпающихся рыжих карбонатов (песчаников?), которые были встречены в толще сульфатно-карбонатно-глинистых пород, залегающих под светло-серыми массивными мшанковыми биогермными известняками в разрезе правого борта бухты Шарабай (рис. 4а). Разрез видимой мощностью 5.5 м сложен зеленовато-серыми, серыми и темно-серыми тонкослоистыми легко рассыпающимися (при отборе проб) карбонатно-глинистыми породами, которые включают прослой рыжих слабосцементированных песков и белых опокopodobных известняков. Гипсы образуют прослой типа “марьино стекло” (до 5 см) или разнообразной формы “гипсовые розы”, заключенные в глинах, и имеющие диаметр от 1–2 см до 1 м, развалы которых часть встречаются у основания склона бухты Шарабай. В основании разреза присутствуют небольшие сложно построенные полужасыпанные мшанковые биогермы мощностью до 60 см, верхняя часть которых представлена пористым мшанковым известняком. Эти постройки первоначально были обозначены как слой 1. После расчистки в 2019 г. выяснилось, что сложное строение биогермов было связано с присутствием ниже в разрезе еще двух типов пород, обозначенных как слой 1а и слой 1б (см. рис. 4а, вкладка). Подстилающий мшанковый биогерм Слой желтоватого оолитового конглогравелита мощностью 14 см, подстилающий мшанковый биогерм, состоит из галек оолитового доломита длиной 1.5–5 см и толщиной 4–17 мм с заполнителем из желтоватой глинистой массы с оолитами. Конглогравелит легко разрушается при ударе молотком на составные части, но при этом сами гальки очень крепкие и не разрушаются. Оолиты размером <1 мм в гальках и заполнителе отсортированы, и по характеру сортировки напоминают пшеничную крупу. Конглогравелит залегают на неровной поверхности светло-серого оолитового известняка

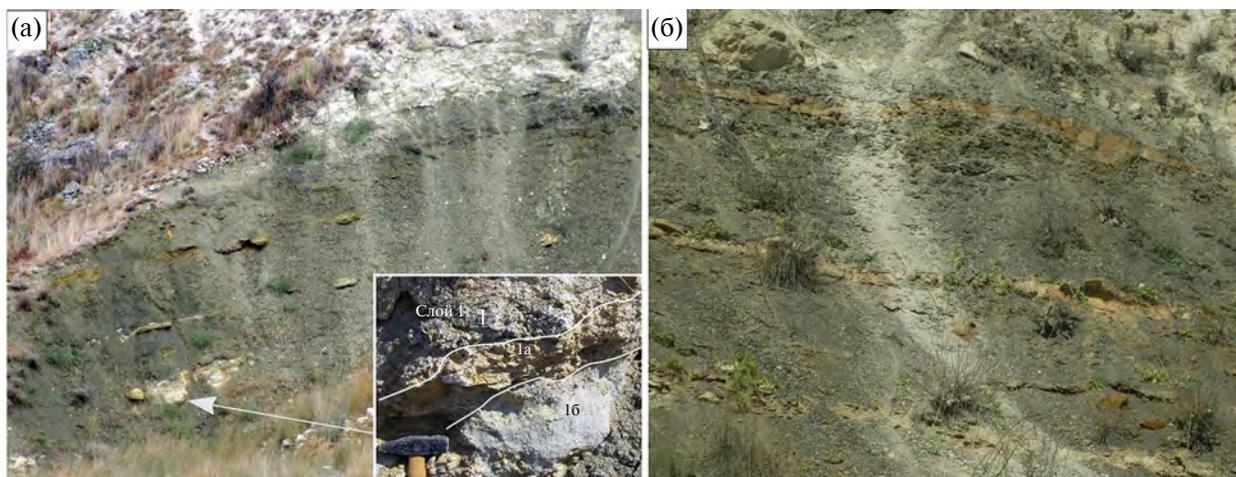


Рис. 4. Прослои с оолитовыми песчаниками в бухтах Шарабай (а) и Широкой (б).

На вкладке рис. 4а показан сложно построенный биогерм с оолитовым конглогравелитом (слой 1а) и линзовидно-слоистым оолитовым известняком (слой 1б).



Рис. 5. Характер распределения оолитовых карбонатов: более плотные выступающие пласты и линзы в прослоях песчано-глинистых доломитовых известняках (а, б); оолитовые черные гальки в рыжих конглогравелитах и среди черных аргиллитов (в).

а – косослоистый оолитовый песчаник, бухта Шарабай, переходная зона правой части борта в центральную; б – рельефно выступающие более светлые оолитовые карбонаты среди глинисто-карбонатных аргиллитов, бухта Широкая, левый борт; в – бухта Шарабай, разрез Центральный.

с линзовидной слоистостью (слой 1б). После расчистки рядом вскрылся разрез слоя 1 (см. рис. 4а), и видимая мощность оолитового известняка увеличилась от 40 до 70 см. В 2020–2021 гг. после обвалов в северо-западной части правого борта бухты вскрылись более мощные продолжения пластов желто-рыжих карбонатно-глинистых пород, отмеченных ранее в правом борту (см. рис. 4а). В них оолитовые карбонаты выделялись светлым или темным цветом и более массивным обликом (рис. 5а, 5б). Подобные пласты и сходный характер выветривания оолитовых карбонатов отмечаются также в разрезе левого борта бухты Широкая (см. рис. 4б, 5б).

Оолиты также присутствуют в виде небольших скоплений в доломитовых известняках, в

биогермных и глинисто-доломитовых известняках с пелитоморфной структурой в рассеянном виде или с образованием небольших скоплений оолитов (см. рис. 5а). В целом оолиты различаются по размеру (от 0.01 до 0.7 мм), строению оболочек (наличию фибровой структуры по первичной арагонитовой и зернистой или кристаллической по первично доломитовой). Значительное разнообразие характерно для минерального состава ядер оолитов (низко- и высоко-Mg кальцит, высоко-Mn минерал кутногорит, кварц доломит, гипс, галит, глинистый материал, неидентифицируемое ОВ) и оболочек, а также цемента (доломит, гипс, карбонатно-глинистый). Петрографическое исследование шлифов выявило широкую цветовую гамму оолитов, различающихся

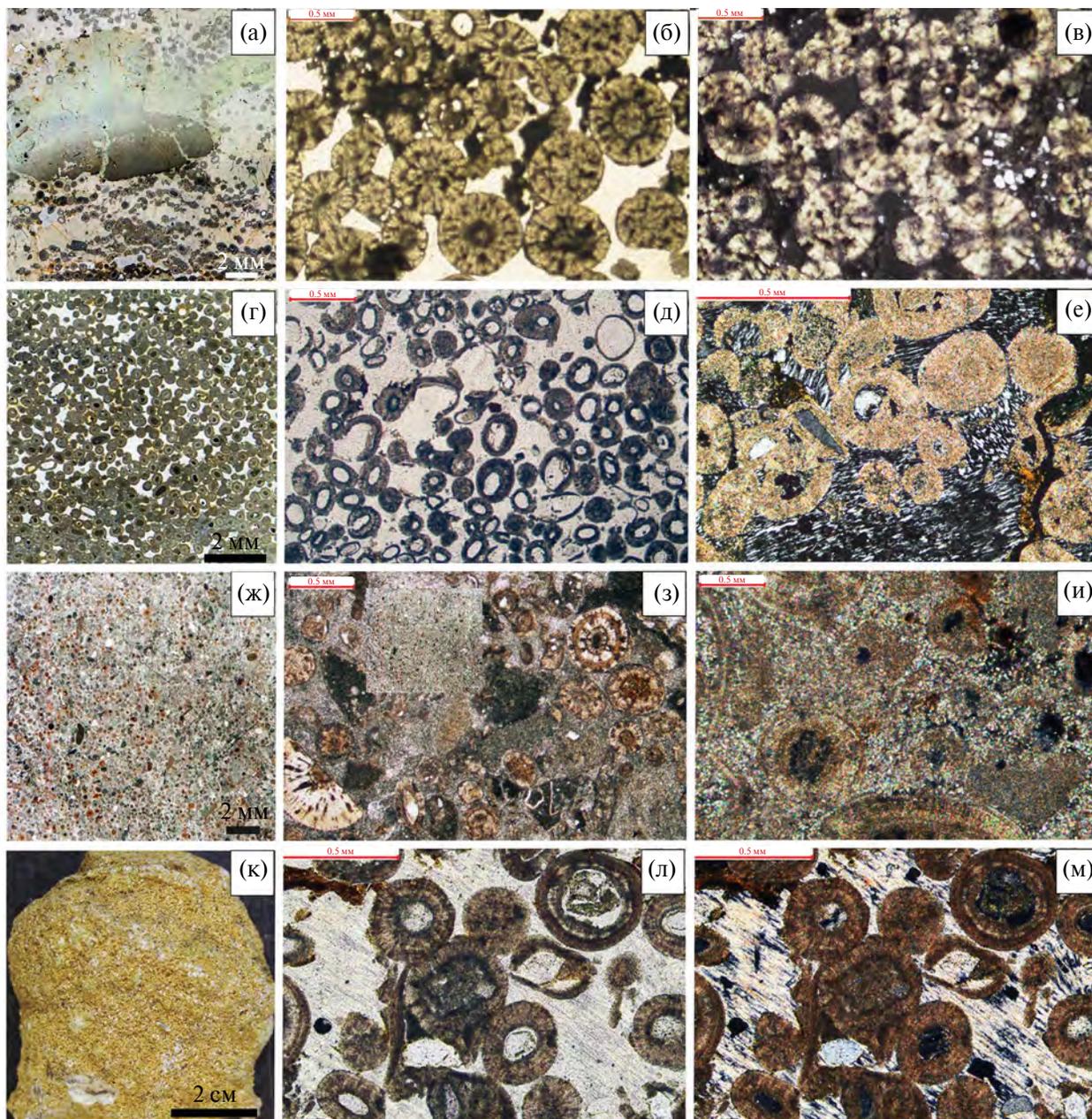


Рис. 6. Типы оолитовых карбонатов, их микрофотографии в оптическом микроскопе при нескрещенных (б, д, з, л) и скрещенных (в, е, и, м) николях.

а – глинистый известняк с неравномерными скоплениями оолитов, растресканными иловыми обломками, пористый; б, в – несортированные оолиты с частично выщелоченным глинистым (?) цементом, видна их радиально-лучистая структура и неравномерно распределенные угловатые зерна кварца между оолитами и в ядрах, обр. и шлиф Шар-11-19; г – оолитовый доломитовый известняк из гальки конглогравелита; д, е – несортированные по форме и размеру мелкие оолиты и их срастания, гипсовый цемент, в ядрах оолитов – кварц, гипс, ОВ и глинистое вещество, обр. и шлиф Шар-9-19; ж – пестроцветный оолитовый глинисто-доломитистый известняк; з – резко несортированные радиально-лучистые оолиты и их фрагменты с концентрическим строением, карбонатно-глинистый матрикс и обломки разного состава; и – структура оолитов насыщена карбонатно-глинистым веществом, обр. и шлиф Шир-5а-18; к – микропостройка из оолитов с гипсовым цементом; л, м – разного размера оолиты рыжеватого-бурого цвета с гипсовым цементом и фрагментами оолитов, включающих гипс, обр. и шлиф Шир-8-19.

по характеристике ядер, а также матрикса и цемента оолитовых пород (рис. 6). Следует добавить несколько слов о высоко-Mn кальците

(кутногорите). Ранее, по данным СЭМ-изображений и ЭДС-спектров, кутногорит был обнаружен в структуре карбонатных корок на мшанковых

биогермах, особенное его обилие отмечено в корках черного цвета, в образовании которых, как было установлено, участвовали газофлюидные высачивания [Антошкина и др., 2022]. Биогенный кутногорит впервые был установлен в донных осадках Южно-Каспийской котловины, где его присутствие объяснялось процессами микробного разложения органического вещества с образованием изотопно-легкой углекислоты, что подтверждено результатами радиоизотопного анализа скорости процессов CO_2 -ассимиляции и сульфат-редукции [Дара и др., 2015]. Рентгенофазовый анализ и ЭДС-диагностика карбонатных корок показали, что в них присутствуют высоко-Mn кальцит (кутногорит), магнезиальные кальциты и Са-доломит.

Химический состав оолитовых карбонатов и вмещающих их пород

Оолитовые карбонаты и глинистые карбонаты, встреченные в разрезах сульфатно-карбонатно-глинистых отложений, отличаются по химическому и нормативно-минеральному составу. Химический карбонатный анализ показал, что наиболее значительные вариации содержания нерастворимого остатка (н.о.) и доломитовой составляющей характерны для пород разреза бухты Широкая (табл. 2). В нерастворимой части проанализированных пород петрографическим методом установлены обломочный и аутигенный кварц, барит, галит, гипс, полевые шпаты.

Результаты определения нормативно-минерального состава свидетельствуют о практически постоянном присутствии доломитового компонента в известняках и глинистого вещества в переменном количестве. Изученный ранее фазовый состав тонкоплитчатых (первые мм) аргиллитов в разрезах бухт Широкая и Шарабай [Антошкина и др., 2024, табл. 3] показал, что глинистая фракция состоит из диоктаэдрической слюды (иллит), каолинита, хлорита, кварца, глауконита. Разбухающая фаза представлена слабоупорядоченными смешанослойными образованиями группы иллит-сметкита с различным соотношением иллитовых и смектитовых слоев в структуре и варьирующей степенью упорядоченности их чередования.

Фазовая характеристика оолитовых карбонатов по ИК-спектрам

ИК-спектры оолитовых карбонатов (рис. 7), демонстрируют полосу наиболее интенсивного поглощения с максимумами в области $1440-1450 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о преимущественно карбонатном веществе в изученных пробах. При этом положение максимумов карбонатной фазы соответствует в основном доломиту, но в оолитовой части проб отмечается более высокое содержание кальцитовой фазы. Во всех пробах имеется примесь кварца. Выделяется проба 8-19b, в ИК-спектре которой обнаружен полный набор интенсивных линий гипса. Следы линий гипса

Таблица 2. Химический состав карбонатных и глинистых пород

Проба	Содержание, %								Нормативно-минеральный состав (мол. %)			
	CaO	MgO	MnO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Н.О.	CO ₂	FeO	Дол.	Кал.	Гл.	Порода
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	Известняк доломитовый
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-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-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-9-19	47.56	4.59	0.06	0.30	0.16	5.19	41.99	0.16	21.14	73.63	5.23	Известняк доломитовый
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	Известняк доломитовый

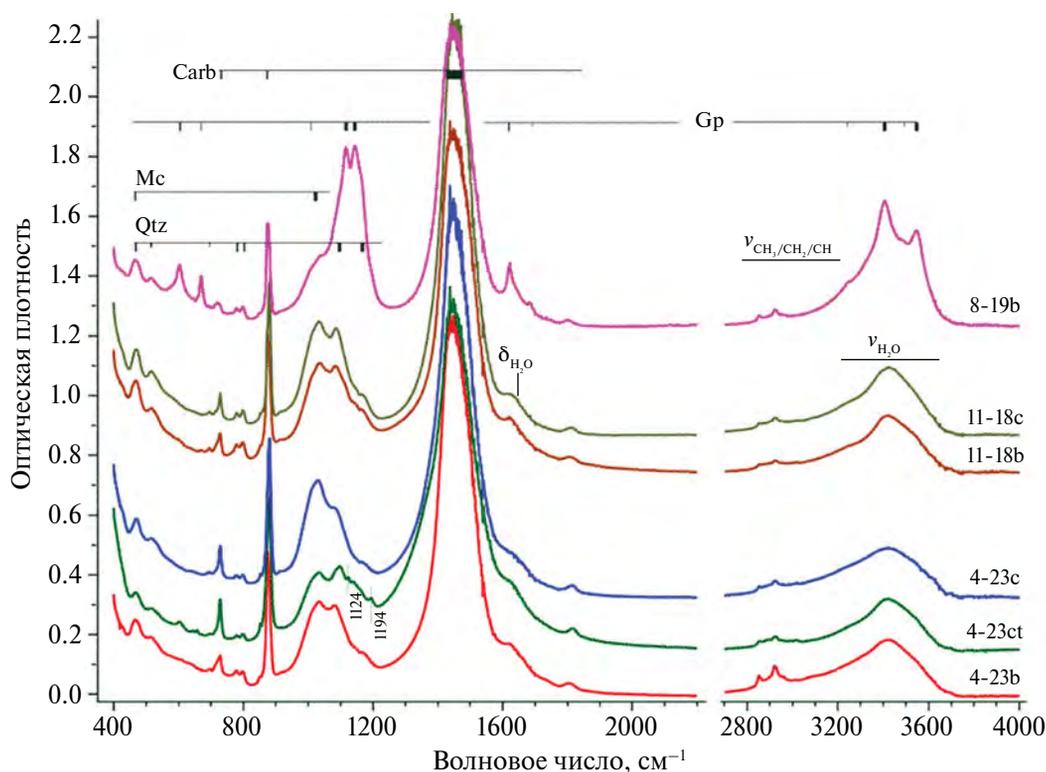


Рис. 7. ИК-спектры поглощения биогенного карбоната.

Для наглядности спектры сдвинуты по оси ординат снизу вверх.

Полосы ИК-поглощения: Carb – карбонат; Gp – гипс; Mc – слоистые силикаты; Qtz – кварц; $\nu_{\text{H}_2\text{O}}$ и $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ – валентные и деформационные ОН-колебания воды; $\nu_{\text{CH}_3/\text{CH}_2/\text{CH}}$ – валентные С–Н колебания алифатических групп органического вещества. Спектры нормированы на полную интегральную интенсивность в диапазоне 400–4000 cm^{-1} .

(670 cm^{-1}) присутствуют в спектрах обр. 11-18b и в цементе оолитовых карбонатов обр. 4-23c. Безоолитовые прослои (обр. 4-23c, 11-18c) отличаются повышенным содержанием слюд или гидрослюд (полосы 1030 cm^{-1}), пониженным содержанием кальцита и органической фазы (линии 2830–2900 cm^{-1}). Фоновые интенсивности линий 2830–2900 cm^{-1} относятся к обертонам карбоната.

Широкая полоса поглощения в диапазоне 3200–3600 cm^{-1} и относительно слабый пик 1630 cm^{-1} обусловлены соответственно валентными и деформационными колебаниями ОН-группировок воды, абсорбированной частичками препарата. Наиболее интенсивные полосы поглощения всех образцов с максимумами в области ~1450 cm^{-1} указывают на преимущественно карбонатный состав проб. Полоса ~1450 cm^{-1} относится к валентным асимметричным колебаниям карбонатной CO_3^{2-} -группировки (мода ν_3). Деформационные колебания этой группировки дают два узких пика ~880 (мода ν_3) и ~730 cm^{-1} (мода ν_4), слабое поглощение в области ~1810 cm^{-1} относится к комбинированной моде колебаний $\nu_4 + \nu_1$ (ν_1 неактивна в ИКС). Минеральная

принадлежность карбоната наиболее четко определяется по полосам мод колебаний ν_2 и ν_4 в диапазоне 700–900 cm^{-1} .

Детальные спектры ИК-поглощения образцов в этой области показаны на рис. 8а. Максимум полосы моды ν_2 у образцов 4-23ct, 4-23c и 11-8c приходится на 880–881 cm^{-1} , наблюдается также малоинтенсивный пик 853 cm^{-1} , моде ν_2 карбонатных группировок с ^{13}C . Максимум полосы моды ν_4 у этих образцов лежит в диапазоне 728–729 cm^{-1} . Такое положение полос ν_2 и ν_4 характерно для доломита [Chukanov, 2014, p. 17, 180 – C171, 195 – C207, 196 – C208). В образцах 11-18c и 4-23c максимум полосы моды ν_2 сдвинут к низким частотам (874 cm^{-1}), наблюдается двойной пик от карбонатных группировок с ^{13}C , а полоса моды ν_4 осложнена длинно частотным плечом 720 cm^{-1} . В спектре ИК-поглощения образца 8-19b наблюдается широкая полоса ν_4 с максимумом 720 cm^{-1} и плечом доломита 728 cm^{-1} . Понижение волнового числа моды ν_2 и появление дополнительной полосы ν_4 , сдвинутой от доломита на 8–9 cm^{-1} в область низких частот можно трактовать как появление в составе карбоната кальцитовой фазы.

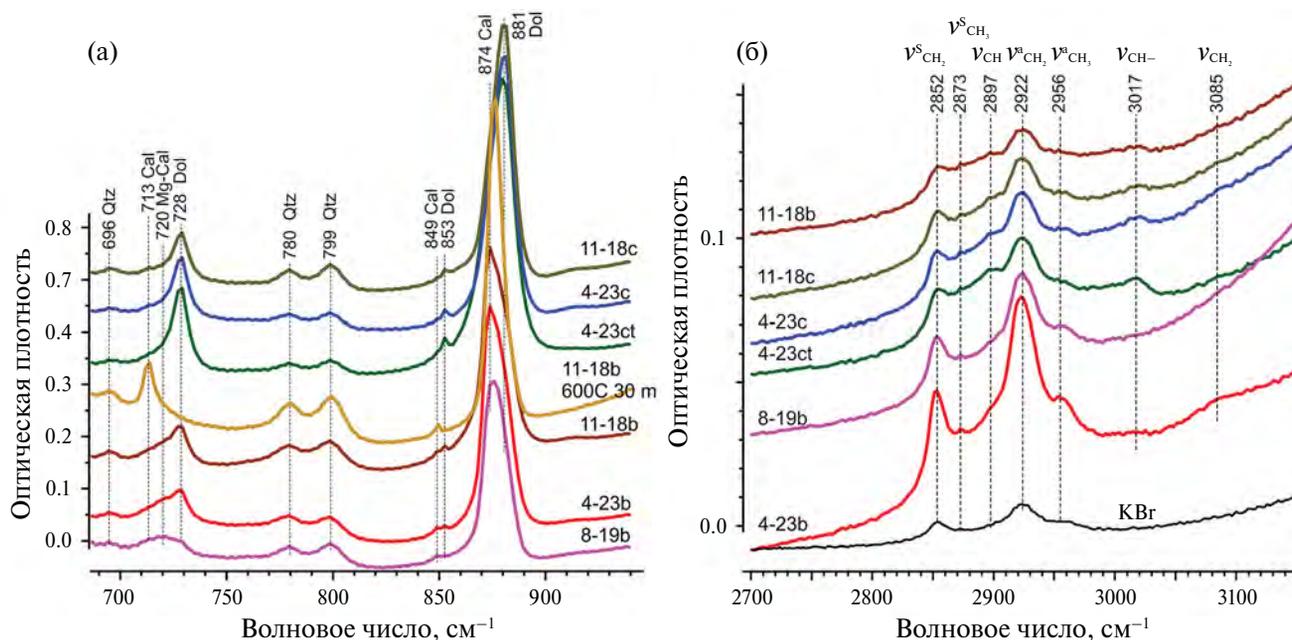


Рис. 8. Области ИК-поглощения полос деформационных колебаний карбонатной группировки (а) и валентных С–Н-колебаний органического вещества (б).

Для сравнения приведен спектр порошка KBr для таблеток образцов (б). Выделены полосы поглощения доломитовой (Dol) и кальцитовых фаз (Cal), кварца (Qtz), валентных асимметричных (ν^a) и симметричных колебаний (ν^s) С–Н-органического вещества. Спектры не нормированы.

Однако по данным [Chukanov, 2014, p. 17, 131 – С72] для номинально чистого кальцита должны наблюдаться большие сдвиги частот: для кальцита на 15 до 712–713 см^{-1} . Меньшая величина сдвига может быть связана с присутствием катионных примесей.

Например, согласно [Balan et al., 2017], присутствие ионов магния в биогенном кальците приводит к увеличению волнового числа полосы ν_4 . Если воспользоваться корреляционной зависимостью положения полосы ν_4 от содержания в биокальците изоморфного магния: ν_4 (см^{-1}) = $39.40 X_{\text{Mg}} + 712.2$ [Böttcher et al., 1997], то получим, что мольная доля MgCO_3 в кальците в среднем составляет 0.2. Отметим, что полуширина полосы ν_4 биогенного кальцита обр. 8-19в достигает 18 см^{-1} , она перекрывает как значение номинально чистого кальцита (712 см^{-1}), так и доломита (729 см^{-1}), что свидетельствует о неравномерном распределении Mg^{2+} в решетке биокарбоната. Биокальцит в больших количествах присутствует в оолитовой части проб. Образец биокарбоната 8-19в отличается наличием в спектрах ИК-поглощения интенсивных полос, однозначно относящихся к модам колебаний SO_4 -группировки и ОН-групп в структуре гипса. Отнесенные нами к решетке гипса полосы: 3546, 3485sh, 3407, 3248sh, 1685w, 1621, 1160sh, 1144, 1118,

1006w 670, 603 см^{-1} (sh – плечо, w – низкая интенсивность) соответствуют литературным данным [Chukanov, 2014 p. 1432, S212]. Следы линий гипса 603 и 670 см^{-1} присутствуют в спектрах обр. 11-18b и 4-23ct. В спектрах всех проб в диапазоне 950–1180 см^{-1} присутствует сложная полоса средней интенсивности, которая отнесена к валентным колебаниям SiO_4 -группировки. Ее высокочастотное крыло сформировано полосами ИК-поглощения кварца (особенности при 1168, ~1090 см^{-1}). К кварцу также относятся характерные малоинтенсивные полосы, присутствующие в спектрах всех проб: 799, 780, 696, 514 и 467 см^{-1} . Низкочастотное крыло основной полосы SiO_4 -групп с максимумом около 1030 см^{-1} относится к слоистым силикатам.

Группа линий в области 2800–3000 см^{-1} относится к валентным С–Н-колебаниям алифатических структур ОВ [Petersen, Nytoft, 2006]. Фоновое поглощение в данной области (см. рис. 8б, спектр KBr) имеет несколько иной спектральный состав и заметно ниже, чем в спектрах ИК образцов. Наиболее интенсивные полосы 2922 и 2852 см^{-1} отнесены к асимметричным и симметричным валентным С–Н колебаниям метиленовых групп. Менее ярко выраженные особенности 2956, 2873 и 2897 см^{-1} обусловлены соответственно симметричным и симметричным валентным

C–H-колебаниям метильных групп и валентным колебаниям изолированных СН-групп. Наибольшая интенсивность полос алифатических групп наблюдалась у оолитовых разностей проб (4-23b и 8-19b). На высокочастотном крыле данной спектральной области наблюдались проявленные в разной степени полосы 3017 и 3085 см⁻¹. Мы их относим к модам валентных колебаний C–H-связей алканов, или, возможно, ароматики. В спектре обр. 4-23ct с повышенной интенсивностью данных полос наблюдаются две дополнительные узкие малоинтенсивные линии 1194 и 1124 см⁻¹, которые можно отнести к деформационным C–H-ароматических структур органического вещества. После прокаливания оолитов при 600°C в течение 30 мин доломитовый компонент распадается, линии кальцитовой фазы сильно сужаются и смещаются к значениям чистого кальцита (см. рис. 8а, спектры 11-18 и 11-18b 600°C 30м).

Количественный фазовый состав оолитовых карбонатов

Количественная характеристика минерального состава проб оолитовых карбонатов получена с помощью порошковой рентгеновской дифракции. На дифрактограммах были выделены рефлексы доломита, кальцита, Mg-кальцита, кварца, иллита, гипса, предположительно полевых шпатов и каолинита. Во всех пробах оолиты имеют красный оттенок, в целом пробы желтовато-коричневые. Пигментация, скорее всего, связана с присутствием гематита и гетита. Однако только в образце 11-18с проявлены рефлексы гетита, возможно, вследствие малого содержания этого

минерала в исследованных оолитовых карбонатах и/или рентгено-аморфного характера железистой фазы. Основные выделенные фазы и их представительность в изучаемых образцах соответствуют данным ИК-спектроскопии. В табл. 3 представлены полученные количественные соотношения минеральных фаз в проанализированных пробах, а на рис. 9 результаты фиттинга экспериментальных и рассчитанных дифрактограмм. Так же, как и по результатам ИК-спектроскопии, рентгено-дифрактометрические данные указывают на более высокое содержание Mg-кальцита в оолитовой части исследованных карбонатов. Интересно, что для более полного соответствия экспериментальных и расчетных дифрактограмм необходимо допустить присутствие в проанализированных пробах нескольких различных фаз кальцита, в том числе манганокальцита.

Таблица 3. Количественное содержание минералов по данным рентгеновской дифракции

№ обр.	Do	Mg-Ca	Ca	Q	Mi	Fsp	Kln	G	Gth
4-23b	45	13	18	14	6	2	2	–	–
4-23c	68	13	2	5	8	1	2	1?	–
4-23ct	70	12	2	4	8	1	1	–	–
11-18b	49	16	9	13	11	–	–	2	–
11-18c	42	23	1?	16	5	2	–	3	3
8-19b	8	34	3	15	5	3	1?	33	–

Примечание. Do – доломит, Ca – кальцит, Mg-Ca – магнезиальный кальцит, Q – кварц, Mi – иллит, Fsp – полевой шпат, Kln – каолинит, G – гипс, Gth – гетит.

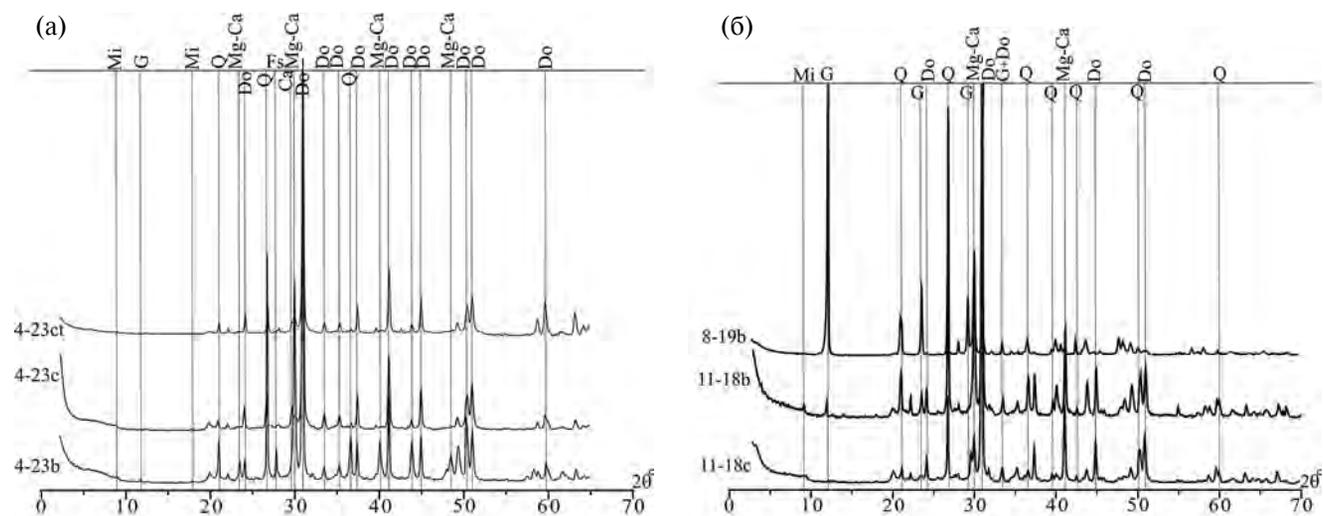


Рис. 9. Результаты фиттинга дифрактограмм проб оолитовых карбонатов.

а – бухта Шарабай, б – бухта Широкая.

Q – кварц, Ca – кальцит, Mg-Ca – Mg-кальцит, Do – доломит, Mi – слюда (иллит), G – гипс, Fs – полевой шпат (альбит).

Для подтверждения предполагаемого доломитового состава оолитов было проведено специальное исследование для определения параметров элементарной ячейки карбонатной фазы. Впервые, согласно расчетным данным [Graf, 1961], для чистого доломита состава $\text{Ca}_{0.50}\text{Mg}_{0.50}(\text{CO}_3)_2$ межплоскостное расстояние d_{104} составляет 2.886 Å. Выяснилось, что в составе некоторых доломитов имеется избыток атомов кальция: например, $\text{Ca}_{0.51}\text{Mg}_{0.49}(\text{CO}_3)_2$ и d_{104} – 2.889 Å (кальциевые доломиты), или избыток атомов магния: $\text{Ca}_{0.48}\text{Mg}_{0.52}(\text{CO}_3)_2$ и d_{104} – 2.880 Å (магнезиальные доломиты). При этих параметрах кальциевые доломиты характерны для первично осажденных доломитов, а магнезиальные доломиты – для более поздних стадий. Затем диапазон параметров межплоскостного расстояния d_{104} был расширен [Veizer, 1983] на основании того, что в структуре кальциевых доломитов избыток CaCO_3 может достигать 7 мол. % по отношению к доломиту, и такие первично осадочные доломиты характеризуются значением d_{104} от 2.887 до 2.90 Å. Исследованные образцы оолитовых карбонатов и глинисто-карбонатных пород с присутствием оолитов (табл. 4) характеризуются значениями межплоскостного расстояния d_{104} , варьирующими от 2.899 до 2.907 Å в доломитах.

Во всех исследованных образцах диагностируется низкомагнезиальный кальцит (в обр. Шар-11-19 только он) с $d_{104} \sim 3.020\text{--}3.027$ Å. Кроме того присутствуют также высокомагнезиальный кальцит ($d_{104} \sim 2.977\text{--}3.007$ Å) и Са-доломит ($d_{104} \sim 2.895\text{--}2.907$ Å). В образце Шар-9-19 преобладают высокомагнезиальный кальцит, низкомагнезиальный кальцит и доломит. В обр. Шир-8-19 доломитовый рефлекс 104 несколько уширен, что может свидетельствовать о присутствии двух разновидностей доломита – стехиометрического и Са-избыточного, которым сложены оолиты в породе ($d_{104} \sim 2.903$ Å). Такая ассоциация

нередко встречается в строматолитах и характерна для биогенного минералообразования в морских и озерных обстановках [Dupraz et al., 2009; Солотчина и др., 2009; Oliver et al., 2010; Samyulina et al., 2019].

Электронно-парамагнитные спектроскопические характеристики оолитов

Обзорные ЭПР-спектры исходных проб и проб, прошедших термоактивацию, показаны на рис. 10. Спектры исходных образцов и термоактивированных при 350°C содержат только интенсивный секстет уширенных линий Mn^{2+} в решетке карбоната. Форма основных линий секстетов и расположенных между ними линий запрещенных переходов у всех образцов, за исключением 8-11b, в основном соответствует ионам Mn^{2+} в решетке доломита. В спектре обр. 8-11b форма запрещенных линий (четкие дублеты) указывает на принадлежность Mn^{2+} к решетке кальцита. Значительная ширина линий секстета Mn^{2+} указывает на высокие содержания примесного иона в доломите и кальците, что характерно для терригенных или прибрежно-морских карбонатов (обогащение воды “терригенными” ионами Mn). Интегральная интенсивность линий Mn^{2+} несколько выше в пробах безоолитовых прослоев (см. табл. 1, обр. 4-24b и 4-23c, 11-18b и 11-18c). В оолитовой части пробы повышенная интенсивность Mn^{2+} наблюдается в цементе оолитов (обр. 4-23ct). Эта особенность соответствует распределению в образцах фаз доломит-кальцит (см. табл. 4).

После термоактивации интегральная интенсивность спектра Mn^{2+} образцов 4-23 и 8-19b последовательно возрастает, причем ее рост связан в основном с увеличением ширины линий. Возможно, обжиг приводит к некоторой перекристаллизации низкоупорядоченной части карбонатной фазы. После обжига при 600°C в спектрах всех проб появляется слабый сигнал с

Таблица 4. Величина межплоскостного расстояния рефлекса 104 в кальцитах и доломите, Å

№ п/п	№ обр.	Кальцит	Mg-кальцит	Доломит	Примечание
1	Шар-11-19	3.027	–	–	
2	Шар-9-19	3.026	2.990	3.902	
3	Шар-17-18	3.023	2.988	2.907	
4	Шар-5а-18	3.020	2.978	2.899	
5	Шир-11-18	3.027	2.977	2.902	
6	Шир-8-19	3.020	3.007	2.895	Вероятно, присутствуют 2 вида доломита
7	Шир-8-19-оо	3.023	2.985	2.903	Оолиты

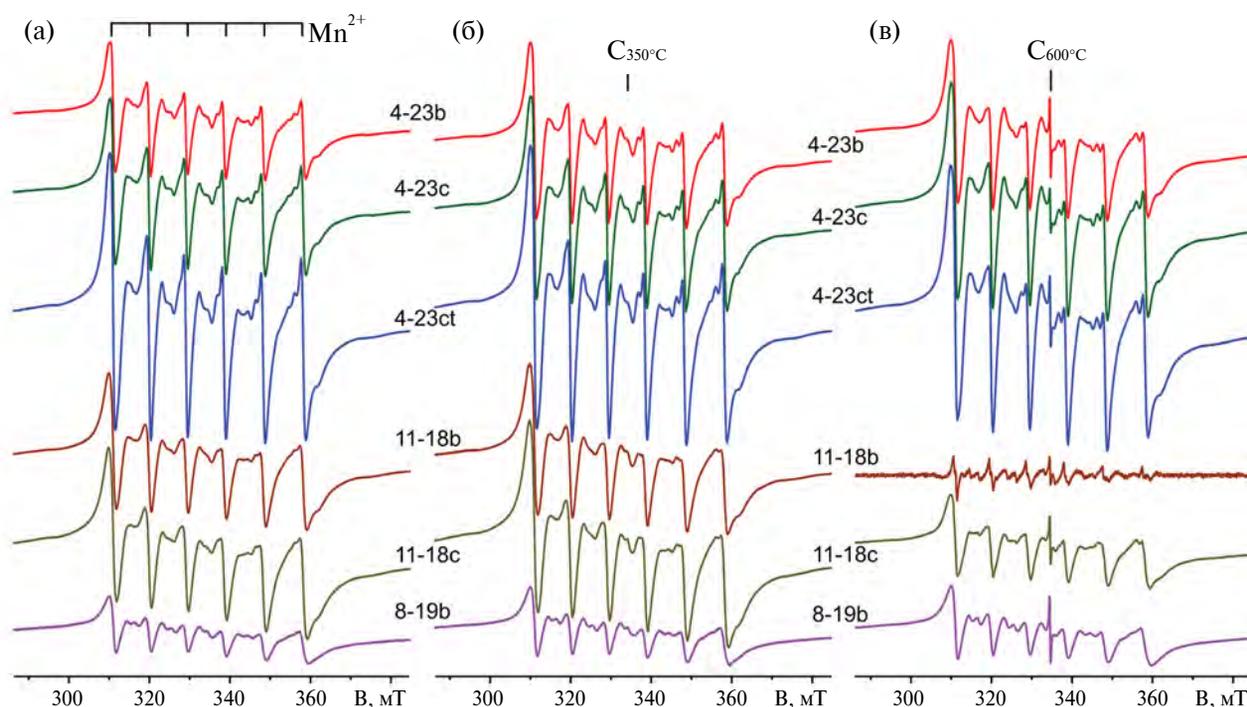


Рис. 10. ЭПР в области центрального перехода Mn^{2+} исходных (а) и последовательно прогретых в течение 30 мин при 350°C (б) и 600°C (в) проб.

Спектры приведены к единой навеске, усилению и резонансной частоте 9379.43 МГц. Из спектров (см. рис. 10в) проб 11-18b, 11-18с и 8-19b отфильтрован широкий компонент $\Delta B_{pp} = 65-70$ мТ, $g \approx 2$.

Таблица 5. Интегральная интенсивность* спектра ЭПР Mn^{2+}

Образец	Исходный	Термоактивация 30 мин	
		350°C	600°C
4-23b	21	41	45
4-23c	24	34	50
4-23ct	44	61	67
11-18b	44	56	3
11-18c	55	77	23
8-19b	15	19	18

Примечание. *Определена как произведение амплитуды на квадрат ширины (расстояние между точками экстремумов) первой низкополевой линии.

$g \approx 4.27$ от ионов Fe^{3+} в составе силикатных фаз. В спектре пробы 8-19b после обжига при 600°C появилась интенсивная широкая полоса (60–70 мТ, $g \approx 2$) лоренцевой формы без существенного изменения сигнала Mn^{2+} (табл. 5, см. рис. 10). Такая же полоса появилась в спектрах обр. 11-18, но при этом резко снизилась интенсивность Mn^{2+} , а у обр. 11-18b слабый остаточный спектр Mn^{2+} преобразовался в чисто кальцитовый. После термоактивации интегральная интенсивность спектра Mn^{2+} образцов 4-23 и 8-19b последовательно

возрастает, причем ее рост связан в основном с увеличением ширины линий. Возможно, обжиг приводит к некоторой перекристаллизации низкоупорядоченной части карбонатной фазы. То есть в этой пробе доломит распался при относительно низкой температуре (600°C), что подтверждено ИК-спектрами. Широкая лоренцевая полоса (60–70 мТ, $g \approx 2$) относится к магнитноупорядоченным фазам оксидов железа. Некоторые оолиты пробы 11-18b приобрели после обжига 600°C черную окраску и стали сильномагнитными. Для получения спектров оолиты были отмагничены, а навеска для записи спектров была снижена до 50 мг. Очевидно, в результате обжига при 600°C происходит преобразование ультрадисперсного гетита, имеющегося в составе этих образцов, в сильномагнитные оксиды маггемит-магнетит. В восстановительных условиях, например в присутствии органики, ультрадисперсный гетит в интервале температур 400–600°C преобразуется в магнетит, что было показано на примере Керченских оолитовых железных руд [Лютоев и др., 2016].

Обжиг при 600°C образцов 11-18b, с и 8-19b приводит к появлению широкой интенсивной полосы лоренцевой формы с $g \approx 2$ (ширина по точкам экстремумов $\Delta B_{pp} = 65-70$ мТ). Пиковая

интенсивность полосы в спектрах образцов 11-18с и 8-19b сопоставима с пиковой интенсивностью линий Mn^{2+} в спектрах образцов после обжига при $350^\circ C$ (см. рис. 10б), а в случае образца 11-18b — на порядок выше. В отличие от образцов серии 4-23, обжиг при $600^\circ C$ образцов 11-18b, с и 8-19b приводит не к увеличению, а резкому снижению интенсивности линий Mn^{2+} . При этом спектры Mn^{2+} образцов 11-18с и 8-19b не изменяют форму и остаются существенно доломитовыми. В спектре пробы 11-18b после обжига при $600^\circ C$ остаются лишь следы спектра Mn^{2+} , при этом он относится к чисто кальцитовому (см. рис. 10в), широкий компонент удален в пострегистрационной фильтрации спектров. То есть в этой пробе доломит распался при относительно низкой температуре ($600^\circ C$), что подтверждено ИК-спектрами (см. рис. 9а). Продукты распада доломита (MgO , CaO после гидратации), частично могут наследовать примесные ионы Mn^{2+} [Котова и др., 2001], но их доминирующая часть выпадает в виде оксидов марганца [Granwehr et al., 2004]. В спектрах проб 11-18b, с и 8-19b (см. рис. 10в) линии от ионов Mn^{2+} в решетках оксидов кальция и магния не обнаружены. Ионы марганца при обжиге формируют собственные оксидные фазы, дающие свой вклад в широкую полосу $g \approx 2$ спектров ЭПР.

Наряду с изменениями секстетного спектра Mn^{2+} в ходе термоактивации появляются линии органических радикалов в виде небольшого

изменения фона между 3 и 4 линиями Mn^{2+} после обжига при $350^\circ C$ и узкой интенсивной линией в этом же спектральном диапазоне после обжига при $600^\circ C$ (см. рис. 10б, 10в). Для выделения линий органических радикалов в диапазоне развертки магнитного поля 335 ± 5 мТ использован фон, полученный сглаживанием с широким окном записи спектра в интервале 335 ± 50 мТ. Линии свободных радикалов $C_{350^\circ C}$, появляющейся после термической активации при $350^\circ C$, имеют очень низкую интенсивность. Фон от ионов Mn^{2+} полностью удалить не удается, в ряде случаев наблюдается несимметричная форма линии углеродного радикала. В случае относительно хорошей записи линии обнаружено, что форма является гауссовой (рис. 11а). Ширина линий $C_{300^\circ C}$ по точкам экстремумов $0.6-1.0$ мТ, $g = 2.0032-2.0035$ (см. табл. 5). Узкая линия углеродных радикалов ($C_{600^\circ C}$), появляющаяся в спектрах, обожженных при $600^\circ C$ образцов, поддается качественной фильтрации полос спектра Mn^{2+} . Форма линии Лоренца, шириной $0.2-0.3$ мТ и g -фактором 2.0028 (см. рис. 11б), связана с механизмом обменного сужения линий спектра, которое происходит в поликонденсированных ароматических цепях органического соединения. Отсутствие ЭПР-сигнала свободных радикалов ОВ в исходных образцах указывает на низкую степень его деградации, сохраняющуюся на начальной стадии катагенетического изменения пород. Данные углеродные радикалы

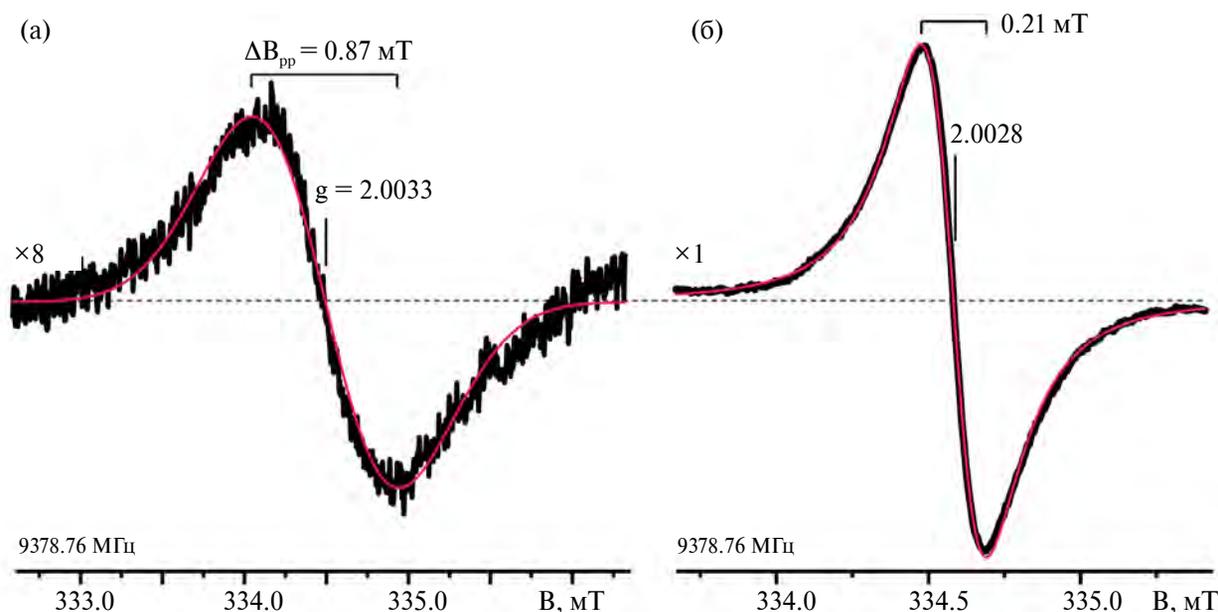


Рис. 11. Сигналы углеродных радикалов в спектрах ЭПР (толстая черная линия) обожженных образцов карбоната и их аппроксимация (тонкая красная линия).

а — образец 11-18с, обжиг $350^\circ C$ 30 мин, аппроксимация гауссовой функцией; б — образец 4-23b, обжиг $350^\circ C$ 30 мин, затем $600^\circ C$ 30 мин, аппроксимация лоренцевой функцией.

Таблица 6. Характеристики углеродных радикалов в обожженных пробах

Образец	350°C, 30 мин			600°C, 30 мин		
	g	ΔB , мГ	C, 10^{16} сп/г	g	ΔB , мГ	C, 10^{16} сп/г
4-23b	2.0034	0.64	0.5	2.0028	0.21	6.1
4-23c	2.0034	0.94	2	2.0028	0.25	4.8
4-23ct	2.0032	1.0	2	2.0028	0.22	6.5
11-18b	2.0034	0.9	3	2.0028	0.24	3
11-18c	2.0033	0.87	3	2.0027	0.23	4
8-19b	2.0035	0.60	0.5	2.0028	0.25	7.2

относятся к углефицированному ОВ животного происхождения его белковым компонентам [Леона и др., 2005; Галеев и др., 2006]. Концентрации углеродных радикалов $C_{350^\circ\text{C}}$ варьируют в пределах $(0.5-3) \cdot 10^{16}$ спин/г, а углеродных радикалов $C_{600^\circ\text{C}}$ она заметно выше – $(3-7) \cdot 10^{16}$ спин/г (табл. 6).

Для определения концентраций углеродных радикалов использовано сравнение интегральных площадей под линиями образца и эталонного ДФПГ с известным количеством спинов. Расчет концентрации C производился по уравнению:

$$C = N_0 \Delta \frac{K_x \cdot A_x \cdot \Delta B_x^2}{K_0 \cdot A_0 \cdot \Delta B_0^2} \cdot \frac{G_0}{G_x} \cdot \frac{B_0}{B_x} \cdot \frac{1}{m_x} \left[\frac{\text{спин}}{\text{грамм}} \right],$$

где N_0 – количество спинов в эталоне; K – коэффициент формы линии (3.628 у линии лоренцевой

формы и 1.034 – гауссовой); A – амплитуда линии в форме производной; ΔB – ее ширина по точкам экстремумов; G – усиление при записи спектров; B_0 – амплитуда ВЧ-модуляции; m – навеска (г). Индекс “0” относится к эталонному, “x” – изучаемым образцам. В качестве эталонного образца использован ДФПГ, ($N_0 = 1.96 \cdot 10^{17}$ спин). Погрешность определения относительных значений концентрации $C_{350^\circ\text{C}}$ – 20%, $C_{600^\circ\text{C}}$ – 10%. Погрешность определения абсолютных значений оценивается в 30–50%.

Полученные значения концентраций углеродных радикалов $C_{350^\circ\text{C}}$ и $C_{600^\circ\text{C}}$ даны в табл. 5. Концентрации углеродных радикалов $C_{350^\circ\text{C}}$ варьируют в пределах $(0.5-3) \cdot 10^{16}$ спин/г, а углеродных радикалов $C_{600^\circ\text{C}}$ она заметно выше – $(3-7) \cdot 10^{16}$ спин/г. Между концентрациями углеродных радикалов, по-видимому, имеется отрицательная корреляция (рис. 12). Вероятно, ОВ растительного и белкового животного типа в рассматриваемой минерализации являются конкурирующими. По серии образцов 4-23 можно заключить, что ОВ животного типа ($C_{600^\circ\text{C}}$) тяготеет к оолитовой части, а органика растительного типа более-менее равномерно распределена во всех частях штудфов.

Химико-битуминологический состав ОВ оолитовых карбонатов

Выявленное содержание $C_{\text{орг}}$ в исследованных породах составляет 0.12% (табл. 7), а выход ХБА колеблется от 0.011 до 0.015%. Значения коэффициента битуминозности – $\beta_{\text{ХБ}}$ (ХБА/ $C_{\text{орг}}$) менее 5% свидетельствуют об автохтонности битумоидов вмещающим отложениям и носят остаточный

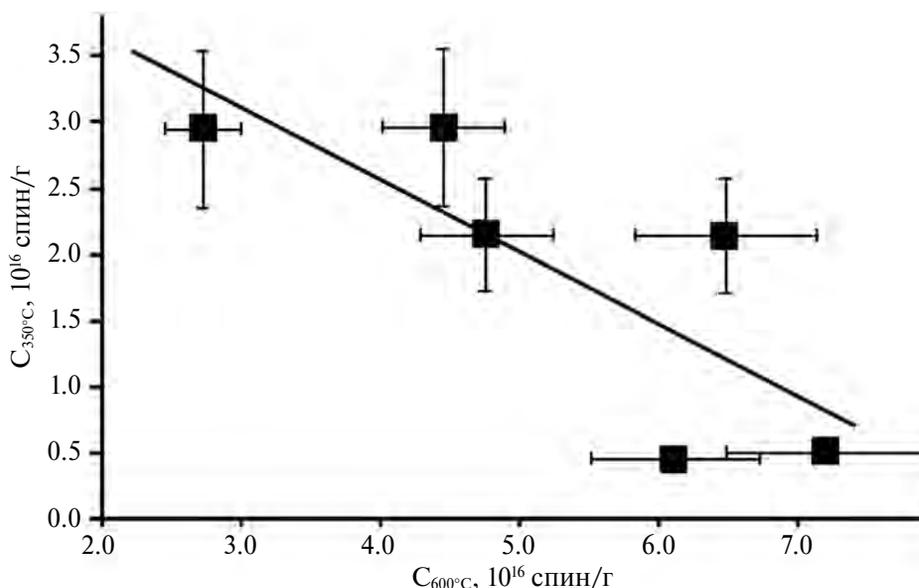
**Рис. 12.** Соотношение между концентрациями углеродных радикалов $C_{350^\circ\text{C}}$ и $C_{600^\circ\text{C}}$.

Таблица 7. Геохимическая характеристика ОВ оолитовых карбонатов

Проба	Показатель											
	C _{орг} , %	ХБА, %	Выход УВ, %	НОП, %	β _{ХБ} , %	Σ _н -C ₁₅ -C ₁₈ , %	Σ _н -C ₁₉ -C ₂₄ , %	Σ _н -C ₂₅ -C ₃₄ , %	K _{нч} C ₁₇	Pr/Ph	K _i	Σi/Σn
Шар-2-9-20	0.12	0.011	6.3	12.22	2.67	45	30	25	1.67	0.77	0.45	0.18
Шир-8-19b	0.12	0.015	16.7	40.24	2.50	23	44	32	1.32	0.39	0.47	0.10

Примечание. НОП – нерастворимый остаток породы; β_{ХБ}, % – коэффициент битуминозности; Pr – пристан; Ph – фитан; K_{нч}C₁₇ = 2n-C₁₇/(n-C₁₆ + n-C₁₈); Σi – сумма изопреноидных алканов; Σ_н – сумма n-алканов; K_i = (Pr + Ph)/(n-C₁₇ + n-C₁₈).

характер [Вассоевич, 1986]. Для оценки условий накопления ОВ и степени его катагенетического преобразования в исследуемых породах были использованы данные по распределению алканов как нормального строения (n-алканы), так 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 проб оолитовых карбонатов наблюдается два типа молекулярно-массового распределения n-алканов и изопреноидов, отражающих различия в составе ОВ. Для пробы из бухты Шарабай максимум в распределении алкановых углеводородов приходится на n-алканы состава C₁₅-C₁₈. Присутствие n-пентадекана (n-C₁₅) и n-гептадекана (n-C₁₇) характеризует в качестве первичного источника ОВ зеленые водоросли и цианобактерии. В карбонатах бухты Широкая показывают максимальные величины n-C₁₈, присущие углеводородам бактерий, свидетельствуя об усилении бактериальной активности [Хант, 1982]. Для карбонатов бухты Широкая коэффициент нечетности (K_{нч}C₁₇) = 1.32, а для карбонатов бухты Шарабай (K_{нч}C₁₇) = 1.67, что указывает на наибольший вклад цианобактерий в исходное ОВ. Пробы характеризуются невысокими концентрациями изопреноидных алканов по сравнению с алканами нормального строения (отношение Σi/Σn – 0.18). Отношение Pr/Ph составляет 0.77, показывая слабо восстановительные условия придонных вод. Для алифатической фракции битумоидов, выделенной из пробы бухты Широкая, значения коэффициента K_i и отношения Σi/Σn сходны с данными для пробы из бухты Шарабай. Однако Pr/Ph более чем в два раза ниже, что говорит об устойчивых восстановительных условиях седиментации. Величина коэффициента K_i составляет 0.45–0.47, что обычно характерно для ОВ, не превышающего стадий ПК₃–МК₁ [Дорогочинская и др., 1993]. Высокий

нафтовый фон говорит о низкой степени катагенетического преобразования ОВ.

Изотопный состав (δ¹³C_{carb} и δ¹³C_{org}) оолитовых карбонатов и пород с оолитами

В карбонатном веществе изученных образцов изотопные коэффициенты варьируются в необычно широких для морских карбонатов пределах (‰): δ¹³C_{carb} = –6.01...+5.44, а δ¹³C_{org} = –20.86...–26.91 (табл. 8). Анализ изотопной неоднородности карбонатного вещества (δ¹³C_{carb}, ‰) показал, что наибольший разброс изотопных величин имеют породы с содержанием глинистого и пелитоморфного компонента, тогда как разброс величин δ¹³C_{org} не поддерживает такую однозначную картину. Для него важен состав и количество поступающего в морской бассейн ОВ. Собственно оолитовые разности характеризуются варьирующими в пределах 4‰ значениями как карбонатного (+2.73...+5.44‰), так и органического углерода (–24.73...–20.86‰). Для наглядности изотопной обособленности оолитовых образований среди карбонатных, терригенно-карбонатных и терригенных пород нижнего мезотиса по опубликованным ранее изотопным характеристикам в изучаемых разрезах [Антошкина и др., 2024] построена диаграмма изотопного распределения карбонатного и органического углерода (рис. 13).

Полученные результаты распределения изотопного состава углерода в оолитовых песчаниках, по сравнению с другими нижнемезотическими породами, сгруппированными по нормативно-минеральному составу (кальцит–доломит–глина), показывают фактически их центральное положение среди этих пород. Исключением является обр. Шар-2/7-20 (см. табл. 8) с оолитами в пелитоморфном известняке и величиной δ¹³C_{carb} = –6.01‰ (не включена совместно с оолитовыми песчаниками), которая отражает опресненность морских вод, не характерную для изотопных величин углерода карбонатов исследуемых оолитов. В этом случае оолиты поступили в пелитоморфный осадок, условия в котором

Таблица 8. Изотопный состав карбонатного и органического углерода

Проба	Характеристика пород с оолитами	$^{13}\text{C}_{\text{carb}}$, ‰	$^{13}\text{C}_{\text{org}}$, ‰
Шир-24-18	Оолитовый известняк с пелитоморфным матриксом	-0.21	-26.91
Шир-1-20	Оолитовый глинисто-доломитовый известняк	5.44	-21.80
Шар-11-19	Оолитовая микропостройка с гипсовым цементом	3.30	-21.53
Шар-96-19	Оолитовая черная галька в оолитовом конглогравелите	4.37	-20.86
Шар-6-19	Оолитовая светлая галька в оолитовом конглогравелите	2.73	-24.73
Шар-2/7-20	Известняк пелитоморфный с оолитами	-6.01	-24.95

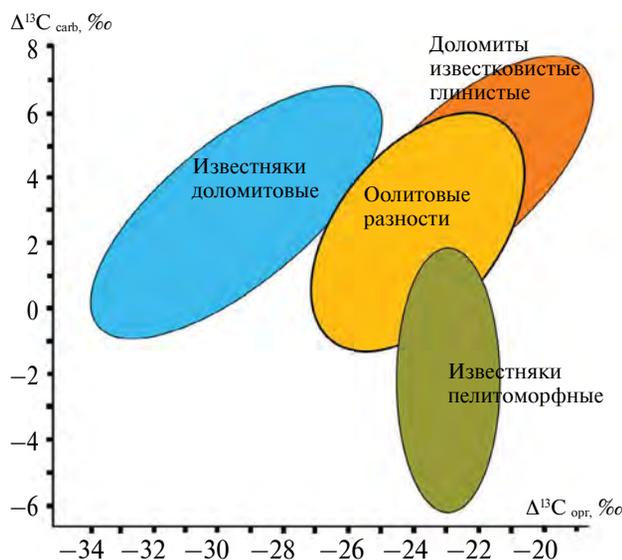


Рис. 13. Вариации изотопного состава карбонатного и органического углерода оолитовых карбонатов, пелитоморфных и глинистых известняков с разным содержанием оолитов среди нижнемэотических мшанковых биогермных и биокластовых известняков и карбонатно-глинистых пород.

отличались от первичной обстановки их формирования. Изотопные величины карбонатного углерода в оолитах тяготеют к интервалу повышенных значений $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$.

Электронно-микроскопические исследования оолитовых карбонатов

Наблюдения в оптическом и сканирующем электронном микроскопе в сочетании с ИК-спектроскопией и рентгеновской дифрактометрией показывают, что оолиты различаются по минеральному составу, и это отражается в цветовой гамме оолитовых карбонатов, и в их структуре (рис. 14). В оолитах обнаружены внеклеточные полимерные вещества (ЭПС) в виде fossilized биопленки, фрамбоидальный пирит, гетит и гематит, что указывает на участие

сульфат- и железоредуцирующих бактерий в построении оолитовых образований. Под минерализованной биопленкой отмечаются кварц, низко- и высоко-Mg кальцит, кутногорит, галит, доломит и микровключения, такие как слюда, монацит, уранинит, вольфрамит, шеелит и другие, вероятно, налипшие на внеклеточное биополимерное вещество. В ядрах ооидов помимо алюмосиликатного матрикса часто присутствуют бактериально индуцированные кутногорит и фрамбоидальный пирит, галит, барит, гипс, кварц. Встречен Mn-кальцит, о возможности присутствия которого свидетельствуют результаты рентгеновской дифрактометрии, а также анкерит (?). Важно отметить для оолитовых песчаников, что гипс присутствует не только в ядрах оолитов, но и в качестве цемента. Огипсование осадков на стадии образования оолитов доказано данными рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии, т.е. можно считать их сформированными на начальных этапах раннего диагенеза. Это могло происходить потому, что в процессе жизнедеятельности бактерии создают соответствующие кислотно-щелочные обстановки и образуют внеклеточное полимерное вещество (биопленку), на которую сорбируются находящиеся в воде ионы и fossilize ее, образуя затем соответствующие минералы. Такая седиментационная модель обосновывается присутствием гипса, карбонатных и других минералов в fossilized биопленке. Имеются публикации о синседиментации карбонатов и эвапоритов (например, [Wright, Oren, 2005]).

Оболочка оолитов обычно сложена низко- и высокомагнезиальным кальцитом (радиально-лучистая структура), но в присутствии гипсового цемента может быть представлена микрозернистым доломитом (зернистая структура) (см. рис. 14а). На рис. 14в можно видеть идиоморфные аутигенные кристаллы микрозернистого доломита, обрамляющие галитовое ядро оолита. Как установлено, белые и черные карбонатные

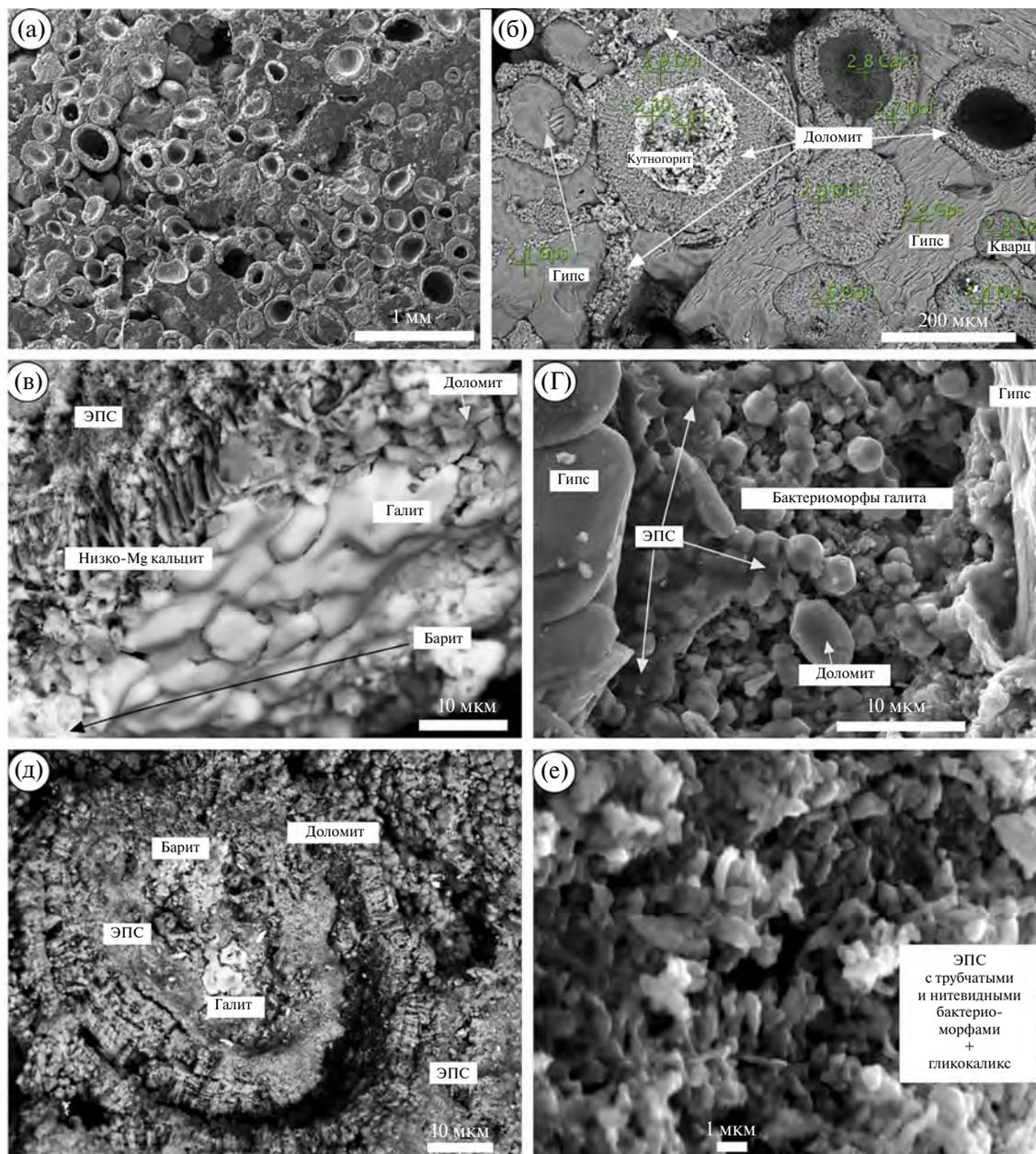


Рис. 14. Характерные признаки состава и строения оолитовых карбонатов на СЭМ-снимках.

а – общий вид оолитового глинисто-доломитового известняка, обр. Шар-11-19; б – оолиты с зернистой структурой доломитовой оболочки с гипсовым цементом и аутигенным кутногоритом в ядре и оболочке, обр. Шир-8-19; в – вид оолита со стороны ядра в биопленке, включающей аутигенную минерализацию галита и барита, обр. Шар-9-19; г – бактериоморфы галита с рассеянными микрочастицами барита в гипсовом цементе, обр. Шар-9-19; д – сложно построенный оолит с аутигенными минералами галита и барита под биопленкой в ядре, обр. Шир-11-18; е – ЭПС алюмосиликатного состава ядра центральной зоны оолита, обр. Шир-11-18.

оолиты в одном и том же слое слагают отдельные тонкие (2–3 см) линзы разной протяженности, но чаще они находятся в разных слоях (см. рис. 5). На рис. 5в показан слой желтых оолитовых глинисто-доломитовых известняков с подобными линзовидными телами, подчеркивающими неравномерную косую слоистость, среди которых

скопления с черных оолитов выделяются на фоне светлой окраски слоя своим более темным цветом. В ядрах белых оолитов чаще всего можно встретить кварц, глинистое вещество, тогда как ядра черных оолитов часто также включают микрокристаллический доломит и кутногорит в биопленке (см. рис. 14б, 15б–15е).

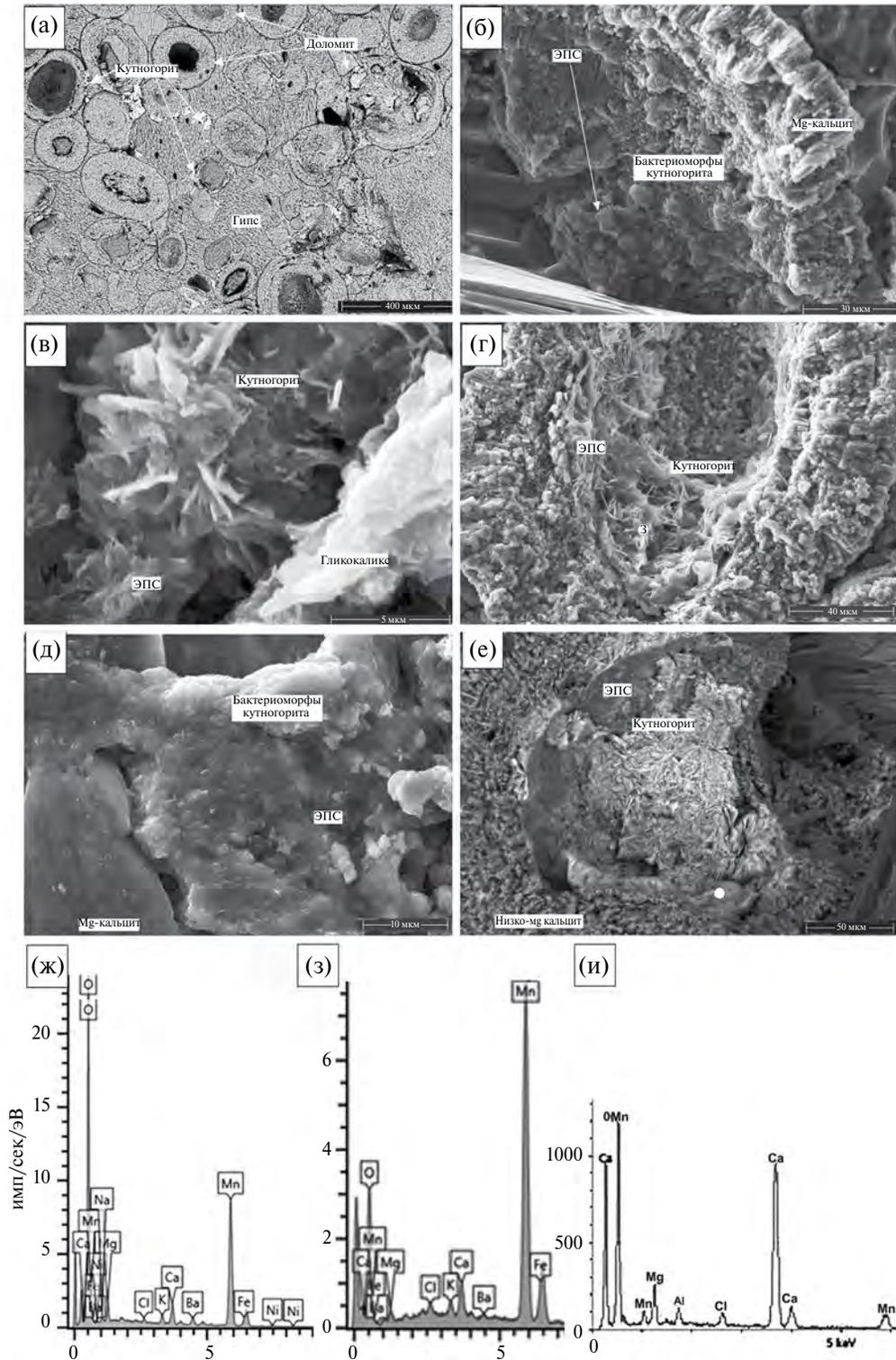


Рис. 15. Характеристика строения и минерального состава черных оолитов.

а – общий вид участка оолитовой песчанника с распространением кутногорита в оболочке оолитов и межоолитовом пространстве с гипсовым цементом, обр. Шар-8-19; б – вид структуры ядра с бактериоморфами кутногорита под минерализованной биопленкой в основании первой оболочки, обр. Шар-11-19; в – звездчатые бактериоморфы кутногорита под биопленкой, обр. Шар-9-19; г – биопленка с бактериоморфами кутногорита в центре ядра оолита с коркой из Mg-кальцита, обр. Шар-8-19; д – фоссилизированная биопленка с зародышами бактериоморф кутногорита, обр. Шар-8-19; е – кутногорит, слагающий ядро оолита и облекающую его первую корку, обр. Шар-11-19; ж-и – спектры кутногорита (а, г, е).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Строение и минеральный состав ооидов отражают физические и химические условия морской и неморской седиментации и являются важным индикатором обстановки осадконакопления [Flügel, 2013]. Как показывает нормативно-минеральный состав исследованных образцов, в известняках постоянно присутствуют доломитовый и глинистый компоненты. В оолитовых карбонатах размер зерен варьирует от 0.05 до 1.2 мм, образуются сростания одинаковых и разных по размеру оолитов. Также отмечается присутствие микросталлов аутигенного идиоморфного доломита непосредственно вокруг ядер оолитов, между оолитами и в цементе. Карбонаты, для которых характерно постоянное присутствие доломитовой, глинистой и биокластовой составляющих и наиболее изотопно-тяжелые значения углерода (+3.30...+5.44‰), могли формироваться в условиях соленых вод в период похолодания в раннем мезотисе [Ростовцева, Кулешов, 2016]. Известно, что при повышении солености водоема на испарительном барьере усиливается процесс диспропорционирования, при котором происходит обогащение карбоната более тяжелым изотопом углерода и кислорода.

Полученные ИК-спектры свидетельствуют о преимущественно карбонатной природе вещества исследуемых проб и постоянной примеси кварца в них: как в цементе, так и в оолитах. Положение пиков карбонатной фазы соответствует в основном доломиту, но в оолитовой части проб отмечается более высокое содержание кальцитовой фазы. Что касается распределения ОВ в пробах, то наибольшая интенсивность полос ОВ валентных C—H-колебаний алифатических структур наблюдается у оолитовых разностей. Это отражает участие в формировании оолитов производных углеводородов алифатических соединений, которые могут содержаться в растениях и животных. Стоит отметить, что в оолитовых разностях с гипсовым цементом наблюдается самая высокая интенсивность полос алифатических групп ОВ, а узкие малоинтенсивные линии относятся к деформационным C—H-ароматических структур ОВ. В ИК-спектрах обнаружен полный набор интенсивных линий гипса, который присутствует в оолитах и в цементе, что увеличивает количество загипсованных разностей оолитовых карбонатов, ранее выделенных при полевом описании. В оолитовой постройке с гипсом, присутствующим в оолитах и в цементе, выделяются спектры ИК-поглощения, относящиеся к модам колебаний SO₄-группировки и ОН-групп в структуре

гипса. Этот факт свидетельствует об изменении окислительно-восстановительных условий в водоеме во время формирования оолитовых карбонатов. Величина сдвига частот в составе карбоната кальцитовой фазы указывает на преобладание либо кальцита, либо доломита, что свидетельствует о неравномерном распределении Mg в решетке биокarbonата.

ЭПР-исследования показали, что углеродные радикалы относятся к остаткам ОВ белковых компонентов животного происхождения. При этом ОВ животного типа тяготеет к оолитовой части образцов, а органика растительного типа более или менее равномерно распределена во всех их частях. Важно отметить, что ЭПР-сигналы свободных радикалов ОВ отсутствуют в исходных образцах, что указывает на низкую степень его деградации, сохраняющуюся на начальной стадии катагенетического изменения пород. Это позволяет принять полученные значения изотопного состава в оолитовых породах как близкие к исходным. На спектрах ЭПР исходных образцов и термоактивированных при 350°C, ионы Mn²⁺ в основном соответствуют позиции в решетке доломита, в единичном случае — в решетке кальцита. Повышенная интенсивность Mn²⁺ наблюдается в ядрах оолитов. Эта особенность соответствует распределению в образцах фаз доломит-кальцит.

Химико-битумологические данные свидетельствуют о том, что для оолитовых карбонатов бухты Шарабай источниками ОВ были преимущественно цианобактерии, а в оолитовых карбонатах бухты Широкая — гетеротрофные бактерии. Обстановка в придонных осадках в первом случае характеризовалась как слабо восстановительная, а во втором была устойчиво восстановительная, что указывает на колебания химического состава вод в крайне мелководной прибрежной лагуне. В первом случае в прибрежной части лагуны могли периодически проявляться окислительные условия среды при периодическом насыщении вод кислородом за счет их подвижности. Во втором случае — наличие гипса в ядрах и цементе оолитовых карбонатов, возможно, отражает не только мелководность лагуны, но и дополнительную насыщенность ее вод Ca, Na, K, Cl, SO₄ за счет дополнительного влияния грязевых вулканических вод газофлюидными высачиваниями, о чем говорит формирование биогенно стимулированной аутигенной минерализации в виде минералов галита, барита. Такая ситуация могла повторяться в разных участках и в разные фазы начала раннемезотического осадконакопления. Этот вывод подтверждается данными ИК-спектроскопии оолитовых карбонатов.

Полученные изотопные данные по карбонатному и органическому углероду позволяют оценить седиментационную обстановку следующим образом. По мнению Э.М. Галимова [1986], отрицательные значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ (-6.01‰) и $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (-24.95‰) характеризуют вялость процессов газового и изотопного обмена в пресноводной системе и указывают на сдвиг морского режима в сторону восстановительных условий с участием метанообразующих бактерий газофлюидных высачиваний. При формировании осадков в этих условиях огромная роль принадлежит изотопически более легкой CO_2 биогенного происхождения [Гриненко, Галимов, 1965; Галимов, 1988 и др.]. Утяжеление $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ от $+2.77$ до $+5.44\text{‰}$ может свидетельствовать об условиях соленых лагун [Кулешов, 2001] или о повышении биопродуктивности бассейна. Данные по $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ в этих же породах показывают в основном изотопно-тяжелый состав (-21.80‰ ... -20.86‰). Как известно, при повышении солености на испарительном барьере усиливается процесс изотопного диспропорционирования, при котором происходит обогащение водной среды более тяжелым изотопом углерода. Согласно данным работы [Temescu et al., 2009], среднестатистические величины $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (-22‰ ... -25‰) предполагают участие в образовании осадков фотосинтезирующих и метанообразующих бактерий.

Результаты СЭМ-исследований оолитовых карбонатов показали широкое распространение в ядрах и корках оолитов высоко-Mn минерала кутногорита в минерализованной биопленке. Это помогло расшифровать образование черной окраски оолитов, наиболее часто присутствующих в гальках конглогравелитов или гальках в прослое аргиллитов, залегающих под конглогравелитами. В имеющихся публикациях черный цвет современных и ископаемых ооидов объясняется присутствием в них сульфидов (например, [Davies, 1970]). На мысе Казантип аутигенный бактериально индуцированный высокомарганцовистый карбонат Са и Mn – кутногорит из группы доломита – был впервые установлен в карбонатных корках на мшанковых биогермах в разрезах бухт Широкой и Шарабай [Антошкина и др., 2020]. Ранее кутногорит был обнаружен в образцах донных осадков Южно-Каспийской котловины [Дара и др., 2015]. Авторами было установлено, что этот кутногорит следует отнести к аутигенным бактериально индуцированным минералам ранней стадии диагенеза.

В исследованных нами оолитах спектры ЭПР исходных образцов и термоактивированных при

350°C соответствуют ионам Mn^{2+} в решетке как доломита, так и кальцита. В оолитовой части проб повышенная интенсивность Mn^{2+} наблюдается в ядрах оолитов. Высокие содержания примесного иона Mn^{2+} в доломите и кальците характеризуют обогащение воды “терригенными” ионами марганца прибрежно-морских карбонатов. Отсутствие в данном регионе размывающихся высоко-Mn пород, позволяет предположить, что такое обогащение ионом Mn^{2+} могло быть связано с газофлюидными высачиваниями в прибрежном водоеме. Примером подобных прибрежных высачиваний в Черном море около поселка Волна (Таманский п-ов) являются “роднички” с Mn [Леонова и др., 2015]. Формирование черных оолитов могло происходить в участках, где ионы Mn^{2+} поступали в придонные воды в аноксидных условиях с газофлюидными выходами, бактериально разложенным ОВ и образованной в результате углекислотой, в этом случае включался механизм бактериально индуцируемого аутигенного минералообразования манганокальцита и кутногорита. Возможно, ОВ придонных осадков также участвовало в формировании черной окраски у оолитов, а аутигенные барит и галит в оолитах служат подтверждением газофлюидных высачиваний древнего вулкана Казантип.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нижнемэотические карбонаты, для которых характерным является постоянное присутствие доломитовой и глинистой составляющих в разных соотношениях и наиболее изотопно-тяжелые значения углерода, формировались в условиях соленых вод во время раннемэотического похолодания и продолжавшейся со среднего сармата аридизации климата.

Минералогическим индикатором эвапоритизации служит гипс, образующий цемент в оолитовых карбонатах и оолитовых конглогравелитах, при возникновении условий крайне мелководной прибрежной лагуны. Огипсование осадков на стадии образования оолитов доказано данными рентгеновской дифракции и ИК-спектromетрии. Возможно, огипсованность оолитовых осадков определялась участием сульфат-иона метеорных вод при резком понижении уровня вод и выводе осадков в зону метеорно-вадозных обстановок, что происходило, вероятнее всего, совместно с газофлюидным высачиванием.

В структуре оолитов широко развиты внеклеточные полимерные вещества (ЭПС) и фрамбоидальный пирит, что указывает на участие

микробов в их образовании. Кроме того, под минерализованной ЭПС присутствуют кварц, низко- и высоко-Mg кальцит, кутногорит, галит, доломит. Также присутствуют такие микроминеральные включения, как слюда, монацит, уранинит, вольфрамит, шеелит и другие, которые, вероятно, могли налипать на внеклеточные биополимеры. В ядрах ооидов кроме алюмосиликатного матрикса часто присутствуют кутногорит, галит, гипс, кварц, пирит, встречены манганокальцит, анкерит (?). Оболочка ооидов сложена микрокристаллическим доломитом и низко- и высокомагнезиальным кальцитом.

Присутствие гетита, гематита, пирита и анкерита в оолитах свидетельствует об участии сульфат- и железоредуцирующих бактерий в их формировании в восстановительных обстановках крайне мелководных прибрежных соленых лагун с проявлением газофлюидных высачиваний. Это подтверждает присутствие в оолитах галита и барита, а также широкое распространение в оолитах бактериально индуцированного высоко-Mn минерала кутногорита из группы доломита, а также образование таких карбонатных минералов, как низко- и высокомагнезиальные кальциты и кальцитовые доломиты. Последние, по данным значений межплоскостного расстояния d_{104} в доломитах, указывают на первично-осадочный генезис микрокристаллов доломита в структуре корок оолитов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Аналитические исследования проводились в ЦКП “Геонаука”, ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (г. Сыктывкар).

Авторы благодарят коллектив природного заповедника “Казантипский” за поддержку и помощь в проведении исследований и персонально старшего научного сотрудника заповедника Н.А. Литвинюк.

Авторы искренне признательны рецензентам, вопросы, замечания и предложения которых были весьма полезны при подготовке статьи в печать. Кроме того, авторы благодарны научному редактору, взявшему на себя скрупулезный труд по выявлению и предложению уточнения формулировок и четкости объяснений, а также редакции по установлению единообразия в написании цифр в тексте и таблицах, что улучшило восприятие статьи для публикации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Антошкина А.И., Леонова Л.В., Симакова Ю.С.* Новый взгляд на формирование миоценовых мшанковых биогермных известняков мыса Казантип, Крым // Докл. РАН. Науки о Земле. 2020. Т. 491. № 2. С. 1–5. <https://doi.org/10.31857/S2686739720040027>
- Антошкина А.И., Леонова Л.В., Симакова Ю.С.* Нижнемиоценовые мшанковые биогермы Мыса Казантип, Крым: новая концепция палеоэкологической обстановки их природы // Литология и полез. ископаемые. 2022. № 6. С. 597–624.
- Антошкина А.И., Леонова Л.В., Валяева О.В., Симакова Ю.С.* Лито-, минерало- и геохимическая специфика формирования нижнемиоценовых отложений Природного заповедника “Казантипский”, Крым // Геохимия. 2024. Т. 69. № 3. С. 293–309. <https://doi.org/10.31857/S0016752524030066>, EDN: KKDPGD
- Бабина Е.О., Мордасова А.В., Ступакова А.В. и др.* Условия накопления олигоцен-нижнемиоценовых майкопских клиноформ Центрального и Восточного Предкавказья как ключевой критерий прогноза природных резервуаров // Георесурсы. 2022. Т. 24. № 2. С. 192–208. <https://doi.org/10.18599/grs.2022.2.18>
- Вассоевич Н.Б.* Избранные труды. Геохимия органического вещества и происхождение нефти / Сост. Н.А. Назаревич, О.М. Вассоевич. М.: Наука, 1986. 368 с.
- Галеев А.А., Леонова Л.В., Чурбанов А.А.* Парамагнитные свойства кристаллических кальцитов из верхнепермских карбонатных пород // Материалы 4-го Всероссийского литологического совещания “Осадочные процессы: седиментогенез, литогенез, рудогенез (эволюция, типизация, диагностика, моделирование)” / Отв. ред. Я.О. Япаскурт. М.: ГЕОС, 2006. Т. 1. С. 243–245.
- Галимов Э.М.* Выявление нефтематеринских пород // Изв. АН СССР. 1986. Т. 4. С. 1–21.
- Галимов Э.М.* Источники и механизмы образования газообразных углеводородов в осадочных породах // Химическая геология. 1988. Т. 71. С. 77–95.
- Глазырин Е.А., Глазырина Н.В.* К литологическим производным метановой разгрузки на дне моря // Метан в морских экосистемах: сборник тезисов докладов Всероссийской научно-практической конференции, посвященной 25-летию обнаружения струйных метановых газовыделений в Черном море. Севастополь, 13–15 ноября 2014 г. Ростов-на-Дону: НПЦ “ЭКОСИ-Гидрофизика”, Издательство Южного федерального университета, 2014. С. 42–45.

- Глазырин Е.А. Кольцевые ракушняковые образования подводных грязевых вулканов шельфа // Геология рифов – 2025: Материалы Всероссийского литологического совещания с международным участием: Сыктывкар, Республика Коми, Россия. 23–25 июня 2005 г., 2025. С. 17–18.
- Гриненко В.А., Галимов Э.М. Геохимия изотопов углерода в коре выветривания известняков // Проблемы геохимии. М.: Наука, 1965. С. 286–297.
- Дара О.М., Леин А.Ю., Козина Н.В. и др. Первая находка кутногорита в современных отложениях Южно-Каспийской котловины // ДАН. 2015. Т. 465. № 5. С. 572–576.
- Киркинская В.Н., Смехов Е.М. Карбонатные породы – коллекторы нефти и газа JL.: Недра, 1981. 255 с.
- Клюкин А.А. Факторы, определяющие биоразнообразие Казантипского природного заповедника // Тр. Никитского ботанического сада – Нац. научного центра. 2006. Т. 126. С. 133–148.
- Котова Е.Н., Лютов В.П., Глухов Ю.В. Sr^{3+} в спектрах ЭПР продуктов отжига доломитов – возможный признак вхождения хрома в структуру двойного карбоната // Сыктывкарский минералогический сборник № 30 / Отв. ред. Н.П. Юшкин, Г.Н. Лысюк. Сыктывкар, 2001. С. 105–116. (Тр. ИГ Коми НЦ УрО РАН. Вып. 107)
- Лалиев А.Т. Майкопская серия (стратиграфия, условия образования, нефтегазоносность) / Под ред. М.И. Варенцова. М.: Недра, 1964. 296 с.
- Леонова Л.В., Кузьмина Л.Ю., Рябова А.С. и др. Карбонатные обособления с бактериальным карбонатным цементом (п. Волна, Краснодарский край) // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2015. № 9. С. 11–17.
- Леонова Л.В., Антошкина А.И., Симакова Ю.С. Специфичные минералы в мшанковых биогермах и полихетовых известняках (Казантипский заповедник, Крым) // Геология рифов: Материалы Всероссийского литологического совещания, посвященного 130-летию со дня рождения Веры Александровны Варсановьевой / Отв. ред. А.И. Антошкина. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2020. С. 71–73.
- Леонова Л.В., Королев Э.А., Галеев А.А. Ископаемое органическое вещество окаменелой древесины // Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов // Материалы Международной научной конференции / Отв. ред. А.И. Бахтин. Казань: Изд-во “Плутон”, 2005. С. 131–134.
- Леонова Л.В., Симакова Ю.С., Кузьмина Л.Ю. и др. Современные конкреции: минералогическое исследование и экспериментальный подход. Часть 1. Карбонатные 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. Вып. 4. С. 3–13.
- Лютов В.П., Силаев В.И., Лысюк А.Ю. и др. Керченские оолитовые железные руды и возможности их технологической модификации // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2016. № 1. С. 18–29.
- Муратов М.В. Руководство по геологической практике в Крыму. М.: Недра, 1973. Т. II. 192 с.
- Никитенко О.А., Ершов В.В. Глобальные закономерности формирования химического состава грязевулканических вод // Геохимия. 2021. Т. 66. № 10. С. 887–903.
- Овсяченко А.Н., Собисевич А.Л., Сысолин А.И. О взаимосвязи современных тектонических процессов и грязевого вулканизма на примере горы Карабетова (Таманский п-ов) // Физика Земли. 2017. № 4. С. 118–129.
- Попов С.В., Антипов М.П., Застрожных А.С. и др. Коллебания уровня моря на северном шельфе Восточного Паратетиса в олигоцене–неогене // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2010. Т. 18. № 2. С. 99–124.
- Разумкова Е.С. Палинологическая характеристика сарматских отложений Восточного Паратетиса (разрез г. Зеленский – мыс Панагия, Таманский полуостров) // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2012. Т. 20. № 1. С. 108–119.
- Ростовцева Ю.В., Кулешов В.Н. Стабильные изотопы ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) карбонатов неогена Восточного Паратетиса (Керченско-Таманский регион): условия осадконакопления и постседиментационные изменения // Литология и полез. ископаемые. 2016. № 5. С. 387–401.
- Солотчина Э.П., Складов Е.В., Солотчин П.А. и др. Минералогия и кристаллохимия карбонатов голоценовых осадков озера Киран (Западное Забайкалье): связь с палеоклиматом // Геология и геофизика. 2014. Т. 55. № 4. С. 605–618.
- Успенский В.А., Радченко О.А., Беляева Л.С. и др. Задачи и методические приемы битуминологических исследований. Л.: Недра, 1986. 223 с.
- Шванов В.Н., Фролов В.Т., Сергеева Э.И. и др. Систематика и классификации осадочных пород и их аналогов / Отв. ред. В.Н. Шванов. СПб.: Недра, 1998. 352 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., Шнюкова Е.Е. К минералогии карбонатных образований газовых источников Черного моря // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. 2006. № 2(4). С. 69–81.
- Хант Дж. Геохимия и геология нефти и газа. М.: Мир, 1982. 704 с.
- Antoshkina A.I. Ooid-stromatolite association as a precursor of bioevents (Silurian, Timan–northern Ural region) // Palaeoworld. 2015. V. 24(1–2). P. 198–206.
- Antoshkina A.I., Zhegallo E.A., Isaenko S.I. Microbially Mediated Organomineralization in Paleozoic Carbonate Ooids // Paleontolog. J. 2020. V. 54(8). P. 825–834.

- Balan E., Aufort J., Pouillé S. et al.* Infrared spectroscopic study of sulfate-bearing calcite from deep-sea bamboo coral // *Eur. J. Mineral.* 2017. V. 29(3). P. 397–408.
- Bontognali T.R.R., Vasconcelos C., Warthmann R.J. et al.* Dolomite formation within microbial mats in the coastal sabkha of Abu Dhabi (United Arab Emirates) // *Sedimentology.* 2010. V. 57. P. 824–844.
- Böttcher M.E., Gehlken P.L., Steele D.F.* Characterization of inorganic and biogenic magnesian calcites by Fourier Transform infrared spectroscopy // *Solid State Ion.* 1997. V. 101–103. P. 1379–1385.
- Brauchli M., McKenzie J.A., Strohmenger C.J. et al.* The importance of microbial mats for dolomite formation in the Dohat Faishakh sabkha, Qatar // *Carbonates Evaporites.* 2016. V. 31. P. 339–345.
- Brehm U., Krumbein W. E., Palinska K.A.* Biomicrospheres generate ooids in the laboratory // *Geomicrobiol. J.* 2006. V. 23. P. 545–550.
- Burns S.J., McKenzie J.A., Vasconcelos C.* Dolomite formation and biogeochemical cycles in the Phanerozoic // *Sedimentology.* 2000. V. 47 (Suppl. 1, Millennium Reviews). P. 49–61.
- Calner M., Säll E.* Transgressive oolites onlapping a Silurian rocky shoreline unconformity, Gotland, Sweden // *GFF.* 1999. V. 121. P. 91–100.
- Chen T., Qiu X., Liu D. et al.* Dissolved silicon as a beneficial factor for biomineralization of disordered dolomite by a halophilic cyanobacterium // *Chem. J. Geol.* 2024. V. 670. 122435.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2024.122435>
- Chukanov N.V.* Infrared spectra of mineral species. Extended library. Dordrecht, Heidelberg, N. Y., London: Springer, 2014. 1727 p.
- Davies P.J., Bubela B., Ferguson J.* The formation of ooids // *Sedimentology.* 1978. V. 25(5). P. 703–730.
- Davies G.R.* Carbonate Bank sedimentation, eastern Shark Bay, Western Australia // *Carbonate sedimentation and environments, Shark Bay, Western Australia* // *AAPG Bull.* 1970. V. 13. P. 169–205.
- Diaz M.R., Van Norstrand J.D., Eberli G.P. et al.* Functional diversity of oolitic sands from Great Bahama Bank // *Geobiology.* 2014. V. 12. P. 231–249.
- Diaz M.R., Eberli G.P.* Decoding the mechanism of formation in marine ooids: A review // *Earth-Sci. Rev.* 2019. V. 190. P. 536–556.
- Diaz M.R., Swart P.K., Eberli G.P. et al.* Geochemical evidence of microbial activity within ooids // *Sedimentology.* 2015. V. 62. P. 2090–2112.
- Deng S., Dong H., Lv G. et al.* Microbial dolomite precipitation using sulfate reducing and halophilic bacteria: Results from Qinghai Lake, Tibetan Plateau, NW China // *Chemical. Geology.* 2010. V. 278. P. 151–159.
- Duguid S.M., Kyser T.K., James N.P. et al.* Microbes and ooids // *J. Sediment. Res.* 2010. V. 80(3). P. 236–251.
<https://doi.org/10.2110/jsr.2010.027>
- Dupraz C., Reid R.P., Braissant O. et al.* Processes of carbonate precipitation in modern microbial mats // *Earth-Sci. Rev.* 2009. V. 96. P. 141–162.
- Flannery D.T., Allwood A.C., Hodyss R. et al.* Microbially influenced formation of Neoproterozoic ooids // *Geobiology.* 2019. V. 17(2). P. 151–160.
- Flügel E.* *Microfacies of Carbonate Rocks: Analysis, Interpretation and Application.* Berlin: Springer, 2013. 976 p.
- Graf D.* Crystallographic tables for the rhombohedral carbonates // *Amer. Miner.* 1961. V. 46. P. 1283–1316.
- Granwehr J., Weidler P.G., Gehring A.U.* The fate of structure-bound Mn²⁺ during the decomposition of dolomite and in the resulting conversion products: An EPR study // *Amer. Miner.* 2004. V. 89. P. 785–789.
- Halley R.B.* Ooid fabric and fracture in the Great Salt Lake and the geologic record // *J. of Sediment. Res.* 1977. V. 47(3). P. 1099–1120.
- Harris P.M., Diaz M.R., Eberli G.P.* The formation and distribution of modern ooids on great Bahama Bank // *Annu. Rev. Mar. Sci.* 2019. V. 11(1). P. 491–516.
- Hao L., Jia J., Tao H. et al.* Origin of the Dolomitic Ooids Formed in the Pliocene Shizigou Formation in the Qaidam Basin, Northern Tibet Plateau and Implications for Climate Change // *Minerals.* 2022. V. 12. 1586–1602.
- Hollis C., Lawrence D.A., Deville de Periere M. et al.* Controls on porosity preservation within a Jurassic oolitic reservoir complex, UAE // *Mar. Pet. Geol.* 2017. P. 888–906.
- Kump L.R., Hine A. C.* Ooids as sea-level indicators // *Sea-Level Research* / Ed. O. Plassche. Dordrecht: Springer, 1986. P. 175–193.
- Land L.S., Behrens E.W., Frishman S.A.* The ooids of Baffin Bay, Texas // *J. Sediment. Res.* 1979. V. 49. P. 1269–1277.
- Li F., Yan J., Burne R.V. et al.* Paleo-seawater REE compositions and microbial signatures preserved in laminae of Lower Triassic ooids // *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 2017. V. 486. P. 96–107.
- Mariotti G., Pruss S., Summons R. et al.* Contribution of benthic processes to the growth of ooids on a low-energy shore in Cat Island, the Bahamas // *Minerals.* 2018. V. 8(6). A. 252.
<https://doi.org/10.3390/min8060252>
- Mercedes-Martín R., Buatois L.A.* Microbialites and trace fossils from a Middle Triassic restricted carbonate ramp in the Catalan Basin, Spain: evaluating environmental and evolutionary controls in an epicontinental setting // *Lethaia.* 2020. V. 54(1). P. 4–25.
- Mitterer R.M.* Amino acid composition of organic matrix in calcareous oolites // *Science.* 1968. V. 162. P. 1498–1499.
- Mitterer R.M.* Biogeochemistry of aragonite mud and oolites // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1972. V. 36. P. 1407–1412.
- Moreau J., Hansen T.L., Nielsen L.* Imaging a fossil oolitic system with GPR, insights into the exposures of the Isle of Portland (UK) // *Geophysical Research Abstracts.*

- EGU2015-10212. 2015. V. 17. <https://meetingorganizer.copernicus.org/EGU2015/EGU2015-10212.pdf>
- Moreau J., Hansen T.L., Nielsen L.* 3D visualization of a Jurassic oolitic system using ground penetrating radar data, Isle of Portland (UK) // Abstract Book of 31st IAS Meeting of Sedimentology, 22–25 June, 2015, Kraków, Poland. www.ing.uj.edu.pl/ims2015.
- Oliver E., Ner R., Bellanca A. et al.* Carbonate stromatolites from a Messinian hypersaline setting in the Caltanissetta Basin, Sicily: petrographic evidence of microbial activity and related stable isotope and rare earth element signatures // *Sedimentology*. 2010. V. 57. P. 142–161.
- O'Reilly S.S., Mariotti G., Winter A.R. et al.* Molecular biosignatures reveal common benthic microbial sources of organic matter in ooids and grapestones from Pigeon Cay, the Bahamas // *Geobiology*. 2017. V. 15(1). P. 112–130.
- Paradis O.P., Corsetti F.A., Bardsley A. et al.* Unraveling radial ooid formation in Great Salt Lake (Utah): Insights from radiocarbon chronology and molecular biology // Conference Paper of GSA Annual Meeting in Seattle, Washington, USA, 2017. <https://gsa.confex.com/gsa/2017AM/webprogram/Paper304877.html>
- Pei Y., Suarez-Gonzalez P., Duda J.-P. et al.* Organic matter influence on ooid formation: New insights into classic examples (Great Salt Lake, USA; Triassic Germanic Basin, Germany) // *Sedimentology*. 2024. V. 7(5). P. 1419–1435.
- Popp B.N., Wilkinson B.H.* Holocene lacustrine ooids from Pyramid Lake, Nevada // *Coated grains* // Ed. T.M. Peryt. Berlin, Heidelberg: Springer, 1983. P. 142–153.
- Rankey E.C.* Contrasts between wave- and tide-dominated oolitic systems: Holocene of Crooked–Acklins Platform, southern Bahamas // *Facies*. 2014. V. 60. P. 405–428.
- Reid R.P., Visscher P.T., Decho A.W. et al.* The role of microbes in accretion, lamination and early lithification of modern marine stromatolites // *Nature*. 2000. V. 406. P. 989–992.
- Reitner J., Arp G., Thiel V., Gautret P.* Organic matter in Great Salt Lake ooids (Utah, USA): first approach to a formation via organic matrices // *Facies*. 1997. V. 36. P. 210–219.
- Richter D.K.* Calcareous ooids: A synopsis // *Coated grains* / Ed. T.M. Peryt. Berlin, Heidelberg: Springer, 1983. P. 71–99.
- Riding R.* Microbial carbonates: the geological record of calcified bacterial–algal mats and biofilms // *Sedimentology*. 2000. V. 47. P. 179–214.
- Samykina O.S., Sapozhnikov F.V., Gainanova O.Y.* <https://www.idunn.no/action/doSearch?ContribAuthor-Raw=Zaytseva%2C+Lyubov+V>Characterization of modern dolomite stromatolites from hypersaline Petukhov Soda Lake, Russia // *Lethaia*. 2019. V. 52(1). P. 1–13.
- Siahi M., Hofmann A., Master S. et al.* Carbonate ooids of the Mesoarchaean Pongola Supergroup, South Africa // *Geobiology*. 2017. V. 15. P. 750–766.
- Simone L.* Ooids: a review // *Earth-Sci. Rev.* 1981. V. 16. P. 319–355.
- Suess E., Fütterer D.* Aragonitic ooids: experimental precipitation from seawater in the presence of humic acid // *Sedimentology*. 1972. V. 19. P. 129–139.
- Summons R.E., Bird L.R., Gillespie A.I. et al.* Lipid biomarkers in ooids from different locations and ages: evidence for a common bacterial flora // *Geobiology*. 2013. V. 11(5). P. 420–436.
- Temescu A.M.F., Pratt L.M., Rothwell G.W. et al.* Carbon isotopes Support the presence of extensive land flores pre-dating the origin of vascular plants // *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 2009. V. 283. P. 46–59.
- Trower E.J., Cantine M.D., Gomes M.L. et al.* Active ooid growth driven by sediment transport in a high-energy shoal, Little Ambergis Cay, Turks and Caicos islands // *J. Sediment. Res.* 2018. V. 88. P. 1132–1151.
- Wright D.* The role of sulphate-reducing bacteria and cyanobacteria in dolomite formation in remote ephemeral lakes of the Coorong region, South Australia // *Sediment. Geol.* 1999. V. 126. P. 147–157.
- Wright D.T., Oren A.* Nonphotosynthetic bacteria and the formation of carbonates and evaporites through time // *Geomicrobiol. J.* 2005. V. 22(1–2). P. 27–53.
- Wright D.T., Wasey D.* Dolomite precipitation using sulphate-reducing bacteria from the Coorong region, South Australia: significance and implications // *Sedimentology*. 2005. V. 52. P. 987–1008.
- Vasconcelos K., Mackenzie J.A., Bernasconi S. et al.* Microbial mediation as a possible mechanism for the formation of natural dolomite at low temperatures // *Nature*. 1995. V. 377. P. 220–222.
- Veizer J.* Trace elements and isotopes in sedimentary carbonates // *Carbonates: mineralogy and chemistry* / Ed. R.J. Reeder // *Rev. Miner. Geochem. Miner. Soc. Amer.* 1983. V. 11. P. 265–299.
- Vincentelli M.G.C., Favoreto J., Roemers-Oliveira E.* Paleogeographic evolution of carbonate reservoirs: geological and geophysical analysis at the Albian Campos Basin, Brazil // *J. Geophys. Eng.* 2018. V. 15. P. 26–41.
- Zhang Z., Wang M., Qi Y.A. et al.* Microbial origin of micrites in ooids: evidence from the Cambrian in North China // *Carbonates Evaporites*. 2023. P. 38–73.

THE FORMATION CONDITIONS OF THE LOWER MAEOTIC OOLITE CARBONATES (CAPE KAZANTIP, CRIMEA)

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

¹*Institute of Geology, FIC Komi Science Centre, Ural Branch, RAS, Pervomayskaya 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: vlutoev@geo.komisc.ru*

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

The genesis of oolitic carbonates among the sulfate-carbonate-clayey deposits of the Lower Maeotian in the sections of Cape Kazantip was investigated through detailed analysis. Laboratory studies were conducted utilizing a range of analytical techniques, including carbonate chemical analysis, optical polarisation with computer support for photography and scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), isotopy, gas chromatography (GCM), electron paramagnetic resonance (EPR), infrared (IR) spectroscopy, and X-ray diffractometry. The chemical composition of the oolitic carbonates was found to be characterizing by the constant presence of dolomite (11.93–40.98%) and clay (2.42–19.40%) components, as well as the most isotopically heavy values of carbonate carbon (2.74–5.40‰) among the enclosing carbonates. This indicates the oolites formation in saltwater of an extremely shallow coastal lagoon. The presence of gypsum in oolite cores and as cement in oolitic carbonates and oolitic conglomerates has been established, and it has been determined that gypsumification of the sediments occurred at the stage of oolite formation. This process took place during a sharp fall in sea level and could be associated with the participation of sulphate ions from meteoric waters in the removal of sediments into the zone of meteoric-vadose conditions, possibly together with gas-fluid seepage. The occurrence of bottom gas-fluid seeps is corroborated by the detection of mineralized extracellular polymeric substance (EPS) in oolites, as well as the presence of bacterially induced halite, barite and high-Mn kutnogorite from the dolomite group. Among the carbonate minerals found in oolites, low and high-Mg calcites and Ca-dolomite have been identified; the distribution of the latter indicates the primary sedimentary genesis of dolomite microcrystals in the oolite structure.

Keywords: oolites, mineralized biofilms, gas-fluid seepage, Mg-calcites, Ca-dolomites, Lower Maeotian, Cape Kazantip, Crimea