

## УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ МИКРОБИОЛИТОВ МИОЦЕНА ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИЗУЧЕНИЯ ГЕОХИМИИ И ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ГЕРАКЛИТОВ

*Лысенко В. И.<sup>1</sup>, Садыков С. А.<sup>2</sup>, Азовскова О. Б.<sup>3</sup>, Михайличенко Т. В.<sup>4</sup>*

<sup>1</sup>Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Филиал МГУ в г. Севастополь, 299009, г. Севастополь, ул. Станюковича, 5, e-mail: niagara\_sev@mail.ru

<sup>2</sup>Институт минералогии УрО РАН, 456317. г. Миасс, Ильменский заповедник, e-mail: sadykov@mineralogy.ru

<sup>3</sup>ИГГ УрО РАН, 620016, г. Екатеринбург, ул. Акад. Вонсовского, 15, e-mail: oazovskova@yandex.ru

<sup>4</sup>ФГБУН МГИ РАН 299011. г. Севастополь, ул. Капитанская, 2, e-mail: mhi.tamara@yandex.ru

Приведены новые данные по геохимии и изотопному составу гераклитов различной морфологии, которые являются специфические продуктом разрушения карбонатных палеостроений прокариот миоценового возраста.

Высокие содержания литофильных, халькофильных, сидерофильных и РЗЭ элементов по результатам анализов ICP MS свидетельствуют о глубинной природе образования палеофлюидов, которые бактерии и археи использовали для получения карбоната. Низкие содержания U, Ti, Mn и Zr связаны с значительными скоростями роста карбонатного вещества гераклитов. Характер накопления Mn, U, Th и V доказывает, что их образование отличается от генезиса формирования конкреций. Тяжелый изотопный состав  $\delta^{13}\text{C}$  карбонатов подтверждает гипотезу абиогенной природы углеводородов палеодегазации. Незначительные различия концентраций химических элементов и изотопного состава в гераклитах разной морфологии связаны условиями их образования в зонах региональных разломов с активным тектоническим режимом.

**Ключевые слова:** микрометанолиты, гераклиты, метанотрофные и метаногенные прокариоты, археи, углеводороды, геохимия, халькофильные, сидерофильные и редкоземельные элементы, флюиды, глубинная дегазация, изотопный состав углерода и кислорода

### ВВЕДЕНИЕ

В конце XX века на больших глубинах морей и океанов рядом со струйными выделениями углеводородов были обнаружены карбонатные и сульфидные постройки, поля газогидратов и оазисы жизни, где происходило образование биогенного вещества и карбонатных бактериальных построек за счёт переработки метана, сероводорода, азота и других химических веществ из недр [1, 2, 3]. По предположению одного из авторов статьи, для создания органического вещества сообщество прокариот и архей использовали энергию, полученную за счет окисления углеводородов и возможно сероводорода и других газов [4]. Углекислый газ, как отход жизнедеятельности, являлся основным компонентом для строительства карбонатных построек. Эти микробные карбонатные образования вокруг сипов и грязевых вулканов известны в разных частях Мирового океана и в пресноводном озере Байкал. Они имеют различную форму [1, 2, 5, 6, 7] в зависимости от глубины, гидрохимической обстановки и геологического строения морского дна. В научной литературе описаны постройки следующей морфологии: бугристые плиты; коралловидные наросты [5]; трубчатые образования, высотой

несколько метров [8]; тонкие дырчатые белоснежные покровы, мощностью 2–3 см [3]; пляжные конгломераты [9] и терригенный песчаник с примесью раковинного детрита, цементированного карбонатом бактериального синтеза [5]. Важнейшим научным фактом является признание того, что процессы образования карбонатов происходят в настоящее время в аэробных и анаэробных условиях, на свету и при его отсутствии, в глубоководных котловинах и в прибрежных пляжных зонах [2, 3, 9,]. Некоторые морфологические и минералогические различия современных «аутигенных» карбонатных строений связаны с различными физико-географическими условиями их формирования и составом газовых флюидов. Главными факторами их образования являются постоянная подпитка углеводородных флюидов из недр и наличие сообществ метанотрофных и метаногенных прокариот и архей [9, 10]. На дне морей и океанов были выявлены разнообразные связи между дегазацией, образованием карбонатов и наличием бактериальных матов [3, 5]. Большая часть участков вокруг газовых сипов характеризуется наличием «аутигенных» карбонатных построек с бактериальными матами, хотя известны точки проявления дегазации, где отсутствует бактериальные маты и карбонатные постройки, что возможно связано с молодым возрастом газовых струй углеводородов [3, 5]. Встречаются карбонатные строения без следов современного бактериального обрастания, что можно объяснить прекращением процессов дегазации [5]. Здесь постройки и их обломки являются свидетелями метановых выделений газа в недавнем прошлом. Места дегазации и «оазисы жизни» обычно приурочены к разломам с активным сейсмическим режимом. В тектонических зонах периодически происходят катастрофические землетрясения, которые, кроме всего прочего, сопровождаются крупными выбросами газов из недр и разрушением полей газогидратов [3]. Такие сейсмические процессы являются причинами нарушения жизнедеятельности биоценоза и разрушением хрупких карбонатных бактериальных строений [5]. Обломочный материал построек обладает повышенной твердостью, поэтому хорошо сохраняется в осадочной иловой толще, указывая на области углеводородной дегазации в прошлом. Такие интересные образования из карбонатно-терригенной толщи миоцена Юго-западной части Крымского полуострова, один из авторов статьи назвал «гераклитами» [11]. Гераклиты - это продукты разрушения карбонатных палеопостроек метанотрофных прокариот и архей, образованных около центров палеодегазации миоцена в восточной части Паратетиса [10, 12]. Гераклиты - это минерализованные продукты жизнедеятельности консорциума метанотрофных бактерий и архей около выходов газовых флюидов на дне Восточного Паратетиса в миоцене [10, 12].

В последние годы появляется все больше фактического материала научных исследований, доказывающих, что образование цемента конгломератов, кремнистых, фосфатных и карбонатных пород связано с деятельностью микроорганизмов. Прокариоты оказывают значительное влияние на минеральный состав, структуру и текстуру пород [13]. Поэтому в наше время большое внимание уделяют изучению литологии бактериальных образований. Исследователи Р. Бурне и Л. Мур предложили дать таким породным образованиям название «микробиолиты» (micro-biolite) [14]. Под этим термином они понимают

«органосадочные породы, сформированные микробиальными сообществами путем улавливания или локального осаждения материала» [14]. Большинство учёных считают, что образование микробиолитов происходит с участием цианобактериальных сообществ с использованием солнечной энергии [13, 15, 16]. Современные аутигенные карбонатные строения на дне морей и океанов, а также гераклиты являются дополнительным таксоном микробиолитов, генезис которых связан с жизнедеятельностью сообществ архей и бактерий по переработке метана в сложное углеводородное биологическое вещество и карбонат. Гераклиты относятся к биохомогенным образованиям прокариот и характеризуются обилием различных форм выделения, что характерно для построек, созданных живыми организмами [17]. Достаточно условно, по размерам и внешней морфологии в предыдущих наших работах, были выделены следующие разновидности гераклитов: «шлаковидные» (рис. 1), «полосчатые» (рис. 2), «угловатые» (рис. 3), «плиты цементации» и «микрометанолиты» (рис. 4) [17]. Несмотря на некоторые различия во внешнем виде, они характеризуются общими признаками: цветовой окраской; присутствием скелетных останков микроорганизмов; высокой микро и макропористостью; насыщенностью газовыми флюидами и пропиткой нефтепродуктами; своеобразной текстурой и структурой; особым минеральным и химическим составом; специфическими условиями нахождения в геологическом разрезе [10].



Рис. 1. Черные и коричневые «шлаковидные» гераклиты в органогенных известняках верхнего сармата. Вокруг них наблюдаются точечные включения микрометанолитов черного цвета. Береговые обрывы северо-западной части Гераклейского полуострова.

Целью наших исследований являлось изучение геохимических особенностей и изотопного состава различных морфологических разновидностей гераклитов для познания палеогеографических условий их образования. Задачей нашей работы являлось познание вопросов генезиса глубинных флюидов углеводородной палеодегазации, которые прокариоты использовали для синтеза карбонатного вещества.



Рис. 2. Приполировка среза серовато-белых «полосчатых» гераклитов из известняков верхнего сармата. Береговые обрывы бухты Омега.



Рис.3. Черные и коричневые «угловатые» гераклиты на поверхности серовато-зелёных травертинов. Прибрежные обрывы мыса Херсонес.

## 1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

За тридцатилетний период одним из авторов статьи детально были изучены геологические разрезы обнажений береговых обрывов с гераклитами в Крыму на побережьях Гераклейского, Тарханкутского, Опукского полуостровов и в Болгарии севернее Варны [4, 10]. При обследовании выходов вмещающих пород с гераклитами, большое внимание уделялось отбору образцов для изучения их минерального, геохимического и изотопного состава. Для геохимических анализов отбирались образцы различной цветовой окраски и морфологии из карбонатно-терригенной толщи верхнего сармата. Чтобы избавиться от фактора техногенного заражения, пробный материал гераклитов вначале растворялся в течении 5 минут в

кислоте. После этого остаток промывался в дистиллированной воде и сушился в муфельной печи при температуре 200<sup>0</sup>. Из центральной части полученного материала отбиралась проба на геохимический анализ. При этом из пробного материала выбирался детрит ракушки. Анализы выполнялись по стандартной методике на пятьдесят элементов в лаборатории ИГГ УрО РАН г. Екатеринбурга на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой (ICP ELAN-9000 фирмы Perkin Elmer). Всего было проанализировано 7 проб гераклитов различной морфологии и окраски. Для уточнения природы геохимических аномалий в гераклитах, исследовался их нерастворимый остаток в уксусной кислоте. Материал для этих геохимических проб подготавливался по выше описанной методике. Хорошо промытый и высушенный кислотный осадок анализировался на 49 химических элементов методом ICP MS в лаборатории Института минералогии УрО РАН г. Миасс. Было изучено 7 проб не растворимого кислотного остатка гераклитов различной морфологии и цвета.

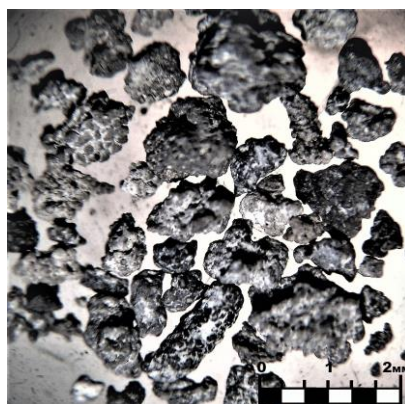


Рис.4. Разнообразие форм чёрных и коричневых микрометанолитов, представленных сростками сферолитов плоской и удлинённой формы. Материал из глинистых песчаников верхнего сармата. Береговые обрывы северо-западной части Гераклейского полуострова.

Изучение изотопного состава углерода и кислорода проводились в Институте минералогии УрО РАН. Для определения использовался масс-спектрометрический метод измерения изотопных отношений (IRMS) на приборе Delta<sup>plus</sup> Advantage. Масс-спектрометр сопряжён с элементным анализатором EA Flash1112 и высокотемпературным конвектором ТС/EA. Элементный анализатор и конвектор сопрягаются с масс-спектрометром посредством ConFloIII. При измерении использовались стандарты NBS-19, NBS-18, IAEA-C-3. Ошибка измерения равна 0.15‰, VPDB. Выполнены анализы изотопного состава углерода и кислорода гераклитов различной цветовой окраски и морфологии. Из кислотного остатка растворения гераклитов в соляной кислоте, изучался изотопный состав тяжёлых нефтепродуктов и органического углеводородного вещества в них. Для сравнения результатов, исследовался изотопный состав углерода, из вмещающих их



УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ МИКРОБИОЛИТОВ МИОЦЕНА ПО РЕЗУЛЬТАТАМ  
ИЗУЧЕНИЯ ГЕОХИМИИ И ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ГЕРАКЛИТОВ..

известняков и обломочного материала остатков фауны из гераклитов. Всего было выполнено тридцать пять анализов  $\delta^{13}\text{C}$  и восемь - на  $\delta^{18}\text{O}$ .

## 2. ГЕОХИМИЯ ГЕРАКЛИТОВ

В более ранних работах сообщалось [4, 12], что по результатам рентгенофазовых анализов на автоматическом рентгеновском дифрактометре MiniFlexII (Rigaku) гераклиты на 85-95 % состоят из кальцита и на 5-15% - из доломита, кварца, углеродистого вещества и микровключений [4]. При таком составе они характеризуются повышенными содержаниями Cu, Zn, Ag, B, Br, P, Zr и Ti, чем отличаются от вмещающих известняков [10]. Такой спектр объяснялся полигенным составом гераклитов. В них присутствуют материал детрита раковин, хемогенного кальцита, карбоната бактериального синтеза, терригенного и метеоритного вещества, а также включения асфальтенов, легкой нефти и углеводородного биогенного вещества [4]. Образование этой строительной смеси гераклитов происходило в среде углеводородных флюидов глубинной дегазации. Полученные результаты анализов ICP-MS подтвердили предположения авторов, что гераклиты характеризуются повышенным содержанием литофильных, халькофильных, сидерофильных и редкоземельных элементов (табл. 1, 2, 3).

По данным анализов ICP-MS выше описанные морфологические разности гераклитов, характеризуются высокими концентрациями Sr, Ba, Co, Ni, Bi, Ce, Nd и Yb, которые значительно превышают кларковые величины, характерные для карбонатных пород [18] (табл. 1, 2, 3; рис. 5, 6, 7). Абсолютное содержание химических элементов в морфологических и цветных разностях характеризуются значительными колебаниями. Концентрации Rb, Cs, Nb, Th, Cu, Tl, As, Sc, Sb, Eu, Gd, Tb, Dy и Er в некоторых морфологических разностях выше кларка карбонатных пород, а в других - наблюдается дефицит этих элементов (рис. 5, 6, 7). Низкие содержания характерны для транзитных (Ti, V, Mn, Cr), а некоторых случаях для высоко зарядных литофильных (Sc, Y, Zr, Hf, W, U, Th), и халькофильных металлов (Zn, Ga, Ge, Cd, Mo и Pb). Невысокие концентрации имеют и некоторые тяжелые РЗЭ (рис. 4, 5, и 6).

Таблица 1.

Содержание литофильных химических элементов в различных морфологических разностях гераклитов (г/т)

	Название элементов	ЛВ-340	ЛЛВ-341	ЛЛВ-213	ЛЛВ-111	ЛЛВ-120	Л-802	Л-801	ЛВ-139	Кларк
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12
Щелочные	Li	1,473	1,644	0,805	0,736	0,376	0,847	0,873	0,63	6,9
	Rb	5,369	5,514	1,352	0,581	2,586	8,87	13,322	7,637	5,0

	Sr	5547,5	5453,5	5946,8	4483,3	620,1	1617,0	626,4	695,9	540
	Cs	0,414	0,403	0,088	0,039	0,075	0,223	0,326	0,163	0,4
	Ba	112,6	102,7	319,2	180,3	84,4	149,9	103,3	102,3	53
Высокозарядные	Sc	0,674	0,938	0,472	0,273	0,473	1,264	1,378	1,258	2
	Y	4,144	4,001	3,576	4,65	2,126	4,395	4,322	4,48	20
	Zr	6,419	5,481	4,744	3,798	2,999	3,791	6,556	4,796	20
	Nb	0,73	0,64	0,404	0,287	0,198	0,989	0,625	0,375	0,3
	Hf	0,223	0,195	0,153	0,102	0,077	0,073	0,125	0,064	0,35
	W	0,16	0,135	0,073	0,125	0,254	0,327	0,257	0,419	0,53
	Th	2,01	1,81	0,609	0,456	0,334	0,546	0,676	0,566	1,8
	U	2,096	1,889	1,082	0,975	0,579	0,763	0,762	0,682	2,3
Транзитные	Ti	170,7	154,7	101,6	59,51	42,259	97,54	155,65	98,241	600
	V	3,723	3,732	2,041	2,521	1,48	2,821	2,606	2,999	19
	Cr	5,13	4,374	5,071	2,853	4,445	4,455	5,333	7,114	11
	Mn	136,459	39,547	52,414	214,01	32,904	163,1	48,916	54,146	830

Примечания: ЛВ-340-черно-серые микрометанолиты; ЛВ-341-коричневые микрометанолиты; ЛВ-213- серовато-черный "полосчатый" гераклит; ЛВ-111- серовато-черный "шлаковидный" гераклит; Л-120 - серовато-коричневый "шлаковидный" гераклит; Л- 802 - серовато-черный "угловатый" гераклит; Л- 801 - серовато-коричневый "угловатый" гераклит; Л- 139 -серовато-черный "угловатый" гераклит. Образцы для анализов отобрал Лысенко В.И. из обнажений Юго-Западного Крыма. Анализы выполнены в лаборатории ИГГ УрОРАН г. Екатеринбурга методом ICP MS. Кларки(г/т) элементов приведены по Сяжаров, Гладкоуб и др. 1997 г [18].

Условные обозначения к таблицам 1, 2, 3, 4, 5, и 6. Содержания относительно кларка карбонатных пород: розовый  $\geq 1$ ; зеленый - 1 – 0,5; голубой – 0,5 – 0,25; желтый – 0,25 – 0,1; серый -  $\leq 0,1$ .

Таблица 2.

Содержание халькофильных и сидерофильных химических элементов в различных морфологических разностях гераклитов (г/т)

Наз-вание элмен-тов	ЛВ-340	ЛВ-341	ЛВ-213	ЛВ-111	ЛВ-120	Л-802	Л-801	ЛВ-139	Кларк
1	2	3	4	5	6	7	8	9	11

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ МИКРОБИОЛИТОВ МИОЦЕНА ПО РЕЗУЛЬТАТАМ  
ИЗУЧЕНИЯ ГЕОХИМИИ И ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ГЕРАКЛИТОВ..

Cu	6,563	4,592	4,356	8,968	3,449	4,508	4,749	7,557	6,8
----	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-----

Продолжение таблицы 2.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	11
Zn	9,616	8,237	4,533	8,677	1,045	3,211	3,371	5,797	22
Ga	0,688	0,702	0,249	0,141	0,195	0,456	0,674	0,442	2,6
Ge	н.р	н.р	н.р	н.р	0,021	0,033	0,05	0,031	0,12
Cd	н.р	н.р	н.р	н.р	0,052	0,077	0,093	0,062	0,38
Tl	0,105	0,054	0,033	0,092	0,011	0,022	0,02	0,005	0,05
Bi	0,084	0,048	0,024	0,031	0,014	0,029	0,022	0,02	0,013
Pb	4,379	2,344	1,65	2,5	2,78	3,214	2,476	2,457	8,8
As	5,965	2,016	5,782	3,259	0,709	0,782	0,696	0,854	1,6
Se	н.р	н.р	н.р	н.р	0,668	0,612	0,66	0,357	0,08
Sb	0,257	0,093	0,191	0,117	0,051	0,087	0,075	0,136	0,25
Ni	19,72	17,52	19,43	27,11	32,66	32,79	33,00	40,03	12
Mo	0,206	0,138	н.р	0,46	0,141	0,129	0,082	0,195	0,5
Co	4,863	2,679	2,886	3,324	4,635	6,365	5,535	6,892	1,6

Примечание: условные обозначения смотреть в таблице 1.

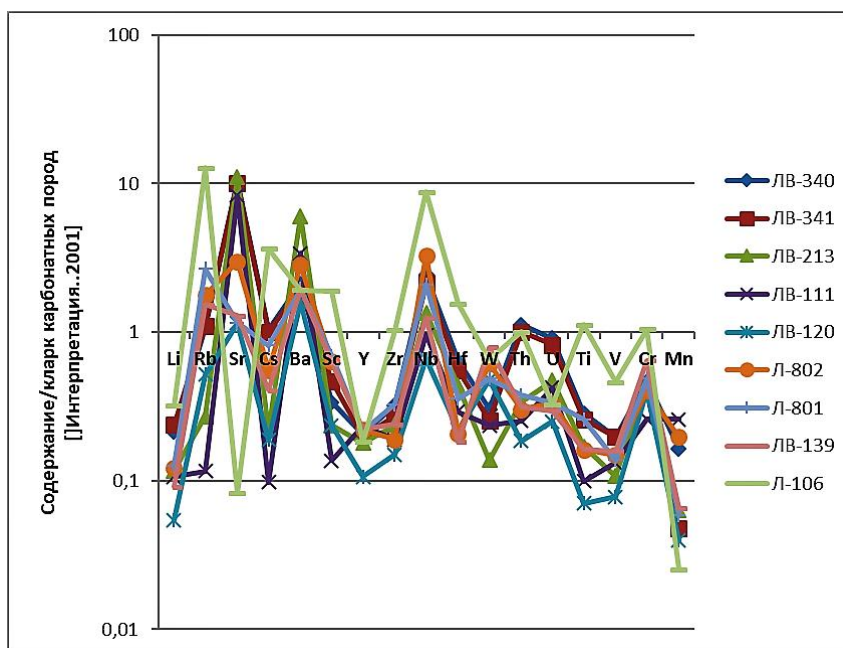


Рис. 5. Распределение литофильных химических элементов в гераклитах различной морфологии (названия морфологических разновидностей смотреть в таб. 1).



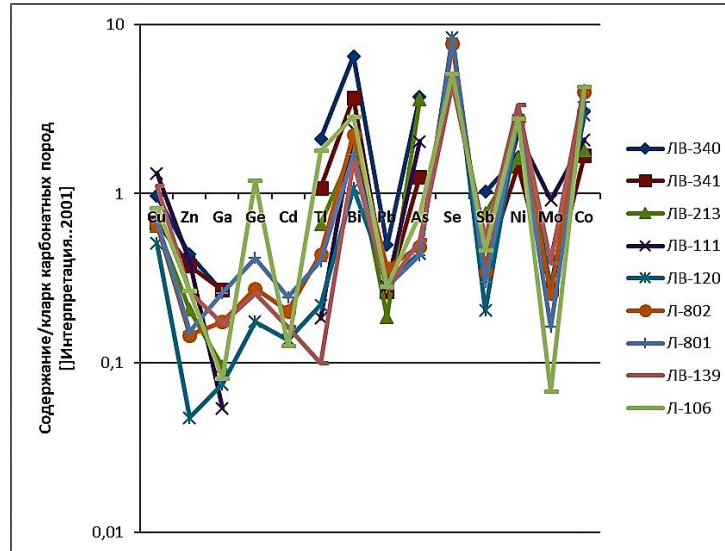


Рис. 6. Распределение халькофильных и сидерофильных химических элементов в гераклитах различной морфологии (названия морфологических разновидностей смотреть в таб. 1).

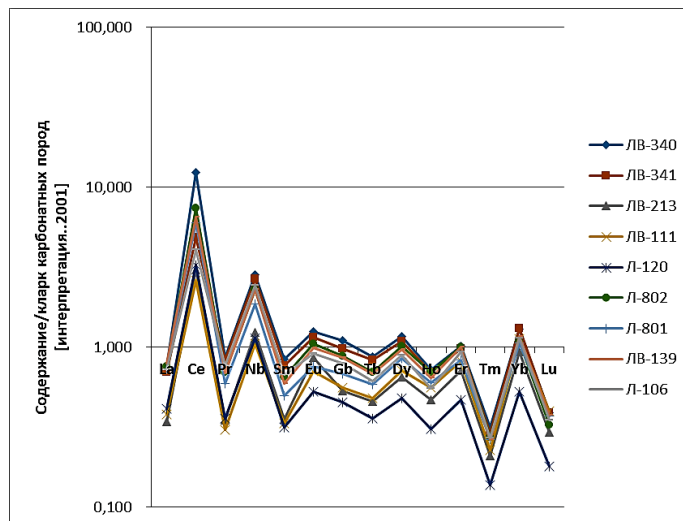


Рис. 7. Распределение редкоземельных химических элементов в гераклитах различной морфологии (названия морфологических разновидностей смотреть в таб. 1).

Данные таблиц и графиков (Таб. 1, 2, 3; Рис. 5, 6, 7) геохимического содержания элементов в гераклитах демонстрируют, что черные разновидности характеризуются более высокими концентрациями элементов, чем серо-

**УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ МИКРОБИОЛИТОВ МИОЦЕНА ПО РЕЗУЛЬТАТАМ  
ИЗУЧЕНИЯ ГЕОХИМИИ И ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ГЕРАКЛИТОВ..**

коричневые. Цвет гераклитов зависит от содержания органического углеродного вещества и битумов [4], хотя их концентрации значительно меньше кларка для карбонатных пород [18]. При изучении минерального состава на электронном микроскопе «TescanVegall» с приставкой ЭДС «Drycool» было установлено, что к зонам с повышенным содержанием углеродистого вещества относятся участки, обогащенные микро- и нано- размерными минералами [4]. Минеральная ассоциация в гераклитах представлена самородными металлами, интерметаллидами, окислами, сульфидами, сульфатами, фосфатами, хлоридами, силикатами и, возможно, карбидами [4,19]. Большая часть аномальных содержаний некоторых элементов в гераклитах, возможно, обусловлено присутствием минералов-концентратов и наличием изоморфных примесей в карбонате построек. На связь аномальных содержаний с включениями наноминералов и углеродистого вещества указывают высокие концентрации элементов в геохимических анализах кислотного остатка растворения карбонатного вещества (таб. 4, 5, 6; рис. 8, 9, 10).

Несколько иначе выглядит картина распределения геохимических элементов в пробах кислотного остатка гераклитов. Для большинства химических элементов содержания характеризуются значительным разбросом. В анализах концентрации Rb, Cs, Ba, Nd, As, Bi, Zn, Cu, Se, Nd и Yb превышают кларк карбонатных пород больше, чем в десять раз [18]. Однако, отличительной особенностью кислотного остатка являются низкие содержания Sr, Mn, Cd, Mn, Y, Tb, Lu и U (таб. 4, 5, 6; рис. 8, 9, 10). Концентрации остальных элементов в пробах немного выше кларка карбонатных пород [18].

Таблица 3.

**Содержание редкоземельных химических элементов в различных  
морфологических разностях гераклитов (г/т)**

	ЛВ-340	ЛВ-341	ЛВ-213	ЛВ-111	Л-120	Л-802	Л-801	ЛВ-139	Кларк РЗЭ
La	3,794	3,493	1,701	1,892	2,048	3,791	3,632	3,969	5
Ce	12,328	4,871	3,021	2,595	3,269	7,384	6,006	6,497	1
Pr	1,028	1,001	0,419	0,363	0,427	0,831	0,710	0,828	1,2
Nb	4,253	3,998	1,859	1,565	1,706	3,458	2,796	3,423	1,5
Sm	1,010	0,920	0,423	0,399	0,377	0,775	0,597	0,705	1,2
Eu	0,250	0,231	0,172	0,141	0,105	0,210	0,151	0,197	0,2
Gb	1,091	0,971	0,528	0,555	0,446	0,869	0,677	0,852	0,99
Tb	0,148	0,141	0,078	0,082	0,061	0,118	0,100	0,116	0,17

Dy	0,852	0,794	0,475	0,520	0,35 1	0,74 3	0,62 3	0,707	0,73
Ho	0,166	0,160	0,107	0,129	0,07 0	0,16 0	0,13 8	0,148	0,23
Er	0,477	0,459	0,335	0,383	0,22 0	0,46 7	0,38 9	0,473	0,47
Tm	0,073	0,067	0,048	0,052	0,03 2	0,06 3	0,06 1	0,061	0,23
Yb	0,454	0,457	0,327	0,393	0,18 5	0,38 1	0,37 1	0,406	0,35
Lu	0,066	0,066	0,050	0,068	0,03 1	0,05 6	0,06 3	0,064	0,17
$\sum P3Э$	25,98	17,63	9,54	9,13	9,29	19,3 6	16,3 1	18,51	13,44
LREEn	22,41	14,28	7,42	6,81	7,8	16,3	13,7 4	15,48	9,9
HREEn	1,76	1,64	0,98	1,09	0,72	1,42	1,21	1,44	1,68
$\frac{LREEn}{HREEn}$	12,7	8,7	7,6	6,2	10,8	11,5	11,4	10,8	5,9
$\frac{La_n}{Yb_n}$	0,6	0,5	0,4	0,3	0,8	0,7	0,7	0,7	14,0
$Eu/Eu^*_n$	1,3	1,3	1,9	1,6	1,4	1,4	1,3	1,4	
$Ce/Ce^*_n$	8,4	3,6	4,7	4,1	5,0	5,8	5,4	5,0	
$Eu/Sm$	0,2	0,3	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2
$Ce/La$	3,2	1,4	1,8	1,4	1,6	1,9	1,7	1,6	0,2

Примечание: условные обозначения смотреть в таблице 1.

Характерными особенностями для всех видов гераклитов различной морфологии и цвета являются высокие содержания Ba и Sr (таб. 1; рис. 5). Это связано с присутствием в них минералов баритоанглезита, баритоцелестина, целестина и барита [4, 19]. По абсолютному значению концентраций наибольшее значение Ba и Sr характерно для «полосчатых» гераклитов, а наименьшее – для коричневых «шлаковидных» (рис. 5). Наблюдается слабая корреляционная связь высоких содержаний Ba с повышенным Sr. Соотношение Sr к Ba изменяется от 6 до 53, что возможно связано с разными скоростями роста и импульсным характером поступления флюидов. Повышенные концентрации Ba характерны для

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ МИКРОБИОЛИТОВ МИОЦЕНА ПО РЕЗУЛЬТАТАМ  
ИЗУЧЕНИЯ ГЕОХИМИИ И ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ГЕРАКЛИТОВ..

современных аутигенных карбонатных строений около холодных сипов в Охотском [1], Черном [3, 8] и Норвежских [6] морях. Аномальные содержания в них связаны с находками в постройках целестина, баритоцелестина и барита. Кроме этого, описание баритовой минерализации приводится в сульфидных трубах рифтовых зон Западно-Тихоокеанского островодужного кольца [20] и карбонатных столбах гидротермального поля Лост Сити [2]. Высокие концентрации Ва в пробах кислотного остатка подтверждают связь аномальных содержаний с баритовой минерализацией (таб. 4). Авторы, как и многие исследователи, считают, что повышенное содержание Ва в гераклитах породе является доказательством формирования их под контролем глубинных флюидов [21]. Довольно низкие концентрации Sr в кислотном остатке можно объяснить, с нахождением этого элемента в виде изоморфной примеси в карбонатах бактериального синтеза (таб. 4). И только незначительная доля стронция, возможно, связана с флюидно-гидротермальными процессами около зон образования гераклитов [22,23].

Таблица 4.

**Содержание литофильных химических элементов в пробах кислотного остатка различных морфологических разновидностей гераклитов (г/т)**

		ЛВ-238-Б	ЛВ-254	ЛВ-256	ЛВ-251	ЛВ-252	ЛВ-239	ЛВ-240	Кларк
		1	2	3	4	5	6	7	8
Щелочные	Li	26,5	32,1	42,7	20,4	21,0	18,7	16,5	6,9
	Rb	61,0	85,5	71,6	92,5	134	146	111	5,0
	Sr	481	258	133	138	173	111	100	540,0
	Cs	5,78	5,74	7,46	7,53	9,81	10,0	10,7	0,4
	Ba	2518	245	394	204	362	731	591	53,0
Высокотарядные	Sc	10,9	8,56	10,7	8,83	10,2	16,4	13,0	2,0
	Y	10,7	7,56	6,54	7,70	9,64	13,0	5,05	20,0
	Zr	149	146	150	176	217	194	147	20,0
	Nb	14,8	18,2	24,5	19,2	19,0	25,6	19,8	0,3
	Hf	3,35	3,68	4,14	4,48	6,06	5,29	4,07	0,4
	W	1,61	2,92	1,93	2,18	2,53	2,11	1,86	0,5
	Th	11,5	6,26	9,39	7,86	7,83	22,7	4,03	1,8
	U	30,2	5,36	2,25	1,89	2,49	2,60	1,48	2,3
Транзитные	Ti	3633	5119	5599	6261	7370	5167	4419	600,0
	V	74,3	113	79,0	146	147	85,5	78,0	19,0
	Cr	88,9	77,2	84,1	126	139	105	111	11,0
	Mn	149	187	125	156	194	317	245	830,0

*Примечание. Пробы кислотного растворения в уксусной кислоте: ЛВ-238-Б - серо-черный*

шлаковидный гераклит; ЛВ-254–коричневый шлаковидный гераклит; ЛВ-256- черный шлаковидный гераклит; ЛВ-251-бело-коричневый полосчатый гераклит; ЛВ-252-бело-серый полосчатый гераклит; ЛВ-239 - черный угловатый гераклит; ЛВ-240 - коричневый угловатый гераклит. Анализы выполнены в лаборатории Института минералогии УрО РАН г. Миасс. Кларки (g/t) элементов приведены по Скляр, Гладкорчуб и др. 1997 [18]. Условные обозначения смотреть в таблице 1.

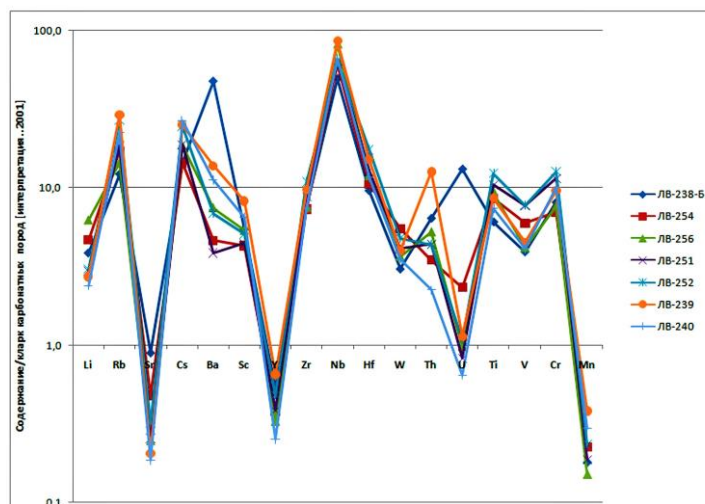


Рис. 8. Распределение литофильных химических элементов в кислотном остатке растворения гераклитов (названия морфологических разновидностей смотреть в Таб. 4).

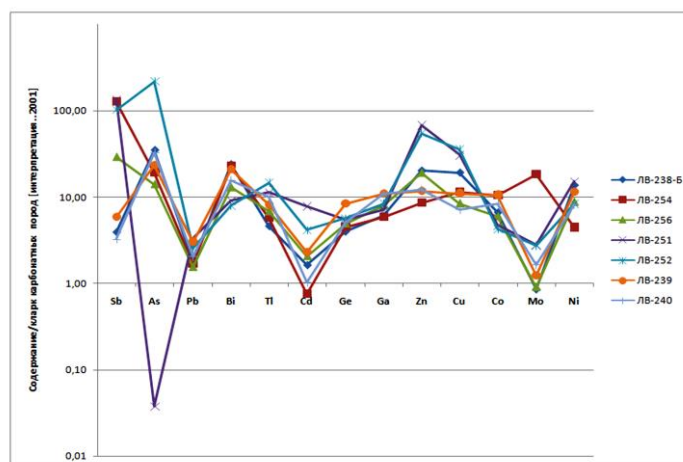


Рис.9. Распределение халькофильных и сидерофильных химических элементов в кислотном остатке растворения гераклитов (названия морфологических разновидностей смотреть в таб. 4)

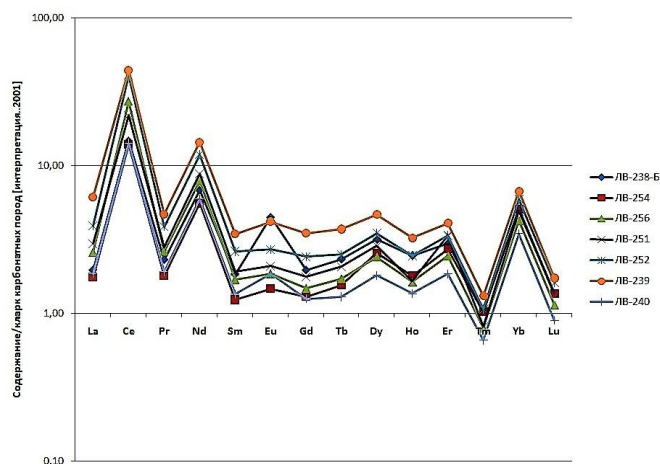


Рис. 10. Распределение редкоземельных химических элементов в кислотном остатке растворения гераклитов (названия морфологических разновидностей смотреть в таб. 4)

Аномальные содержания Rb характерны для «угловатых» гераклитов и микрометанолитов независимо от окраски (таб. 1, рис. 5). С этими морфологическими разновидностями связаны повышенные концентрации щелочных элементов Cs и Li. Необходимо отметить, что содержание Li во всех морфологических и цветовых разновидностях гераклитов значительно меньше 0.25 кларка карбонатных пород. Между Rb и Cs имеется некоторая прямая зависимость в содержаниях, но она почти отсутствует с Li (рис. 5). Более значительные концентрации Rb, Cs и Li отмечаются в анализах кислотных остатков гераклитов. По своим абсолютным значениям они увеличиваются более, чем в десять раз (табл. 4, рис. 8). В некоторых пробах кислотного остатка «полосчатых» и «угловатых» гераклитов содержание Rb больше 100 г/т. Эти результаты анализов доказывают, что щелочные элементы Rb, Cs и Li не являются изоморфными примесями карбонатов, а приурочены к углеродистому веществу или к минеральным ассоциациям, которые будут найдены при дальнейшем изучении гераклитов. Возможно, повышенное содержание щелочных металлов связано с глубинным флюидом, который транзитом проходил через верхнюю часть земной коры, взаимодействуя с щелочными гранитами [23]. Доказательством такой гипотезы является значительный разброс содержаний Rb, Cs, Li, что объясняется импульсным характером поступления флюидов.



Таблица 5.

**Содержание халькофильных и сидерофильных химических элементов в пробах кислотного остатка различных морфологических разновидностей гераклитов (г/т)**

		ЛВ-238-Б	ЛВ-254	ЛВ-256	ЛВ-251	ЛВ-252	ЛВ-239	ЛВ-240	Кларк
		1	2	3	4	5	6	7	8
Халькофильные	Sb	0,99	31,6	7,24	33,6	25,5	1,48	0,81	0,25
	As	56,2	30,8	22,4	0,06	346	37,2	52,0	1,6
	Pb	15,8	14,9	13,6	29,2	22,6	26,7	18,1	8,8
	Bi	0,31	0,29	0,168	0,118	0,104	0,27	0,20	0,013
	Tl	0,23	0,29	0,34	0,56	0,73	0,41	0,50	0,05
	Cd	0,62	0,29	0,79	2,97	1,58	0,88	0,39	0,38
	Ge	0,48	0,54	0,59	0,65	0,68	1,01	0,61	0,12
	Ga	15,8	15,2	20,6	18,3	21,9	28,5	28,1	2,60
	Zn	447	188	418	1497	1206	259	271	22,00
	Cu	232	138	101	366	427	132	84,9	12,00
Сидерофильные	Co	10,7	16,6	9,51	7,51	6,82	16,9	13,5	1,60
	Mo	0,43	9,11	0,45	1,38	1,38	0,62	0,82	0,50
	Ni	165	53,3	105	183	100	137	97,3	12,00

Примечание и условные обозначения смотреть в таблице 1, 4.

Из большой группы литофильных высоко зарядных элементов только Hf, Nb и Th в некоторых разновидностях гераклитов имеют содержание выше кларка [18], а для большинства других элементов - в интервале 0.25–0.6 кларка (табл. 1, рис. 5). Высокое содержание Nb, Hf и Th связано с находками в гераклитах нано и микрокристаллов циркона и монацита [4, 19]. Это подтверждается высокими содержаниями этих элементов в пробах кислотного остатка (таб.4, рис. 8). Большинство исследователей предполагают, что концентрации Nb, Hf связаны с глубинными флюидами [23, 24].

Содержание Se и Sc связано с небогатой сульфидной минерализацией гераклитов [4]. Обычно эти элементы входят в состав изоморфных примесей сульфидов, образование которых происходит в гидротермальных зонах с повышенной температурой [25]. Содержание Sc колеблется в интервале 0.25–0.6, а Se – от 5.1 до 8.0 кларка карбонатных пород (табл.1). Высокие концентрации этих элементов характерны и для проб кислотного остатка (табл. 4). Многие исследователи считают, что скандий и селен сопровождают глубинные флюиды [25].

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ МИКРОБИОЛИТОВ МИОЦЕНА ПО РЕЗУЛЬТАТАМ  
ИЗУЧЕНИЯ ГЕОХИМИИ И ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ГЕРАКЛИТОВ..

Концентрации вольфрама в гераклитах изменяются от 0.073 до 0.419, что несколько меньше кларковых содержаний (табл. 1). Резкие разбросы содержаний можно объяснить, что W встречается в виде самородных металлов и изоморфных примесей в интерметаллидах и окислах, что подтверждают результаты кислотного остатка гераклитов (таб. 4) [4].

Содержание урана в гераклитах и в их кислотных остатках меньше кларка карбонатных пород (табл. 1). Обычно образование таких низких концентраций в карбонатах происходит в оксидной среде [8, 25, 26], что не противоречит геологическим данным изучения гераклитов [12]. Не наблюдается зависимость содержаний U от концентраций V, Rb, Ce, Eu и Hf (рис. 5), но имеется некоторая положительная связь с Zr. Возможно, содержание урана в гераклитах зависит от скорости образования карбонатного материала, так как большинство исследователей считают, что его сорбция происходит из морской воды [8]. Можно предположить, что концентрации U являются индексами скорости роста гераклитов различной морфологии. Соотношение U к Th в гераклитах изменяется от 0.99 до 2.1, что подтверждает кислородную среду формирования карбонатного материала [25].

Таблица 6.

Содержание редкоземельных химических элементов в пробах кислотного остатка различных морфологических разновидностей гераклитов (г/т)

	ЛВ-238-Б	ЛВ-254	ЛВ-256	ЛВ-251	ЛВ-252	ЛВ-239	ЛВ-240	Кларк
	1	2	3	4	5	6	7	8
La	9,86	8,79	13,0	14,9	19,6	30,8	9,26	5,00
Ce	14,8	14,0	27,3	21,9	40,8	44,4	14,2	1,00
Pr	2,77	2,15	3,17	3,35	4,64	5,63	2,30	1,20
Nd	10,3	8,32	11,9	13,3	17,8	21,6	8,98	1,50
Sm	2,21	1,48	2,03	2,31	3,16	4,16	1,62	1,20
Eu	0,90	0,29	0,37	0,42	0,54	0,84	0,37	0,20
Gd	1,95	1,28	1,46	1,75	2,40	3,45	1,24	0,99
Tb	0,39	0,26	0,29	0,35	0,43	0,63	0,22	0,17
Dy	2,31	1,87	1,76	2,10	2,55	3,42	1,32	0,73
Ho	0,57	0,41	0,37	0,38	0,57	0,75	0,31	0,23
Er	1,40	1,28	1,15	1,59	1,58	1,92	0,87	0,47
Tm	0,25	0,24	0,183	0,187	0,25	0,30	0,151	0,23
Yb	1,77	1,77	1,49	1,72	2,07	2,36	1,21	0,35
Lu	0,23	0,23	0,194	0,23	0,28	0,29	0,152	0,17

*Примечание и условные обозначения смотреть в таблице 1, 4*

Большинство исследователей относят Ti, V, Cr и Mn к транзитной группе литофильных элементов [18, 27, 28]. Во всех морфологических и цветных разностях гераклитов они характеризуются самими минимальными содержаниями относительно кларка карбонатных пород (табл. 1). Низкие концентрации этих элементов можно объяснить высокими скоростями образования карбонатного вещества в гераклитах при незначительном накоплении терригенного материала (рис. 5). В то же время абсолютные их значения имеют большой разброс в концентрациях, что, возможно, связано с разной формой нахождения элементов в гераклитах и физико-географическими условиями образования.

Концентрации титана в гераклитах изменяются от 42 г/т до 170 г/т, что меньше 0.25 кларка содержания в известняковых породах [18] (таб. 1). Для этого элемента нет зависимости от содержания в гераклитах тяжелых битумов и других микрокомпонентов. По результатам изучения минерального состава в гераклитах, содержание титана в основном связано с нахождением его в микрокристаллах ильменита, рутила, титанита и в виде изоморфной примеси в самородном железе и интерметаллидах [4, 19]. Такое распределение титана в гераклитах подтверждают результаты кислотного остатка (таб. 1, рис. 5). Некоторые исследователи считают, что отношение Ti/Zr указывает на дальность переноса материала [23]. У гераклитов и в пробах кислотного остатка их соотношения изменяются от 14 до 37, что доказывает образование карбонатного материала в местах выходов флюидов. Значения ванадия в гераклитах изменяется от 1.4 до 3.7 г/т, а его концентрации зависят от цвета породы (табл. 1). Соотношения в гераклитах V к Ni изменяются от 0,05 до 0,21, что обычно характерно для тяжелых смолянистых нефтепродуктов, которые содержатся в гераклитах [4]. Дополнительным доказательством связи содержаний V с тяжелыми углеводородами являются результаты изучения кислотного остатка (табл. 4). Имеется слабая связь содержаний ванадия с Ni, Cu, Pb, Zn, но отсутствует с Cr. Отсутствие зависимости между V и Cr является доказательством, что накопление этих элементов в гераклитах не связано с осадочным гипергенезом [23]. Соотношения V и Zr изменяются довольно в узком диапазоне от 0.4 до 0.7, что дополнительно указывает на глубинный характер поступления микроэлементов [29]. Подтверждением оксидной обстановки формирования карбонатного материала гераклитов являются отношения V и Cr, которые изменяются от 0.33 до 0.76. По данным Д. Хоффмана [20], если данный показатель меньше 1, то при образовании гераклитов существовала кислородная среда.

Повышенные концентрации в группе транзитных элементов характерны для хрома. Максимальные его содержания 7.1 г/т приурочены к «угловатым», а минимальные – 2.85 г/т к «шлаковидным» гераклитам (табл. 1). Эти две морфологические разности имеют одинаковую черную окраску. Не смотря на малые концентрации хрома, при изучении минерального состава гераклитов под электронным микроскопом, в образцах были обнаружены нано кристаллы хромита, а также он встречается в виде изоморфных примесей в микрометеоритном веществе, ильмените, пиропе, сложных окислах и интерметаллидах [4]. Возможно, поэтому отмечают довольно высокие его содержания в пробах кислотного остатка

гераклитов (табл.4). Большой разброс концентраций хрома в результатах анализов хорошо объясняется формами его нахождения и импульсным поступлением глубинных флюидов из недр.

Результаты анализов гераклитов и их кислотных остатков характеризуются незначительными концентрациями Mn, чем отличаются от похожих по внешнему виду конкреций (табл. 1, 4) [23]. Отсутствует также связь между содержанием Mn и Li, Ba и PЗЭ. Эти данные указывают на разные условия образования конкреций и гераклитов [23]. Концентрации Mn в гераклитах различной морфологии зависят от цвета породы и изменяются от 32.9 г/т до 214.0 г/т (табл. 1), что значительно меньше 0.25 кларка карбонатов (таб. 4) [18]. При просмотре образцов гераклитов под бинокляром довольно часто можно наблюдать в трещинах налеты гидроокислов железа и марганца, которые связаны с современными процессами поверхностного выветривания. Возможно, они и являются концентратами этого элемента. Необходимо отметить, что отношение Mo к Mn изменяется от 0.0008 до 0.004, что указывает на окисдные условия формирования гераклитов в шельфовой зоне [25]. Обычно в мелководной зоне карбонатные породы характеризуются высоким содержанием Mn [23, 30], а низкие концентрации марганца в гераклитах можно объяснить высокими скоростями их роста.

Формирование концентраций халькофильных элементов металлов связано с воздействием глубинных флюидов и разрушением продуктов кислых, основных и ультраосновных магматических тел [25]. В зависимости от типа магматизма, повышенными содержаниями характеризуются связанные с ними группы микроэлементов [28, 31]. В гераклитах элементы халькофильной группы металлов не дают высоких содержаний относительно кларка в карбонатных породах [18], но на их фоне сильно выделяется Bi (рис. 6). Взаимосвязи элементов этой группы имеют более сложный характер, чем при воздействии гидротермальной деятельности кислого или основного магматизма.

В этой группе самые высокие содержания у меди, которые по абсолютным концентрациям изменяются от 3.4 до 8.9 г/т (табл. 2). В большинстве случаев эти аномальные содержания в гераклитах связаны с находками в них самородной меди, природной латуни (CuZn), а также она присутствует в виде изоморфных примесей в силикатах, сложных окислах и интерметаллидах [4, 19]. Значительное количество нановключений самородной меди приурочено к участкам, обогащенным углеродистым веществом [4]. Возможно, поэтому самые высокие концентрации Cu принадлежат черным морфологическим разновидностям гераклитов. Большинство исследователей считают, что повышенные насыщения меди связаны с основными породами [27, 28]. У нас наблюдается корреляция между Cu и Ni, V, Zn и Sc (рис.6). Менее тесная связь отмечается также с Sn, Be, Pb и Mo. Возможно, это связано с выносами этих элементов из недр углеводородными флюидами.

Для цинка характерны невысокие содержания, от 1.0 до 9.6 г/т, что составляет меньше 0.4 кларка известковых пород (табл. 2). По данным изучения минерального состава на электронном микроскопе в гераклитах обнаружен цинкит (ZnO), самородный цинк, природная латунь (ZnCu), а также изоморфные его примеси в силикатных, сложных окислах и интерметаллидах [4]. Многие ученые

считают, что аномальные концентрации цинка могут быть связаны как с кислыми, так и с основными породами [23, 25]. В гераклитах мы имеем такую же двойственность. Цинк имеет устойчивую корреляционную связь с Cu, Ni, V и Sc, а также с Be, Pb, Sn, Ga и наличием углеродистого вещества в породе (рис. 6).

Аномалии свинца характеризуются низким содержанием во всех морфологических разностях гераклитов, его концентрации находятся в интервале от 1.1 до 4.3 г/т (табл. 2). Возможно, содержание свинца связано с находками в гераклитах массивота (PbO), самородного свинца, а также в изоморфных примесях сложных силикатов [4, 19]. Наблюдается положительная корреляционная связь с содержанием Zn, Ni, V, Cu, Be (рис. 6) и тяжелых углеводородов. Возможно, абсорбентами выноса этих микроэлементов в флюидах были тяжелые нефтепродукты.

Висмут относится к химическим элементам, которые связаны с процессами кислого магматизма. В гераклитах из группы халькофильных металлов он характеризуется самым высоким кларковым содержанием от 1.6 до 6.4 (рис. 6). Возможно, его повышенное содержание связано с находками в гераклитах самородного висмута и бисмита ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) [4]. Такие минералы обычно описываются при изучении пегматитовой и грейзеновой минерализации [32]. Кроме этого, содержание Bi имеет положительную корреляцию с Sb, As, Tl и углеродистым материалом (рис. 6). Такой комплекс микроэлементов сопровождает гидротермальную грейзеновую минерализацию [27, 32]. Большинство исследователей считает, что образование самородного висмута происходит в окислительных условиях, что подтверждает ранее приведенные доводы [23, 25].

Неметаллические халькофильные элементы As, Se и Sb характеризуются довольно повышенными концентрациями у большинства морфологических разностей гераклитов (табл. 2). Но высокие содержания этих элементов не характерны для биогенного живого материала и обычно отсутствуют в виде изоморфных примесей в карбонатах. Мышьяк, селен и сурьма, возможно, не образуют в гераклитах минеральных форм. По всей видимости, значительная их часть присутствует в виде комплексных соединений с тяжелыми углеводородами, что подтверждается цветовой окраской гераклитов. В земной коре аномалии As, Se и Sb сопровождаются грейзеновую минерализацию, связанную с кислыми флюидами. Среднее отношение As и Sb в осадочных породах около 6 [24, 33], в гераклитах этот показатель изменяется от 7.2 до 30.

Более контрастные аномалии халькофильных элементов отмечаются в пробах кислотного остатка. По абсолютным значениям содержаний можно выстроить следующий ряд: Zn (259-1497 г/т), Cu (85-427 г/т), As (22-346 г/т), Sb (0.8-33.6 г/т), Pb (15-29 г/т) и Bi (0,17-0,31 г/т) (табл. 5, рис. 9). Концентрации этих химических элементов превышают кларковые значения в карбонатных породах в десять и более раз (рис. 9) [18]. На графике содержаний отмечается хорошая корреляция этих элементов в пробах, что возможно подтверждает единую природу их образования за счёт глубинных флюидов дегазации (рис. 5-10).

Никель и кобальт являются элементами, которые, по мнению многих геохимиков, слагают ядро нашей планеты [27, 28]. В гераклитах они содержатся в

концентрациях значительно выше кларковых содержаний карбонатных пород (табл. 2). Никель в гераклитах содержится от 17.5 г/т до 40 г/т. Разброс содержаний связан с разнообразными формами его нахождения. В гераклитах Ni встречается в виде самородного металла и изоморфных примесей в метеоритном веществе, силикатах и интерметаллидах. Часто в углеродной матрице наблюдаются его наноточки. Такое нахождение никеля в гераклитах подтверждается результатами опробования кислотного остатка (табл.5). Кобальт содержится в основном в виде изоморфной примеси в силикатах и интерметаллидах [4]. В гераклитах места обогащения Ni и Co тяготеют к участкам с повышенным содержанием высокомолекулярного углеродистого вещества. По данным анализов, отношение Ni к Co составляет от 4 до 8, что подтверждает гидротермальную природу их образования [21, 30, 34], за счет глубинных флюидов.

Современные исследования распределения редкоземельных элементов (РЗЭ) довольно часто позволяют реконструировать физико-химическую и тектоническую обстановку накопления и формирования горных пород [23, 29, 42]. В более ранних наших работах, уже высказывалось предположение, что генезис карбонатного вещества гераклитов связан с хемогенным и бактериальным синтезом около зон глубинной дегазации [4, 10]. Эта гипотеза подтверждается распределением и высокими содержаниями в гераклитах РЗЭ, аномальные концентрации которых часто превышают кларковые в карбонатных породах [18]. По абсолютным значениям суммы содержаний РЗЭ в различных морфологических разновидностях гераклитов можно разделить на две группы. Микрометанолиты и «угловатые» гераклиты с разбросом содержаний от 16.3 до 25.9 г/т, а также «полосчатые» и «шлаковидные» с почти равными концентрациями РЗЭ от 9.13 до 9.54 г/т (табл. 3). Выше отмечалось, что для всех морфологических разновидностей гераклитов характерны содержания Ce, Nd и Yd значительно выше кларка [18] (рис. 7). Содержания около кларка или близкие к нему свойственны для концентраций Eu, Dy, Sm, Er, Gb (табл. 3). Значительный разброс содержаний РЗЭ в гераклитах, возможно, связан с нахождением их в составе микровкрапленников некоторых минералов. Это предположение подтверждается данными результатов опробования кислотного остатка, в котором сумма РЗЭ значительно выше и составляет 42,2 -120,6 г/т (табл. 6, рис. 10). По результатам изучения гераклитов под электронным микроскопом, в них были обнаружены нано- и микрокристаллы монацита  $[(La,Ce,Nd)PO_4]$ , рабдофана  $[(La,Ce,Nd)(PO_4) \cdot H_2O]$ , козоита  $[(La,Ce, Nd)(CO_3) \cdot OH]$ , калкинсита  $[(Ce,La)_2(CO_3)_4]$ , кальциоанкилита  $[Ca(La, Ce, Nd)(CO_3)_2 \cdot 8H_2O]$  и сахамалита  $[(Mg, Fe)(Ce, La)_2(CO_3)_4]$  [4, 19].

Косвенными признаками наличия в гераклитах редкоземельных фосфатов являются высокие содержания в них фосфора, что отмечалось в более ранних наших работах и М.Г. Барковской [12, 36]. Возможно, некоторый вклад в содержание РЗЭ вносят изоморфные примеси в минералах циркона, сфена, барита, баритоцелестина и целестина. Кроме этого, значительное участие в формировании концентраций РЗЭ в гераклитах принадлежит тяжелым нефтепродуктам [4, 27, 28]. Разграничить влияние этих факторов на аномальные содержания в настоящий момент невозможно. Высокие содержания в кислотном остатке гераклитов Yb, Dy, Ho и Er



позволяют сделать предположение, что при дальнейших исследованиях гераклитов возможны находки ксенотима или других минералов содержащих тяжёлые РЗЭ.

Во всех морфологических разностях гераклитов наблюдается прямая зависимость содержаний тяжелых редкоземельных элементов (HREE<sub>n</sub>) от легких (LREE<sub>n</sub>). Отношение суммы LREE<sub>n</sub> к HREE<sub>n</sub>, нормированных по кларку в карбонатных породах, находится в интервале от 6.2 до 12.7 (табл. 3), что доказывает влияние на формирование гераклитов флюидов, связанных с кислыми магматическими породами [28]. В то же время высокие аномальные содержания европия (Eu<sub>n</sub>/Eu\*), от 1.2 до 1.9, доказывают глубинность поступления флюида из нижней части земной коры, а, возможно, и из верхней мантии Земли [37, 38]. Такие же аномальные содержания подтверждают ранее полученные данные о невысоких температурах образования карбонатного материала гераклитов [37].

Аномальные содержания церия ( $Сe_a = 3 C e_n / (2L a_n + N d_n)$ ) изменяются от 4.1 до 8.4 и у них отсутствуют корреляционные связи с концентрацией Mn и углеродистого вещества, что является доказательством предположения связи образования гераклитов с гидротермальными процессами, а не осадочными [23]. Во многих научных работах по геохимии считается, что соотношение La<sub>n</sub> к Yb<sub>n</sub> является мерой участия в формировании аномальных содержаний продуктов кислых или основных пород [24, 34]. В гераклитах La<sub>n</sub>/Yb<sub>n</sub> изменяется в довольно узком интервале от 0.34 до 0.77 (таб. 3). Резкие различия этого соотношения характерны для черных и коричневых «шлаковидных» гераклитов. Возможно, La<sub>n</sub>/Yb<sub>n</sub> подтверждает предположение, что на формирование и состав глубинных флюидов оказывают влияние гранитные породы земной коры [24, 39].

Концентрации Gd, Tb, Dy, Ho, Er и Yb (таб. 3) в некоторых разностях гераклитов позволяют предположить, что формирование флюида сложного состава происходило в мантийных породах [15, 22] и изменялось при транспортировке к поверхности земной коры. Считается, что одним из коэффициентов проницаемости земной коры является соотношение Eu/Sm [24]. Для гераклитов этот параметр изменяется от 0.24 до 0.43, что указывает на среднюю или хорошую проницаемость углеводородных флюидов в зонах региональных разломов Горного Крыма [10].

Дополнительным подтверждением образования гераклитов вблизи тектонических зон у выходов гидротермальных источников служат данные соотношения Y/No [40, 41]. Они изменяются от 24 до 36, что является доказательством предположения образования гераклитов в ореолах гидротермальных и газовых флюидов. Значительная роль этих процессов доказывается соотношениями Ce/La, которые изменяются для гидротермальных условий от 1.1 до 1.9 [24, 41].

Результаты геохимических анализов гераклитов, выполненных методом ICP-MS, хорошо сравнимы с данными изучениями современной трубчатой карбонатной постройки больших глубин континентального склона Черного моря [7, 8]. Исследователи, изучающие эти строения, отмечают довольно сложный геохимический состав проб, взятых из разных ее частей. Полученные данные геохимии позволили авторам сделать вывод, что в образовании материалов постройки, как и наших гераклитов, принимали участие глубинные флюиды [8].

Исследования геохимического состава гераклитов и их кислотного остатка подтвердили, что для образования карбонатного материала прокариоты и археи использовали углеводородные флюиды глубинной дегазации. Некоторые различия геохимического состава гераклитов связаны с физико-географическими условиями их образования, импульсным характером и непостоянным составом глубинных флюидов во времени, а также с разными скоростями роста различных морфологических разностей.

### 3. ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ УГЛЕРОДА И КИСЛОРОДА В ГЕРАКЛИТАХ

Первые единичные анализы изотопного состава углерода, кислорода и серы из «шлаковидных» гераклитов показали, что они имеют довольно тяжелый состав этих элементов [19]. По содержаниям  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  гераклиты резко отличаются от современных карбонатных строений метанотрофных и метаногенных прокариот Черного и других морей [3, 6]. Как, отмечалось выше, по минеральному составу гераклиты состоят на 85-95% из кальцита, который имеет полигенную природу образования. Значительная его часть образована процессами бактериального синтеза, другая – имеет хемогенный генезис, а также имеются включения детрита ракушечного материала [4, 12]. При подготовке проб к анализам из них легко удалялся биогенный материал ракушки, а первые два вида кальцита разделить в наших условиях было невозможно. Поэтому можно считать, что материалом для анализов являются валовые пробы двух генераций кальцита, пропитанных тяжелыми нефтепродуктами глубинных флюидов и содержащих углеводородное вещество бактериального синтеза. Возможно, с таким сложным составом связаны и некоторые различия содержания  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  в морфологических группах гераклитов (таб. 7).

Анализы «шлаковидных» гераклитов характеризуются следующим изотопным составом  $\delta^{13}\text{C}$  от  $-1.1\text{‰}$  до  $+2.4\text{‰}$  (среднее содержание по четырем анализам  $+0.6\text{‰}$ ), а  $\delta^{18}\text{O}$  от  $+26.2\text{‰}$  до  $+28.6\text{‰}$  (среднее по четырем анализам  $+27.68\text{‰}$ ) (табл. 7). Вмещающие их известняки по результатам двух анализов характеризуются более легким составом  $\delta^{13}\text{C}$  от  $-6.56\text{‰}$  до  $-5.77\text{‰}$  (табл. 7). Кальцит обломков раковин моллюсков, отобранный из «шлаковидных» гераклитов, имеет значения  $\delta^{13}\text{C} = -10.02\text{‰}$  VPDB. Эти данные анализов доказывают, образование вмещающих известняков и раковин бентоса происходило в ореолах метановой дегазации.

Более легким составом и значительным разбросом содержаний характеризуются «слоистые» гераклиты. В них содержание  $\delta^{13}\text{C}$  изменяется от  $-8.4\text{‰}$  до  $-2.99\text{‰}$  (среднее по шести анализам  $-5.93\text{‰}$ ) (табл. 7). Возможно, значительные вариации колебаний связаны с отбором образцов из различных мест и горизонтов различного возраста.

По результатам наших исследований самый легкий изотопный состав у «угловатых» гераклитов. Интервал колебаний содержания  $\delta^{13}\text{C}$  от  $-7.6\text{‰}$  до  $-3.7\text{‰}$  (среднее по пяти анализам  $-6.44\text{‰}$ ), а содержание в карбонате  $\delta^{18}\text{O}$  от  $+24.7\text{‰}$  до  $+25.5\text{‰}$  (среднее по четырем анализам  $+25.17\text{‰}$ ) (табл. 6).

Таблица 7.

Изотопный состав углерода и кислорода из гераклитов, вмещающих пород и фаунистических остатков

№ п/п	Номер образца	Краткая характеристика	$\delta^{13}\text{C}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}$ ‰	№ п/п	Номер образца	Краткая характеристика	$\delta^{13}\text{C}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}$ ‰
1	ЛВ-126	Черный шлаковидный гераклит	-1.1	26.2	15	ЛВ-158/3	Черный угловатый гераклит	-6.12	Не определялось
2	ЛВ-120	Черный шлаковидный гераклит	+1.4	27.7	16	ЛВ-261	Кремевый микрометанолит	-1.55	
3	Л-203	Черный шлаковидный гераклит с фауной	+2.4	28.2	17	ЛВ-261/2	Коричневый микрометанолит	-0.82	
4	ЛВ-111	Коричневый шлаковидный гераклит	+0.1	28.6	18	ЛВ-261/3	Черный микрометанолит	+0.99	
5	ЛВ-251	Белокоричневый «полосчатый» гераклит	-5.4	Не определялось	19	ЛВ-238-а	Кислотный остаток черного шлаковидного гераклита	-20.4	
6	ЛВ-253	Сероватобелый «полосчатый» гераклит	-6.0		20	ЛВ-238-б	Кислотный остаток черного шлаковидного гераклита	-18.7	
7	ЛВ-264	Сероваточерный полосчатый гераклит	-5.9		21	ЛВ-258	Кислотный остаток серого шлаковидного гераклита с	-16.4	

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ МИКРОБИЛИТОВ МИОЦЕНА ПО РЕЗУЛЬТАТАМ  
ИЗУЧЕНИЯ ГЕОХИМИИ И ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ГЕРАКЛИТОВ..

							фауной		
8	ЛВ-265	Серовато-белый полосчатый гераклит	-6.9		22	ЛВ-245	Кислотный остаток черного «угловатого» гераклита	-26.6	
9	ЛВ-262	Черный полосчатый гераклит	-2.9		23	ЛВ-240	Кислотный остаток коричневого угловатого гераклита	-23.6	
10	ЛВ-263	Серый полосчатый гераклит	-8.5		24	ЛВ-274	-*-	-22.9	
11	ЛВ-139	Черный угловатый гераклит	-3.7	25.5	25	ЛВ-112	Обломки раковин из шлаковидных гераклитов	-10.0	
12	ЛВ-140	Серовато-коричневый угловатый гераклит	-7.6	24.7	26	ЛВ-270	Вмещающие известняки с примесью детрита	-5.77	
13	ЛВ-141	Коричневый угловатый гераклит	-6.7	25.1	27	ЛВ-271	Вмещающие мергелистые известняки	-6.56	

14	ЛВ-142	Серовато-кремовый угловатый гераклит.	-6.3	25.4	28	ЛВ-270	Вмещающие серо-зелёные травертины	-8.41	
----	--------	---------------------------------------	------	------	----	--------	-----------------------------------	-------	--

Кроме размеров, «микрометанолиты» (рис. 4) не отличаются по внешнему виду от «шлаковидных» гераклитов [17]. Возможно, поэтому микрометанолиты характеризуются довольно близкими к ним значениями содержаний  $\delta^{13}\text{C}$  от  $-1.55\%$  до  $+0.99\%$  (среднее по трем анализам  $-0.47\%$ ) (таб. 7).

Интересные результаты были получены по исследованию углеродистого вещества, которое было выделено после растворения «шлаковидных» и «угловатых» гераклитов в кислоте. Выше отмечалось, что в состав таких проб входят биогенное вещество, созданное прокариотами, и малые добавки тяжелых нефтепродуктов глубинной дегазации [4]. Эти составные части в наших условиях невозможно разделить между собой, поэтому они анализировались совместно. Их объединенный состав из «шлаковидных» гераклитов содержит  $\delta^{13}\text{C}$  от  $-16.5\%$  до  $-20.44\%$  (средний состав из трех анализов  $-18.53\%$ ), а пробы из «угловатых» характеризуются  $\delta^{13}\text{C}$  от  $-23.5\%$  до  $-26.69\%$  (средний состав из трех анализов  $-24.37\%$ ) (таб. 7). Разница состава изотопов углерода средних величин углистого вещества «шлаковидных» и «угловатых» гераклитов сопоставима с их средней карбонатной разностью. Можно предположить, что для построения карбонатных построек метанотрофные и метаногенные микроорганизмы использовали углеводороды тяжелого изотопного состава, а для синтеза органического вещества - легкого. Подобное соотношение характерно для углеродистого биогенного вещества бактериальных матов и современных карбонатных построек на дне морей и океанов [2, 3].

По результатам анализов нами установлено, что гераклиты с более темной окраской независимо от внешней формы, характеризуются более высоким содержанием тяжелых изотопов углерода и кислорода, чем они отличаются от образцов со светлой окраской. Также имеется зависимость: чем выше содержания в гераклитах тяжелого изотопа  $\delta^{13}\text{C}$ , тем они более обогащены тяжелыми изотопами кислорода (таб. 7).

Абсолютная числовая разница средних значений  $\delta^{18}\text{O}$  между «шлаковидными» и «угловатыми» гераклитами значительно ниже таких данных по тяжелым изотопам углерода. Это позволяет высказать гипотезу, что кислород для карбонатных палеопостроек миоцена прокариоты частично добывали из воды гидротермальных растворов, которые сопровождали дегазацию. Для расчета палеотемператур по данным изотопных анализов кислорода авторы использовали формулу Теймс и др (1964)  $[T=14.6-4.4(\delta^{18}\text{O}-A)+0.27(\delta^{18}\text{O}-A)^2]$ , где А – поправка на изотопный состав окружающей среды] [42]. С учетом, что вода Паратетиса в миоцене характеризуется  $\delta^{18}\text{O}$  от  $-1\%$  до  $+2\%$  [42], вычисленные температуры вокруг источников образования карбонатов гераклитов находятся в интервале от  $+50^\circ$  до  $+90^\circ\text{C}$ . Высокие температуры указывают, что выходы флюидов палеодегазации

сопровождались «горячими» гидротермальными растворами. Это подтверждают результаты изучения микроминералогического состава и геохимии гераклитов.

Некоторый интервал разброса содержаний изотопного состава углерода и кислорода гераклитов связан с их цветовой окраской, отбором из различных возрастных горизонтов. Более значительные различия в содержании  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  характерны для гераклитов различной морфологии, что связано с образованием их в различных физико-географических условиях среды и импульсным характером поступления продуктов палеодегазации из недр.

## ВЫВОДЫ

Результаты изучения геохимии гераклитов подтвердили, что главным компонентом создания карбонатного вещества являются глубинные флюиды. Они имели сложный многокомпонентный газовый состав, представленный метаном, этаном, пропаном, азотом, углекислым газом, сероводородом [12]. Флюиды сопровождался гидротермальным раствором, несущих с собой тяжелые нефтепродукты. Именно они являлись переносчиками металлов или металлорганических соединений. Часть этих газовых компонентов прокариоты перерабатывали в органическое вещество и карбонат. Энергия построения кристаллических решеток кальцита и арагонита использовалась прокариотами для создания высокоэнергетического органического вещества [4].

Результаты анализов методом ISP MS подтвердили наши представления о сложном минеральном составе, микровключений в гераклитах. Возможно, при дальнейшем их изучении, будут обнаружены новые минералы. Кроме наличия самородных металлов и интерметаллидов, на глубинность образования флюидов указывают высокие содержания некоторых литофильных, халькофильных, сидерофильных и редкоземельных элементов. На всех графиках, содержаний литофильных, халькофильных, сидерофильных и РЗЭ анализов проб гераклитов и кислотного остатка различной морфологии и цвета, отмечается довольно высокая корреляционная зависимость концентраций этих элементов, что связано с единой природой их образования (рис. 5-10). Аномальные содержания европия и церия, а также концентрации Gd, Tb, Dy, Ho, Er и Yb в некоторых разностях гераклитов позволяют согласиться с гипотезой глубиной природы формирования флюидов, которые, вероятно, находилась на границе нижней мантии и ядра Земли [37, 43]. При поднятии через многослойную земную кору, флюиды обогащались микроэлементами, которые присущи породам кислого и основного состава [4].

В субоксидной или аноксидной среде массового выхода метана и сероводорода образование карбоната гераклитов происходило на периферии или внутри клеточного организма прокариот в окислительных условиях, которые создали живые организмы. Существование оксидной среды подтверждают концентрации содержаний U и Bi, а также соотношение химических элементов U/Th, V/Cr и Mo/Mn. Низкие содержания U, Ti, Mn и Zr доказывают значительные скорости роста карбонатного вещества гераклитов, что подтверждается изучением современных построек бухты Ласпи [9]. Характер накопления Mn, U, Th и V



доказывает, что образование гераклитов отличается от генезиса формирования конкреций, с которыми они имеют некоторое сходство. Различия концентраций химических элементов в гераклитах разной морфологии связаны с физическими и химическими условиями их образования в тектонических зонах с активным сейсмическим режимом.

Гераклиты характеризуются довольно тяжёлым изотопным составом. По этим показателям они оказались близки к карбонатным постройкам на магматических породах материкового склона вблизи Ломоносовского подводного массива в Черном море [7], белоснежным строениям Лост-Сити [44], арагонитовым коркам участка «Анин Сад» района активного гидротермального поля Логачев-1 [2] и корочкам карбоната с Центрально-Индийского Хребта [45]. В настоящее время большое внимание уделяется изучению изотопного состава осадочных пород. Часто, только по результатам содержаний в породах  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  делается вывод об их генезисе и происхождении [2, 8, 46]. Хотя данные результатов содержаний  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  иногда достаточно противоречивы и очень редко подтверждаются геологическими факторами [3]. Большинство ученых считают, что основным источником углеводородов являются процессы разложения органического вещества в осадочной части земной коры [2, 6], забывая при этом, что первичный углерод в гидросфере на ранней стадии развития Земли имел абиогенное происхождение. За первые миллиарды лет сообщества прокариот съели этот первичный бульон в водной среде. После этого сообщества простейших начали формировать оазисы жизни около зон региональных разломов, где продолжалось поступление углеводородов из недр. В наши дни многие исследователи считают, что главным источником поступления глубинного углерода являются вулканы и процессы разложения органики. Один из авторов статьи придерживается мнения отдельных исследователей, что более значительное влияние на газовый состав атмосферы и гидросферы оказывают процессы постоянной дегазации Земли [43]. Они имеют значительный временной интервал и приурочены к разломам, которые густой сеткой покрывают поверхность Земли. Выделение газов в этих зонах происходит почти постоянно в виде отдельных струй и диффузионных процессов через осадочную толщу. Количество таких выходов на суше и в океанах не поддаётся подсчету. Только в прибрежной части Болгарии обнаружено 19735 выходов сипов, которые выделяют от 45.1 до 210.6 млн  $\text{m}^3$  метана в год [47]. Выбросы этих газов влияют на состав атмосферы и гидросферы, а также на динамические процессы в них [43].

Гераклиты образованы сообществом микроорганизмов и относятся по этому признаку к карбонатным строениям микробиолитов [14]. Внешнее морфологическое разнообразие гераклитов связано с образованием их живыми организмами в различных в физико-географических условиях [17]. По внешнему виду и морфологии гераклиты имеют большое внешнее сходство с описанием микрофитолитов протерозоя и кембрия. Дополнительными общими признаками для них являются спаритовая и микритовая структуры, а также наличие многочисленных сферолитовых включений [4, 15, 16]. Эти общие свойства связаны с образованием карбонатного материала и сложного органического вещества

консорциумом простейших. Различие заключается в том, что для образования микрофитоцитов и гераклитов используются разные источники энергии и вещества. Цианобактерии производят себе подобных за счёт энергии Солнца и углекислого газа в условиях не пригодных для жизнедеятельности других организмов. Археи и метанотрофные бактерии перерабатывают продукты дегазации недр и создают вокруг себя оазисы жизни. Формирование микрофитоцитов происходит в неглубоких водоёмах с хорошим освещением [15, 16], а гераклиты образуются в линейных зонах региональных разломов с активным геодинамическим режимом [10, 12]. Возможно, в будущем при детальном изучении геологического строения некоторых толщ с включениями микрофитоцитов будет установлена их связь с зонами углеводородной палеодегазации и пересмотрен генезис их образования.

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Исследования геохимического и изотопного состава гераклитов подтвердили предположение глубинной природе углеводородных флюидов миоцена, которые археи и бактерии использовали для создания органического вещества и карбонатного материала [4, 9]. Тяжелый изотопный состав  $\delta^{13}\text{C}$  предполагает abiогенную природу углеводородов, что подтверждает вышесказанное. Колебания содержания  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  в гераклитах связано с фактором среды, условиями образования и непостоянством состава флюидов. Образование гераклитов, по данным «кислородного термометра», предположительно происходило в интервале от  $+50^\circ$  до  $+90^\circ\text{C}$ , что не противоречит результатами геохимии. Данные содержаний  $\delta^{13}\text{C}$  во вмещающих известняках и ракушечном материале позволяют высказать предположение, что их формирование происходило в восстановительной среде метана, сероводорода и аммиака с участием метанотрофных и метаногенных прокариот и архей. Окислительные условия, которые подтверждаются соотношениями U/Th, V/Cr и Mo/Mn, прокариоты локально создавали внутри или вблизи клеточного организма. Невысокие содержания U, Ti, Mn и Zr связаны с высокими скоростями роста карбонатных построек и скоростью осадконакопления в миоцене, что подтверждается изучением современных построек бухты Ласпи [9]. Накопление Mn, U, Th, V и РЗЭ указывает, что генезис гераклитов значительно отличается от условий образования конкреций.

Гераклиты имеют широкое географическое распространение в пространстве и во времени, встречаясь в отложениях от юрской до неогеновой эпох, от западного побережья Крыма до Болгарии. В Юго-западном Крыму они являются геологическим памятником углеводородной палеодегазации миоцена, которая связана с неотектоническим этапом поднятия Горного Крыма. Наличие в гераклитах метана, этана, пропана, и нефтепродуктов позволяет сделать предположение о перспективах находок месторождений нефти и газа в Севастопольском регионе и прилегающей акватории Черного моря.

*Авторы выражают благодарность за помощь в проведении геохимических анализов и исследований изотопного состава гераклитов член-корр. РАН В.В.*

*Масленникову (Институт минералогии УрО РАН, г.Миасс) и д.г.-м.н. В.В. Мурзину (ИГГ УрО РАН, 620016, г. Екатеринбург).*

#### Список литературы

1. Астахова Н. В., Сорочинская А. В. Баритовая и карбонатная минерализация в осадках впадины Дерюгина Охотского моря // *Океанология*. 2001. № 41 (3). С. 447–455.
2. Леин А. Ю. Аутигенное карбонатообразование в океане // *Литология и полезные ископаемые*. 2004. № 1. С. 3–34.
3. Шнюков Е. Ф., Коболев В. П., Пасынков А. А. Газовый вулканизм Черного моря. Киев: Логос, 2013. 283 с.
4. Лысенко В. И. Цельмович В. А. Результаты изучения минералогии материала бактериальных палеопостроек миоцена из зон глубинной палеодегазации (Юго-западный Крым) // *Электронное научное издание «Альманах Пространство и Время»*. 2017. Вып. 1. Стационарный сетевой адрес: 2227-9490e-aprovт\_e-ast12-2.2016.11.
5. Геворкьян В. Х., Бураков В. И., Исагулова Ю. К., Иванов М. К., Конюхов А. И., Кульницкий Л. М. Газовыделяющие постройки на дне северо-западной части Черного моря // *Докл. АН УССР*. 1991. № 4. С. 80–85.
6. Леин А.Ю. Потоки метана из холодных метановых сипов Черного и Норвежского морей: количественные оценки // *Геохимия*. 2005. № 4. С. 138–159.
7. Шнюков Е.Ф., Щербаков Е.Е., Шнюкова Е.Е. Палеоостровная дуга севера Черного моря. Киев: Чернобыльинформ, 1997. 287 с.
8. Novikova S. A., Shnyukov Y. F., Sokol E. V., Kozmenko O. A., Semenova D. V., Kutny V. A. A methane-derived carbonate build-up at a cold seep on the Crimean slope, north-western Black Sea // *Marine Geology*. 2015. № 363. pp 160–173.
9. Лысенко В. И., Шик Н. В. Состав флюидов современной дегазации и процессы карбонатной цементации в пляжной зоне бухты Ласпи (Южный берег Крыма) // *Бюл. МОИП. Отд. Геол.* 2015. Т. 90. Вып. 1. С. 81–89.
10. Лысенко В.И. Перспективы поиска месторождений нефти и газа в Юго-Западном Крыму по результатам изучения палеодегазации неогена и геологии региона // *Пространство и Время*. 2014. № 2(16). С. 234–244
11. Лысенко Н.И., Лысенко В.И. Необычный камень – «гераклит» и проблемы дегазации метана в миоцене Крыма // *Сб. докл. III Междунар. Конф. «Крым-2001»: Геодинамика и нефтегазоносные системы Черноморско-Каспийского региона*. Симферополь: Ялта, 2001. С. 76–82.
12. Лысенко В.И. Гераклиты – свидетели глубинной палеодегазации в Юго-восточной части Паратетиса (Юго-западный Крым) // *Геологический журнал*. 2013. № 1. С. 29–37.
13. Кузнецов В. Г. Литология микробиолитов // *Вестник РАН*. 2015. № 85 (12). С. 1092–1102.
14. Burne R. V., Moore L. S. Mikrobiolites: Organosedimentary Deposits of Bentic Microbial Communities // *Palaios*. 1987. № 3. pp. 241–254
15. Крылов И. Н. Строматолиты рифея и фанерозоя СССР. М.: Наука, 1975. 243 с.
16. Маслов В. П. Строматолиты. М.: Наука, 1960. 188 с.
17. Лысенко В. И., Михаличенко Т. В., Шик Н. В. Морфологические особенности и литогенез биолитов прокариот миоцена зон глубинной палеодегазации (Юго-западный Крым) // *Металлогения древних и современных океанов-2017. Дифференциация и причины разнообразия рудных месторождений*. Миасс: ООО «ФОРТ-ДИАЛОГ-Исеть», 2017. С. 241–245.
18. Интерпретация геохимических данных. Том 1 / под ред. Е. В. Склярова. М.: Интернет Инжиниринг, 2001. 288 с.
19. Лукин А. Е., Лысенко В. И., Лысенко Н. И., Наумко И. В. О происхождении гераклитов // *Геолог Украины*. 2006. № 3. С. 23–39.
20. Кронен Д. Подводные минеральные месторождения. М.: Мир, 1982. 392 с.
21. Юдович Я. Э. Пай-Хойский геохимический феномен: Дыхание мантии // *Вестник Коми НЦ УрО РАН*. 1982. № 4. С. 8–13.
22. Блох А. М. Особенности наложенного рудогенеза цветных и редких металлов в микропористых

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ МИКРОБИОЛИТОВ МИОЦЕНА ПО РЕЗУЛЬТАТАМ  
ИЗУЧЕНИЯ ГЕОХИМИИ И ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ГЕРАКЛИТОВ..

---

- толщах стратифицированных пород складчатых и активизированных областей // Тез. докл. I Всесоюз. конф. «Условия образования и закономерности размещения стратиформных месторождений цветных, редких и благородных металлов». Фрунзе: ФПИ. 1985. С. 54–56.
23. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Геохимические индикаторы литогенеза (литологическая геохимия). Сыктывкар: Геопринт, 2011. 742 с
  24. Шатров В. А., Сиротин В. И., Войцеховский Г. В., Белявцева Е. Е. Воздействие флюидных процессов на микроэлементный состав осадочных пород Лосевской шовной зоны // Материалы междунар. геол. конф.: Изменяющаяся геологическая среда: пространственные временные взаимодействия эндогенных и экзогенных процессов. Том 2. Казань: КГУ. С. 129–133.
  25. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Основы литохимии. СПб.: Наука, 2000. 479 с.
  26. Летникова Е. Ф. Геохимическая специфика карбонатных отложений различных геодинамических обстановок северо-восточного сегмента Палеоазиатского океана // Литосфера. 2005. № 1. С. 70–81.
  27. Виноградов А. П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия. 1962. № 7. С. 555–571.
  28. Гольдшмидт В. М. Сборник статей по геохимии редких элементов. М.: ГОНТИ, 1938. С. 244 с.
  29. Готтих Р. П., Винокуров С. Ф., Писоцкий Б. И. Редкоземельные элементы как геохимический критерий эндогенных источников микроэлементов в нефти // ДАН. 2009. № 425 (2). С. 1–5.
  30. Волкова Т. В., Митропольский А. Ю. Геохимическая характеристика аутигенных сульфидов железа Черного и Каспийского морей // Геологический журнал. 1985. № 5. С. 116–124.
  31. Кузнецов Ю. А. Генетическое и поисковое значение типоморфных особенностей стратифицированной сульфидной минерализации в Донбассе // Тез. докл. I Всесоюз. конф. «Условия образования и закономерности размещения стратиформных месторождений цветных, редких и благородных металлов». Фрунзе: ФПИ, 1985. С. 101–102.
  32. Минцер Э. Ф., Прокочук В. П. Висмут в изверженных породах // Геохимия. 1987. № 3. С. 350–353.
  33. Boyle R. W., Jonasson X. R. The geochemistry of antimony and its use as an indicator element in geochemical prospecting // J. of Geochemical Exploration. 1984. № 20. pp. 223–302.
  34. Мизенс Г. А., Степанова Т. И., Кучева Н. А., Сапурин С. А. Геохимические особенности известняков и условия осадконакопления на изолированной карбонатной платформе в позднем девоне и начале карбона на восточной окраине Урала // Литосфера. 2014. № 6. С. 53–76.
  35. Винокуров С. Ф., Готтих Р. П., Писоцкий Б. И. Комплексный анализ распределения лантаноидов в асфальтенах, водах и породах для выяснения условий образования нефтяных месторождений // ДАН. 2000. № 370 (1). С. 83–86.
  36. Барковская М. Г. К проблеме неогенового вулканизма в Крыму и Северном Причерноморье // Литология и полезные ископаемые. 1970. № 6. С. 132–137.
  37. Летников Ф. А., Заечковский Н. А., Летникова А. Ф. К вопросу о геохимической специализации глубинных высокоуглеродистых систем // ДАН. 2010. № 433(3). С. 374–377.
  38. Тейлор С. Р., Мак-Леннан С. М. Континентальная кора, ее состав и эволюция. М.: Мир, 1988. 379 с.
  39. Ронов А. Б., Балашов Ю. А., Мигдисов А. А. Геохимия редкоземельных элементов в осадочном цикле // Геохимия. 1967. № 1. С. 3–19.
  40. Занин Ю. Н., Замирайлова А. Г., Эдер А. Г., Красавчиков В. О. Редкоземельные элементы в баженовской свите Западно-Сибирского осадочного бассейна // Литосфера. 2011. № 6. С. 38–54.
  41. Bau M. Controls of the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf and lanthanide tetrad effect // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1996. no. 123, pp. 323–333.
  42. Тейс Р. В., Найдин Д. П. Палеотермометрия и изотопный состав кислорода органических карбонатов. М.: Наука, 1973. 254 с.
  43. Сывороткин В. Л. Дегазация Земли и разрушение озонового слоя // Природа. 1993. № 9. С. 35–45.
  44. Proskurowski G., Lilley M. D., Seewald J. S., Früh-Green G. L., Olson E. J., Lupton J. E., Sylva S. P., Kelley D. S. Abiogenic hydrocarbon production at Lost City hydrothermal field // Science. 2008. № 319. pp. 604–607.
  45. Takai K., Nakamura K., Toki T., Tsunogai U., Miyazaki M., Miyazaki J., Hirayama H., Nakagawa S.,

Nunoura T., Horikoshi K. Cell proliferation at 122°C and isotopically heavy CH<sub>4</sub> production by a hyperthermophilic methanogen under high-pressure cultivation // PNAS. 2008. № 105 (31). pp. 10949–10954.

46. Балашов Ю. А. Геохимия редкоземельных элементов. М.: Наука, 1976. 268 с.

47. Dimitrov L. Contribution to atmospheric methane by natural gas seepages on the Bulgarian continental shelf // Continental Shelf Researches. 2002. № 22. pp. 2429–2442.

## **CONDITIONS FOR THE FORMATION OF MICROBIOLITES OF MIOCEN ON THE RESULTS OF STUDYING GEOCHEMISTRY AND ISOTOPIC COMPOSITION OF HERACLITES**

*Lysenko V.I., Sadykov S.A., Azovskova O.B., Mikhailichenko T.V.*

<sup>1</sup>Lomonosov Moscow State University, the branch in Sevastopol, *e-mail: niagara\_sev@mail.ru*

<sup>2</sup>Institute of Mineralogy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, *e-mail:*

*sadykov@mineralogy.ru*

<sup>3</sup>IGG Urals Branch of RAS 620016, Ekaterinburg, Akad. Vonsovskogo str., 15, *e-mail: oazovskova@yandex.ru*

<sup>4</sup>Federal State Budget Scientific Institution "Marine Hydrophysical Institute of RAS", *e-mail: mhi.tamara@yandex.ru*

The article presents new data on morphology, geochemistry and isotopic composition of heraclites that are specific degradation products of destruction of the carbonate paleostructures of prokaryotes near the zones of degassing of Miocene age. According to the lithological features and morphology of fragments, the following varieties of heraclites are distinguished: "slag-like", "banded", "angular" and "slabs of carburizing". Their formation occurred near the bubble outcrops of the Paleosypes. Heraclites of aleuritic and psammite dimensions are called "micrometanolites". Their formation is supposed to have occurred in the upper part of the sedimentary strata under conditions of increased methane concentrations near the jet exits. Heraclites look like microphytoliths, but differ from them in terms of formation. The community of prokaryotes and archaeas for methane processing contributed to the formation of carbonate structures and oases of life around the zones of deep hydrocarbon degassing, and cyanobacteria used solar energy.

The geochemical characteristics of different color and morphology of heraclites were studied by the ICP MS technique with the standard method in the IGG laboratory of the UrB RAS, Ekaterinburg. Studies of isotope compositions of carbon and oxygen were carried out at the Institute of Mineralogy, UrB RAS, Miass, using the mass-spectrometric method (IRMS) of the Deltaplus Advantage instrument.

The high content of lithophilic, chalcophilic, siderophilic and REE elements indicates that the paleofluids are formed in the depths of the earth. In their reducing medium, the formation of carbonate of heraclites was occurring near or inside the cellular organism of prokaryotes under oxidative conditions which were created by living organisms. The existence of an oxide medium is confirmed by the concentrations of U and Bi, as well as the ratio of the chemical elements U / Th, V / Cr and Mo / Mn. The low contents of U, Ti, Mn and Zr prove the significant growth rates of the carbonate substance of heraclites.

The nature of accumulation of Mn, U, Th and V proves that its formation differs from the genesis of nodule formation. The heavy isotope composition of  $\delta^{13}\text{C}$  carbonates allows us

to agree with the hypothesis of the abiogenic nature of degassing hydrocarbons. Data of content of carbon isotope in limestone and shell material indicates that its formation occurred in atmosphere of methane involving methanotrophic and methanogenic prokaryotes.

Minor differences in the concentration of chemical elements and isotopic composition in the heraclites of different morphologies are connected with the physico-geographical and chemical conditions of their formation in fault zones which have an active tectonic regime.

**Key words:** *microbiolites, micrometanolites, heraclites, methanotrophic and methanogenic prokaryotes, archaea, morphology, hydrocarbons, geochemistry, chalcophile, siderophilic and rare earth elements, fluids, deep degassing, isotope composition of carbon and oxygen.*

### Reference

1. Astahova N. V., Sorochinskaja A. V. Baritovaja i karbonatnaja mineralizacija v osadkah vpadiny Derjuginina Ohotskogo morja (Barite and carbonate mineralization in the sediments of the basin of the Okhotsk sea) // Okeanologija, 2001, no 41(3), pp. 447–455. (in Russian).
2. Lein A. Ju. Autigennoe karbonatobrazovanie v okeane (Authigenic ocean-sourced carbonate production in the ocean) // Litologija i poleznye iskopaemye, 2004, no 1, pp. 3–34. (in Russian).
3. Shnjukov E. F., Kobolev V. P., Pasyukov A. A. Gazovyy vulkanizm Chernogo morja (Gas volcanism of the Black sea). Kiev: Logos (Publ.), 2013, 283 p. (in Russian).
4. Lysenko V. I. Cel'movich V. A. Rezul'taty izuchenija mineralogii materiala bakterial'nyh paleopostroek miocena iz zon glubinnoj paleodegazacii (Jugo-zapadnyj Krym) (Results of a study of the Mineralogy of the material of bacterial paleobotanic Miocene of the zones of the deep paleological (South-Western Crimea)) // Jelektronnoe nauchnoe izdanie «Al'manah Prostranstvo i Vremja». 2017. Vyp. 1. URL: 2227-9490e-aprovr\_e-ast12-2.2016.11. (in Russian).
5. Gevork'jan V. H., Burakov V. I., Isagulova Ju. K., Ivanov M. K., Konjuhov A. I., Kul'nickij L. M. Gazovydejajushhie postrojki na dne severo-zapadnoj chasti Chernogo morja (Gas move buildings at the bottom of the North-Western part of the Black sea) // Dokl. AN USSR, 1991, no 4, pp. 80–85. (in Russian).
6. Lein A. Ju. Potoki metana iz holodnyh metanovyh sipov Chernogo i Norvezhskogo morej: kolichestvennye ocenki (Flow of methane from cold methane seeps in the Black and Norwegian seas: quantitative evaluation) // Geohimija, 2005, no 4, pp. 138–159. (in Russian).
7. Shnjukov E. F., Shherbakov E. E., Shnjukova E. E. Paleoostravnaja duga severa Chernogo morja (Paleo-island arc of the north of the Black Sea). Kiev: Chernobyl'inform (Publ.), 1997, 287 p. (in Russian).
8. Novikova S. A., Shnyukov Y. F., Sokol E. V., Kozmenko O. A., Semenova D. V., Kutny V. A. A methane-derived carbonate build-up at a cold seep on the Crimean slope, north-western Black Sea // Marine Geology, 2015, no 363, pp 160-173. (in English).
9. Lysenko V. I., Shik N. V. Sostav fljuidov sovremennoj degazacii i processy karbonatnoj cementacii v pljazhnoj zone buhty Laspi (Juzhnyj bereg Kryma) (Composition of modern degassing fluids and carbonate cementation processes in the beach area of Laspi Bay (Southern Coast of Crimea)) // Bjul. MOIP. Otd. Geol., 2015, tom 90, vol. 1, pp. 81–89. (in Russian).
10. Lysenko V. I. Perspektivy poiska mestorozhdenij nefi i gaza v Jugo-Zapadnom Krymu po rezul'tatam izuchenija paleodegazacii neogena i geologii regiona (Prospects for the search for oil and gas deposits in the South-Western Crimea based on the results of a study of the Neodean paleodegazation and the geology of the region) // Prostranstvo i Vremja, 2014, no 2 (16), pp. 234–244. (in Russian).
11. Lysenko N. I., Lysenko V. I. Neobychnyj kamen' – «geraklit» i problemy degazacii metana v miocene Kryma (An unusual stone – «Heraclitus» and the problems of methane degassing in the Miocene of Crimea) // Sb. dokl. III Mezhdunar. Konf. «Krym-2001»: Geodinamika i neftegazonosnye sistemy

- Chernomorsko-Kaspijskogo regiona. Simferopol: Jalta (Publ.), 2001, pp. 76–82. (in Russian).
12. Lysenko V. I. Geraklity – svideteli glubinnnoj paleodegazacii v Yugo-vostochnoj chasti Paratetisa (Yugo-zapadnyj Krym) (Heraclitus - witnesses of deep paleodegazation in the South-Eastern part of Paratethys (South-Western Crimea)) // *Geologicheskij zhurnal*, 2013, no 1, pp. 29–37. (in Russian).
  13. Kuznecov V. G. Litologija mikrobiolitov (Bulletin of the Russian Academy of Sciences) // *Vestnik RAN*, 2015, no 85(12), pp.1092–1102. (in Russian).
  14. Burne R.V., Moore L.S. Mikrobiolites: Organosedimentary Deposits of Bentic Microbial Communities // *Palaios*, 1987, no 3, pp. 241–254. (in English).
  15. Krylov I. N. Stromatolity rifeja i fanerozoja SSSR (Stromatolites of the Riphean and Phanerozoic USSR). Moscow: Nauka (Publ.), 1975, 243 p. (in Russian).
  16. Maslov V. P. Stromatolity (Stromatolites). Moscow: Nauka (Publ.), 1960, 188 p. (in Russian).
  17. Lysenko V. I., Mihalichenko T. V. Shik N. V. Morfolozicheskie osobennosti i litogenez biolitov prokariot miocena zon glubinnnoj paleodegazacii (Jugo-zapadnyj Krym) (Morphological features and lithogenesis of the bioliths of the Miocene prokaryotes of the zones of deep paleodegazation (South-Western Crimea)) // *Metallogeniya drevnih i sovremennyh okeanov-2017. Differenciacija i prichiny raznoobrazija rudnyh mestorozhdenij*. Miass: OOO «FORT-DIALOG-Iset'» (Publ.), 2017. pp. 241–245. (in Russian).
  18. Interpretacija geohimicheskikh dannyh Vol. 1 (Interpretation of geochemical data. Volume 1). / pod red. E. V. Skljarova. Moscow: Internet Inzhiniring (Publ.), 2001, 288 p. (in Russian).
  19. Lukin A. E., Lysenko V. I., Lysenko N. I., Naumko I. V. O proishozhdenii geraklitov (On the origin of Heraclites) // *Geolog Ukrainy*, 2006, no 3, pp. 23–39. (in Russian).
  20. Kronen D. Podvodnye mineral'nye mestorozhdenija (Underwater mineral deposits). Moscow: Mir (Publ.), 1982, 392 p. (in Russian).
  21. Judovich Ja. Je. Paj-Hojskij geohimicheskij fenomen: Dyhanie mantii (Pay-Khoysky geochemical phenomenon: Breath of the mantle) // *Vestnik Komi NC UrO RAN*, 1982, no 4, pp. 8–13. (in Russian).
  22. Bloh A. M. Osobennosti nalozhennogo rudogeneza cvetnyh i redkih metallov v mikroporistyh tolshhah stratificirovannyh porod skladchatyh i aktivizirovannyh oblastej (Features of the imposed ore genesis of non-ferrous and rare metals in microporous strata of stratified areas) // *Tez. dokl. I Vsesojuzn. konf. «Usloviya obrazovanija i zakonomernosti razmeshhenija stratiformnyh mestorozhdenij cvetnyh, redkih i blagorodnyh metallov»*. Frunze: FPI (Publ.), 1985, pp. 54–56. (in Russian).
  23. Judovich Ja. Je., Ketris M. P. Geohimicheskie indikatory litogeneza (litologicheskaja geohimija) (). (Geochemical indicators of lithogenesis (lithological geochemistry)). Syktyvkar: Geoprint (Publ.), 2011, 742 p. (in Russian).
  24. Shatrov V. A., Sirotnin V. I., Vojcehovskij G. V., Beljavceva E. E. Vozdejstvie fljuidnyh processov na mikrojelementnyj sostav osadochnykh porod Losevskoj shovnoj zony (Impact of fluid processes on the microelement composition of sedimentary rocks of the Losevskaya suture zone) // *Materialy mezhdunar. geol. konf.: Izmenjajushhajasja geologicheskaja sreda: prostranstvennyje vremennye vzaimodejstvija jendogennyh i jekzogennyh processov*. Tom 2. Kazan': KGU (Publ.), pp. 129–133. (in Russian).
  25. Judovich Ja. Je., Ketpic M. P. Osnovy litohimii (Fundamentals of lithochemistry). Saint-Petersburg: Nauka (Publ.), 2000. 479 p. (in Russian).
  26. Letnikova E. F. Geohimicheskaja specifika karbonatnyh otlozhenij razlichnyh geodinamicheskikh obstanovok severo-vostochnogo segmenta Paleoziat'skogo okeana (Geochemical specificity of carbonate deposits of various geodynamic settings of the northeastern segment of the Paleo-Asian Ocean) // *Litosfera*, 2005, no 1, pp. 70–81. (in Russian).
  27. Vinogradov A. P. Srednie sodержanija himicheskikh jelementov v glavnyh tipah izverzhennyh gornyh porod zemnoj kory (The average content of chemical elements in the main types of igneous rocks of the earth's crust) // *Geohimija*, 1962, no 7, pp. 555–571. (in Russian).
  28. Gol'dshmidt V. M. Sbornik statej po geohimii redkih jelementov (Collected papers on the geochemistry of rare elements). Moscow: GONTI (Publ.), 1938, 244 p. (in Russian).
  29. Gottih R. P., Vinokurov S. F., Pisockij B. I. Redkozemel'nye jelementy kak geohimicheskij kriterij jendogennyh istochnikov mikrojelementov v nefi (Rare Earth Elements as a Geochemical Criterion for Endogenous Sources of Microelements in Oil) // *DAN*, 2009, no 425 (2), pp. 1–5. (in Russian).
  30. Volkova T. V., Mitropol'skij A. Ju. Geohimicheskaja harakteristika autigennyh sul'fidov zheleza

- Chernogo i Kaspijskogo morej (Geochemical Characteristic of Authigenic Iron Sulphides of the Black and Caspian Seas) // *Geologicheskij zhurnal*, 1985, no 5, pp.116–124. (in Russian).
31. Kuznecov Ju. A. Geneticheskoe i poiskovoe zhanenie tipomorfnyh osobennostej stratificirovannoj sul'fidnoj mineralizacii v Donbasse (Genetic and Searching Value of Typomorphic Features of Stratified Sulfide Mineralization in Donbass) // *Tez. dokl. I Vsesojuzn. konf. «Uslovija obrazovanija i zakonmernosti razmeshhenija stratiformnyh mestorozhdenij cvetnyh, redkih i blagorodnyh metallov»*. Frunze: FPI (Publ.), 1985, pp. 101–102. (in Russian).
  32. Mincer Je. F., Prokopchuk V. P. Vismut v izverzhennyh porodah (Wismut in igneous rocks) // *Geohimija*, 1987, no 3, pp. 350–353. (in Russian).
  33. Boyle R. W., Jonasson X. R. The geochemistry of antimony and its use as an indicator element in geochemical prospecting // *J. of Geochemical Exploration*, 1984, no. 20, pp. 223–302. (in English).
  34. Mizens G. A., Stepanova T. I., Kucheva N. A., Sapurin S. A. Geohimicheskie osobennosti izvestnjakov i uslovija osadkonakoplenija na izolirovannoj karbonatnoj platforme v pozdnem devone i nachale karbona na vostochnoj okrajine Urala (Geochemical features of limestone and sedimentation conditions on an isolated carbonate platform in the late Devonian and early Carboniferous on the eastern margin of the Urals) // *Litosfera*, 2014, no 6, pp. 53–76. (in Russian).
  35. Vinokurov S. F., Gottih R. P., Piscockij B. I. Kompleksnyj analiz raspredelenija lantanoidov v asfal'tenah, vodah i porodah dlja vyjasnenija uslovij obrazovanija neftjanyh mestorozhdenij (Complex analysis of the distribution of lanthanides in asphaltenes, waters and rocks to determine the conditions for the formation of oil fields) // *DAN*, 2000, no 370 (1), pp. 83–86. (in Russian).
  36. Barkovskaja M. G. K probleme neogenovogo vulkanizma v Krymu i Severnom Prichernomor'e () // *Litologija i poleznye iskopaemye*, 1970, no 6, pp. 132–137. (in Russian).
  37. Letnikov F. A., Zaehkovskij N. A., Letnikova A. F. K voprosu o geohimicheskoj specializacii glubinyh vysokouglerodistyh sistem (To the problem of Neogene volcanism in the Crimea and the Northern Black Sea region) // *DAN*, 2010, no 433(3), pp. 374–377. (in Russian).
  38. Tejlor S. R., Mak-Lennan S. M. Kontinental'naja kora, ee sostav i jevoljucija (Continental crust, its composition and evolution). Moscow: Mir (Publ.), 1988, 379 p. (in Russian).
  39. Ronov A. B., Balashov Ju. A., Migdisov A. A. Geohimija redkozemel'nyh jelementov v osadochnom cikle (Geochemistry of rare-earth elements in a sedimentary cycle) // *Geohimija*, 1967, no 1, pp. 3–19. (in Russian).
  40. Zanin Ju. N., Zamirajlova A. G. Jeder A. G., Krasavchikov V. O. Redkozemel'nye jelementy v bazhenovskoj svite Zapadno-Sibirskogo osadochnogo bassejna (Rare Earth Elements in the Bazhenov Formation of the West Siberian Sedimentary Basin) // *Litosfera*, 2011, no 6, pp. 38–54. (in Russian).
  41. Bau M. Controls of the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf and lanthanide tetrad effect // *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1996, no. 123, pp. 323–333. (in English).
  42. Tejs R. V., Najdin D. P. Paleotermometrija i izotopnyj sostav kisloroda organogennyh karbonatov (Paleothermometry and oxygen isotopic composition of organogenic carbonates). Moscow: Nauka (Publ.), 1973, 254 p. (in Russian).
  43. Syvorotkin V. L. Degazacija Zemli i razrushenie ozonovogo sloja (Degassing of the Earth and the destruction of the ozone layer) // *Priroda*, 1993, no 9, pp. 35–45. (in Russian).
  44. Proskurowski G., Lilley M. D., Seewald J. S., Früh-Green G. L., Olson E. J., Lupton J. E., Sylva S. P., Kelley D. S. Abiogenic hydrocarbon production at Lost City hydrothermal field // *Science*, 2008, no. 319, pp. 604–607. (in English).
  45. Takai K., Nakamura K., Toki T., Tsunogai U., Miyazaki M., Miyazaki J., Hirayama H., Nakagawa S., Nunoura T., Horikoshi K. Cell proliferation at 122°C and isotopically heavy CH<sub>4</sub> production by a hyperthermophilic methanogen under high-pressure cultivation // *PNAS*, 2008, no 105 (31), pp. 10949–10954. (in English).
  46. Balashov IY. A. Geohimija redkozemel'nyh ehlementov (Geochemistry of rare-earth elements). Moscow: Nayka (Publ.), 1976. 268 p. (in Russian).
  47. Dimitrov L. Contribution to atmospheric methane by natural gas seepages on the Bulgarian continental shelf // *Continental Shelf Researches*, 2002, no 22, pp. 2429–2442. (in English).