

УДК 553.981(477.75)

ГЕНЕЗИС И ПАЛЕОГЕОГРАФИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ МЕТАНОЛИТОВ ОКСФОРДА (ЮГО-ЗАПАДНЫЙ КРЫМ)

Лысенко В.И.

*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Филиал МГУ
в г. Севастополе, г. Севастополь, Российская Федерация,
e-mail: niagara_sev@mail.ru*

Процессы дегазации метана из недр имеют значительный временной интервал и карбонатные постройки на дне морей и океанов являются памятниками их поступления. Такие образования из юрских отложений Горного Крыма получили название «метанолиты оксфорда». В их палеофлюидах присутствует метан, углекислый газ, азот, этан и сероводород. По химическому, минеральному составу и результатам анализов ICPMS оксфордские метанолиты не отличаются современных карбонатных построек на дне морей и океанов и гераклитов. В восстановительной среде флюидов образование карбоната происходило в окислительных условиях внутри клеток или на их поверхности. Бактерии и археи оксфорда для создания карбонатных строений использовали абиогенные углеводороды с тяжелым изотопным составом $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$. Результаты комплексных геологических исследований доказали их родственные генетические связи с гераклитами и современными карбонатными постройками морей и океанов. Формирование карбонатного вещества оксфордских метанолитов связано с переработкой продуктов палеодегазации сообществом бактерий и архей на дне океана Тетис.

Ключевые слова: метанолиты, оксфордский ярус, гераклиты, метанотрофные и метаногенные прокариоты, археи, флюиды, метан, этан, нефтепродукты.

Введение

По результатам проведения сейсмических исследований в земной коре морей и океанов было выявлено большое количество зон повышенной трещиноватости, с которыми связаны поля дегазации углеводородов и сопутствующих газов (Колесник и др., 2014; Шнюков и др., 2013; Dimitrov, 2002; Milkov, 2000). В таких местах, рядом с покмарками довольно часто находятся современные карбонатные постройки различной морфологии, созданные сообществами микроорганизмов (Астахова, Сорочинская, 2001; Геворкьян и др., 2001; Леин, 2004; Прасолов и др., 2005). Эти карбонатные строения являются своеобразными индикаторами выбросов углеводородных газов из недр (Колесник и др., 2014; Шнюков и др., 2013; Леин, 2005). Процессы дегазации метана из недр имеют значительный временной интервал начиная с архея, что доказывается газовым составом атмосферы и гидросферы того периода (Гольдшмидт, 1938; Ларин, 2005; Наумко, Сворень, 2006). Предположительно, в прошлом масштабы выбросов этого газа из недр имели значительно большие объёмы, так-как поверхность Земли было покрыта более густой сеткой активных тектонических нарушений. Процессы палеодегазации имели изменчивый характер - время от времени усиливались, а в эпохи горообразования носили катастрофический характер (Тейлор, Мак-Леннан, 1988). Вблизи линейных палеозон тектонической трещиноватости и поступления углеводородов из недр на дне морей и океанов во все времена существовали оазисы жизни, созданные сообществами бактерий и архей по переработке метана в органическое вещество и карбонат. В научной литературе имеются многочисленные описания разнообразных форм современных карбонатных построек на дне морей и океанов, но крайне редко приводится характеристика подобных карбонатных образований в более древних отложениях.

При обследовании скальных уступов оксфордских известняков с зонами брекчирования около мыса Сарыч, проводимых автором статьи в 2008 году, были замечены минералогические образования, внешне напоминающие ранее исследуемые

гераклиты из карбонатно-терригенной толщи миоцена (Лысенко, 2014; Лысенко и др., 2019). На основании схожего геологического строения и внешней морфологии было сделано предположение, что брекчиевидный карбонатный материал из оксфордской толщи являются обломками строений метанотрофных прокариот около зон глубинной углеводородной дегазации. Они созданы при активном участии сообщества бактерий и архей за счёт переработки метана. Такие образования относятся к семейству микробиолитов и получили название «метанолиты оксфорда».

Целью изучения метанолитов оксфорда является познание генезиса и палеогеографических условий их образования вблизи зон палеодегазации. В задачи данных исследований входили вопросы изучения их расположения в геологическом разрезе, морфологического разнообразия, минералогии, содержания тяжелых углеводородов, состава газовых флюидов, геохимии и изотопов углерода и кислорода. Кроме этого, решалась задача установления связей оксфордских метанолитов с другими подобными генетическими образованиями кайнозоя.

Материалы и методы исследования

При первичном обследовании выходов оксфордских известняков в районе мыса Сарыч автором было установлено, что геологическое строение в них «брекчиевидного» материала имеет много общего с залеганием гераклитов в миоценовой толще Юго-западного Крыма (Лысенко, Цельмович, 2017; Лысенко и др., 2019). Довольно детальное изучение геологических разрезов скальных уступов района Ласпи и мыса Сарыч позволило установить их общие условия нахождения в геологическом разрезе и внешние морфологическое сходство. Поисковые работы и геологическое картирование проводилось согласно общепринятой методики. Большое внимание уделялось изучению особенностей внешнего вида и морфологии оксфордских метанолитов, их пространственному расположению в породах, а также образцам фауны, которые являлись реперами возраста вмещающей толщи. Исследовался вещественный состав пород, характер их контактов и фациальных переходов. Специально изучался вопрос вторичности или первичности нахождения оксфордских метанолитов во вмещающих породах. При выполнении геологического картирования большое внимание уделялось отбору образцов для изучения минерального состава, проведения геохимических анализов, определения в них нефтепродуктов и газового состава флюидов. Для этой цели отбирались образцы оксфордских метанолитов различной цветовой окраски, морфологии и из различных мест Горного Крыма.

Работы по определению состава и содержанию газов выполнялись на масс-спектрометре МСХ-3А в лаборатории глубинных флюидов ИГГИ НАН Украины. Определение концентраций углеводородов в газе производилось по общепринятой методике на хроматографе HP 5890 с набивной колонкой и пламенно-ионизационным детектором укомплектованным интегратором HP3396 серии 2. Сбор газохроматографической информации и её обработку проводили с помощью компьютерной программы РЕАК 86. Каждую пробу в хроматограф вводили дважды с повтором для контроля. Ошибка газохроматографического метода определения не превышала 5%. Всего было выполнено шесть анализов метанолитов из различных мест.

Диагностика главных минералов оксфордских метанолитов проведена методом рентгеновского анализа на автоматическом дифрактометре MiniFlexII (Rigaku) в лабораториях Санкт-Петербургского и Саратовского университетов. Структурные и текстурные особенности их строения изучены в шлифах на оптическом микроскопе «Olimpus BX51» в лаборатории в Институте Минералогии г. Миасс.

Геохимический анализ оксфордских метанолитов выполнялся по стандартной методике на спектр из пятидесяти элементов в лаборатории Института Минералогии УрО РАН г. Миасс на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой (ICP ELAN –

9000 фирмы Perkin Elmer). Всего было проанализировано 2 пробы оксфордских метанолитов различной морфологии. Отдельно были изучены сульфиды из них. Кроме этого таким методом исследовался кислотный остаток оксфордских метанолитов.

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^{plus} Advantage. Масс-спектрометр сопряжён с элементным анализатором EA Flash1112 и высокотемпературным конвектором TC/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 оксфордских метанолитов различной цветовой окраски и морфологии. Проводили исследования тяжёлых нефтепродуктов и органического углеводородного вещества из них.

Результаты и обсуждение

Как отмечалось выше, уже при составлении геологической карты в первой половине XX века в прибрежной части Горного Крыма в нижней части яйлинского обрыва выделялись линзовидные горизонты «брекчиевидных» известняков (Крымгольц, 1931; Муратов и др., 1960; Успенская, 1969). При незначительной прерывистой мощности они картируются по отдельным обнажениям от мыса Айя до обрывов над поселком Симеиз. В.Ф. Пчелинцев, Е.А. Успенская, Г.Я. Крымгольц и другие геологи отмечали довольно странное залегание этих «брекчиевидных» конгломератов во вмещающей толще известняков (Крымгольц, 1931; Пчелинцев, 1966). Линзы с «брекчиями» имели незначительную протяженность до 100 метров, довольно часто повторялись по простиранию и падению в вертикальном разрезе (Крымгольц, 1931; Успенская, 1969). Отсутствовали резкие границы при их выклинивании. «Брекчиевидный» материал известняков из этой толщи, по описаниям Г.Я. Крымгольца, имел вид «неправильных стяжений» (Крымгольц, 1931; Пчелинцев, 1966). Наличие во вмещающих известняках включений кораллов, брахиопод, брюхоногих моллюсков, губок и массовое скопление игл морских ежей доказывают их оксфордский возраст (Успенская, 1969; Пчелинцев, 1966; Пермяков и др., 1991). В тот период времени генезис обломочной части с «брекчиевидным» материалом не изучался (Муратов и др., 1960; Рудько, 2018).

Результаты исследования автором выходов этих пород в районе мыса Сарыч с 2008 года по 2014 год дали возможность сравнить этот «брекчиевидный» материал с гераклитами и высказать предположение об их генетической принадлежности к метанолитам (Лысенко, 2014; Лысенко, Цельмович, 2017), о чём писалось выше.

При дальнейших работах по изучению выходов оксфордских отложений в западной части Горного Крыма, автором были обнаружены подобные горизонты «брекчиевидного» материала метанолитов на северо-западном склоне хребта Сююрт-Кая, на восточных склонах скальных обрывов Мраморной балки и северо-восточном склоне горы Гасфорта (рис. 1). Они значительно отличаются от многочисленных толщ, линз и горизонтов брекчиевидных известняков, созданных гравитационными и тектоническими процессами. В целом, обнаруженные выходы пород с метанолитами, как и яйлинские, характеризуются одинаковым геологическим строением.

Оксфордские отложения в юго-западной части Горного Крыма залегают с несогласием на подстилающих породах нижнего келловоя, а часто средней юры. Обычно они перекрываются, с некоторым угловым несогласием, породами кимериджского яруса, а в некоторых местах пестроцветными отложениями титона (Успенская, 1969;

Пчелинцев, 1966). Мощность оксфордских отложений изменяется от 40 до 300 метров, а в районе Ай-Петри по литературным данным больше километра (Муратов и др., 1960; Успенская, 1969). Условно её можно подразделить на карбонатную и терригенную части. Конгломераты и песчаники характерны для ее нижней толщи и по набору фаунистических останков относятся к нижнему оксфорду (Успенская, 1969; Пчелинцев, 1966).



Рис. 1. Схема расположения находок оксфордских метанолитов в Юго-западной части Горного Крыма. Места находок: 1 – мыс Сарыч; 2 – Ласпинский амфитеатр; 3 – обрывы Главной гряды Горного Крыма; 4 – Сююрт-Кая; 5 – склоны г. Гасфорт; 6 – обрывы Мраморной балки

Карбонатный разрез представлен массивными, органогенными, реже слоистыми пелитоморфными светло-серыми, розово-кремовыми и коричнево-красными известняками. Все разности известняков перекристаллизованы и имеют мраморовидный облик. Довольно часто в карбонатной толще наблюдаются тектонические зоны брекчирования пород с многочисленными зеркалами скольжения и разно ориентированными жилами и прожилками крупнокристаллического кальцита. Ориентировка таких зон вертикальная, а иногда под углом 30–40° к слоистости. Тектонические зоны имеют довольно резкие контакты с вмещающими известняками, чем отличаются от горизонтов с метанолитами.

Линзовидные прослои с «брекчиевидным» материалом юрских метанолитов обычно встречаются в средней части разреза оксфордской карбонатной толщи. Наиболее полное строение этих горизонтов можно наблюдать в обнажениях известняков около мыса Сарыч. Это обычно линзовидные горизонты пестроцветной окраски с «обломочным» материалом черных, темно-серых и коричневых метанолитов (рис. 2). В некоторых скальных выходах можно наблюдать до трех горизонтов, расположенных по вертикали на расстоянии 1,0–2,0 метра друг от друга. Прослои с материалом метанолитов не нарушают слоистости карбонатной толщи оксфорда. Мощность таких линзовидных горизонтов от 0,3 до 1,5 метров, а протяженность по простиранию не более 150 м. Распределение метанолитов в них неравномерное и без всякой закономерности. Иногда это несколько отдельных экземпляров, а в некоторых местах их содержание достигает 40 % общего объема (рис. 2). Довольно часто просматривается нижняя граница их распространения, а верхняя и латеральное окончание таких прослоев фиксируется по исчезновению метанолитов. После выклинивания горизонта, обычно через 50–150 м по простиранию, начинается новый прослой с таким же строением. Обломочный материал метанолитов как бы плавают в цементной массе мраморовидных известняков, которые имеют серую, серовато-зеленую, кремовую, а реже буро-красную окраску. В текстурном отношении изучаемая порода внешним видом напоминает

бетонную смесь, которую наполняют метанолиты крайне разнообразной формы (рис. 2). Большинство из них имеют желвакообразную форму с неровными поверхностями и размеры от песчинок (меньше 2 мм) до крупного щебня (до 6–10 см). Расположение обломочного материала метанолитов в толще не подчиняется гравитационным процессам ее формирования. Довольно часто крупные обломки метанолитов по своей длинной оси ориентированы под значительным углом к слоистости. Геологические данные о расположении оксфордских метанолитов во вмещающей породе свидетельствуют, что они были принесены в осадок на стадии седиментогенеза катастрофическими процессами. Хаотическое размещение метанолитов в вмещающей породе указывает на её «мгновенную» литификацию.



Рис. 2. Бетонная смесь метанолитов в оксфордских известняках. Обнажения мыса Сарыч

Места находок метанолитов в оксфордских известняках приурочены к бортам крупных скальных уступов вблизи зон глубинных разломов (Прибрежного, Ласпинского, Сухой речки, Мраморной балки, Большого Каньона (Успенская, 1969; Пчелинцев, 1966; Михайловский, 1927). Многие исследователи считают, что заложение этих тектонических структур происходило в палеозое (Муратов и др., 1960; Пчелинцев, 1966) при формировании структур Горного Крыма, но тектоническая активность некоторых разломов продолжается в наши дни (Двойченко, 1928). На высокую сейсмическую активность в оксфордский век указывают отложения турбидитовых потоков, многочисленные зоны тектонических брекчий и кальцитовых жил Успенская, 1969; Пермяков и др., 1991; Рудько, 2018). Динамическая активность разломных зон сопровождалась глубинной дегазацией, что подтверждается обломочным материалом метанолитов. По ослабленным разломным зонам проходила глубинная дегазация недр.

Внешний вид метанолитов оксфорда трудно сопоставим с внешним видом современных карбонатных построек, обнаруженных в настоящее время в разных уголках дна Мирового океана, так как как они прошли стадию катагенеза. В то же время хорошо видно, что некоторые детали их морфологии имеют много общего с внешним видом гераклитов (Лысенко, Цельмович, 2017). Метанолиты, как известно, являются постройки живых микроорганизмов, которые свою очередь характеризуются значительным разнообразием форм выделения в активных геодинамических условиях при импульсном поступлении объемов и состава флюидов.

Их классификация довольно условная и носит морфологический и литологический характер. По внешней морфологии и размерам оксфордские метанолиты можно разделить на три разновидности: «угловатые», «шлаковидные» и «микрометанолиты».

«Угловатые» метанолиты обычно составляют 40–80% общего объема обломочного материала в брекчиевидных горизонтах. Эти метанолиты имеют резкие границы с цементом вмещающих известняков и обладают темно-серой, черной, а реже коричневой окраской. Они имеют форму многоугольников сложной конфигурации (рис. 3).



Рис. 3. Коричнево-чёрные «угловатые» метанолиты цементированы серо-зелёным карбонатным цементом. Обнажения мыса Сарыч

Преобладают обломки, похожие на трех- и четырехугольные неправильные призмы размером щебня и гравия (от 2,0 до 100,0 мм). Для породы «угловатых» метанолитов характерна мелкозернистая мраморовидная структура с участками детритовой, сферолитовой, микритовой и спаритовой. Текстура карбонатного вещества метанолитов массивная и пятнистая, а редко грубо полосчатая. Слагающая их порода слабо пористая из-за процессов катагенеза. По краям поверхности некоторых отдельных обломков наблюдаются микро полосчатые наросты, образованные сферолитовыми скоплениями. В «угловатых» метанолитах встречаются отдельные одиночные раковины моллюсков, гастропод, фораминифер и иглы морских ежей. Подобная фауна встречается и в вмещающих известняках. Довольно часто в «угловатых» метанолитах фаунистические отпечатки раковин характеризуются тонкостенным материалом и их поверхность окрашена черным или коричневым органическим веществом.

На поверхности некоторых «угловатых» метанолитов находятся маломощные кальцитовые прожилки, которые занимают секущее положение относительно формы обломка и продолжают в цементирующей массе. Можно предположить, что это следы катагенеза и активных геодинамических процессов формирования оксфордских известняков около зон тектонических разломов. Размеры и форма «угловатых» метанолитов, также характер их расположения в разрезе свидетельствуют, что поступление такого обломочного материала в горизонт происходило совместно с диагенезом осадочной толщи.

«Шлаковидные» метанолиты – это вторая по встречаемости численности группа обломочного материала. Образцы этой разновидности встречаются во всех ранее описанных обнажениях. Они имеют размерность дресвы и щебня (от 2,0 до 60,0 мм) и коричнево-чёрную или коричневую окраску. Границы у обломочного «шлаковидного» материала с вмещающим цементом довольно резкие (рис. 4).

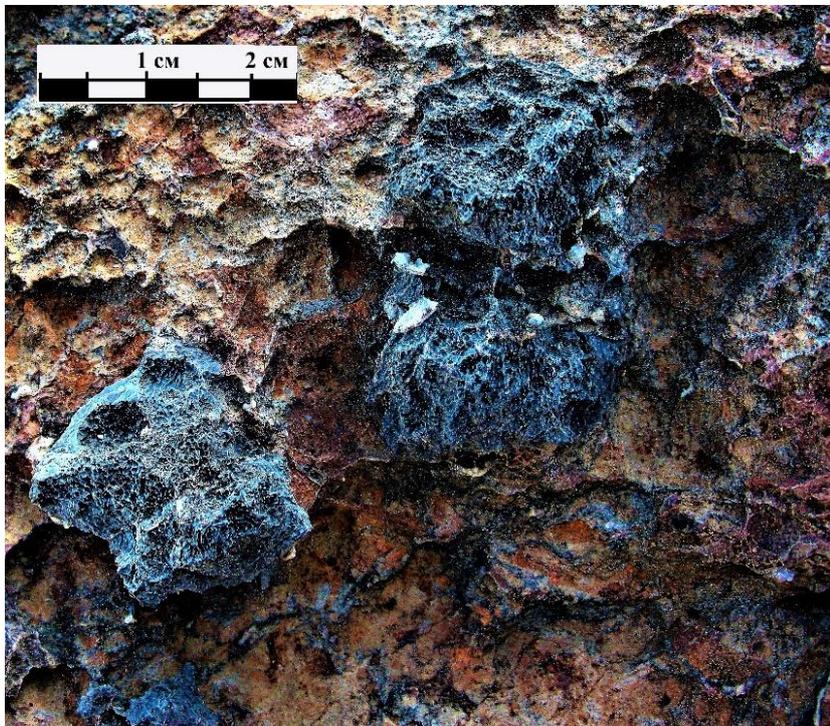


Рис. 4. Желваки «шлаковидных» метанолитов с пемзобразной поверхностью в известняках оксфорда. Юго-восточные склоны Мраморной балки

По своей форме они напоминают обломки лепешек или желваков с пемзобразной поверхностью. За счёт этого метанолиты имеют некоторое сходство с шлаковидными эффузивными породами. Иногда встречаются образцы, имеющие причудливую конфигурацию с пятнистой облачной окраской и резкими заливообразными контактами (рис. 5). Внешний вид «шлаковидных» метанолитов имеет большое сходство с литературным описанием микрофитолитов палеозоя и протерозоя, а также более молодого возраста тромболитов (Анисимов и др., 2012; Крылов, 1975; Маслов, 1960). Необходимо отметить, что «шлаковидные» метанолиты очень сильно различаются между собой по размеру внешней морфологии и внутреннему строению. Возможно, это связано с тем, что метанолиты являются продуктом разрушения бактериальных карбонатных построек, созданных живыми организмами в очень изменчивых и непостоянных физико-географических и динамических условиях. Карбонатный материал «шлаковидных» метанолитов на изломе характеризуется пористой поверхностью и содержит многочисленные обломки и раковины моллюсков, гастропод и фораминифер.

Структура породы микрозернистая с фрагментами микритовой, спаритовой, органогенной и сферолитовой. Ракушечный материал в «шлаковидных» метанолитах составляет от 5 до 20% общего объема породы. Сферолиты кальцита размером от 0,5 до 0,01 мм занимают иногда до 40 % общего объема породы. Минералогическим составом отличаются некоторые «шлаковидные» метанолиты из обнажений г. Гасфорта. В них в незначительном количестве встречаются сферолитовые образования фрамбоидального пирита.

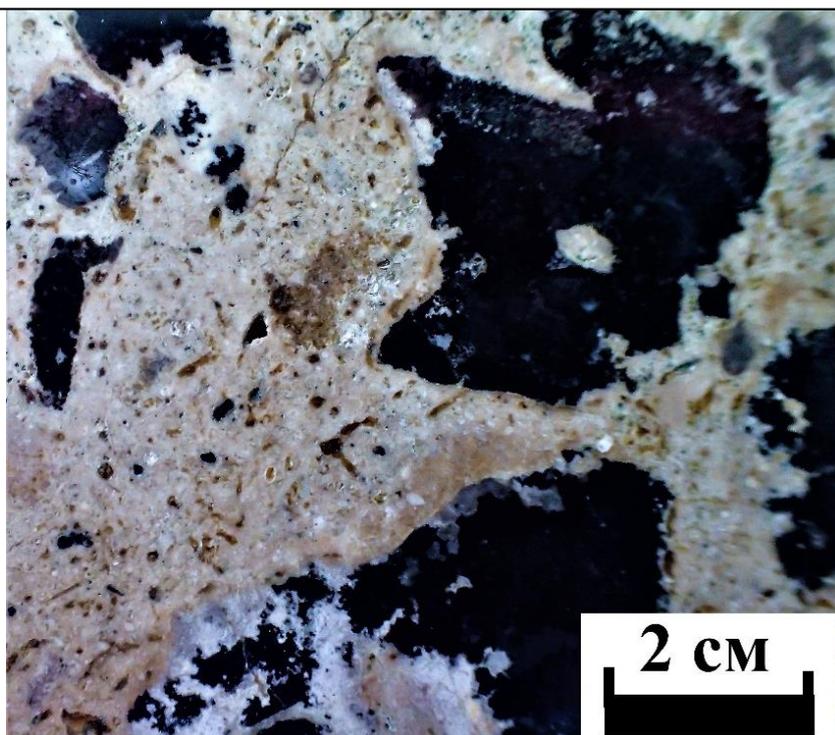


Рис. 5. «Шлаковидные» метанолииты с заливообразными резкими контактами и чёрные микрометанолииты в виде сфероидальных сростков. Поверхность полировки образца из обнажений Мраморной балки

Особенность морфологии и положения «шлаковидных» метанолиитов в геологическом разрезе позволяют высказать предположение, что их поступление в осадочную толщу связано с катастрофически разрушительными процессами, а отсутствие гравитационной сортировки указывает на мгновенную литификацию вмещающих иловых отложений.

«Микрометанолииты» – это черные и темно-коричневые песчинки размером меньше 2,0 мм в цементирующей массе брекчиевидных линзовидных горизонтов. Они встречаются во всех обнажениях оксфорда Горного Крыма. Из-за точечного размера довольно сложно определить их распределение в мраморовидных известняках (рис. 5). Микрометанолииты буквально пропитывают цементирующую массу, а их ареалы с повышенным содержанием образуются вокруг крупных высыпок «угловатых» и «шлаковидных» метанолиитов. В мраморовидном цементе этот материал выглядит в виде отдельных точек и песчинок с заливообразными резкими границами. При просмотре этого материала под бинокулой хорошо видно, что это обычно сростки довольно мелких сферолитов размером от 0,005 до 0,5 мм. «Микрометанолииты» довольно разнообразны по внешнему виду, а их конфигурация зависит от количества и размеров сферолита. Их сферолитовые образования по своему строению не отличаются от подобных ранее описанных в разновидностях микрометанолиитов гераклитов (Лысенко и др., 2019). Они представлены сноповидными игольчатыми кристаллами с ростом из центральной пустотелой части. В сферолитах просматривается концентрическая зональность, связанная с содержанием органического вещества и битумов. Иногда поверхность их сростков покрыта тонкой корочкой антраконита темно-коричневого цвета. Возможно, это так называемые многими исследователями биоплёнки. Описание их приводится при изучении многих бактериальных построек (Астафьева и др., 2011; Astafieva et al., 2009; Westall et al., 2001). Выше приводилось описание подобных образований при характеристике «угловатых» метанолиитов.

Отличительной особенностью оксфордских метанолиитов от вмещающих известняков, является наличие резкого запаха углеводородов при механическом на них

воздействии. Подобный эффект автор наблюдал при изучении гераклитов (Лысенко, 2014). Результаты исследования анализов газов из метанолитов оксфорда приведены в таблице 1. В целом состав газов в оксфордских метанолитах не отличался от результатов изучения гераклитов (Лысенко, 2014). Отличие заключается в более низких содержаниях газовых компонентов, что возможно связано с процессами катагенеза оксфордских известняков. Содержание и состав газов в пробах характеризуется значительным разнообразием, а общим признаком для всех проб является наличие разных концентраций метана (1,3–20,0 г/т) и углекислого газа (3,5–16,6 г/т). Большинство анализов характеризуется высокими содержаниями азота (1,4–6,4 г/т). В некоторых пробах отмечаются низкие содержания этана (0,6–0,8 г/т) и сероводорода (0,016–0,9 г/т). По содержанию и составу флюидов можно выделить следующие их разновидности (табл. 1): углекисло-метановый; сероводород-азот-углекисло-метановый; этан-азот-углекисло-метан-азотовый. В анализах наблюдаются некоторые взаимосвязи с наличием сероводорода в флюиде и следов водного раствора (табл. 1). Это позволяет высказать предположение, что газовые флюиды сопровождалась гидротермальной деятельностью.

Таблица 1.

Состав флюидов из микробиолитов юры по результатам масс-спектрометрического анализа

№ пробы	Место отбора	Краткое описание породы	Компоненты флюидов (% содержания), концентрация в $n \cdot 10^{-6}$ г/т						$\Delta P_{Па}$	C_{H_2O} , об. 10^{-4} %	$\sum n \cdot 10^{-6}$, г/т
			CO ₂	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	H ₂ S			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ЛВ-30-А	м. Сарыч	Серо-черный метанолит	28,9	22,8	45,8	-	-	2,5	0,13	67,5	8,216
			3,5	1,4	3,3	-	-	0,016			
ЛВ-131	м. Сарыч	Серо-черный метанолит	67,1	20,4	7,7	3,9	-	-	0,2	-	16,900
			11,4	3,4	1,3	0,6	-	-			
ЛВ-132	Хребет Сююрт-Кая	коричнево-черный метанолит	38,4	-	61,6	-	-	-	0,27	-	32,600
			12,6	-	20,0	-	-	-			
ЛВ-136	Хребет Сююрт-Кая	Чёрные метанолит	22,4	36,8	31,0	4,6	-	5,2	0,33	32,6	17,400
			3,9	6,4	5,4	0,8	-	0,9			

Примечание: Пробы отобраны автором. Масс-спектрометрический анализ выполнен в лаборатории геохимии глубинных флюидов ИГГК НАН Украины аналитиком Б.Е. Сахно (масс-спектрометр МСХ-3А), под руководством заведующего отделом д.г.н. И.М. Наумко.

По результатам изучения газового состава оксфордских метанолитов можно сделать следующие выводы: флюиды в них представлены парогазовой смесью H₂S, C₂H₆, N₂, CO₂, CH₄ и H₂O в разной пропорции; образование их карбонатного материала происходило в восстановительной среде; возможно, генезис части кальцита метанолитов связан с углекислым газом глубинной дегазации.

Цветовая окраска оксфордских метанолитов связана с наличием органики и битумного вещества. При просмотре материалов под микроскопом хорошо видны темно-коричневые пленки битумов в трещинах, пустотах. Участвуют они и в окрашивании сферолитов (рис. 6).

По результатам термических анализов, выполненных на дериватографе Labsys DTA/DSC в лаборатории ИГиГ УрО РАН г. Екатеринбурга, содержание органического вещества и битума в пробах составляет 0,03–0,3 %. Данные изучения проб метанолитов оксфорда на содержание битумов, выполненных в лаборатории в НИГРИ СПб, приведены в таблице 2. Значительная часть нефтепродуктов связана с процессами накопления в период образования построек метанолитов оксфорда. При невысоком содержании органического вещества от 0,1 до 0,15% отношения C/H_{вес}, C/H_{атом},

(ХБА*100) / С_{орг} и ХБА/СБА подтверждают низкий его катагенез, высокий нефтяной потенциал и отсутствие окислительных процессов диагенеза (табл.2).

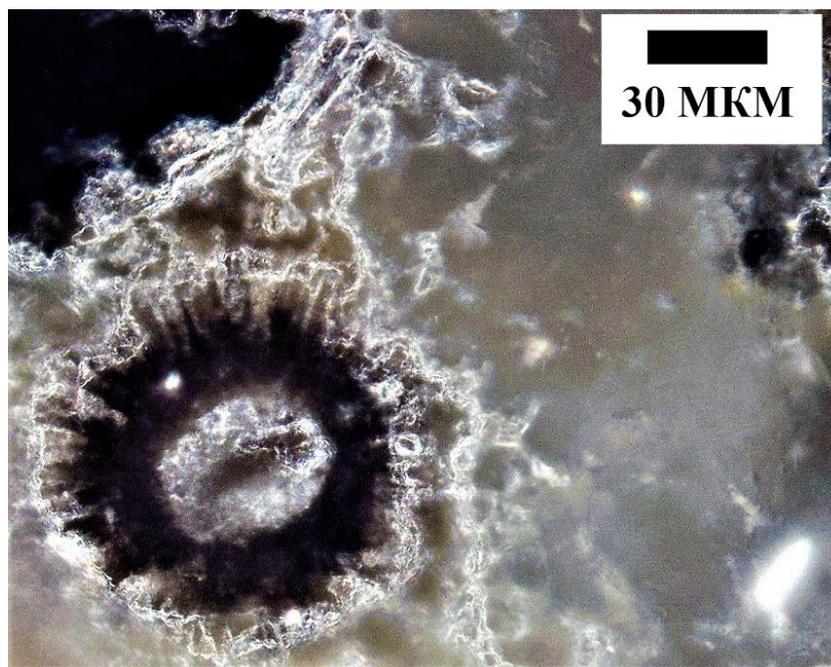


Рис. 6. Сферолиты с прозрачным центральным ядром и удлинёнными пластинчатыми кристаллами обрастания. Зональное окрашивание материала углеродистым и битумным веществом

Таблица 2.

Характеристика распределение битумоидных компонентов и углеводов в Гераклитах

Номер образца	Краткая характеристика образца	НОП, %	% на НОП				С/Н (вес)	Н/С (атом.)	на исходную породу, %					
			С (орг)	Н	N	S			С орг.	ХБ А	СБА	Σ= би-тум	Всорг. = ХБАх100/С _{орг.}	ХБА/СБА
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
ЛВ-6	Чёрные метанолиты	1,8	8,61	1,28	0,14	0,02	6,76	1,78	0,12	0,0031	0,0015	0,0046	2,6	2,1
ЛВ-7	Чёрно-коричневые метанолиты	2,1	9,31	1,27	0,13	0,03	7,33	1,64	0,15	0,0056	0,0024	0,0081	3,7	2,3

Примечание: Образцы отобраны автором из обнажений м. Сарыч. НОП – нерастворимый остаток породы в HCl, ХБА – экстракты битумоидов, извлеченные хлороформом из не дробленных пород, СБА – экстракты битумоидов, извлеченные хлороформом из дробленных пород. Анализы выполнены в лаборатории ВНИГРИ, СПб, аналитики А.Е Гребень и Н.Т. Кунаева.

Дополнительные данные были получены автором при растворении метанолитов в соляной и уксусной кислотах с целью получения нерастворимого осадка для анализов геохимии и изотопного состава. Для этой цели использовался материал образцов различной морфологии, цвета и из разных обнажений. Во время их растворения на поверхности раствора образовывалась пузырчатая пленка с радужной побегалостью, а раствор имел черную или темно-коричневую окраску (рис. 7).

После окончания реакции через 8–10 часов происходило разделение раствора. В верхней части химического раствора наблюдались прослой черной эмульсии с четкими границами и мощностью от 1 до 3 см. В средней части находился бесцветный раствор, а на дне отлагался нерастворимый осадок черного-серого цвета. После взбалтывания емкости с раствором происходило оседание черной эмульсии вниз. При детальном наблюдении за процессом была установлена следующая закономерность (рис. 7).

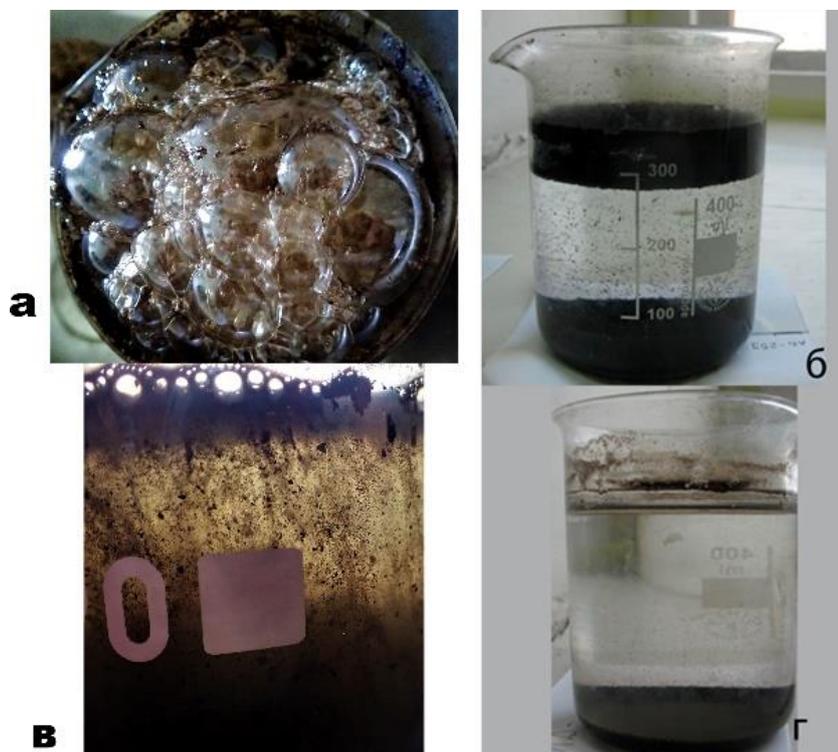


Рис. 7. Процессы растворения метанолитов оксфорда в кислоте: а – бурное выделение газовых пузырьков со следами битумов и нефти; б – чёрная эмульсия тяжёлых нефтепродуктов на поверхности раствора; в – оседание тяжёлых битумов и углеводов; г – все тяжёлые углеводороды осели на дно, а на поверхности осталась плёнка легких нефтепродуктов

В начале от эмульсии отделялись крупные черные капли размером от 0,05 до 0,3 мм, а после остаток осаждался в виде мелких плоских хлопьев размером до 0,1 мм. Через 4–8 часов на поверхности раствора оставалась тонкая радужная пленка коричневого цвета, а раствор становился прозрачным и бесцветным. Поверхностная пленка имела запах нефтепродуктов.

Минеральный состав оксфордских метанолитов в целом не отличается от современных карбонатных построек, существующих вблизи метановых сипов на дне морей и океанов (Колесник и др., 2014; Астахова, Сорочинская, 2001; Прасолов и др., 2005; Леин, 2005; Шнюков и др, 2006; Novikova et al., 2015) и от гераклитов из Юго-Западного Крыма (Лысенко, Цельмович, 2016). По данным результатам химических анализов они содержат меньше примесей (табл. 4), чем аналогичные молодые образования. Повышенные содержания железа в пробах указывают на возможное присутствие в метанолитах карбонатов железа и сульфидов. По результатам рентгенофазовых анализов на дифрактометре MiniFlexII (Rigaku) в лабораториях Санкт-Петербургского и Саратовского университетов было установлено, что они состоят из кальцита (95,3–98,1%), доломита (0,5–3,6%), кварца (0,5–1,8%) и других плохо определяемых примесей. На довольно чистый карбонатный состав указывают данные опытов растворения метанолитов в соляной кислоте. Процентное содержание в

них микропримесей составляет от 1,41–2,1%. Наиболее высокие содержания примесей связаны с присутствием сульфидной минерализации в образцах г. Гасфорта.

Исследования шлифов оксфордских метанолитов под микроскопом доказывают довольно сложную их внутреннюю морфологию и идентичность со строением современных аутигенных карбонатных построек (Шнюков и др, 2006; Novikova et al., 2015) и гераклитов миоцена (Лысенко, Цельмович, 2016). Из-за наложенных процессов катагенеза реликтовые структуры первичного строения метанолитов сохраняются фрагментарно в виде отдельных пятен. Часть поверхности метанолитов сложена раскристаллизованным мелкозернистым кальцитом, где почти не просматривается первичная структура. Кроме этого отмечаются следующие структурные разновидности кальцита: микрозернистый микрит темно-серого цвета; разно ориентируемые линзовидные прожилки цементирующего кальцита; сферолитовые образования и детрит (рис. 8).

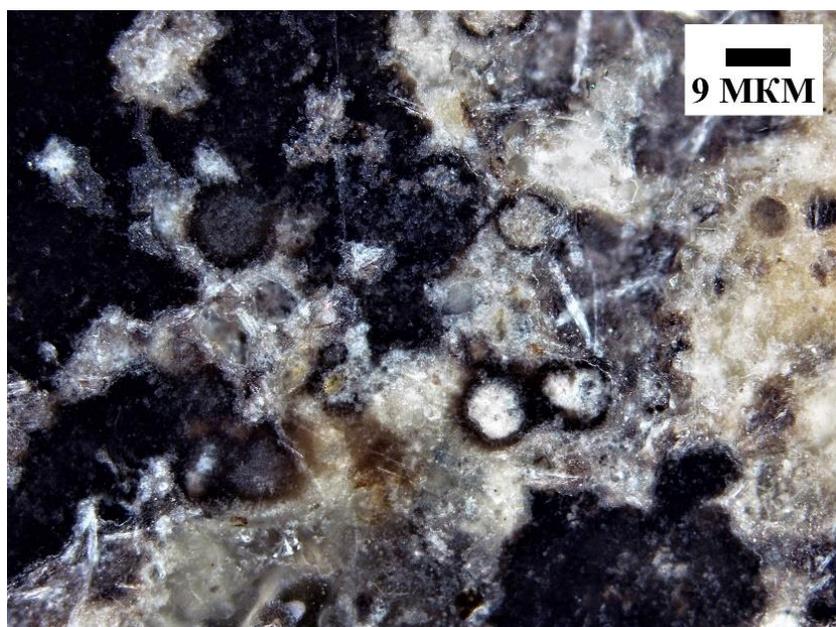


Рис. 8. Сферолиты цементируемые микритовым и спаритовым материалом

Основная масса породы сложена серым или темно-коричневым скрытозернистым микритом. При большом увеличении этот материал довольно часто имеет микро шарообразную текстуру с облачной окраской погасания. Облачные участки неясной формы такого материала ограничиваются в пространстве линзовидными прожилками белого кальцита и более крупными сферолитами. Линзовидные прожилки кальцита с нечеткими границами являются возможно цементным материалом постройки. Прожилки сложены мелкими прозрачными кристалликами, между которыми иногда находится черно-коричневое углеродистое вещество (битумы). Реже между ними наблюдаются микропустоты.

Сферолитовые образования представлены округлыми или эллипсоидными ежиками с игольчатыми кристалликами, растущими из пустотелого центра. Реже встречаются образования, у которых из центральной части выходят удлиненные кристаллы или серия плоских чешуек (рис. 6 и 9). Сферолиты обычно имеют концентрическую зональную окраску чередования коричневых и белых полосок. Реже встречаются одноцветные белые и коричневые, но центральная часть сферолитов всегда имеет светло-белую окраску. Границы сферолитовых выделений не резкие и расплывчатые. Довольно часто сферолиты различной размерности образуют скопления неправильной формы. Иногда такие образования покрыты пленкой колломорфного

антраконита, которая возможно является реликтом биопленки, описанной выше (Астафьева и др., 2011; Astafieva et al., 2009; Розанов А. Ю., Заварзин, 1997).

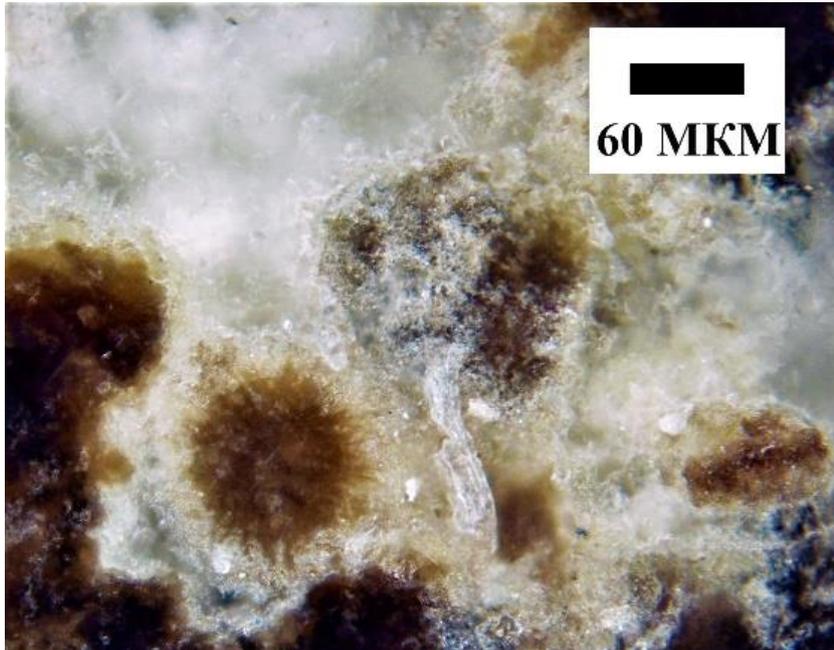


Рис. 9. Сферолитовые образования с игольчатыми кристаллами

Отдельные целные раковины фораминифер, гастропод, моллюсков и их детритовый материал занимает от 5 до 20 % общего объема породы метанолитов. Их несколько больше в «шлаковидных» разновидностях, о чем мы писали раньше. Расположение органогенного материала в метанолитах оксфорда хаотичное и не подчиняется законам гравитационной сортировки. Биота и её обломки цементированы микритом и сферолитами обрастания.

В отдельных шлифах оксфордских метанолитов отмечаются скопления удлинённых пластинчатых кристаллов барита (рис. 10).

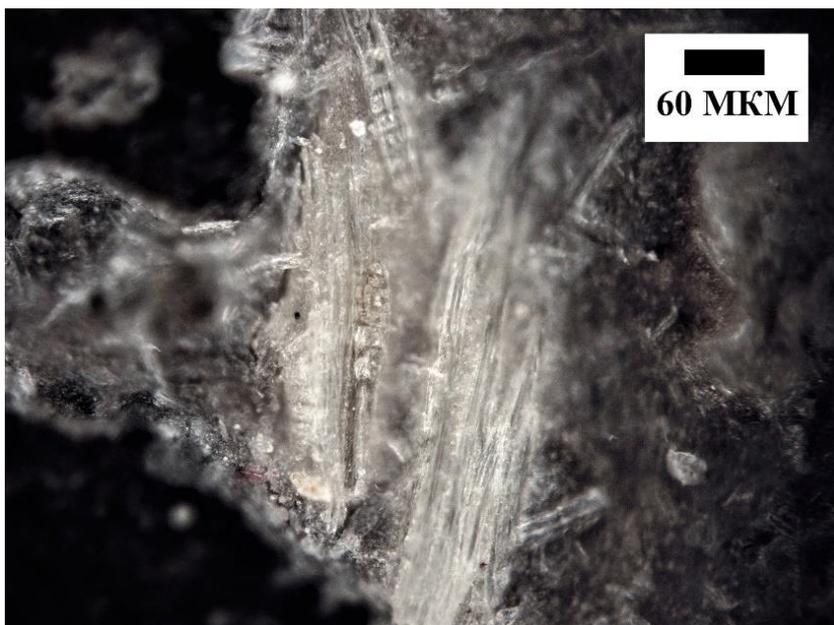


Рис. 10. Скопления удлинённых пластинчатых кристаллов барита в микритовом материале метанолитов

Их образование, предположительно, связано с глубинными гидротермальными растворами, которые сопровождали флюиды (Астахова, Сорочинская, 2001; Novikova et al., 2015).

Как отмечалось выше, в метанолитах по данным химических анализов концентрации SiO_2 составляют от 1,13 до 1,24%, а по результатам рентгенофазовых анализов содержание кварца от 0,5 до 1,8%. По всей видимости, кварцевая пропитка метанолитов представлена микрозернистым материалом. Кварц не был обнаружен при исследовании шлифов под микроскопом и в материале кислотного остатка растворения. Косвенными признаками процессов окварцевания являются скульптурные формы метанолитов на поверхности обнажений и повышенная твердость слагающих их пород. Оксфордские метанолиты имеют более темную окраску, чем вмещающие породы цемента. Из-за окварцевания они более устойчивы к процессам выветривания и на поверхности обнажений выглядят в виде холмообразных серовато-чёрных выступов (рис. 2). Похожая картина характерна и для поверхности выходов пород с гераклитами миоцена (Лысенко, 2014).

Отличительной минералогической особенностью оксфордских метанолитов от гераклитов миоцена является наличие в некоторых образцах сульфидной минерализации, которая хорошо описана у современных карбонатных построек со дна Черного моря (Шнюков и др., 2013; Novikova et al., 2015). Она представлена включениями фрамбоидального пирита, цементируемым микритовым карбонатным веществом (рис. 11).

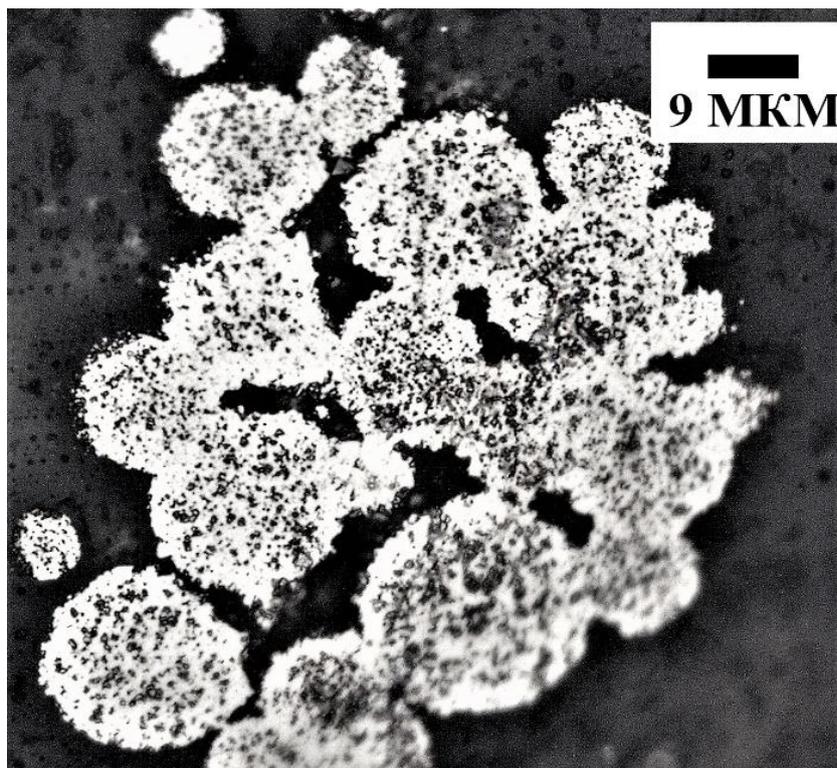


Рис. 11. Фрамбоидальные выделения пирита в карбонатном материале метанолитов

В породе они находятся в виде отдельных пятен без всякой ориентировки в пространстве. Выделения сульфидов представлены скоплением 5–15 глобулярных выделений размером от 20 до 30 мкм. При значительном увеличении иногда видно, что глобулы состоят из отдельных мелких шариков, цементированных предположительно карбонатным веществом. Несколько иначе представлена сульфидная минерализация метанолитов из обнажений Гасфорта. Их материал пропитан мелкокристаллическим

пиритом. В этих метанолитах пирит встречается в сферолитовых и кубической формах. Такая особенность метанолитов горы Гасфорта, возможно связана с периферийным (крайне северо-западным) ее положением по отношению к основным массивам верхнеюрских известняков. В некоторых отдельных образцах фрамбоиды пирита достигают размеров 2 мм. Большинство исследователей считают, что образование фрамбоидальных форм пирита связано с жизнедеятельностью прокариот (Розанов А. Ю., Заварзин, 1997; Кузнецов, 2015).

Это предположение подтверждается результатом геохимического анализа, выделения пирита (анализ АВ-944) из образца обнажений Гасфорта, выполненного методом ICP MS. Результаты исследования приводятся в таблицах 4, 5 и 6. По своему составу пирит довольно беден примесями, а повышенные содержания характерны для Ni (653 г/т), As (433 г/т), Zn (41,5 г/т), Cu (15,7 г/т), Co (10,7 г/т), Mo (7,86 г/т), U (4,76 г/т) и Sn (2,29 г/т). Более низкие концентрации в сульфидах, по сравнению с вмещающими метанолитами у следующих элементов Rb (3,62 г/т), Ta (0,099 г/т), Tl (0,39 г/т) и Th (0,174 г/т) (табл. 6, 7). Пирит, как и вмещающие его породы, имеет незначительные содержания Ti (133 г/т), Mn (176 г/т), Ba (20,6 г/т) и Sr (220 г/т). Повышение содержания Ni, As, Co, Cu и Zn сближают его с пиритом современных грязевых вулканов (Шнюков и др., 2006) и сульфидной минерализацией карбонатных новообразований Черного моря (Шнюков и др., 2013; Novikova et al., 2015). Невысокие содержания U и Mo, Sr, возможно, связаны с предполагаемым бактериальным синтезом сульфидов (Тейс, Найдин, 1976). Значительное влияние на образование пирита прокариотами оказывали гидротермальные процессы зон палеодегазации. Это подтверждают высокие соотношения Ni/Co=61 (Волкова, Митропольский, 1985) и близкие к аномальным содержаниям значения $E^*_{Н\ хону} = 0,78$ и $Se^*_{Н\ хону} = 0,89$ (табл. 6) (Wakita et al., 1971).

Как писалось ранее, в нерастворимом остатке метанолитов значительную часть материала составляют тяжелые углеводороды и биогенное углистое вещество. Терригенный материал в пробах имеет в основном алевролитовую размерность и составляет незначительную часть. Встречаются отдельные песчинки размером более 1,0 мм. Они представлены фрамбоидами и кубиками пирита, зеленым амфиболом и пироксеном, прозрачным бесцветным плагиоклазом и кварцем, а также метеоритным веществом серых магнитных шариков. Остроугольные обломки кварца, плагиоклаза, пироксена и амфибола не имеет следов физического и химического выветривания. Форма территориального материала и его незначительное количество указывают на высокие скорости образования карбонатных строений в спокойной обстановке на поверхности дна океана Тетис.

Результаты химических анализов оксфордских метанолитов, состав микроэлементов, их слагающих, позволяют уточнить вопросы образования карбонатных построек оксфорда и природу глубинных флюидов, которые прокариоты сообщества того времени использовали для их создания.

Они приведены в таблице 3 и они подтверждают преимущественно кальцитовый состав оксфордских метанолитов. Результаты опробования свидетельствуют, что эти карбонаты оксфордских метанолитов являются продуктом материалом бактериального хемосинтеза. Они характеризуются повышенным содержанием биофильных элементов, которые находятся в форме различных соединений: CaO (50,30 – 51,11%), MgO (1,58–2,76%), Fe₂O₃ (0,32–0,51%), FeO (0,34–0,96%), P₂O₅ (0,12–0,14), SO₂ (0,04–0,06%), K₂O (0,02–0,01%) (табл. 3). По сравнению с гераклитами и современными карбонатными постройками Черного моря оксфордские метанолиты имеют более низкие концентрации Mn, Fe, Na, K, Al, Si, и Sr, что возможно связано с процессами катагенеза (Шнюков и др., 2013; Лысенко, Цельмович, 2017). Общим для всех вышеперечисленных бактериальных карбонатных строений являются высокие содержания P₂O₅ (табл. 3), которые на порядок выше, чем в вмещающих породах (Шнюков и др., 2013; Лысенко,

Цельмович, 2017). Соотношения Mg к Ca в метанолитах изменяются от 0,03 до 0,05, что обычно для мраморовидных известняков Горного Крыма (Рудько, 2018).

Таблица 3.

Данные сравнения химических анализов метанолитов оксфорда, гераклитов миоцена и современных бактериальных карбонатных построек

Компоненты	Метанолиты оксфорда		Гераклиты обломочный материал бактериальных карбонатных построек миоцена					Современные карбонатные постройки Чёрного моря (Шнюков и др., 2013)			
	ЛВ-78	ЛВ-79	ЛВ-61/1	ЛВ-63/2	(Иванов, 2009)	(Белокрыс, 1969)			ст. 7. глубина 1500 м	ст. 17 глубина 1500 м	Шельф, глубина 200 м
						1а	2а				
1	2	3	4	5	8	9	10	11	14	15	16
S ₁ O ₂	1,13	1,24	5,1	2,41	2,24	8,2	4,8	3,05	0,25	3,07	2,61
TiO ₂	0,01	0,02	0,01	0,02	0,04	0,01	0,02	0,01	0,01	0,03	0,02
Al ₂ O ₃	0,38	0,32	0,98	0,94	0,44	2,5	1,3	0,3	0,06	0,84	3,77
Fe ₂ O ₃	0,32	0,51	1,1	1,4	0,78	3,85	1,14	1,04	0,01	0,05	0,21
FeO	0,34	0,96	0,6	0,3	0,4	1,15	1,10	0,73	0,01	0,37	0,12
MnO	0,04	0,02	0,06	0,01	0,016	0,06	0,01	0,02	0,06	0,04	0,05
MgO	1,58	2,76	3,56	4,61	0,47	5,43	18,4	6,81	3,38	4,08	3,43
CaO	51,11	50,30	43,48	47,5	51,53	38,80	31,1	45,42	49,92	44,93	44,68
Na ₂ O	0,23	0,26	0,21	0,25	0,57	0,31	0,12	0,21	0,25	0,52	0,41
K ₂ O	0,02	0,01	0,09	0,13	0,02	0,5	0,10	0,11	0,01	0,17	0,11
P ₂ O ₅	0,12	0,14	0,12	0,09	0,11	0,085	0,08	0,081	0,09	0,09	0,12
S	0,04	0,06	н.о.	н.о.	0,14	0,19	н.о.	н.о.	0,08	0,19	0,11
H ₂ O	0,21	0,22	0,36	0,28	н.о.	0,26	0,36	0,24	0,22	0,40	0,36
П.п.п.	43,63	42,57	44,56	41,73	42,78	38,79	41,1	41,66	44,96	43,76	43,24
Сумма	99,18	99,39	100,2	99,67	99,14	100,1	99,5	99,64	100,4	99,27	99,37
$\frac{Fe + Mn}{Ti}$	86	93	213	101	143	205	138	215	78	97	23
$\frac{Al}{Al + Fe + Mn}$	0,28	0,13	0,29	0,29	0,29	0,28	0,29	0,11	0,34	0,557	0,877

Примечание: ЛВ-78 (м. Сарыч), ЛВ-79 (Мраморная балка), Л-61/1(парк Победы), Л-63/2 (Голубая бухта) – анализы выполнены в лаборатории Украинского Института Минеральных Ресурсов г. Симферополя. Обозначения: н.о. – этот элемент не обнаружен. Аналитик – ведущий инженер В. В. Ларкина. Анализы из литературных источников (Белокрыс, 1969; Иванов, 2009; Шнюков, 1997.).

Для создания карбонатного вещества археи и прокариоты использовали продукты глубинных углеводородных флюидов, что подтверждают рассчитанные модули Страхова-(Fe+Mn)/Ti и Бострема-[Al/(Al+Fe+Mn)] (табл. 3) (Летникова, 2005; Страхов, 1963). Модуль Бострема для наших проб изменяется в интервале от 0,15 до 0,28, а Страхова – от 120 до 330. В таких примерно пределах данные значения характерны для гераклитов и современных карбонатных строений (табл. 3). Принято считать, что при значениях модуля Страхова больше 25, а Бострема меньше 0,4 на образование пород оказывали влияние гидротермальные и вулканические процессы (Юдович, Кетрис, 2011).

По результатам анализов ICP MS установлено, что в оксфордских метанолитах содержания Ni, Co, Bi, As, Sb, Ba и Ce значительно выше кларка карбонатных пород (Интерпретация геохимических..., 2001), но для них характерны очень низкие концентрации V, Ti, Mn, Zr, Sr и Y (табл. 4, 5 и 6; рис. 12, 13, 14 и 15). Отмечаются различия в анализах шлаковидных метанолитов и в образцах с повышенным содержанием сульфидов (Гасфорт).

Таблица 4.

Содержание литофильных химических элементов в метанолитах оксфорда, в их кислотном остатке и пирите Гасфорта (г/т).

		Л-803	Л-131	ЛВ-241	ЛВ-249	ЛВ-242	ЛВ-243	Л-944	Кларк
Щелочные	Li	1,64	2,37	37,28	44,81	36,95	118,26	5,36	6,9
	Rb	3,79	3,34	92,40	93,17	17,00	107,68	3,60	5,0
	Sr	234,50	259,90	112,49	220,43	70,20	98,31	220,12	540,0
	Cs	0,13	0,55	7,18	7,29	3,13	8,59	0,39	0,4
	Ba	71,97	76,56	173,57	286,57	101,46	256,01	20,57	53,0
Высокозарядные	Sc	0,61	1,00	6,61	8,64	6,63	9,84	0,62	2,0
	Y	0,99	3,68	6,08	10,94	10,24	5,72	1,12	20,0
	Zr	1,80	4,00	167,72	183,04	64,88	131,07	2,30	20,0
	Nb	0,23	0,58	24,98	19,85	8,64	18,96	0,69	0,3
	Hf	0,05	0,13	4,85	4,94	1,70	3,80	0,07	0,4
	W	0,35	0,08	2,29	2,80	0,88	2,08	0,01	0,5
	Th	0,23	0,63	4,38	4,49	4,54	8,72	0,17	1,8
Транзитные	U	3,15	0,48	2,54	3,46	5,70	9,51	4,76	2,3
	Ti	50,16	112,50	6548,83	4956,84	2147,54	5024,24	133,14	600,0
	V	5,23	2,54	83,56	136,13	109,72	155,39	9,97	19,0
	Cr	6,92	6,43	118,56	131,66	121,01	86,25	6,82	11,0
	Mn	121,85	40,99	90,54	286,54	143,85	60,34	176,46	830,0

Примечание: Образцы для анализов отобраны автором. Л-803 – чёрный метанолит из обнажений мыса Сарыч; ЛВ-131 – серо-чёрный метанолит с пиритовой минерализацией гора Гасфорт; ЛВ-241 – кислотный остаток чёрных метанолитов из обнажений мыса Сарыч; ЛВ-249 – кислотный остаток коричневых метанолитов из обнажений мыса Сарыч; ЛВ-242 – кислотный остаток чёрных метанолитов из обнажений хребта Сююрт-Кая; ЛВ-243 – кислотный остаток чёрных метанолитов с пиритовой минерализацией из обнажений горы Гасфорт; Л-944 – пирит из чёрных метанолитов горы Гасфорт.

Для первых характерны дополнительные высокие концентрации выше кларка карбонатных пород Nb, Cs, Nd, а для образцов Гасфорта – Se, Mo, Tl, U (табл. 4, 5 и 6; рис. 12, 13, 14 и 15). Кроме этого, шлаковидные метанолиты характеризуются более повышенными концентрациями Li, Sc, Ga, Y, Zr, Nd, Cd, Cs, Hf, Th и РЗЭ. Более контрастная картина содержаний химических элементов наблюдается в анализах ICP MS кислотного остатка метанолитов (табл. 4, 5 и 6; рис. 12, 13, 14 и 15).

От десяти и более раз увеличились концентрации Li, Be, Sc, Ti, V, Cr, Cu, Zn, Rb, Ga, Ge, Zr, Nb, Cd, Sn, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Hf, W, Pb, Th, но значительно понизились Mn, Sr (табл. 6, 7 и 8; 16Б, 17Б, 18 и 19). Результаты опробования кислотного остатка указывают, что большинство повышенных содержаний связано с наличием в метанолитах тяжёлых углеводородов и включений нано-кристаллов минералов, что подтвердили результаты изучения гераклитов под электронным микроскопом (Лысенко, Цельмович, 2016; Лукин и др., 2006).

С карбонатными строениями около зон углеводородной дегазации обычно связаны аномалии бария и стронция (Астахова, Сорочинская, 2001; Леин, 2004; Юдович, 1982). Концентрация Ba в оксфордских метанолитах изменяется от 71,9 до 76,6 г/т (табл. 4; рис. 12), что значительно выше кларка карбонатных пород (Интерпретация геохимических..., 2001). По всей видимости его содержание контролируется баритовой минерализацией, что подтверждают данные анализа кислотного остатка (табл. 4; рис. 12). Результаты опробования Ba в метанолитах значительно ниже, чем в гераклитах (Лысенко и др., 2019) и в современных карбонатных постройках (Novikova et al., 2015).

Просматривается своеобразный временной ряд содержания Ba, который возможно связан с пост седиментационными процессами или составом изменяющихся флюидов. Его концентрации в современных карбонатных строениях Чёрного моря от 444–1300 г/т (среднее 867 г/т) (Novikova et al., 2015), в гераклитах – 84–319 г/т (среднее 144 г/т) (Лысенко и др., 2019), и в оксфордских метанолитах 72–77 г/т (среднее 74 г/т).

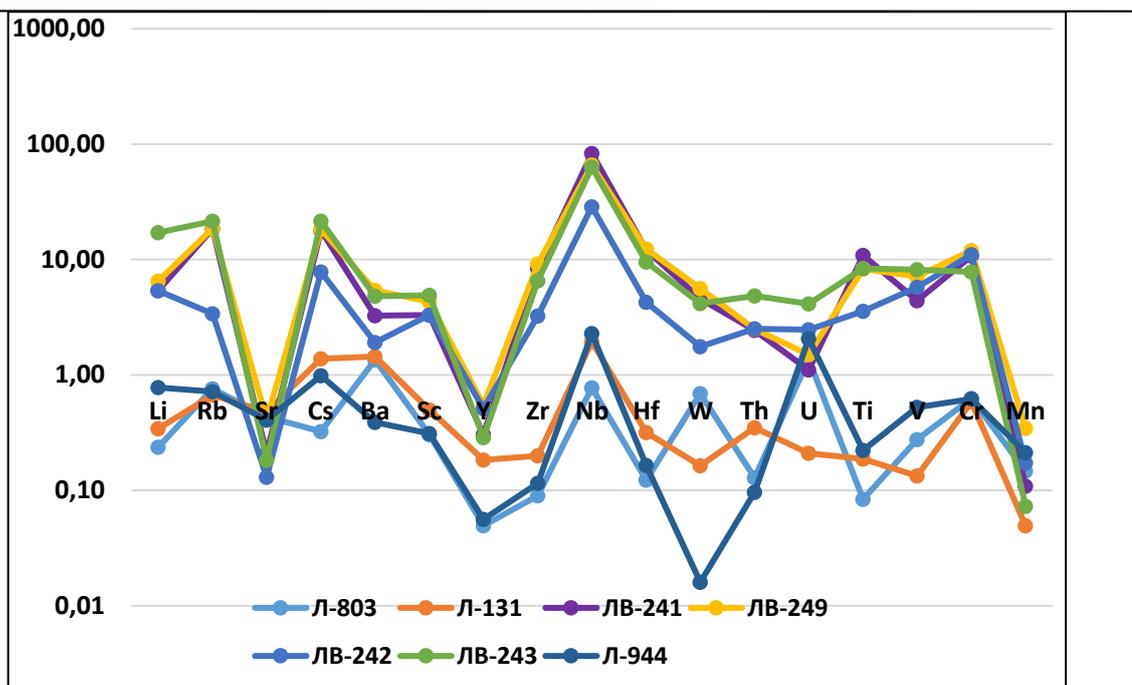


Рис. 12. Распределение литофильных химических элементов в метанолитах оксфорда, в их кислотных остатках и пирите Гасфорта (г/т). Нормирование производилось по карбонатным породам (Интерпретация геохимических..., 2001). Характеристику пород смотреть в примечании таблицы 1

Автор, как и большинство исследователей современных карбонатных построек Чёрного (Шнюков и др., 2013; Леин, 2005), Охотского (Астахова, Сорочинская, 2001; Прасолов и др., 2005) и Норвежского морей (Леин, 2005; Лисицин и др., 1990), а также рифтовых зон СОХ (Леин, 2004; Лисицин и др., 1990), считает, что высокие аномальные содержания бария связаны с процессами глубинной дегазации. Находки баритовой минерализации в оксфордских метанолитах, гераклитах, современных карбонатных постройках и сульфидных трубах Срединно-океанического хребта (СОХ), возможно, указывают на их связь холодной и горячей дегазацией, а также на вероятный общий источник подпитки из недр (Ларин, 2005; Летников, 2006).

Концентрация стронция (234–259 г/т) в юрских метанолитах значительно ниже кларка для карбонатных пород (Интерпретация геохимических..., 2001) (табл. 4; рис. 12), но она не отличается от литературных данных опробования мраморовидных известняков верхней юры Горного Крыма (Рудько, 2018; Рудько и др., 2017). Возможно, как считает большинство исследователей, это связано постседиментационными процессами метаморфизма, что подтверждают низкие соотношения Mn к Sr (от 0,16 до 0,51) (Юдович, Кетрис, 2011; Рудько и др., 2013). Предположительно, значительная часть стронция в метанолитах содержится в виде изоморфной примеси в карбонате бактериального синтеза, а часть находится в составе баритовых минералов, что согласуется с результатами анализов кислотного остатка (табл. 4; рис. 12). Отношения Sr/Ba изменяется от 3,3 до 3,4, что характерно для морских условий образования метанолитов (Катченков, 1959).

Щелочные элементы в юрских метанолитах образуют следующий ряд содержаний Rb (3,3–3,8 г/т) > Li (1,6–2,4) > Cs (0,13–0,55 г/т). В образцах с сульфидной минерализацией (Гасфорт) их концентрация значительно ниже (табл. 4; рис. 12). Содержание выше кларка характерно для Cs. По литературным данным, считается, что Li, Rb, Cs являются изоморфными примесями карбонатов, а их накопление происходит из морской воды (Юдович, Кетрис, 2011; Балашов, 1979). Результаты анализа кислотного остатка позволяют не согласиться с такой гипотезой (табл. 6;

рис. 16Б). Повышенные содержания Li (37,0–118,0 г/т), Rb (17,0–108,0 г/т) и Cs (3,1–8,6 г/т) более чем в десять раз, по отношению анализов метанолитов, позволяют высказать предположение, что их аномальные концентрации связаны с нано минеральными микропримесями или углеводородным комплексом тяжёлых нефтепродуктов (Лысенко, Цельмович, 2017; Лукин и др., 2006). Возможно, высокие содержания в кислотном остатке Li, Rb, Cs связаны с влиянием на флюиды щелочного магматизма (Стрекопытов, 1995; Готтих, 2009).

Очень низкие содержания Th (0,2–0,6 г/т) и Y (0,9–3,7 г/т) в анализах проб метанолитов можно объяснить поступлением этих элементов из морской воды. Возможно, такие невысокие концентрации Th и Y связаны с довольно высокими скоростями образования карбоната прокариотами и быстрым его захоронением. Данное предположение подтверждается низким содержанием этих элементов в пробах кислотного остатка (табл. 4; рис. 12).

В наших пробах отмечаются довольно высокие содержания ниобия (0,2–0,5 г/т) и гафния (0,05–0,13 г/т) (табл. 4; рис. 12). Большинство исследователей связывают аномальные содержания этих элементов с глубинными флюидами (Занин и др., 2011). В анализах кислотного остатка их концентрации увеличиваются в 10 и более раз. Поэтому, возможно, ниобий и гафний содержатся в микрокристаллах минералов дыхания недр или входят в состав органических соединений тяжёлых битумов.

Анализ образца с Гасфорт, содержащего пиритовую минерализацию, характеризуется высокими концентрациями Se (0,46 г/т) и Tl (0,89 г/т). Можно предположить, что эти аномальные содержания связаны с сульфидами (Юдович, Кетрис, 2011), но данные опробования пирита из породы отрицают это (табл. 4; рис. 12). Не подтверждают эту гипотезу и результаты анализов кислотного остатка (табл. 4; рис. 12). Возможно, сорбция этих элементов происходит из морской воды в восстановительной среде сероводорода на органическом веществе бактериального синтеза.

Содержание урана (0,5–3,2 г/т) в метанолитах меньше 5 г/т (табл. 4, рис. 12), что, возможно, свидетельствует об образовании карбонатного вещества в оксидной среде (Novikova et al., 2015; Юдович, Кетрис, 2011; Turgeon, Brumsack, 2006; Мизенс и др., 2014). В анализах образцов с Гасфорта концентрации U= 3,1 г/т, что несколько выше кларка карбонатных пород (Пермяков и др., 1991). Возможно, это связано с наличием фрамбоидального пирита, что подтверждают анализы сульфидной минерализации (табл. 4; рис. 12). Большинство исследователей считают, что накопление урана происходит за счёт сорбции из морской воды (Novikova et al., 2015; Юдович, Кетрис, 2011). Это подтверждают данные анализов содержания его (2,5–9,5 г/т) в кислотном остатке. Низкие концентрации урана подтверждают высказанное раньше предположение о высоких скоростях образования карбонатного вещества прокариотами. Соотношение урана к торию изменяется от 0,8 до 1,5, что дополнительно указывает на кислородную среду образования карбоната (Юдович, Кетрис, 2011; Мизенс и др., 2014).

Титан, ванадий, хром и циркон относятся к группе транзитных литофильных элементов (Гольдшмидт, 1938) и характеризуются низкими содержаниями по отношению к кларку карбонатных пород (Интерпретация геохимических..., 2001). Абсолютные значения их концентрации имеет большой разброс, что, возможно, связано с разными формами нахождения этих элементов и условиями образования. В пробах сульфидной минерализации содержания ванадия и марганца выше в два раза, а титана и циркония – ниже, чем в образцах мыса Сарыч (табл. 6; рис. 16А, 16Б). Возможно, это связано с различным составом глубинных флюидов.

Содержание Ti в оксфордских метанолитах составляет меньше одной четверти кларка карбонатных пород (Интерпретация геохимических..., 2001), а в кислотном остатке эти концентрации (2148–6549 г/т) увеличатся более чем на два порядка (табл. 4,

рис. 12). Такое распределение титана не отличается от подобных проб гераклитов (Лысенко и др., 2019). Поэтому можно предположить, что его концентрации связаны с присутствием в метанолитах nano кристалла ильменита или других минералов (Юдович, Кетрис, 2011; Лукин и др., 2006). Соотношение Ti/Zr в пробах карбонатов оксфорда и их кислотного остатка изменяется от 20 до 37. Эти результаты, по мнению многих исследователей, подтверждают высказанное ранее предположение, что формирование карбонатных построек происходило вблизи зон выходов флюидов в спокойной геодинамической обстановке (Юдович, Кетрис, 2011; Мизенс и др., 2014).

В наших анализах концентрации ванадия (2,5–5,2 г/т) не превышает четверть кларка карбонатных пород (Интерпретация геохимических..., 2001) (табл. 4; рис. 12). Соотношение V/Ni в пробах метанолитов изменяется от 0,099 до 0,198, что указывает на их связь с тяжёлыми нефтепродуктами (Готтих и др., 2009; Валяев, 1997). Возможно, высокие содержания в пробах кислотного остатка ванадия (83,6–155,0 г/т) связаны с нахождением его в составе комплексных соединений углеводородистого вещества (Летников, 2006; Летников и др., 2010). Дополнительным подтверждением окислительных условий образования карбоната построек являются соотношения V/Cr (0,3–0,7) и V/(V+Ni) (0,9–0,7). Многие исследователи считают, что если первый индикатор меньше двух, а второй менее 0,65, то процессы происходят в кислородной среде (Юдович, Кетрис, 2011; Turgeon, Brumsack, 2006; Мизенс и др., 2014). В то же время соотношение ванадия к цирконию во всех пробах изменяется в интервале от 0,5 до 2,9, что возможно указывает, по мнению некоторых исследователей, на глубинный характер поступления микроэлементов (Стрекопытов и др., 1995).

Довольно низкие содержания марганца (Mn) (40,9–121,8 г/т) в анализах метанолитов оксфорда и их кислотного остатка (60,3–287,0 г/т) резко отличается от кларка карбонатных пород и конкреций (табл. 4; рис. 12), (Юдович, Кетрис, 2011; Интерпретация геохимических..., 2001). Эти различия подчёркиваются отсутствием связи между концентрациями Mn с Li, Cs, Rb, Ba и PЗЭ, что связано с разными условиями образования конкреций и бактериальных строений метанолитов (Юдович, Кетрис, 2011; Turgeon, Brumsack, 2006). Отношение Mo/Mn в пробах меньше 0,02, что подтверждает выше полученные данные об окисдных условиях формирования карбонатов в метанолитах (Мизенс и др., 2014; Turgeon, Brumsack, 2006; Maynard, Klein, 1995). Карбонатные породы шельфовой зоны характеризуются высоким содержанием марганца, а низкие его концентрации подтверждают высокие скорости образования кальцита в метанолитах в восстановительной среде флюидов метана и сероводорода (Юдович, Кетрис, 2011; Волкова, Митропольский, 1985).

Концентрации халькофильных элементов в карбонатных породах обычно связаны с включением терригенного материала разрушения продуктов кислого, среднего, основного и ультраосновного магматизма, а также воздействием на их формирование глубинных флюидов (Гольдшмидт, 1938; Юдович, Кетрис, 2011; Балашов, 1976; Кузнецов, 1985). В зависимости от степени влияния магматизма карбонатные строения характеризуются набором сопутствующих элементов. Из-за специфических условий образования оксфордских метанолитов в них наблюдаются несколько иные распределения халькофильных элементов. По абсолютным значениям они представляют следующий ряд содержаний Zn (6,8–13,4 г/т) > As (3,1–12,8 г/т) > Cu (1,9–4,8 г/т) > Rb (1,1–2,9 г/т) > Mo (2,6 г/т) > Sb (0,2–1,1 г/т) > Bi (0,02–0,07 г/т) (табл. 5; рис. 13). В наших анализах только концентрации Mo, Bi, As, Sb (рис. 13) превышают кларк карбонатных пород (Интерпретация геохимических..., 2001), обычно содержание этих элементов в известняках всегда ниже их уровня нахождения в земной коре.

Такие высокие концентрации Mo, Bi, As, Sb большинство исследователей связывают с воздействием кислого магматизма или с областями активного вулканизма гидротермальной деятельности (Гольдшмидт, 1938; Юдович, Кетрис, 2011; Кирдяшкин и др., 2004; Минцер, Прокопчук, 1987).

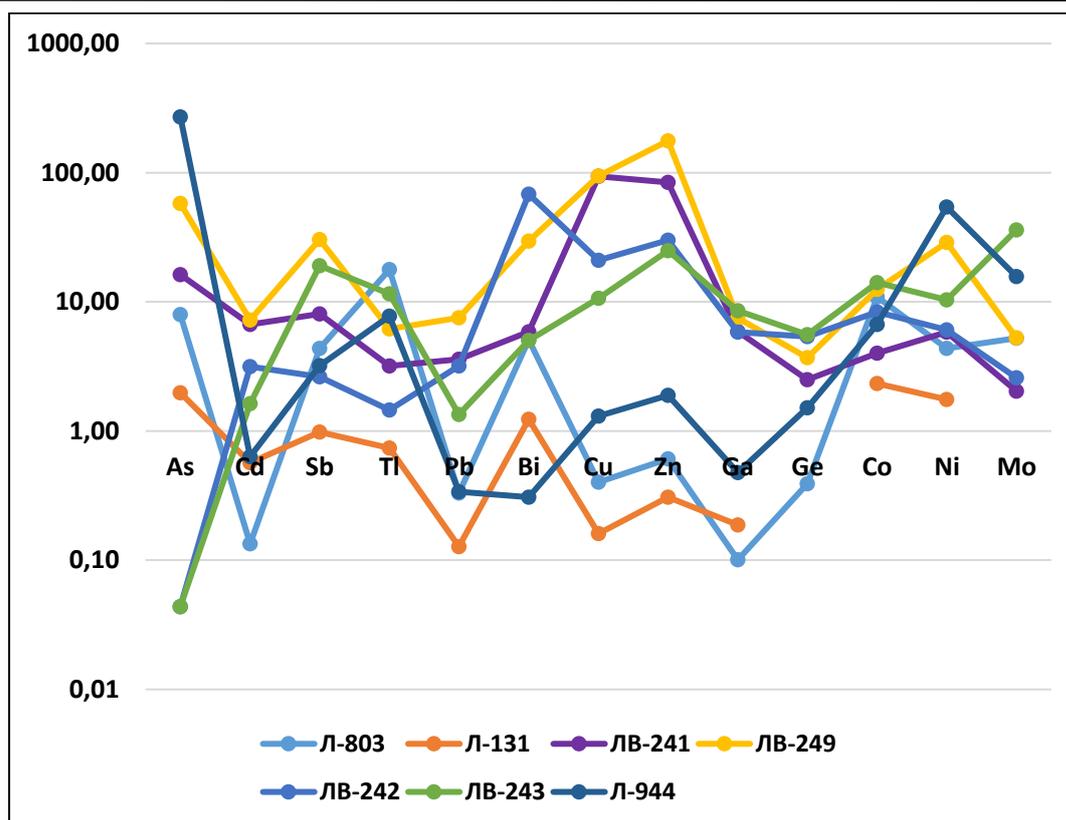


Рис. 13. Распределение литофильных и сидерофильных химических элементов в метанолитах оксфорда, в их кислотных остатках и пирите Гасфорта (г/т). Нормирование производилось по карбонатным породам (Интерпретация геохимических..., 2001). Характеристику пород смотреть в примечании таблицы 1

Глубинный вынос этих элементов связан с водами термальных источников, а образование повышенных концентраций с трудно растворимыми комплексными соединениями железа и углеводорода (Валяев, 1997; Кирдяшкин и др., 2004). Возможно, поэтому наиболее повышенные концентрации этих элементов связаны с метанолитами, у которых отмечается сульфидная минерализация.

Иная картина более контрастных аномальных содержаний наблюдается в пробах кислотного остатка (табл. 5; рис. 13). Здесь концентрация некоторых элементов увеличивается почти в сотни раз и достигает ураганных значений. Ряд содержаний этих анализов по абсолютным значениям несколько отличается от ранее описанного и представлен в виде $Zn (549,0-3884,0 \text{ г/т}) > Cu (128,0-1128,0 \text{ г/т}) > As (26,0-92,6 \text{ г/т}) > Pb (11,8-66,2 \text{ г/т}) > Ga (15,2-19,5 \text{ г/т}) > Mo (1,0-18,0 \text{ г/т}) > Sn (6,3-17,1 \text{ г/т}) > Sb (0,6-6,8 \text{ г/т}) > Bi (0,07-0,89 \text{ г/т})$. Необходимо отметить, что наиболее высокие содержания Zn, Cu, Pb, Sn, Bi связаны с метанолитами, в которых отсутствует сульфидная минерализация. Оксфордские метанолиты с пиритом в отличие от первых характеризуются более высокими концентрациями Ga, Ge, Mo, Sb (рис. 13). Можно сказать, что содержание этих элементов значительно выше, чем в анализах проб пирита. Поэтому, возможно, часть Ga, Ge, Mo, Sb входит в состав углеродистых комплексов тяжёлых битумов. Аномальные концентрации Zn, Cu, Pb по всей видимости связаны с минеральными образованиями, которые имеют размеры нано-кристаллов (Лысенко, Цельмович, 2017). Как и в гераклитах их образование связано с выносом флюидами тяжёлых битумов. Проводя аналогию образования оксфордских метанолитов с гераклитами и отложениями грязевых вулканов, можно предположить, что эта минеральная ассоциация представлена сульфидами, самородными металлами и интерметаллидами (Лысенко, Цельмович, 2017; Лукин и др., 2006).

Содержание халькофильных и сидерофильных химических элементов в метанолитах оксфорда, в их кислотных остатках и пирите Гасфорта (г/т)

		Л-803	Л-131	ЛВ-241	ЛВ-249	ЛВ-242	ЛВ-243	Л-944	Кларк
Халькофильные	As	12,76	3,17	25,95	92,63	0,07	0,07	433,28	1,6
	Cd	0,05	0,22	2,53	2,76	1,20	0,62	0,24	0,4
	Sb	1,09	0,25	2,01	7,61	0,66	4,75	0,80	0,3
	Tl	0,89	0,04	0,16	0,31	0,07	0,58	0,39	0,1
	Pb	2,92	1,12	31,60	66,22	28,12	11,80	2,98	8,8
	Bi	0,07	0,02	0,08	0,38	0,89	0,07	0,00	0,0
	Cu	4,82	1,93	1124,17	1128,39	251,78	128,18	15,66	12,0
	Zn	13,41	6,77	1848,61	3884,17	661,84	548,77	41,46	22,0
	Ga	0,26	0,49	15,33	19,52	15,16	22,26	1,24	2,6
Ge	0,05	н/о	0,30	0,44	0,65	0,67	0,18	0,1	
Сидерофильные	Co	17,46	3,73	6,39	20,01	13,32	22,48	10,68	1,6
	Ni	52,22	21,09	70,16	345,79	72,85	124,05	653,08	12,0
	Mo	2,61	н/о	1,02	2,63	1,29	18,03	7,86	0,5

Примечание: Характеристику пород смотреть в примечании таблицы 1.

Пёстрый состав аномальных содержаний халькофильных элементов в пробах кислотного остатка связан с влиянием щелочного, кислого, среднего и основного вулканизма, предшествующего образованию метанолитов, на процессы образования углеводородных флюидов. Такие условия воздействия можно создать, если формирование флюидов происходит глубже нижней поверхности литосферы, а, по предположению ряда учёных, на границе ядра и мантии (Ларин, 2005; Тейлор, Мак-Леннан, 1988; Летников, 2006).

По мнению многих геохимиков, никель и кобальт являются глубинными элементами нашей планеты (Гольдшмидт, 1938; Юдович, Кетрис, 2011). Обычно их аномальные содержания связаны с воздействием основного и ультраосновного магматизма (Юдович, Кетрис, 2011). В наших пробах содержание Ni (21,1–52,2 г/т) и Co (3,7–17,5 г/т) (табл. 7) значительно выше кларка карбонатных пород (Интерпретация геохимических..., 2001). Ещё на порядок содержание этих элементов выше в анализах кислотного остатка (табл. 5; рис.13). Возможно, на содержание никеля в пробах оказывает влияние находки пиритовой минерализации и концентрации тяжёлых битумов. В целом, высокие аномальные содержания никеля и значительный разброс в концентрациях, возможно, связаны с нахождением Ni в виде минеральных форм, описанных нами при изучении гераклитов (Лысенко, Цельмович, 2017). Отношения Ni к Co во всех пробах изменяются от 3,9 до 17,3, что, по мнению многих исследователей, подтверждает гидротермальную природу их образования (Волкова, Миропольский, 1985; Мизенс и др., 2014).

Бактериальное образование оксфордских метанолитов подтверждаются некоторыми данными распределения в них редкоземельных элементов (РЗЭ). Их невысокие суммы содержаний (3,5–14,9 г/т), как считают многие исследователи, связаны с высокими скоростями образования карбонатного материала метанолитов (табл. 6) (Wakita, et al., 1971; Летникова, 2005).

Более высокие содержания РЗЭ в пробах образцов м. Сарыч указывают на отсутствие связи концентраций этих элементов с Fe и Mn, что характерно для образования конкреций (Юдович, Кетрис, 2011). Высокие содержания суммы РЗЭ (36,6–113,4 г/т) в анализах кислотного остатка (табл. 6; рис. 14 и 15) позволяют сделать предположение о нахождении их в составе микрокристаллов с редкоземельной минерализацией и комплексных соединениях тяжёлых углеводов (Лысенко, Цельмович, 2017). Косвенными признаками наличия в них редкоземельных фосфатов

являются повышенные содержания фосфора в породах (табл. 3) и результаты изучения гераклитов (Лысенко, Цельмович, 2017).

Таблица 6.
Содержание редкоземельных химических элементов в метанолитах оксфорда, в их кислотных остатках и пирите Гасфорта (г/т)

	Л-803	Л-131	ЛВ-241	ЛВ-249	ЛВ-242	ЛВ-243	Л-944	Кларк
La	0,57	3,23	5,84	9,70	10,71	27,89	1,59	5,00
Ce	1,26	5,44	8,48	14,28	17,09	47,44	2,21	1,00
Pr	0,15	0,68	1,18	2,14	3,14	5,53	0,39	1,20
Nd	0,66	2,71	4,69	9,67	13,06	21,13	1,53	1,50
Sm	0,16	0,62	0,79	1,88	2,84	3,52	0,33	1,20
Eu	0,04	0,13	0,18	0,32	0,55	0,56	0,08	0,20
Gd	0,18	0,69	0,64	1,62	2,44	2,25	0,27	0,99
Tb	0,03	0,09	0,16	0,37	0,52	0,30	0,06	0,17
Dy	0,18	0,53	1,28	2,42	2,89	1,65	0,29	0,73
Ho	0,04	0,10	0,30	0,54	0,57	0,33	0,06	0,23
Er	0,11	0,32	1,05	3,51	1,46	1,01	0,16	0,47
Tm	0,02	0,04	0,21	0,30	0,22	0,18	0,02	0,23
Yb	0,09	0,26	1,64	2,57	1,51	1,43	0,21	0,35
Lu	0,01	0,04	0,22	0,34	0,19	0,19	0,03	0,17

Примечание: Характеристику пород смотреть в примечании таблицы 1.

Большинство зарубежных и российских авторов для оценки влияния РЗЭ применяют нормирование по хондриту (Юдович, Кетрис, 2011; Wakita, et al., 1971; Интерпретация геохимических..., 2001), хотя в нашем случае предпочтительнее сравнивать их с карбонатными породами. При расчете аномальных значений автором использовались формулы: $Eu^*_n = 2Eu_n / (Sm_n + Gd_n)$ и $Ce^*_n = 2Ce / (La_n + Pr_n)$ (Wakita, et al., 1971; Интерпретация геохимических..., 2001). Необходимо отметить, что полученные результаты при нормировании по хондриту и карбонатным породам сильно различаются, поэтому они автором приводятся совместно (табл. 6; рис. 14 и 15).

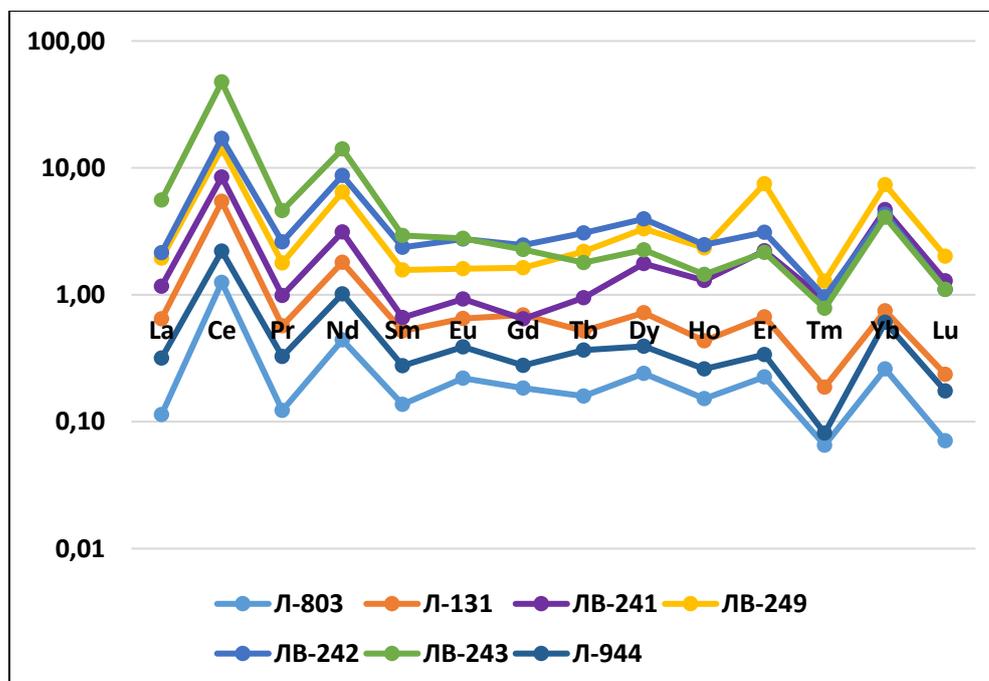


Рис. 14. Распределение редкоземельных химических элементов в метанолитах оксфорда, в их кислотных остатках и пирите Гасфорта (г/т). Нормирование производилось по карбонатным породам (Интерпретация геохимических..., 2001). Характеристику пород смотреть в примечании таблицы 1

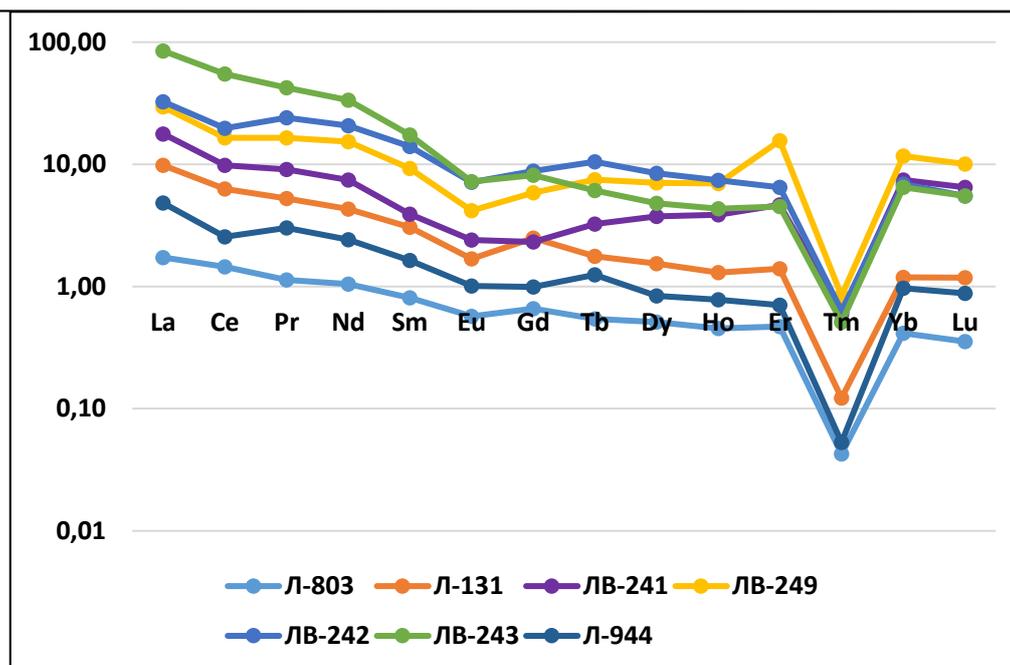


Рис. 15. Распределение редкоземельных химических элементов в метанолитах оксфорда, в их кислотных остатках и пирите Гасфорта (г/т). Нормирование производилось по хондриту (Интерпретация геохимических..., 2001). Характеристику пород смотреть в примечании таблицы 1

Аномальные содержания Eu^*_{nkr} , нормированные по карбонатным породам, составляют 1,08–1,38, что, возможно, указывает на связь с глубинными флюидами (Мизенс и др., 2014; Летников и др., 2014). Высокие содержания Се, возможно, связаны с нахождением его в минеральной форме микрокристаллов РЗЭ минерализации, что доказали результаты изучения гераклитов (Лысенко, Цельмович, 2017; Лукин и др., 2006). Аномальные содержания Se^*_{nhn} по хондриту изменяются от 1,01 до 0,93, а нормированные по карбонатным породам 8,9–10,9. Многие ученые считают, что концентрация церия отражает окислительно-восстановительную среду образования пород (Летников, 2006; Мизенс и др., 2014). В нашем случае, восстановительная среда, как отмечалось выше, связана с воздействием углеводородных флюидов, что подчеркивается низкими содержаниями Mn и высокими концентрациями Mo (табл. 5). Высокие аномальные содержания Eu^*_{nkr} и Se^*_{nkr} позволяют предполагать образование глубинных флюидов, по предположению ряда ученых, на границе ядро-мантия (Ларин, 2005; Леиников, 2006).

Во многих научных работах по геохимии считается, что соотношение La_n к Yb_n являются мерой воздействия кислого и основного магматизма (Мизенс и др., 2014; Шатров и др., 2008). Для образцов метанолитов оксфорда данное соотношение, нормированное по карбонатным породам, имеет значения характерные для кислых пород от 0,42 до 0,84. Возможно, это влияние прохождения углеводородных флюидов через гранитный слой земной коры (Шатров и др., 2007; Ронов и др., 1967).

Изотопный состав $\delta^{13}C$ и $\delta^{18}O$ оксфордских метанолитов одновременно характеризует смесь бактериального и хемогенного кальцита с примесью углеродистого вещества. Возможно, поэтому, у них довольно тяжелый изотопный состав углевода от -0,21 до +1,9 ‰ (среднее +0,81‰). В то же время, по литературным данным, вмещающие известняки верхней юры Горного Крыма имеют ещё более тяжелый изотопный состав $\delta^{13}C$ от +2,8 до +3,2 ‰ (Рудько и др., 2017). В наших анализах отмечается различия изотопного состава карбонатов в зависимости от их морфологии. Наиболее тяжелые $\delta^{13}C$ (от +1,2 до +1,9 ‰) содержатся в карбонате «шлаковидных» метанолитов, а более легкий состав у угловатых (от -0,21 до +0,6 ‰) (табл. 7).

Таблица 7.

Результаты исследований изотопного состава углерода и кислорода в юрских метанолитах и их кислотном остатке

№/№	№ образца	Краткое литологическое описание породы	Место отбора	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ VPDB	$\delta^{18}\text{O}$, ‰ SMOW
1	ЛВ-113	Серовато-коричневые «угловатые» метанолиты	Южный берег Крыма, м. Сарыч	+0,3	+29,7
2	ЛВ-118	Серовато-черные «угловатые» метанолиты	Южный берег Крыма, м. Сарыч	+0,5	+29,2
3	ЛВ-127	Серовато-черный «шлаковидный» метанолит (пиритизированный)	Юго-западный Крым, Гасфорт	+1,9	+29,5
4	ЛВ-136	Серовато-черный «шлаковидный» метанолит	Хр. Сююри-Кая	+2,0	+29,0
5	Л-40-А-2	Серо-коричневый «угловатый» метанолит	Хр. Сююри-Кая	-0,21	Нет данных
6	Л-32-А	Серо-коричневый «шлаковидный» метанолит	Юго-западный Крым, Гасфорт	+1,33	Нет данных
7	ЛВ-150/1	Серо-коричневые «угловатые» метанолиты	Ласпинский амфитеатр	+0,6	Нет данных
Изотопный состав тяжелых углеводородов из кислотного остатка растворения метанолитов оксфорда в соляной кислоте					
8	ЛВ-246	Темно-коричневые «угловатые» метанолиты	Южный берег Крыма, м. Сарыч	-23,73	Нет данных
9	ЛВ-247	Черный «шлаковидный» метанолит	Южный берег Крыма, м. Сарыч	-21,4	Нет данных
10	ЛВ-250	Серо-коричневый «шлаковидный» метанолит	Южный берег Крыма, м. Сарыч	-23,35	Нет данных
11	ЛВ-248	Черные «шлаковидные» метанолиты	Юго-западный Крым, Гасфорт	-24,95	Нет данных

Примечание. Анализы выполнены в лаборатории Института Минералогии УрО РАН г. Миасс, аналитик С.А. Садыков.

Самый тяжелый изотопный состав углерода у образцов с Гасфорта можно объяснить влиянием гидротермальных сульфидных флюидов.

В веществе тяжелых битумов и органическом углеродистом материале проб кислотного остатка более легкий изотопный состав $\delta^{13}\text{C}$ изменяется от -24,95 до -21,41 ‰. В тоже время у метанолитов Гасфорта с самым тяжелый изотопный составом $\delta^{13}\text{C}$, присутствует органика с наиболее легким углеродом (-24,95‰) (табл. 7).

Тяжелый изотопный состав кислорода в оксфордских метанолитах изменяется от +29,0 до +29,7 ‰ (среднее значение +29,4 ‰ SMOW) (табл. 7), что значительно выше результатов анализов $\delta^{18}\text{O}$ (-2,9 до +0,9 VPDB) юрских известняков Горного Крыма (Рудько и др., 2017).

Результаты изучения геологии линзовидных прослоев с включениями оксфордских метанолитов доказали, что они имеют большое сходство с геологическим строением карбонатно-терригенных толщ миоцена с гераклитами (Лысенко, 2014). Отличие между ними заключается в мраморизации (перекристаллизации) метанолитов и вмещающих их известняков оксфорда, что объясняется процессами катагенеза в период мезозойской складчатости. Места их находок приурочены к зонам глубинных разломов (Прибрежного, Ласпинского, Сухой речки, Мраморной балки, Большого Каньона (Муратов и др., 1960; Михайловский, 1927), заложение которых происходило в палеозое

при формировании структур Горного Крыма. Их высокая сейсмическая активность в оксфордский век подтверждается отложениями турбидитовых потоков и многочисленными зонами тектонических брекчий (Успенская, 1969; Рудько, 2018). Такая активность региональных тектонических зон сопровождалась глубинной углеводородной палеодегазацией. Метан являлся пищей прокариотам для создания органического вещества и карбоната оксфордских метанолитов.

Метанолиты оксфорда являются частями построек прокариот, которые характеризуются значительным разнообразием форм выделения. Предложенная нами, их классификация носит морфологический и литологический характер. По этим признакам выделено три вида оксфордских метанолитов: «угловатые», «шлаковидные» и микрометанолиты. Их внешняя форма не имеет значительных отличий от ранее описанных нами гераклитов (Интерпретация геохимических..., 2001). Образование таких форм метанолитов сложно связать с эволюционными процессами изменения бактериальных сообществ, но их можно объяснить существованием разнообразия физико-географических условий и непостоянством палеофлюидов.

Внешняя морфология «угловатых» и «шлаковидных» метанолитов оксфорда и их положение в геологическом разрезе доказывают, что их поступление в осадочную толщу связано с катастрофически разрушительными сейсмическими процессами, а отсутствие гравитационной сортировки указывает на мгновенную литификацию вмещающих иловых отложений.

«Микрометанолиты» оксфорда имеют большое внешнее сходство с подобным материалом с таким же названием из миоценовых отложений Юго-Западного Крыма, о чём упоминалось выше (Лысенко, Цельмович, 2017). Результаты изучения морфологии и нахождения микрометанолитов оксфорда в разрезе позволяют высказать предположение, что их образование связано со стадией диагенеза вмещающей осадочной толщи. Жизнедеятельностью метанотрофных и метаногенных бактерий и архей можно объяснить «мгновенную» цементацию разнообломочного материала метанолитов в илистой толще. Не просматривается связь образований сферолитов карбоната в иловых отложениях с деятельностью цианобактерий и сине-зеленых водорослей. В осадках отсутствует условия для фотосинтеза. Поэтому в вмещающей осадочной толще цемент и органическое вещество созданы сообществом метанотрофных, метаногенных и сульфатредуцирующих бактерий и архей. Цементирующая масса имеет кремовый, бурокоричневый, серо-зеленый и довольно редко светло-серый цвета, что указывает на отсутствие в ней седиментационной органики. Образование высоких концентраций метана в иловом материале оксфорда связано не с разложением органики микроорганизмами, а с поступлениями его из центров углеводородной палеодегазации в результате катастрофических сейсмических процессов. Образование карбоната в цементной массе продолжалось до полного поедания бактериями метана в осадочной толще. Именно в этот довольно короткий промежуток времени образовались микрометанолиты в оксфордской толще.

Дополнительным доказательством образования метанолитов оксфорда в ореолах палеофлюидов служит состав изученных газов из них (табл. 1), который по компонентам не отличается от процессов современной (Шнюков и др., 2013; Lein et al., 1999; Vlinova, Stadnitskaia, 2001) и миоценовой дегазации на дне морей и океанов (Лысенко, 2014). По результатам анализов во всех пробах метанолитов присутствует метан и углекислый газ, а в отдельных пробах – азот, этан и сероводород. Наличие в некоторых анализах сероводорода совместно с водным раствором позволяет высказать предположение, что газовые палеофлюиды сопровождалась гидротермальной деятельностью (табл. 1). Необходимо отметить, что выделенные типы палеофлюидов имеют много общего с составом газовых извержений современных грязевых вулканов, которые сопровождаются «сопочными водами» (Шнюков и др., 2005). При этом исследователи отмечают, что основные компоненты газов в грязевых вулканах в течение короткого

промежутка времени изменяются по составу и объемам выбросов (Шнюков и др., 2005). Предположительно такие вариации были характерны и для юрских процессов палеодегазации. Газовая смесь из метанолитов находилась в карбонатных пустотах почти 180 млн. лет. Поэтому сложно предположить, что мы имеем дело с первичным составом палеофлюидов. Результаты наших анализов можно рассматривать как качественную характеристику разнообразия в них газов. По своему составу палеофлюиды отличаются от характеристики газа в атмосфере и современного биогенного газа холодных сипов Черного моря (Леин, 2005). Наличие в составе палеофлюидов оксфорда таких газов, как CO₂, CH₄, H₂S и N₂ указывают на их связь с глубинными процессами. Похожий газовый состав имели фумарольные и эруптивные вулканические газы при извержении камчатского вулкана Безымянный (Меняйлов, 1976). Они также характеризуются довольно непостоянным составом, а в период усиления активности вулканизма в фумаролах увеличивается содержание метана (Меняйлов, 1976).

Довольно близкий состав газов (CH₄, C₂H₆, CO, CO₂, N₂, H₂ и H₂S) был установлен при изучении гидротермальных процессов Рейнбоу COX в Атлантическом океане (Лисицин и др., 1990; Леин, 2004). Подобное разнообразие газов в флюиде было установлено при изучении газовых включений в кварцевых и кальцитовых жилах ряда месторождений (Гаськов и др., Леин, 2004) и грязевых вулканах (Шнюков и др., 2005). При их исследовании выяснилась связь с магматическими очагами гипабиссального уровня, которые генерируют парогазовую смесь, представленную H₂O, CO₂, N₂, H₂S и CH₄ (Летников и др., 2010; Наумов и др., 1992). При этом многие исследователи предполагают, что конечным продуктом глубоких мантийных уровней являются газовые флюиды, состоящие в основном H₂O, CO₂, CH₄, NH₃, N₂, H₂ и других углеводородов (Наумов и др., 1992). По предположению некоторых исследователей, химические элементы для этих соединений образуются при разрушении металлогидратов на границе ядра и мантии (Ларин, 2005; Летников и др., 2010). Возможно, кроме водорода там в соединениях с металлами присутствуют азот, углерод, сера, аргон и гелий. При их поднятии к поверхности образуются более сложные молекулярные вещества. Приведенные примеры позволяют высказать предположение, что по крайней мере часть палеофлюидов, которые принимали участие в формировании оксфордских метанолитов, формировалась на глубинных горизонтах нижней коры и мантийных уровнях (Ларин, 2005; Летников, 2006). Содержание в них H₂S, N₂ и преобладание газов CH₄ (31,0–61,6%) над CO₂ (22,4–38,4%) (табл.1) указывают, что формирование карбонатного материала происходило в среде восстановительных флюидов (Гаськов и др., 2006).

Дополнительным признаком родственного генезиса метанолитов с гераклитами и современными карбонатными постройками является наличие в них пленки битумов в трещинах, пустотах и сферолитов (Колесник и др., 2014; Шнюков и др., 2013; Лысенко, 2014). Можно предположить, что процесс накопления нефтепродуктов и органических углеводородов происходил в период образования построек метанолитов. По результатам изучения углеводородов в метанолитах нами установлен дополнительный фактор мгновенного захоронения материала бактериальных построек в осадочной толще, так как отсутствуют следы окисления нефтепродуктов (табл. 2). Не наблюдаются следы высокотемпературного катагенеза. В метанолитах оксфорда углеводороды имеют полигенный состав и представлены легкой нефтью, тяжелыми битумами и сингенетическим органическим веществом. Можно предположить, что легкие нефтепродукты и тяжелые битумы являются продуктом глубинных гидротермальных процессов, а углеродистое органическое вещество создано микроорганизмами.

По результатам изучения минерального и химического состава оксфордских метанолитов не замечается их резкого отличия от современных карбонатных построек

(Шнюков, 2006; Novikova et al., 2015) и гераклитов (табл. 3). Следует, правда, отметить, что они содержат меньше химических примесей чем аналогичные карбонатные строения более молодых временных интервалов (табл. 3). Результаты изучения оксфордских метанолитов под микроскопом установили довольно сложную внутреннюю морфологию и идентичность её со строением современных аутигенных карбонатных построек (Novikova et al., 2015) и гераклитов миоцена (Лысенко, Цельмович, 2017). Их карбонатный материал имеет полигенное образование. Большая его часть является продуктом бактериального хемосинтеза. Значительная часть представлена темно-коричневым микритовым материалом с многочисленными сростками сферолитов. При большом увеличении довольно часто видно, что микрит имеет микро шарообразную текстуру с облачным погасания. Возможно, это микросферы или оболочки прокариот размерностью менее одного микрометра.

Сферолитовые образования в оксфордских метанолитах представлены ёжикоподобными образованиями с игольчатыми или удлинёнными кристалликами из пустотелого центра. Часто они образуют скопления, которые покрыты пленкой колломорфного антраконит, которая является реликтом биопленки (Астафьева и др., 2011). Сферолитовые образования метанолитов имеют большое сходство и характерны для современных карбонатных построек сипов и грязевых вулканов дна Черного моря (Геворкьян, 2001; Шнюков, 2006; Novikova et al., 2015) и гераклитов миоцена (Лысенко, Цельмович, 2017). Кроме этого подобные сферолитовые образования приводятся в литературных источниках при характеристике микрофитолитов (Анисимов и др., 2012; Крылов, 1975). Некоторые исследователи сделали биостратиграфическую систематику этого разнообразия карбонатных строений, созданных цианобионтами (Анисимов и др., 2012; Крылов, 1975; Маслов, 1960). Не все учёные признают данные временного расчленения осадочных толщ по результатам изучения разнообразия микрофитолитов. Они придерживаются взглядов, что их разнообразие связано не с процессами эволюционных изменений, а с физико-географическими условиями образования (розанов, Заварзин, 1997; Кузнецов, 2015). Наши оксфордские метанолиты образованы без участия процессов фотосинтеза за короткий временной промежуток. Их морфологическое разнообразие связано с непостоянством состава и объёмов выбросов палеофлюидов, а также с изменчивыми физико-географическими условиями вблизи активных тектонических зон.

Наличие в оксфордских метанолитах разно ориентированных микролинзочек кальцита возможно связано с дыханием недр, что подтверждается содержанием в флюидах углекислого газа и воды (табл. 1). Дополнительно на связь палеодегазации с глубинными гидротермальными растворами указывают скопления столбчатых кристаллов барита в метанолитах. Баритовая минерализация характерна для современных карбонатных построек морей и океанов (Астахова, Сорочинская, 2001; Шнюков, 2006; Novikova et al., 2015), а также для гераклитов Юго-Западного Крыма (Лысенко, Цельмович, 2017).

Как отмечалось выше, органогенный карбонатный материал в метанолитах оксфорда представлен отдельными цельными раковинами фораминифер, гастропод, моллюсков. Темно-коричневые налеты углеводородной органики на внутренних поверхностях многих раковин позволяют сделать предположения о симбиозе их с метанотрофными и метаногенными прокариотами (Лисицын и др., 1990). Поэтому можно предположить, что в оксфорде вблизи зон углеводородной дегазации находились оазисы жизни. Находки тонкостенных раковин аммонитов, фораминифер и моллюсков не исключают возможность формирования метанолитов на значительных глубинах, где отсутствует солнечный свет.

Схожесть минералогического состава оксфордских метанолитов с минералогией гераклитов миоцена (Лысенко, Цельмович, 2017), современных карбонатных

постройками (Шнюков, 2006; Novikova et al., 2015) является дополнительным фактором подтверждения их родственного генезиса.

Анализы наших проб, выполненные методом ICP-MS, по большинству показателей не отличаются от данных анализов опробования более хорошо изученных гераклитов (Лысенко и др., 2019) и современных карбонатных построек Черного моря (Novikova et al., 2015) (табл. 4, 5 и 6). Впрочем, исследователи отмечали различия в составе геохимических проб, взятых из разных частей построек (Novikova et al., 2015) и в гераклитах различной морфологии и цвета (Лысенко и др., 2019). Анализы наших метанолитов также характеризуются некоторым различием аномальных и количественных содержаний микроэлементов (табл. 8), что, возможно, связано с составом палеофлюидов и условиями роста. Данные опробования юрских метанолитов характеризуются более низкими содержаниями Sr, Ba, Ti, Mn, Zr и более высокими концентрациями Ni, Co, Cu, Zn, Pb, Ga, As, Mo и Sb, чем результаты анализов гераклитов (Лысенко и др., 2019) и современных карбонатных построек (Novikova et al., 2015) (табл. 4, 5 и 6). Можно предположить, что такие различия связаны с процессами катагенеза и формированием метанолитов в более активных геодинамических условиях с другим составом палеофлюидов. Впрочем, для достоверности таких выводов, по мнению большинства геохимиков, необходимо оперировать статистической выборкой более 30 анализов. В нашем случае, эти единичные анализы метанолитов из различных зон, возможно, они могут только подтверждать условия образования метанолитов, изученных другими геологическими методами. Описанные выше их морские условия образования подтверждаются соотношением Sr/Ba (Рудько, 2018). Низкие содержания Mn, Ti, V, Zr, Y и PЗЭ указывает на высокие скорости формирования оксфордских метанолитов в спокойной среде, возможно, на значительных глубинах. Высокие соотношения Ti и Zr позволяют предполагать, что образование построек происходило вблизи зон углеводородной дегазации. Расчетные модули Страхова и Бастрема указывают (табл. 3), что рост карбонатных строений оксфорда происходил под влиянием углеводородных флюидов и гидротермальных процессов (Юдович, Кетрис, 2011). Этот факт подтверждается аномальными содержаниями в метанолитах Ba, Mo, Bi, As, Sb, Se, а в кислотных остатках Rb, Cs, Li, Nb, Hf, Zn, Cu, As, Pb, Ga, Mo, Sn, Sb, Bi и PЗЭ (Балашов, 1976). На связь их образования с глубинными процессами дополнительно указывают соотношения V/Zr, Ni/Co, La_n/Yb_n, Y/No и высокие аномальные содержания Eu*_n и Ce*_n. На восстановительную среду указывают приведенные выше данные состава газовых флюидов (табл. 1), а также низкими содержаниями Mn и высокими концентрациями Mo и Ce*_n (Стрекопытов, 1995). Аномальные содержания в кислотном остатке халькофильных элементов, характерных для щелочного, кислого и основного магматизма, позволяют высказать предположение о глубинности формирования углеводородных флюидов, предположительно, на границе ядро-мантия (Ларин, 2005; Летников, 2006; Летников и др., 2010). В восстановительной среде флюидов образование карбоната происходило в окислительных условиях внутри клеток или на их поверхности. Создание оксидной среды образования карбоната связано с жизнедеятельностью сообщества архей и прокариот. На существование таких окислительных условий указывают низкие содержания U, а также соотношения V/Cr, V*(V+Ni) и Mo/Mn (Turgeon S., Brumsack, 2006; Мизенс и др., 2014; Холодов, Недумов, 1991). Довольно низкие содержания U, Th, Sc, V, Ti, Mn, Zr и PЗЭ элементов указывают на высокие скорости образования карбоната процессами бактериального хемосинтеза, что подтверждается результатами изучения аналогичных современных процессов (Лысенко, Шик, 2013).

Метанолитов оксфорда характеризуются довольно тяжелым изотопным составом углерода и кислорода (табл. 7). Незначительный интервал разброса в них содержаний можно объяснить фациальными условиями и импульсным характером поступления

флюидов из недр. Изотопный состав $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ оксфордских метанолитов очень сильно отличается от карбонатных строений холодных сипов Черного моря (Шнюков и др., 2013; Леин, 2005; Леин, 1979). Впрочем, по этим показателям они близки к карбонатным постройкам континентального склона Черного моря (Шнюков и др., 2013), коричневым корочкам карбоната Центрально-Индийского Хребта (Takai et al., 2008), арагониту белоснежных строений Лост-Сити (Лисицын и др., 1990; Леин, 2004) и отдельным бактериальным постройкам залива Кадекс (Blinova, Stadnitskaia, 2001). Тяжелый изотопный состав углерода карбонатов этих строений связан с использованием бактерий и архей абиогенных углеводов. Возможно, дополнительные влияния на состав кальцита построек оказывали воздействия условий восстановительной среды, повышенная биологическая продуктивность прокариот (Галимов, 1968; Мизенс и др., 2016) и наличие в палеофлюидах углекислого газа и тяжелых гомологов метана (Knoll, Golubic, 1979).

Углеводородистое вещество из метанолитов характеризуется значительно большим разбросом содержаний $\delta^{13}\text{C}$, чем карбонатный материал построек (табл. 7). Возможно, на состав углеводов биогенного вещества оказывают влияние добавки тяжелых нефтепродуктов. Для построения карбонатных построек сообщества прокариот и архей использовали более тяжелый углерод, а для создания органики – легкие (Леин, 2004; Галимов, 1968). Это изотопное равновесие зависело от интенсивности биохимических процессов и от состава углеводородных флюидов. Биогенное изотопное изменение углерода в карбонатах и органическом веществе оксфордских метанолитов изменяется от -22,6 до -26,8 ‰ (табл. 7). Подобное изотопное фракционирование $\delta^{13}\text{C}$ существовало еще 3,5–3,4 млрд. лет назад (Юдович, Кетрис, 2006; Kuznetsov, Suchy, 1992). В то время метан являлся главным продуктом для создания органики и карбонатного вещества в бескислородной среде. Большинство исследователей считают, что подобное изотопное фракционирование углерода присуще только объектам органического происхождения (Kuznetsov, Suchy, 1992).

Изотопный состав кислорода в метанолитах изменяется от +29,0 до +29,7‰ (SMOW) (табл. 7). Незначительный разброс $\delta^{18}\text{O}$, возможно, связан с использованием прокариотами кислорода воды гидротермальных растворов. Для расчета палеотемператур использовалась формула $T^{\circ} = 16,5 - 4,3(\delta^{18}\text{O} - A) + 0,14(\delta^{18}\text{O} + A)^2$ (Тейс, Найдин, 1973). Где, А – поправка на изотопный состав окружающей водной среды океана Тетис. В поздней юре она характеризуется от -1 до +2 ‰. По результатам расчёта палеотемпературы в зоне образования карбонатов находятся в интервале от +23° до +55°, что согласуется с данными некоторых исследователей (Тейс, Найдин, 1973; Kim, O'Neil 1997). Такие «повышенные» температуры на больших глубинах, где существует спокойная геодинамическая обстановка, возможно, связаны с гидротермальными растворами, которые сопровождают флюиды. Данное предположение не противоречит приведённым выше результатам изучения геологии, минералогии, геохимии и флюидного состава метанолитов юры.

Наблюдается много общего в характере распределения изотопов углерода и кислорода в карбонатном и органическом веществе метанолитов юры и гераклитах миоцена (Лысенко и др., 2019). Более тяжёлый изотопный состав $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в оксфордских метанолитах можно объяснить влиянием временного фактора и воздействием процессов катагенеза (Галимов, 1968).

Как отмечалось выше, при изучении геологического строения Горного Крыма многие геологи отмечали широкое развитие брекчиевидных и конгломератовидных известняков верхнеюрских и нижнемеловых отложений в юго-западной части Горного Крыма (Крымгольц, 1931; Муратов и др., 1960; Успенская, 1969). На первых этапах изучения исследователи не обращали внимания на проблему их образования (Успенская, 1969). В конце XX века некоторую часть конгломератовидных и брекчиевидных известняков стали связывать с зонами меланжа надвигов или с

материалом древних олистостром (Kuznetsov, Suchy, 1992). Образование плохо сортированного обломочного материала объяснялось формированием сложных структур горизонтального сжатия Горного Крыма (Kuznetsov, Suchy, 1992). Другая точка зрения генезиса псефитовых отложений приводится в работах С.В. Рудько с соавторами (Рудько, 2018). Довольно детальное изучение многих разрезов Горного Крыма позволили им обосновать и доказать связь образования горизонтов конгломератовидных и брекчиевидных известняков с формированием предрифтовых шлейфов (Рудько, 2018). Указанные авторы считают, что их формирование происходило за счёт разрушения крупных карбонатных рифовых построек и переотложения материала на шельфовом склоне под действием гравитационных потоков (Рудько, 2018). В их работах отмечается, что в составе псефитового материала нет следов тектонизации и не встречаются породы более древние или более молодые, что отрицает их тектоническую природу (Рудько, 2018). При этом не отрицается гипотеза формирования известковых брекчий за счёт разнознаковых высокоамплитудных тектонических движений на границе мелководного шельфа и глубоководного бассейна (Рудько, 2018).

Описываемые нами, брекчиевидные отложения метанолитов находятся в более древней толще оксфорда и имеют несколько другую природу образования, что подтверждается результатами комплексных геологических исследований. Формирование аллотигенного обломочного материала метанолитов происходило на некотором расстоянии от вмещающих иловых отложений. В активных тектонических зонах глубинных разломов с повышенной проницаемостью происходило формирование бактериальных карбонатных матов с постройками, вокруг пузырьковых выходов палеодегазации. Возможно, палеофлюиды в своём составе кроме N_2 , CH_4 , CO_2 , H_2S и C_2H_6 (табл. 1) содержали H_2 и NH_3 , что характерно для выбросов газов некоторых современных грязевых вулканов и холодных сипов (Шнюков и др., 2013; Dimitrov, 2002; Шнюков и др., 2005; Lein et al., 1999). Предположительно, совместно с флюидами из недр поступали гидротермальные растворы, что подтверждается приведёнными выше результатами изучения составов флюидов и повышенными содержаниями литофильных, сульфидных и редкоземельных элементов (табл. 4, 5 и 6). Дополнительными признаками, что формирование происходило в ореолах выходов гидротермальных растворов, являются данные температурного режима, значения модулей Страхова и Бострема (табл. 3), а также величины соотношений V/Zr , Ni/Co и Y/No , о чём писалось выше (Страхов, 1963). Образование карбонатных построек и матов происходило на значительных морских глубинах в спокойной динамической обстановке, что подтверждается низкими содержаниями в метанолитах терригенного материала и присутствием тонкостенной ракуши фауны. На высокие скорости формирования карбонатных строений указывают низкие содержания Mn , Ti , V , Zr , Y , Th , U и РЗЭ (Юдович, Кетрис, 2011) (табл. 6). Микробиоморфные текстуры в метанолитах, согласно нашим наблюдениям, представлены сферолитами, кокками, трубочками, микрошариками, тонкими нитями и фрамбоидами. Такое разнообразие форм, возможно, связано с участием в образовании материала трубок (карбоната и пирита) сообществ архей и прокариот, имеющих различную морфологию или с отсутствием у них плотной границы между цитоплазмой клетки и внешней средой (Розанов, Заварзин, 1997; Кузнецов, 2015). Образование карбонатных построек оксфорда за счёт бактериальных процессов хемосинтеза подтверждаются повышенными содержаниями биофильных элементов S , P , Ca , K , Mg и Fe (табл. 3) (Юдович, Кетрис, 2011).

В восстановительной среде глубинных флюидов бактериальные сообщества создают в клетке окисные условия, для образования органического и карбонатного вещества, что подтверждают низкие содержания U (Юдович, Кетрис, 2011) и соотношения V/Cr , $V/(V+Ni)$ и Mo/Mn (Turgeon, Brumsack, 2006; Мизенс и др., 2014; Холодов, Недумов 1991). Можно предположить, что с углекислым газом палеофлюидов

связана дополнительная цементация построек за счёт перекристаллизации бактериального кальцита. Возможно, поэтому довольно тяжёлый изотопный состав углерода у карбонатов метанолитов (табл. 7). По результатам изучения морфологии оксфордских метанолитов, предполагаемая мощность бактериальных матов составляла от 0,5 до 6,0 см. Их поверхность имела сферолитовое бугристое строение и на ней отмечаются углубления в виде микрократеров. Наличие в карбонатном материале ракушек двухстворчатых моллюсков, гастропод, фораминифер, трубчатых червей и игл морских ежей свидетельствует о существовании рядом биоценозов с повышенной биологической продуктивностью, что наблюдается и вблизи современных сипов (Лысенко, Шик, 2013; Лисицын и др., 1990). Налёты чёрно-коричневого углеродистого вещества на поверхностях некоторых раковин указывают на существование их симбиоза с прокариотами. Неконтролируемый рост плотных карбонатных построек временами перекрывал каналы поступления флюидов из недр, что, возможно, приводило к образованию газогидратов в иловых отложениях под ними (при соответствующей глубине водоема). Такие факты совместного существования полей газогидратов у выходов сипов и грязевых вулканов приводятся в научной литературе (Lein et al., 1999; Колесник и др., 2014; Астахова, Сорочинская, 2001).

Довольно сложно объяснить процессы разрушения, переноса и цементации щебнистого материала карбонатных построек в толщах пород оксфорда. В научной литературе похожие по внешнему виду осадочные отложения носят названия темпеститов или хлидолитов (Ager, 1974; Kuznetsov, Suchy, 1992). Их образование связывают с ураганами, цунами, сейсмическими и импактными событиями (Антошкина, 2008; Деев и др., 2012; Yong Il Lee, Jeong Chan Kim, 1992; Войновский-Кригер, 1970; Kuznetsov, Suchy, 1992). Генезис отложений оксфордских метанолитов имеет некоторое отличие от формирования темпеститов и хлидолитов. Образование обломочных отложений в оксфорде связано с одноактными катастрофическими событиями мгновенного выделения энергии. Такими явлениями могут быть выбросы газов на морском дне при раскрытии локальных газовых ловушек, которые сопровождают катастрофические землетрясения. Следы таких процессов приводятся при описании крымского землетрясения в 1927 году (Двойченко, 1928). Возможно, дополнительная разрушительная энергия поступает от сейсмических процессов и дезинтеграции полей газогидратов. Из-за кратковременности таких явлений разлёт обломочного материала, по данным строения толщ, происходил на расстоянии не более сотен метров. Возможно, дополнительное влияние на столь малый перенос оказывало сопротивление водной толщи океана Тетис.

Обломочный материал газовых взрывов попадал в карбонатную иловую толщу совместно с газогидратами. В результате цементирующая осадочная толща дополнительно пропитывалась метаном. Поэтому в течение незначительного промежутка времени в иловом пространстве осадочной толщи продолжалась жизнедеятельность сообществ архей и прокариот, что и приводило к образованию и образованию карбонатного вещества. При этом в цементной илистой массе образовывались образуются микрометанолиты и происходила окончательная литификация толщи. Это был довольно «мгновенный» процесс бактериальной карбонатизации, что подтверждают расположенные в пространстве разно ориентированные обломки метанолитов. Впрочем, на поверхности некоторых обломков отмечаются следы плёночного карбонатного обрастания, которое происходило за время литификации иловых отложений. Возможно, некоторую роль в уплотнении цемента вокруг метанолитов играли сейсмические процессы. В наши дни, подобные разрушения построек наблюдались в заливе Кадекс (Деев и др., 2012) и в некоторых местах континентального склона Черного моря (Геворкьян и др., 2001).

После прекращения катастрофической сейсмической деятельности и литификации горизонта с обломочным материалом метанолитов наступал длительный

период формирования обычных известняков. На спокойный режим образование тонкослоистых пелитоморфных известняков свидетельствует нечеткая граница между горизонтом с обломочным материалом метанолитов и выше залегающих пород. В этот временной период длительностью несколько тысячелетий в зонах региональных разломов формировались новые поля карбонатных построек. Период жизни этих хрупких строений и биоценозов контролировался экстремальными сейсмическими процессами (с магнитудой более 7,5), которые, вероятно, повторялись через несколько тысячелетий. Именно столько времени потребовалось для накопления энергии катастрофическим землетрясением.

Горизонты с брекчированным материалом карбонатных построек, созданных сообществами метаногенных, метанотрофных и сульфатредуцирующих прокариот и архей, являются памятниками процессов палеодегазации оксфорда. Возможно, горизонты со следами таких процессов имели более широкое распространение в Горном Крыму, но были сдунудированны. Доказательством такого предположения, является залегание более молодых пород с угловым и стратиграфическим несогласием на отложениях оксфордского яруса (Успенская, 1969). Материал размыва известняков оксфорда являлся продуктом для образования псефитов, которые в большом количестве присутствуют в толще более поздних ярусов верхней юры и нижнего мела. Поэтому, возможны, находки наших метанолитов в виде переотложенных обломков в более молодых образованиях Горного Крыма.

В наше время большое внимание уделяется изучению псефитовых образований известняков, которые довольно часто встречаются в геологических разрезах от протерозоя до кайнозоя (Антошкина, 2008; Деев и др., 2012). Описание таких находок из научных источников известны в Африке, Западной Европе (Moeller, Kvingan, 1988; Ager, 1974; Astafieva, Rozanov, 2009), Китае (Jenkyns, 1974), на Урале (Войновский-Кригер, 1970; Сандула, 2008), Кавказе и Сибири (Сепкоскимл, 1985). На разных геологических объектах они имеют не одинаковые названия: конгломераты, псевдоконгломераты, брекчии, комковатые известняки, желвачные образования, «чёрные гальки», диски с остроугольными или сглаженными углами и брекчиевидный обломочный материал (Kuznetsov, Suchy, 1992; Stanistreet, Hughes, 1984; Strasser, 1988). При изучении толщ с псефитами многие исследователи обращают внимание на быстрый одноактный перенос обломков с мгновенной седиментацией (Jenkyns, 1974; Kuznetsov, Suchy, 1992). Сегодня, существующие гипотезы их образования не объясняют в полной мере генезис формирования псефитовых толщ, которые имеют не значительную протяжённость и псевдостратиграфическое залегание в разрезе (Лысенко, 2014; Kuznetsov, Suchy, 1992). Внешняя морфология и нахождение псефитовых известняков в геологическом разрезе имеют большое сходство с изученными нами метанолитами оксфорда и гераклитами. Возможно, в будущем при более детальном изучении обломочного материала псефитовых толщ будет установлено, что некоторые из этих образований являются индикаторами углеводородной палеодегазации прошлых времён.

Выводы

В результате проведения комплексных геологических исследований оксфордских отложений Юго-Западного Крыма были найдены и изучены своеобразные карбонатные продукты древней дегазации – метанолиты. Результаты минералогического петрографического, геохимического и изотопного анализа метанолитов установили их родственные генетические связи с гераклитами и современными карбонатными постройками дна морей и океанов.

Формирование карбонатного вещества метанолитов связано с переработкой продуктов палеодегазации сообществом бактерий и архей на дне океана Тетис.

Карбонатные образования, подобные оксфордским метанолитам, должны иметь значительное географическое распространение и встречаться в других возрастных интервалах, так как процессы поступления метана из недр имеют длительный временной интервал с момента зарождения жизни на Земле.

Оксфордские метанолиты имеют большое морфологическое сходство с описанными в литературе тромболитами и микрофолитами. Они также образованы сообществом прокариот и относятся к микробиолитам (Кузнецов, 2015; Burne R.V., Moore, 1987). Различие между ними заключается в материале бактериального питания. «Создатели» оксфордских метанолитов использовали для производства органики и карбоната углеводороды глубинной дегазации (Лысенко, 2014), а цианобактерии – углекислый газ и энергию солнца (Анисимов и др., 2012; Крылов, 1975). Поэтому у них разные палеогеографические условия существования. Сообщества метанотрофных и метаногенных прокариот и архей живут на значительных глубинах вблизи зон углеводородной дегазации в тесном содружестве с донными организмами (Леин, 2004; Лисицын и др., 1990). Цианобактерии образуют бактериальные карбонатные постройки и маты в местах хорошего освещения мелководных бассейнов с ненормальной солёностью (Анисимов и др., 2012; Крылов, 1975; Маслов, 1960). Оксфордские метанолиты являются памятниками древнего литогенеза в условиях активной палеодегазации, раскрывающие особенности тектонической обстановки позднеюрского времени. Они могут служить своеобразными стратиграфическим репером низов оксфорда.

Список литературы

1. Колесник О.Н., Колесник А.Н., Покровский Б.Г. О находке аутигенного метанопродуктивного карбоната в Чукотском море // Доклады РАН. – 2014. – Том 458. – № 3. – С. 330–332.
2. Шнюков Е.Ф., Коболев В.П., Пасынков А.А. Газовый вулканизм Черного моря. – Киев: Логос, 2013. – 283 с.
3. Dimitrov L. Contribution to atmospheric methane by natural gas seepages on the Bulgarian continental shelf // Continental Shelf Researches. – 2002. – № 22. – pp. 2429–2442.
4. Milkov A.V. Worldwide distribution of submarine mud volcanoes and associated gas hydrates // Mar. Geol. – 2000. – Vol. 167. – pp. 29–42.
5. Астахова Н.В., Сорочинская А.В. Баритовая и карбонатная минерализация в осадках впадины Дерюгина Охотского моря // Океанология. – 2001. – № 41 (3). – С. 447–455.
6. 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.
7. Леин А.Ю. Аутигенное карбонатообразование в океане // Литология и полезные ископаемые. – 2004. – № 1. – С. 3–34.
8. Прасолов Э.М., Лохов К.И., Логвина Е.А. и др. Происхождение карбонатов в районах современной разгрузки флюидов по данным изотопной геохимии // Геохимия. – 2005. – № 3. – С. 3–14.
9. Леин А.Ю. Потоки метана из холодных метановых сипов Черного и Норвежского морей: количественные оценки // Геохимия. – 2005. – №4. – С. 138–159.
10. Гольдшмидт В.М. Сб. статей по геохимии редких элементов. – М.-Л.: ГОНТИ, 1938. – 244 с.
11. Ларин В.Н. Наша Земля (Происхождение, состав, строение и развитие изначально гидридной Земли). – М.: Агар, 2005. – 248 с.
12. Наумко И.М., Сворень Й.М. О двух путях развития процесса внедрения глубинного высокотемпературного флюида в земную кору // Дегазация Земли: Геофлюиды,

- нефть и газ, парагенезы в системе горючих ископаемых: Тез. Междунар. конф. (Москва, 30, 31 мая–1 июня 2006 г.). – М.: ГЕОС, 2006. – С. 169–171.
13. *Тейлор С.Р., Мак-Леннан С.М.* Континентальная кора, ее состав и эволюция. – М.: Мир, 1988. – 379 с.
 14. *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.
 15. *Лысенко В.И., Садыков С.А., Азовскова О.Б., Михайличенко Т.В.* Условия образования микробиолитов миоцена по результатам изучения геохимии и изотопного состава гераклитов // *Учёные записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского. География. Геология.* – 2019. – Том 5 (71). – № 1. – С. 204–237.
 16. *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. – С. 264–277.
 17. *Крымгольц Г.Я.* Юрские белемниты Крыма и Кавказа. – М.: Геолком, 1931. – 25 с.
 18. *Муратов М.В., Архипов И.В., Успенская Е.А.* Стратиграфия, фации и формации юрских отложений // *Бюлл. МОИП. Отд. геол.* – 1960. – Т. 35. – Вып. 1. – С. 87–97.
 19. *Успенская Е. А.* Юрская система, верхний отдел // *Геология СССР. Т. 8. Крым. Ч. 1.* – М.: Недра, 1969. – С. 114–154.
 20. *Пчелинцев В.Ф.* Киммериды Крыма. – М-Л.: Наука, 1966. – 126 с.
 21. *Пермяков В.В., Пермякова М.Н., Чайковский Б.П.* Новая схема стратиграфии юрских отложений Горного Крыма. – Киев: Ин-т геол. наук, 1991. – 36 с.
 22. *Рудько С.В.* Обстановки накопления верхнеюрских отложений Байдарской котловины и эволюция Крымской карбонатной платформы // *Литология и полезные ископаемые.* – 2018. – № 4. – С. 337–354.
 23. *Михайловский С.Н.* Некоторые сведения о геологическом строении Ласпи // *Крым.* – 1927. – №1. – С. 14–45.
 24. *Двойченко П. А.* Черноморское землетрясение 1927 г. в Крыму // *Природа.* 1928. – № 6. – С. 523–542.
 25. *Анисимов А.Ю., Анисимова С.А., Титоренко Т.Н.* Палеонтология докембрия. Фитолиты (строматолиты и микрофитолиты). – Иркутск: Иркутский университет, 2012. – 118с.
 26. *Крылов И.Н.* Строматолиты рифея и фанерозоя СССР. – М.: Наука, 1975. – 243 с.
 27. *Маслов В.П.* Строматолиты. – М: Наука, 1960. – 188 с.
 28. *Астафьева М.М., Герасименко Л.М., Гентер А.Р. и др.* Ископаемые бактерии и другие микроорганизмы в земных породах и астроматериалах. – М.: ПИН РАН, 2011. – 172 с.
 29. *Astafieva M.M., Rozanov A.Y.* Lopian (Upper Archaean) microfossils from Karelia (Khizovaar Greenstone structure) // *Paleontol. J.* – 2009. – V. 43. – № 8. – pp. 55–60.
 30. *Westall F., de Wit M.J., Dann J., de Ronde C. E. J., Gaast S. J., Gerneke D.* Early Archaean fossil bacteria and biofilms in hydrothermally-influenced, shallow water sediments, Barberton greenstone belt, South Africa // *Precambrian Res.* – 2001. – V. 106. – pp. 93–116.
 31. *Шнюков Е.Ф., Кутний В.А., Маслаков Н.А. и др.* К минералогии карбонатных образований газовых источников Черного моря // *Геология и полезные ископаемые Мирового океана.* – 2006. – № 2. – С. 69–81.
 32. *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.

33. Розанов А.Ю., Заварзин Г.А. Бактериальная палеонтология // Вестник РАН. – 1997. – Т.67. – № 3. – С. 35–39.
34. Кузнецов В.Г. Литология микробиолитов // Вестник РАН. – 2015. – № 85 (12). – С.1092–1102.
35. Шнюков Е.Ф., Шереметьев В.М., Маслаков Н.А. и др. Грязевые вулканы Керченско-Таманского региона. – Краснодар: ООО «ГлавМедио», 2005. – 176 с.
36. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Геохимические индикаторы литогенеза (литологическая геохимия). – Сыктывкар: Геопринт, 2011. – 742 с.
37. Волкова Т.В., Митропольский А.Ю. Геохимическая характеристика аутигенных сульфидов железа Черного и Каспийского морей // Геологический журнал. – 1985. – № 5. – С. 116–124.
38. Wakita H., Rey P., Scmitt R.A. Abundences of the 14 rare-earth elements and 12 other trace elements in Apollo 12 samples: five igneous and one breccia rocks and four soils // Proceedings of the 2nd Lunar Sciences Conference. – Oxford: Pergamon Press, 1971. – pp. 1319–1329.
39. Летникова Е.Ф. Геохимическая специфика карбонатных отложений различных геодинамических обстановок северо-восточного сегмента Палеоазиатского океана // Литосфера. – 2005. – № 1. – С. 70–81.
40. Страхов Н.М. Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли. – М.: Госгеолтехиздат, 1963. – 536 с.
41. Интерпретация геохимических данных / под ред. Е. В. Склярова. Т. I. – М.: Интермет Инжиниринг, 2001. – 288 с.
42. Лукин А.Е., Лысенко В.И., Лысенко Н.И., Наумко И. О происхождении гераклитов // Геолог Украины. – 2006. – июль-сентябрь, №3. – С.23–39.
43. Юдович Я.Э. Пай-Хойский геохимический феномен: Дыхание мантии // Вестник Коми НЦ УрО РАН. – 1982. – № 4. – С. 8–13.
44. Lein A.Yu., Vogt P., Crane K. et al. Chemical and isotopic evidences for the nature of the fluid in CH₄-containing sediments of the Naakon Mosby mud volcano // Geo-Marine Letters. – 1999. – Vol. 19. – pp. 76–83.
45. Лисицын А.П., Богданов Ю.А., Гурвич Е.Г. Гидротермальные образования рифтовых зон океана. – М.: Наука, 1990. – 256 с.
46. Летников Ф.А. Флюидный режим эндогенных процессов и проблемы рудогенеза // Геология и геофизика. – 2006. – Т. 47 (12). – С. 1296–1307.
47. Рудько С.В., Кузнецов А.Б., Покровский Б.Г. Sr-хемостратиграфия, $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ отложений Крымской карбонатной платформы (поздняя юра, северный Перететис) // Литология и полезные ископаемые. – 2017. – № 6. – С. 58–77.
48. Катченков С.М. Малые химические элементы в осадочных породах и нефтях. – Л.: Гостоптехиздат, 1959. – 271 с.
49. Балашов Ю.А. Геохимия редкоземельных элементов. – М.: Наука, 1976. – 268 с.
50. Готтих Р.П., Винокуров С.Ф., Писоцкий Б.И. Редкоземельные элементы как геохимические критерии эндогенных источников микроэлементов в нефти // Докл. АН России. – 2009. – Т.425. – № 2. – С. 1–5.
51. Стрекопытов С.В., Дубинин А.В., Волков И.И. Поведение РЗЭ, циркония и гафния в осадках и конкрециях транс тихоокеанского профиля // Геохимия. – 1995. – № 7. – С. 985–997.
52. Turgeon S., Brumsack H.-J. Anoxic vs dysoxic events reflected in sediment geochemistry during the Cenomanian-Turonian Boundary Event (Cretaceous) in Umbria-Marche basin of central Italy // Chem. Geol. – 2006. – V. 234. – pp. 321–339.
53. 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.

54. *Валяев Б.М.* Углеродородная дегазация Земли и генезис нефтегазовых месторождений // Геология нефти и газа. – 1997. – № 9. – С. 1–6.
55. *Летников Ф.А., Заечковский Н.А., Летникова А.Ф.* К вопросу о геохимической специализации глубинных высокоуглеродистых систем // ДАН России. – 2010. – Т. 433. – № 3. – С. 374–377.
56. *Maunard J.B., Klein G.D.* Tectonic subsidence analysis in the characterization of sedimentary ore deposits: examples from the Witwatersrand (Au), White Pine (Cu), Molango (Mn) // Economic Geology. – 1995. – V. 90. – P. 3750.
57. *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.
58. *Кирдяшкин А.А., Добрецов Н.А., Кирдяшкин А.Г.* Термохимические плюмы // Геология и геофизика. – 2004. – Т. 45. – № 9. – С. 1057–1073.
59. *Минцер Э.Ф., Прокопчук В.П.* Висмут в изверженных породах // Геохимия. – 1987. – № 3. – С. 350–353.
60. *Шатров В.А., Сиротин В.И., Войцеховский Г.В., Белявцева Е.Е.* Лантаноиды – индикаторы воздействия тектонической активности фундамента на геохимию осадочных пород чехла (на примере Воронежской антеклизы) // Докл. РАН. – 2008. – Т. 423. – № 5. – С. 672–673.
61. *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, 2007. – С. 129–133.
62. *Ронов А.Б., Балашов Ю.А., Мигдисов А.А.* Геохимия редкоземельных элементов в осадочном цикле // Геохимия. – 1967. – № 1. – С. 3–19.
63. *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.
64. *Vlinova V., Stadnitskaia A.* Composition and origin of the hydrocarbon gases from Gulf of Cadiz mud volcanic area // Geol. processes on Deep-Water European Margins, 10th Anniversary Training through Research Post-cruise meeting. – Moscow, 2001. – pp. 19–20.
65. *Меняйлов И.А.* Состав газов fumarol вулканов Ключевской группы в зависимости от состояния их активности // Глубинное строение, сейсмичность и современная деятельность Ключевской группы вулканов. – Владивосток: Наука, 1976. – С. 127–141.
66. *Гаськов И.В., Симонов В.А., Ковязин С.В.* Эволюция физико-химических параметров и геохимических особенностей магматических расплавов в процессе развития колчеданных рудно-магматических систем Рудного Алтая и Тувы // Геология и геофизика. – 2006. – Т. 47 (12). – С. 1360–1370.
67. *Наумов В.Б., Миронова О.Ф., Коваленкер В.А., Салазкин А.Н., Русинов В.Л.* Магматический азот и его участие в эпитермальном рудообразовании // Докл. РАН. – 1992. – Т. 322. – № 5. – С. 973–976
68. *Холодов В. Н., Недумов Р. И.* О геохимических критериях появления сероводородного заражения в водах древних водоемов // Изв. АН СССР. Сер. геол. – 1991. – № 12. – С. 74–82.
69. *Лысенко В.И., Шик Н.В.* Современные процессы образования карбонатов, связанные с углеродородной дегазацией в бухте Ласпи (Южный берег Крыма) // Пространство и Время. – 2013. – № 2 (12). – С. 151–158.

70. *Lein A.Yu., Logvinenko N.V., Sulzerzhinskiy L.D. и др.* Об источнике углерода и возрасте диагенетических карбонатных конкреций Калифорнийского залива // Литология и полезные ископаемые. – 1979. – № 1. – С. 23–35.
71. *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 CH₄ production by a hyperthermophilic methanogen under high-pressure cultivation. PNAS. – 2008. – № 105 (31). – pp. 10949–10954.
72. *Галимов Э.М.* Геохимия стабильных изотопов углерода. – М.: Недра, 1968. – 226 с.
73. *Мизенс Г.А., Кулешов В.Н., Сапурин С.А., Степанова Т.И., Петров О.Л.* Некоторые особенности геохимии стабильных изотопов углерода и кислорода ($\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$) в разрезе изолированной карбонатной платформы на востоке Урала (фаменский и турнейский ярусы) // Литосфера. – 2016. – № 3. – С. 126–138.
74. *Knoll A.N., Golubic S.* Anatomy and taphonomy of a Precambrian algal stromatolite // Precambrian Res. – 1979. – V. 10. – pp. 115–151.
75. *Ager D.V.* Storm deposits in the Jurassic of the Moroccan High Atlas // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. – 1974. – Vol. 15. – pp. 83–93.
76. *Тейс Р.В., Найдин Д.П.* Палеотермометрия и изотопный состав кислорода органических карбонатов. – М.: Наука, 1973. – 254 с.
77. *Kim S.T., O'Neil J.R.* Equilibrium and non-equilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1997. – Vol. 61. – pp. 3461–3475.
78. *Юдин В.В.* Микститы Горного Крыма // Докл. РАН. – 1998. – № 5. – Т. 363. – С. 666–669.
79. *Kuznetsov V.G., Suchy V.* Vendian-Cambrian Tidal and Sabkha Facies of the Siberian platform // Facies. – 1992. – V. 27. – pp. 285–294.
80. *Антошкина А.И.* Типизация нижнепалеозойских обломочных карбонатов севера Урала // Типы седиментогенеза и литогенеза и их эволюция в истории Земли. Т. 1. – Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2008. – С. 25–27.
81. *Деев Е.В., Зольников И.Д., Староверов В.Н.* Отражение быстрых геологических процессов в отложениях и текстурах (на примере разновозрастных комплексов Северной Евразии) // Литосфера. – 2012. – № 6. – С. 14–35.
82. *Yong Il Lee, Jeong Chan Kim.* Storm-influenced siliciclastic and carbonate ramp deposits, the Lower Ordovician Dumugol Formation, South Korea // Sedimentology. – 1992. – V. 39. – № 6. – P. 951–969.
83. *Войновский-Кригер К.Г.* О петельчатой текстуре известняков из ордовика и силура западного склона Полярного Урала // Бюлл. МОИП. Отд. геол. – 1970. – Т.45. – Вып. 4. – С. 40–45.
84. *Moeller N.K., Kvingan K.* The genesis of nodular limestones in the Ordovician and Silurian of the Oslo region (Norway) // Sedimentology. – 1988. – V. 35. – № 3. – pp. 405–420.
85. *Jenkyns H.C.* Origin of red nodular limestones (Ammonitico rosso, Knollenkalke) in the Mediterranean Jurassic: a diagenetic model // Pelagic Sediments: on Land and under the Sea. IAS Spec. Publ. – 1974. – № 1. – pp. 249–271.
86. *Сандула А.Н.* Известняковые брекчии в каменноугольных отложениях Печорского Урала. – Екатеринбург: УрО РАН, 2008. – 143 с.
87. *Сепкоскилл Дж.* Плоскогалечные конгломераты, штормовые отложения и кембрийская донная фауна // Циклическая и событийная седиментация. – М.: Мир, 1985. – С. 345–357.
88. *Stanistreet I.G., Hughes M.J.* Pseudoconglomerate and are, examination of some paleoenvironmental controversies // Geology. – 1984. – V. 12. – № 12. – pp. 717–719.
89. *Strasser A.* Shallowing - upward sequences in Purbeckian peritidal carbonates (lowermost Cretaceous, Swiss and French Jura Mountains) // Sedimentology. – 1988. – V. 35. – № 3. – pp. 369–383.

90. Burne R.V., Moore L.S. Mikrobiolites: Organosedimentary Deposits of Bentic Microbial Communities // Palaios. – 1987. – № 3. – pp. 241–254.

**GENESIS AND PALEO GEOGRAPHIC CONDITIONS OF FORMATION OF
METABOLITES OF OXFORD (SOUTH-WESTERN CRIMEA)**

Lysenko V.I.

*Lomonosov Moscow State University branch in Sevastopol, Sevastopol, Russian Federation
e-mail: niagara_sev@mail.ru*

The processes of degassing methane from the bowels have a significant time interval and carbonate structures at the bottom of the seas and oceans are monuments of their receipt. Such formations from the Jurassic deposits of the Crimean Mountains were called "oxford methanolites." Their paleofluids contain methane, carbon dioxide, nitrogen, ethane and hydrogen sulfide. Oxford methanolites do not differ in modern carbonate structures at the bottom of the seas and oceans and heraclites in terms of chemical, mineral composition and ICPMS analysis. In the reducing fluid environment, carbonate formation occurred under oxidizing conditions inside the cells or on their surface. Bacteria and archaea of Oxford used abiogenic hydrocarbons with a heavy isotopic composition of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ to create carbonate structures. The results of complex geological studies have proved their related genetic ties with Heraclitus and modern carbonate structures of the seas and oceans. The formation of the carbonate substance of the Oxford methanolites is associated with the processing of products of paleodegassing by a community of bacteria and archaea on the bottom of the Tethys Ocean.

Keywords: methanolites, Oxfordian stage, heraclites, methanotrophic and methanogenic prokaryotes, archaea, fluids, methane, ethane, petroleum products.

Поступила в редакцию 10.11.2019 г.