

УДК 552.14(477.75)

DOI: 10.24930/1681-9004-2019-19-4-625-639

## Геохимические особенности микробиолитов миоцена (Юго-Западный Крым) по результатам ICP-MS исследований

© 2019 г. В. И. Лысенко<sup>1</sup>, О. Б. Азовскова<sup>2</sup>, Т. В. Михайличенко<sup>3</sup><sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Филиал МГУ в г. Севастополь, 299009, г. Севастополь, ул. Станюковича, 5, e-mail: niagara\_sev@mail.ru<sup>2</sup>ИГГ УрО РАН, 620016, г. Екатеринбург, ул. Акад. Вонсовского, 15, e-mail: oazovskova@yandex.ru<sup>3</sup>МГИ РАН, 299011, г. Севастополь, ул. Капитанская, 2, e-mail: mhi.tamara@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.05.2018 г., принята к печати 27.11.2018 г.

**Исходные данные.** Приведены новые данные по морфологии и геохимии гераклитов, которые представляют собой специфические продукты разрушения карбонатных палеопостроек прокариот около зон дегазации миоценового возраста. Гераклиты алевритовой и псаммитовой структур получили название микрометанолитов. Анализ имеющихся в литературе данных показывает, что образование гераклитов происходило, возможно, в верхней части осадочной толщи в условиях повышенных содержаний метана вблизи его струйных выходов. **Методы исследования.** Геохимическая характеристика гераклитов различного цвета и морфологии изучена методом ICP-MS в ЦКП “Геоаналитик” ИГГ УрО РАН г. Екатеринбурга. **Результаты исследования.** По литологическим особенностям и морфологии обломков выделены следующие разновидности гераклитов – шлаковидные, полосчатые, угловатые и плит цементации. Все морфологические различия, характеризуются высокими концентрациями Sr, Ba, Co, Ni, Bi, Ce, Nd и Yb, которые значительно превышают кларки карбонатных пород. Концентрации Rb, Cs, Nb, Th, Cu, Tl, As, Sc, Sb, Eu, Gd, Tb, Dy и Er в некоторых морфологических разновидностях выше кларков, а в других наблюдается их дефицит. Низкие содержания характерны для высокозарядных литофильных (Sc, Y, Zr, Hf, W, U), транзитных (Ti, V, Mn, Cr) и халькофильных (Zn, Ga, Ge, Cd, Mo и Pb) металлов. Невысокие концентрации имеют и некоторые тяжелые РЗЭ. Высокие содержания литофильных, халькофильных, сидерофильных и РЗЭ элементов указывают на глубинную природу палеофлюидов. Несмотря на то, что образование карбоната гераклитов происходило в восстановительной среде флюидов, получены данные об оксидной среде образования строительного материала построек: низкие концентрации U (0.579–2.096 г/т) и Bi (0.014–0.084 г/т) и соотношения U/Th (0.4–2.1), V/Cr (0.3–0.9) и Mo/Mn (менее 0.0014). Такие условия существовали вблизи или внутри клеточного организма прокариот. Низкие содержания U, Ti, Mn и Zr доказывают значительные скорости роста карбонатного вещества гераклитов. Незначительные различия концентраций химических элементов в гераклитах разной морфологии связаны с физико-географическими и химическими условиями их образования в зонах региональных разломов с активным тектоническим режимом. **Выводы.** Результаты геохимических исследований подтвердили предположение об образовании карбонатного материала гераклитов за счет переработки глубинных флюидов. В Юго-Западном Крыму гераклиты являются геологическим памятником углеводородной палеодегазации миоцена, которая связана с неотектоническим этапом поднятия Горного Крыма. Наличие в их составе метана, этана, пропана и нефтепродуктов позволяет сделать предположение о перспективах находок месторождений нефти и газа в Севастопольском регионе.

**Ключевые слова:** микробиолиты, микрометанолиты, гераклиты, археи, морфология, геохимия, халькофильные, сидерофильные и редкоземельные элементы, флюиды

## Geochemical particularities of microbioliths of the Miocene (South-Western Crimea) by ICP-MS data

Vitalii I. Lysenko<sup>1</sup>, Oksana B. Azovskova<sup>2</sup>, Tamara V. Mikhailichenko<sup>3</sup><sup>1</sup>M.V. Lomonosov Moscow State University, the branch in Sevastopol, 5 Stanyukovich st., Sevastopol, 299009 Russia, e-mail: niagara\_sev@mail.ru<sup>2</sup>A.N. Zavaritsky IGG Urals Branch of RAS, 15 Acad. Vonsovsky st., Ekaterinburg, 620016 Russia, e-mail: oazovskova@yandex.ru<sup>3</sup>Marine Hydrophysical Institute of RAS, 2 Captain st., Sevastopol, 299011 Russia, e-mail: mhi.tamara@yandex.ru

Received 21.05.2018, accepted 27.11.2018

**Background.** In this paper, we provide new data on the morphology and geochemistry of heraclites, which are represented by specific products formed by degradation of the carbonate paleostructures of prokaryotes around the degassing zones of

**Для цитирования:** Лысенко В.И., Азовскова О.Б., Михайличенко Т.В. (2019) Геохимические особенности микробиолитов миоцена (Юго-Западный Крым) по результатам ICP-MS исследований. *Литосфера*, 19(4), 625–639. DOI: 10.24930/1681-9004-2019-19-4-625-639

**For citation:** Lysenko V.I., Azovskova O.B., Mikhailichenko T.V. (2019) Geochemical particularities of microbioliths of the Miocene (South-Western Crimea) by ICP-MS data. *Litosfera*, 19(4), 625–639. DOI: 10.24930/1681-9004-2019-19-4-625-639

the Miocene age. The heraclites exhibiting siltstone and sandstone structures are referred to as micrometanolites. An analysis of literature data showed that heraclites had formed in the upper sedimentary strata under the conditions of increased methane levels in the affinity of the stream exits. *Methods.* The geochemical examination of heraclites of a different colour and morphology was carried out using ICP-MS at the facilities of the Geoanalytik centre, UB RAS Institute of Geology and Geochemistry, Ekaterinburg. *Results.* According to lithological characteristics and morphology, the following heraclite types were distinguished: slag-like, banded, angular and cementation slabs. Morphologically, the heraclites under study were characterized by high concentrations of Sr, Ba, Co, Ni, Bi, Ce, Nd and Yb, which significantly exceed those in carbonate rocks. The concentrations of Rb, Cs, Nb, Th, Cu, Tl, As, Sc, Sb, Eu, Gd, Tb, Dy and Er in some morphological differences were above the Clarke values, while others demonstrated their deficit. The samples under study showed low concentrations of some heavy REE. A high content of lithophilic, chalcophile, siderophilic and REE elements indicate paleofluids of a deep mantle-derived character. The data on the oxide environment during construction material formation was obtained, which is confirmed by low concentrations of U (0.579 to 2.096 ppm) and Bi (0.014–0.084 ppm), as well as the ratios of U/Th (0.4–2.1), V/Cr (0.3–0.9) and Mo/Mn (less than 0.0014). Such conditions existed near or within the cellular organism of prokaryotes. Low concentrations of U, Ti, Mn and Zr confirm a significant growth rate of heraclite carbonate substances. Minor differences in the concentrations of chemical elements in heraclites of a different morphology are believed to have resulted from the physic-geographical and chemical conditions of their formation across the areas of regional faults with an active tectonic regime. *Conclusions.* Our results have confirmed the assumption that the carbonate material of heraclites formed by processing of deep fluids. In the South-Western Crimea, heraclites constitute a geological phenomenon of the Miocene hydrocarbon paleo-degassing, which was associated with the neotectonic stage of the uplift of the Crimean Mountains. The presence of methane, ethane, propane and petroleum products in the composition of heraclites allows an assumption to be made about the presence of oil and gas deposits in the Sevastopol region.

**Keywords:** *microbionolites, micrometanolites, heraclites, archaea, morphology, geochemistry, chalcophile, siderophilic and rare earth elements, fluids*

#### Acknowledgements

The authors are grateful to E.F. Shnyukov, V.V. Maslennikov and V.V. Murzin for a useful discussion of the article.

## ВВЕДЕНИЕ

Во второй половине XX в. на глубинах Черного моря рядом со струйными выделениями углеводородов были обнаружены оазисы жизни, где происходило образование биогенного вещества и карбонатных бактериальных построек, которые создавались за счет переработки метана, сероводорода, азота и других химических веществ из недр [Шнюков и др., 1997]. Микробные карбонатные строения обнаружены также в местах выходов грязевых вулканов в разных частях Мирового океана и в пресноводном оз. Байкал. В зависимости от глубины, гидрохимической обстановки и геологического строения карбонатные строения имеют различную форму. Встречаются постройки, представленные бугристыми плитами, коралловидными наростами [Геворкьян и др., 1991], трубчатыми образованиями высотой несколько метров [Novikova et al., 2015], тонкими дырчатыми белоснежными покровами мощностью 2–3 см [Шнюков и др., 2013] и пляжными конгломератами [Лысенко, Шик, 2015]. В настоящее время процессы образования карбонатов происходят в аэробных и анаэробных условиях, на свету и при его отсутствии, в глубоководных котловинах и прибрежных пляжных зонах [Лейн, 2004, 2005; Шнюков и др., 2013, Лысенко, Шик, 2015]. Главными факторами их образования являются подпитка углеводородных флюидов из недр и наличие сообществ метанотрофных и метаногенных прокариот и архей [Лысенко, 2014]. В ходе изучения этих образований выявлены разнообразные связи между дегазацией, образованием карбонатов

и наличием бактериальных матов [Шнюков и др., 2013; Лысенко, 2014]. Большая часть участков, в которых выявлены газовые “сипы”, характеризуется наличием “аутигенных” карбонатных построек с бактериальными матами. Хотя известны точки проявления дегазации, где отсутствует бактериальные маты и карбонатные постройки, что, возможно, связано с молодым возрастом газовых струй углеводородов [Шнюков и др., 2013]. Встречаются карбонатные строения без следов современного бактериального обрастания, что можно объяснить прекращением процессов дегазации [Геворкьян и др., 1991]. Здесь постройки и их обломки являются свидетелями метановых выделений газа в недавнем прошлом.

Не вызывает сомнения тот факт, что районы дегазации и “оазисы жизни” обычно приурочены к разломным зонам с активным сейсмическим режимом. Сейсмические процессы обычно сопровождаются нарушением жизнедеятельности биоценоза и разрушением хрупких карбонатных строений [Геворкьян и др., 1991]. Обломочный материал таких биогенных построек, обладая повышенной твердостью, хорошо сохраняется в иловой толще, тем самым указывая на области углеводородной дегазации в прошлом. Таким образованиям из карбонатно-терригенной толщи миоцена юго-западной части Крымского полуострова один из авторов статьи дал название “гераклиты” [Н.И. Лысенко, В.И. Лысенко, 2001].

В наше время появляется все больше фактического материала, доказывающего, что образование цемента конгломератов, некоторых отдельных

кремнистых, фосфатных и карбонатных пород связано с деятельностью микроорганизмов. Поэтому возрос интерес к изучению литологии бактериальных образований. Исследователи Р. Бёрн и Л. Мур (R. Burne, L. Moore) предложили дать таким породным образованиям, связанным с деятельностью микроорганизмов, название “микробиолиты” (micro-biolite). Под этим термином они понимают “органо-осадочные породы, сформированные микробиальными сообществами путем улавливания или локального осаждения материала” [Burne, Moore, 1987]. Современные карбонатные постройки и метанолиты около зон углеводородной дегазации в морях и океанах, а также их миоценовые аналоги (гераклиты) образованы бактериями и археями, поэтому они тоже относятся к группе “микробиолитов”.

Целью нашего исследования является изучение морфологического разнообразия, литологических и геохимических особенностей гераклитов и установление их генетических связей с другими микробиолитами. Ближайшей задачей работы стало получение доказательства бактериального синтеза карбонатного вещества гераклитов за счет переработки глубинных флюидов углеводородной палеодегазации.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

За десятилетний период изучения гераклитов В.И. Лысенко была собрана богатая коллекция этих образований из обнажений Юго-Западного Крыма, Тарханкутского и Опукского полуостровов, а также с побережья Болгарии из района Варны. В более ранних работах одного из авторов были опубликованы результаты исследования общих свойств гераклитов различной морфологии [Лысенко, 2013, 2014; Лысенко, Цельмович, 2017]. Данная статья посвящена более подробному изучению морфологии и геохимии гераклитов. Необходимо отметить, что карбонатный материал, созданный живыми организмами в изучаемую геологическую эпоху, имеет значительное морфологическое и метрическое разнообразие. По результатам изучения внешнего облика и размеров коллекционного материала авторами предложена морфологическая классификация гераклитов.

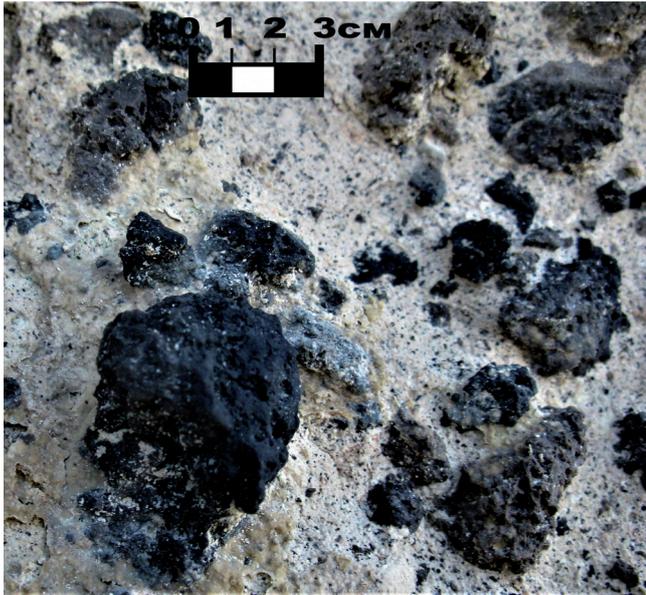
Геохимический анализ гераклитов выполнялся по стандартной методике на стандартный спектр, включающий 50 элементов в лаборатории ИГТ УрО РАН г. Екатеринбурга на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой (ICP ELAN-9000 фирмы Perkin Elmer). Всего было проанализировано 8 проб гераклитов различной морфологии и окраски.

## МОРФОЛОГИЯ ГЕРАКЛИТОВ

За двухвековой период изучения шлаковых включений из толщи миоцена Юго-Западного Крыма было предложено множество названий, связанных с природой их образования. Впрочем, большинство названий, таких как “куски базальтовой лавы”, “туфовый материал” [Барковская, 1970], “шлаковидные включения”, “губчатые и пузырьковые стяжения”, “шлаковидные конкреции”, “темные пятна и точки”, “облакообразные пятна”, “темная галька и гравий”, “включения гравийно-галечного размера” [Белокрыс, 1969], “эксклюзивный материал выбросов суперплюмов” [Лукин и др., 2006] и “карбонатные туффзиты”, не дают однозначного представления о генезисе этих образований. В первых работах эти “включения” получили название “гераклиты” [Лысенко Н.И., Лысенко В.И., 2001], Гераклиты – это вторичные механические фрагменты микробиолитов без следов окатанности, имеющие с отложениями миоцена резкие границы сложной конфигурации.

Гераклиты относятся к биохемогенным образованиям прокариот [Лысенко, 2014; Лысенко, Цельмович, 2017]. Классификация этих образований из-за обилия различных форм выделения живыми организмами, часто представленных обломочным материалом, достаточно условная и носит формальный литологический характер. Визуально гераклиты хорошо подразделяются по размерам и внешней морфологии построек. Их можно разделить на песчанисто-алевритовые (меньше 2.0 мм) и крупнообломочные (2.0–200.0 мм) разновидности. Гераклиты размерности щебня и дресвы характеризуются разнообразием внешней формы, и в них можно выделить четыре вида: шлаковидные, полосчатые, угловатые и плиты цементации. Мелкообломочный материал гераклитов один из авторов статьи предлагает назвать микрометанолитами.

Гераклиты шлаковидные – это наиболее частый вид, который составляет более 80% от их общего количества. Они встречаются в известняках, мергелях, глинах и песчаниках чокракского, караганского, среднесарматского и верхнесарматского ярусов на территории Крыма, Болгарии и юга Украины. Эти разновидности представлены желваками причудливой конфигурации с шершавой поверхностью с точечными отверстиями на ней (рис. 1). На сколе вмещающей породы шлаковидные гераклиты выглядят в виде сгустков облачной формы с резкими границами. Излом шлаковидных гераклитов характеризуется грубопористой или даже кавернозной поверхностью, и они часто содержат раковины гастропод, пеллеципод, остракод, фораминифер и трубок серпул. В шлифах основная масса шлаковидных гераклитов имеет спаритовую и микритутовую структуры с обилием сферолитов [Лысенко, 2013; Лысенко, Цельмович, 2017]. Удивляет разно-



**Рис. 1.** Черные и коричневые шлаковидные гераклиты в органо-генных известняках верхнего сармата. Вокруг них наблюдаются точечные включения микрометанолитов черного цвета. (Береговые обрывы северо-западной части Гераклейского полуострова).

**Fig. 1.** Black and brown slag-like heraclites in organogenic limestones of the Upper Sarmatian. There are point inclusions of micrometanolites of black color around them. (Coastal cliffs of the north-western part of the Heraklion peninsula).

образии и неповторимость в целом отдельных морфологических образований шлаковидных гераклитов. Невозможно найти два одинаковых образца с однообразной морфометрией, с одинаковым набором фауны и сходными структурно-текстурными признаками. Сходство поверхности шлаковидных гераклитов с вулканическими шлаками можно объяснить окраской и наличием на их поверхности сростков сферолитовых шариков [Лысенко, 2013]. Описание подобных сферолитовых поверхностей и их фотографии приводятся во многих исследованиях современных карбонатных новообразований вокруг сипов на морском дне [Геворкьян и др., 1991; Шнюков и др., 1997; Леин, 2004, 2005] и микрофитолитов [Маслов, 1960; Анисимов, 2012].

Полосчатые гераклиты характеризуются тонкими карбонатными пленками бактериального обрастания, чем напоминают слоистые строматолиты [Маслов, 1960]. Впрочем, подобные строения были обнаружены на глубинах 100–200 м в шельфовой зоне Черного моря [Геворкьян и др., 1991]. Полосчатые гераклиты встречаются довольно редко в отложениях среднего и верхнего сармата и обычно залегают совместно со шлаковидными. Они имеют серую, черную и реже серовато-белую окраску.

Излом поверхности микропористый с микритовой и ступчатой микроструктурами. Также заметны отдельные редкие сферолиты и обломки детрита ракушки. Тонкополосчатая текстура имеет прерывистый характер и часто включает микроскладки сложной морфологии. Для полосчатых гераклитов характерна угловатая форма размером от 5.0 до 15.0 см (рис. 2). Нахождение полосчатых гераклитов с такой формой во вмещающей толще миоцена является доказательством того, что они были разрушены до брекчий и попали в осадок еще до начальной стадии диагенеза.

Особый интерес вызывают находки угловатых гераклитов, которые обнаруживаются только в серо-зеленых травертинах карбонатной толщи верхнего сармата. Они встречаются в виде коричневых, серых и черных остроугольных глыб, щебня и дресвы и имеют размеры от 5 до 200 мм (рис. 3). Обычно они залегают в виде скопления высыпок на площади в поперечнике до 2 м, где угловатые гераклиты занимают более 60% общего объема породы. Они разбросаны хаотично в общей массе породы, а в своем расположении и ориентировке не подчиняются гравитационной сортировке. Угловатые гераклиты имеют форму остроугольных многогранников без следов окатанности. В некоторых образцах на боковых поверхностях отмечаются фрагменты грубополосчатой текстуры, которая подчеркивается чередованием слоев черного и серого цвета. Наблюдаемое осветление часто связано с включениями отпечатков ходов “трубчатых червей”. Скол угловатых гераклитов, в отличие от других разно-



**Рис. 2.** Полировка среза серовато-белых полосчатых гераклитов из известняков верхнего сармата. (Береговые обрывы бухты Омега).

**Fig. 2.** Polishing of a section of grayish-white banded heraclites from the surface of limestones of the Upper Sarmatian. (Coastal cliffs of Omega Bay).



**Рис. 3.** Черные и коричневые угловатые гераклиты на поверхности серовато-зеленых травертинов. (Прибрежные обрывы мыса Херсонес).

**Fig. 3.** Black and brown angular heraclites on the surface of greyish-green travertines. (Coastal cliffs of Cape Khersones).

видностей, характеризуется ровной поверхностью, низкой пористостью и раковистым изломом.

При описании современных карбонатных образований часто приводятся примеры цементации аутигенным карбонатом осадочного материала над выходами газовых струй метана [Геворкьян и др., 1991; Шнюков и др., 2013]. Таким разрушенным брекчиевидным образованиям миоцена мы дали название “гераклиты плит цементации”. Они встречаются только в породах верхнего сармата совместно со шлаковидными и слоистыми разностями. Образцы “гераклитов плит цементации” размером от 50 до 200 мм имеют темно-серую окраску и плоскую угловатую форму. На поверхности и внутри них отмечаются многочисленные обломки раковин моллюсков, гастропод и фораминифер, а также терригенная примесь детрита, кварца и горных пород (песчанистой и гравийной размерности). На сколе “плит цементации” просматривается грубополосчатая текстура, которая подчеркивается ориентировкой детритового материала. Цемент поровый, местами базальный, основная масса его имеет микритутовую, реже спаритовую структуру. В общей массе терригенного материала отмечаются редкие сферолиты серовато-черного цвета размером от 0.01 до 1.0 мм.

Гераклиты-“микрометанолиты” являются спутниками находок более крупных их разновидностей, описанных ранее. Они образуют своеобразные ореолы вокруг крупнообломочного материала гераклитов, и довольно часто объемное содержание микрометанолитов превышает в целом количество крупных представителей (см. рис. 1). Встре-

чаются микрометанолиты в глинистых песчаниках, мергелях и известняках чокракского, караганского, среднесарматского и верхнесарматского горизонтов. В обнажениях часто можно наблюдать, что в разрезе микрометанолиты переходят из одной литологической разновидности пород в другие без изменения общей концентрации их содержания. Отсутствуют резкие границы их распространения. Повышенные концентрации микрометанолитов приурочены к высыпкам крупных обломков гераклитов. При визуальном осмотре известняков и мергелей они представлены точками, песчинками, амёбовидными пятнами с резкими границами. Более детально их формы выделения удалось изучить по материалам отмачивания глинистых песчаников. Карбонатный материал этих “микрoгераклитов” составляет более 60% общего объема породы. Удивляет разнообразие форм микрометанолитов при просмотре материала под бинокулярным микроскопом (рис. 4). Очень редко встречаются похожие по внешнему виду образцы этих образований. Обычно это сгустки и комки плоской, а иногда удлиненной формы коричневого, реже сероватого, черного и кремового цветов. При детальном исследовании установлено, что они обычно состоят из сростков сферолитов, которые имеют размеры от 0.01 до 0.3 мм. Мелкие сферолиты слагают более крупные песчинки, а крупные – представле-



**Рис. 4.** Разнообразие форм черных и коричневых микрометанолитов, представленных сростками сферолитов плоской и удлиненной формы. Материал из глинистых песчаников верхнего сармата. (Береговые обрывы северо-западной части Гераклеийского полуострова).

**Fig. 4.** Variety of forms of black and brown micro-metanolites, which are represented by intergrowths of spherulites of flat and elongated shape. Material from clay sandstones of the Upper Sarmatian. (Coastal cliffs of the north-western part of the Heraklion peninsula).

ны сростками двух–пяти шарообразных и эллипсоидных тел. Сферолиты сложены агрегатами сноповидных игольчатых кристалликов, выходящих из пустотелой центральной части. В их окраске просматривается чередование черных, коричневых и серовато-кремовых зон. Встречаются обломки раковин остракод, моллюсков и серпул, поверхность которых покрыта сплошным, а иногда двойным ковром мелких сферолитов (см. рис. 4). Многие плоские сростки сферолитов “микрометанолитов” покрыты тонкой прозрачной пленкой карбоната, на которой отмечаются точечные отверстия и микрократеры со сквозными отверстиями. Из-за большого разнообразия, сложной пространственной морфологии и малых размеров их очень трудно изучать в шлифах, как в свое время исследовались микрофолиты [Маслов, 1960; Крылов, 1975]. Большая часть крупных песчинок микрометанолитов имеет большое морфологическое сходство со шлаковидными гераклитами, отличаясь от них лишь размерами. Значительное разнообразие форм “микрометанолитов” можно объяснить образованием их живыми микроорганизмами при непостоянстве концентраций метана в водной среде и терригенных осадках около выходов газовых струй, а также “мгновенными” процессами уплотнения и цементации вмещающей осадочной толщи.

Несмотря на некоторые различия в морфологии гераклитов, одним из главных общих признаков, указывающим на единые условия их образования, является наличие обломков раковин организмов в общей массе породы. Фауна в видовом составе в них не отличается от той, которая встречается во вмещающих породах, что доказывает их сингенетический характер.

#### ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГЕРАКЛИТОВ

Авторы статьи исследовали распределение 50 химических элементов в шлаковидных, полосчатых, угловатых гераклитах и микрометанолитах. Образцы гераклитов черного и коричневого цвета были проанализированы раздельно. Для анализов отбирались пробы гераклитов из обнажений береговых обрывов северо-западной части Гераклеяского полуострова. В ходе подготовки материала для исследования из него извлекался детрит ракушки. Исследования образцов ЛВ-120, ЛВ-802, Л-801 и Л-139 были выполнены в Институте геологии и геохимии УрО РАН методом ICP-MS. Результаты анализов приведены в табл. 1–3.

В более ранних наших работах [Лысенко, 2014; Лысенко, Цельмович, 2017] сообщалось, что, по данным рентгенофазовых анализов на автоматическом рентгеновском дифрактометре MiniFlexII (Rigaku), гераклиты на 85–95% состоят из кальцита и на 5–15% – из доломита, кварца и углеродистого

вещества. При таком составе они характеризуются повышенными содержаниями Cu, Zn, Ag, В, Br, Р, Zr и Ti, чем отличаются от вмещающих известняков [Лысенко, 2013]. Такой набор химических элементов объясняется полигенетическим составом гераклитов. В них присутствуют материал детрита, хемогенного кальцита, карбоната бактериально-го синтеза, терригенного и метеоритного вещества, а также включения асфальтенов, легкой нефти и углеводородного биогенного вещества [Лысенко, Цельмович, 2017]. Образование такой разнородной строительной смеси гераклитов происходило в среде углеводородных флюидов глубинной дегазации. Полученные результаты анализов ICP-MS подтвердили предположения авторов о том, что гераклиты характеризуются повышенным содержанием литофильных, халькофильных, сидерофильных и редкоземельных элементов (см. табл. 1–3).

По данным анализов ICP-MS, описанные морфологические различия гераклитов, характеризуются высокими концентрациями Sr, Ba, Co, Ni, Bi, Ce, Nd и Yb, которые значительно превышают кларки в карбонатных породах [Интерпретация..., 2001]. Абсолютное содержание химических элементов в морфологических и цветных разновидностях характеризуется значительными колебаниями. Концентрации Rb, Cs, Nb, Th, Cu, Tl, As, Sc, Sb, Eu, Gd, Tb, Dy и Er в некоторых морфологических разновидностях выше кларков карбонатных пород, а в других наблюдается дефицит этих элементов. Низкие содержания характерны для высокочarged литофильных (Sc, Y, Zr, Hf, W, U), транзитных (Ti, V, Mn, Cr) и халькофильных (Zn, Ga, Ge, Cd, Mo и Pb) металлов. Невысокие концентрации имеют и некоторые тяжелые РЗЭ (см. табл. 1–3).

Результаты геохимических анализов гераклитов показывают, что черные разновидности имеют более высокие концентрации элементов, чем серо-коричневые, что подтверждается изучением их под электронным микроскопом TescanVegall. К зонам с повышенным содержанием углеродистого вещества относятся участки, обогащенные нано- и микроразмерными минералами [Лысенко, Цельмович, 2017]. Гераклиты обладают минеральной ассоциацией, представленной самородными металлами, интерметаллидами, окислами, сульфидами, сульфатами, фосфатами, хлоридами, силикатами и, возможно, карбидами. Большая часть аномальных содержаний в гераклитах, вероятно, обусловлена присутствием минералов-концентратов и изоморфных примесей. Наличие включений нано- и микроминералов в гераклитах подтверждается контрастными аномалиями отдельных элементов в их морфологических разновидностях [Лукин и др., 2006; Лысенко, Цельмович, 2017].

Для всех гераклитов характерно содержание выше кларка, Ba и Sr. Это связано с присутствием в них минералов баритоанглезита, баритоцелестина,

**Таблица 1.** Содержание литофильных химических элементов в морфологических и цветовых разновидностях гераклитов и травертинов, г/т

**Table 1.** The content of lithophilic chemical elements in various morphological and color differences of heraclites and travertines, ppm

Элемент		Образцы									
		ЛВ-340	ЛВ-341	ЛВ-213	ЛВ-111	ЛВ-120	Л-802	Л-801	ЛВ-139	Л-106	Кларк
Щелочные	Li	1.473	1.644	0.805	0.736	0.376	0.847	0.873	0.630	2.201	6.9
	Rb	5.369	5.514	1.352	0.581	2.586	8.870	13.322	7.637	63.832	5.0
	Sr	5547.500	5453.500	5946.800	4483.300	620.100	1617.000	626.400	695.900	44.300	540
	Cs	0.414	0.403	0.088	0.039	0.075	0.223	0.326	0.163	1.457	0.4
	Ba	112.600	102.700	319.200	180.300	84.400	149.900	103.300	102.300	101.900	53
Высокотоксичные	Sc	0.674	0.938	0.472	0.273	0.473	1.264	1.378	1.258	3.764	2
	Y	4.144	4.001	3.576	4.650	2.126	4.395	4.322	4.480	3.657	20
	Zr	6.419	5.481	4.744	3.798	2.999	3.791	6.556	4.796	20.617	20
	Nb	0.730	0.640	0.404	0.287	0.198	0.989	0.625	0.375	2.635	0.3
	Hf	0.223	0.195	0.153	0.102	0.077	0.073	0.125	0.064	0.544	0.35
	W	0.160	0.135	0.073	0.125	0.254	0.327	0.257	0.419	0.345	0.53
	Th	2.010	1.810	0.609	0.456	0.334	0.546	0.676	0.566	1.815	1.8
	U	2.096	1.889	1.082	0.975	0.579	0.763	0.762	0.682	0.749	2.3
Транзитные	Ti	170.700	154.700	101.600	59.510	42.259	97.540	155.650	98.241	671.839	600
	V	3.723	3.732	2.041	2.521	1.480	2.821	2.606	2.999	8.735	19
	Cr	5.130	4.374	5.071	2.853	4.445	4.455	5.333	7.114	11.449	11
	Mn	136.459	39.547	52.414	214.010	32.904	163.100	48.916	54.146	20.979	830

Примечание. Здесь и в других таблицах: обр. ЛВ-340 – черно-серые микрометанолиты, ЛВ-341 – коричневые микрометанолиты, ЛВ-213 – серовато-черный полосчатый гераклит, ЛВ-111 – серовато-черный шлаковидный гераклит, Л-120 – серовато-коричневый шлаковидный гераклит, Л-802 – серовато-черный угловатый гераклит, Л-801 – серовато-коричневый угловатый гераклит, Л-139 – серовато-черный угловатый гераклит, Л-106 – серовато-зеленый крупнокристаллический травертин. Образцы для анализов отобран В.И. Лысенко из обнажений Юго-Западного Крыма. Анализы выполнены в лаборатории ИГТ УрОРАН г. Екатеринбург методом ICP-MS. Кларки (г/т) элементов приведены по [Интерпретация..., 2001].

Note. Here and in other tables: sample ЛВ-340 – black-gray micrometanolites, ЛВ-341 – brown micrometanolites, LV-213 – grayish-black banded heraclite, ЛВ-111 – grayish-black slaglike heraclite, Л-120 – grayish-brown slaglike heraclitus, Л-802 – grayish-black angular heraclite, Л-801 – grayish-brown angular heraclite, Л-139 – grayish-black angular heraclite, Л-106 – grayish-green coarse-grained travertine. Samples for analysis selected V.I. Lysenko from the outcrops of the South-Western Crimea. The analyzes were performed in the laboratory of the IGG UB RAS of the city of Ekaterinburg by ICP-MS method. Clarks (ppm) of elements are given according to [Interpretatsiya..., 2001].

**Таблица 2.** Содержание халькофильных и сидерофильных химических элементов в морфологических разновидностях гераклитов и травертинов, г/т

**Table 2.** The content of chalcophilic and siderophilic chemical elements in various morphological differences of heraclite and travertines, ppm

Элемент		ЛВ-340	ЛВ-341	ЛВ-213	ЛВ-111	ЛВ-120	Л-802	Л-801	ЛВ-139	Л-106	Кларк	
Халькофильные элементы	Металлы с низкими хим. связями	Cu	6.563	4.592	4.356	8.968	3.449	4.508	4.749	7.557	5.607	6.8
		Zn	9.616	8.237	4.533	8.677	1.045	3.211	3.371	5.797	5.889	22
		Ga	0.688	0.702	0.249	0.141	0.195	0.456	0.674	0.442	0.211	2.6
		Ge	Н.р.	Н.р.	Н.р.	Н.р.	0.021	0.033	0.050	0.031	0.143	0.12
		Cd	Н.р.	Н.р.	Н.р.	Н.р.	0.052	0.077	0.093	0.062	0.048	0.38
		Tl	0.105	0.054	0.033	0.009	0.011	0.022	0.020	0.005	0.090	0.05
		Bi	0.084	0.048	0.024	0.031	0.014	0.029	0.022	0.020	0.037	0.013
		Pb	4.379	2.344	1.650	2.500	2.780	3.214	2.476	2.457	2.495	8.8
	Неметаллы со сред. хим. связями	As	5.965	2.016	5.782	3.259	0.709	0.782	0.696	0.854	1.212	1.6
		Se	Н.р.	Н.р.	Н.р.	Н.р.	0.668	0.612	0.660	0.357	0.409	0.08
Sb		0.257	0.093	0.191	0.117	0.051	0.087	0.075	0.136	0.116	0.25	
Сидерофильные	Ni	19.720	17.520	19.430	27.110	32.660	32.790	33.000	40.030	33.430	12	
	Mo	0.206	0.138	Н.р.	0.460	0.141	0.129	0.082	0.195	0.034	0.5	
	Co	4.863	2.679	2.886	3.324	4.635	6.365	5.535	6.892	6.837	1.6	

Примечание. Н.р. – нет результатов; остальные условные обозначения – см. табл. 1.

Note. Н.р. – no results; other symbols – see Table 1.

**Таблица 3.** Содержание редкоземельных химических элементов в морфологических разновидностях гераклитов и травертинов, г/т**Table 3.** The content of rare-earth elements in various morphological differences of Heraclites and travertines, ppm

Элемент	Образцы									
	ЛВ-340	ЛВ-341	ЛВ-213	ЛВ-111	Л-120	Л-802	Л-801	ЛВ-139	Л-106	Кларк РЗЭ
La	3.794	3.493	1.701	1.892	2.048	3.791	3.632	3.969	3.62	5
Ce	12.328	4.871	3.021	2.595	3.269	7.384	6.006	6.497	4.06	1
Pr	1.028	1.001	0.419	0.363	0.427	0.831	0.710	0.828	0.92	1.2
Nb	4.253	3.998	1.859	1.565	1.706	3.458	2.796	3.423	3.65	1.5
Sm	1.010	0.920	0.423	0.399	0.377	0.775	0.597	0.705	0.80	1.2
Eu	0.250	0.231	0.172	0.141	0.105	0.210	0.151	0.197	0.18	0.2
Gd	1.091	0.971	0.528	0.555	0.446	0.869	0.677	0.852	0.79	0.99
Tb	0.148	0.141	0.078	0.082	0.061	0.118	0.100	0.116	0.10	0.17
Dy	0.852	0.794	0.475	0.520	0.351	0.743	0.623	0.707	0.65	0.73
Ho	0.166	0.160	0.107	0.129	0.070	0.160	0.138	0.148	0.13	0.23
Er	0.477	0.459	0.335	0.383	0.220	0.467	0.389	0.473	0.44	0.47
Tm	0.073	0.067	0.048	0.052	0.032	0.063	0.061	0.061	0.06	0.23
Yb	0.454	0.457	0.327	0.393	0.185	0.381	0.371	0.406	0.39	0.35
Lu	0.066	0.066	0.050	0.068	0.031	0.056	0.063	0.064	0.06	0.17
∑РЗЭ	25.98	17.63	9.54	9.13	9.29	19.36	16.31	18.51	15.9	13.44
LREEn	22.41	14.28	7.42	6.81	7.8	16.3	13.74	15.48	13.1	9.9
HREEn	1.76	1.64	0.98	1.09	0.72	1.42	1.21	1.44	1.35	1.68
<u>LREEn</u>	12.7	8.7	7.6	6.2	10.8	11.5	11.4	10.8	9.7	5.9
<u>HREEn</u>										
La <sub>n</sub> /Yb <sub>n</sub>	0.6	0.5	0.4	0.3	0.8	0.7	0.7	0.7	0.6	14.0
Eu/Eu* <sub>n</sub>	1.3	1.3	1.9	1.6	1.4	1.4	1.3	1.4	1.2	
Ce <sub>a</sub> /Ce* <sub>n</sub>	8.4	3.6	4.7	4.1	5.0	5.8	5.4	5.0	3.1	
Eu/Sm	0.2	0.3	0.4	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2
Ce/La	3.2	1.4	1.8	1.4	1.6	1.9	1.7	1.6	1.1	0.2

Примечание. Условные обозначения – см. табл. 1. Для расчета нормированных содержаний кларки взяты по карбонатным породам [Интерпретация..., 2001].

Note. See legend in Table 1. To calculate normalized contents clarks were taken from carbonate rocks [Interpretatsiya..., 2001].

целестина и барита [Лукин и др., 2006; Лысенко, Цельмович, 2017]. Наибольшее абсолютное значение концентраций Ba и Sr характерно для полосчатых гераклитов, а наименьшее – для коричневых шлаковидных (см. табл. 1). Наблюдается слабая корреляционная связь высоких содержаний Ba с повышенными Sr. Соотношение Sr к Ba изменяется от 6 до 53, что, возможно, связано с разными скоростями роста и импульсным характером поступления флюидов. Повышенные концентрации Ba свойственны для современных аутигенных карбонатных строений около холодных сипов в Охотском [Астахова, Сорочинская, 2001], Черном [Шнюков и др., 2013; Novikova et al., 2015] и Норвежском [Леин, 2005] морях. Кроме того, описание баритовой минерализации приводится в сульфидных трубах рифтовых зон Западно-Тихоокеанского островодужного кольца [Кронен, 1982] и карбонатных столбах гидротермального поля Лост Сити [Леин, 2004]. Поэтому многие исследователи считают, что повышенное содержание Ba в породе является доказательством формирования их под контролем глубинных флюидов [Юдович, 2006]. Дополнительным подтверждением нашего предположе-

ния о существовании флюидно-гидротермальных процессов около зон образования гераклитов являются высокие концентрации Sr [Юдович, 2006].

Аномальные (выше кларка) содержания Rb характерны для угловатых гераклитов и микрометанолитов независимо от окраски. С этими морфологическими разновидностями связаны повышенные концентрации щелочных элементов Cs и Li. Необходимо отметить, что содержание Li во всех морфологических и цветовых разновидностях гераклитов значительно меньше 0.25 кларка. Между Rb и Cs имеется некоторая прямая зависимость в содержаниях, чего нельзя сказать о Li. При изучении минерального состава гераклитов под электронным микроскопом не были обнаружены минералы с набором элементов щелочных металлов. Возможно, Rb, Cs и Li, являются изоморфными примесями кальцита, образование которого связано с бактериальным синтезом. Из большой группы высокозарядных литофильных элементов только Hf, Nb и Th в некоторых разновидностях гераклитов имеют содержания выше кларка, а для большинства элементов – в интервале 0.25–0.6 кларка. Высокое содержание Nb, Hf и Th связано с находками в гераклитах нано- и микро-

кристаллов циркона и цериевого монацита [Лукин и др., 2006; Лысенко, Цельмович, 2017]. Возможно, также, что эти микроэлементы содержатся в виде изоморфных примесей в карбонатах. Большинство исследователей предполагают, что концентрации Nb, Hf связаны с глубинными флюидами [Шатров, 2007; Юдович, Кетрис, 2011].

Содержание Se и Sc связано с небогатой сульфидной минерализацией гераклитов [Лысенко, Цельмович, 2017]. Эти элементы входят в состав изоморфных примесей сульфидов, образование которых происходит в высоких температурных зонах [Юдович, Кетрис, 2000]. Содержание Sc колеблется в интервале 0.25–0.6 кларка, а Se – от 5.1 до 8.0 (см. табл. 1). Значительные концентрации селена указывают на обогащение его за счет глубинных флюидных процессов [Юдович, Кетрис, 2000].

Содержание урана в гераклитах изменяется от 0.579 до 2.096 г/т, что значительно меньше кларка карбонатных пород. Обычно образование таких низких концентраций в карбонатах происходит в оксидной среде [Летникова, 2005; Novikova et al., 2015], что не противоречит геологическим данным изучения гераклитов [Лысенко, 2013]. Не наблюдается зависимости содержаний U от концентраций V, Rb, Ce, Eu и Hf, но имеется некоторая положительная связь с Zr. Возможно, содержание урана в гераклитах зависит от скорости образования карбонатного материала, так как большинство исследователей считают, что его сорбция происходит из морской воды [Novikova et al., 2015]. Отношение U к Th в гераклитах изменяется от 0.99 до 2.1, что подтверждает кислородную среду формирования карбонатного материала [Юдович, Кетрис, 2000].

Большинство исследователей относят Ti, V, Cr и Mn к транзитной группе литофильных элементов [Гольдшмидт, 1938; Интерпретация..., 2001]. Во всех морфологических и цветных разновидностях гераклитов они характеризуются самими минимальными содержаниями относительно кларка карбонатных пород, что связано с высокими скоростями образования карбонатного вещества в гераклитах при незначительном накоплении терригенного материала.

Концентрации титана в гераклитах изменяются от 42 до 170 г/т, что меньше 0.25 кларка содержания в известняковых породах [Интерпретация..., 2001]. Для этого элемента нет зависимости от содержания в гераклитах тяжелых битумов и других микрокомпонентов. По данным изучения минерального состава в гераклитах, содержание титана в основном связано с нахождением его в микрокристаллах ильменита, рутила и титанита. Кроме того, повышенные содержания титана в виде изоморфной примеси характерны для самородного железа и интерметаллидов, которые также фиксируются в гераклитах [Лукин и др., 2006; Лысенко, Цельмович, 2017]. Некоторые исследователи считают, что отношение Ti/Zr указывает на дальность переноса

материала [Юдович, Кетрис, 2011]. У гераклитов это соотношение изменяется от 14 до 32, что доказывает их образование в местах выхода флюидов.

Значения ванадия в гераклитах изменяются от 1.4 до 3.7 г/т, а его концентрации зависят от цвета породы. Соотношения в гераклитах V к Ni изменяются от 0.05 до 0.21, что обычно характерно для тяжелых смолянистых нефтепродуктов, которые содержатся в гераклитах [Лысенко, Цельмович, 2017]. Имеется слабая связь содержаний ванадия с Ni, Cu, Pb, Zn, но отсутствует – с Cr. Это служит доказательством того, что накопление этих элементов в гераклитах не связано с осадочным гипергенезом [Винокуров и др., 2000]. Соотношения V и Zr изменяются в довольно узком диапазоне – от 0.4 до 0.7, что позволяет предполагать глубоинный характер поступления микроэлементов [Готтих и др., 2009]. Подтверждением оксидной обстановки формирования карбонатного материала гераклитов являются отношения V и Cr, которые изменяются от 0.33 до 0.76. По данным Д. Хоффмана [Мизенс и др., 2014], если данный показатель меньше 1, то при образовании карбонатов гераклитов существовала кислородная среда.

Гераклиты характеризуются незначительными концентрациями Mn, чем отличаются от сходных по внешнему виду конкреций [Юдович, Кетрис, 2011]. Отсутствуют также связи между содержанием Mn и Li, а также Ba и P3Э. Эти данные указывают на разные условия образования конкреций и гераклитов [Юдович, Кетрис, 2011]. Концентрации Mn в гераклитах различной морфологии зависят от цвета породы и изменяются от 32.9 до 214.0 г/т (см. табл. 1), что значительно меньше 0.25 кларка карбонатов. При изучении образцов гераклитов под биноклем довольно часто можно наблюдать в трещинах налеты гидроокислов железа и марганца, которые связаны с современными процессами поверхностного выветривания. Возможно, они и являются концентратами этого элемента. Необходимо отметить, что отношение Mo к Mn изменяется от 0.0008 до 0.004, что указывает на оксидные условия формирования гераклитов в шельфовой зоне [Юдович, Кетрис, 2000]. Обычно в мелководной зоне карбонатные породы характеризуются высоким содержанием Mn [Юдович, Кетрис, 2011], а низкие концентрации марганца в наших гераклитах можно объяснить высокими скоростями их образования.

На концентрацию халькофильных металлов с низкими химическими связями оказывают воздействие флюиды и продукты разрушения кислых, основных и ультраосновных магматических тел. В зависимости от типа магматизма повышенными содержаниями характеризуются связанные с ними группы микроэлементов [Гольдшмидт, 1938]. В гераклитах элементы халькофильной группы металлов не дают высоких содержаний относительно

кларка в карбонатных породах, но на их фоне сильно выделяется  $Bi$  (см. табл. 2). Взаимосвязи элементов этой группы имеют более сложный характер, чем при воздействии гидротермальной деятельности кислого или основного магматизма.

В этой группе халькофильных элементов самые высокие содержания наблюдаются у меди, которые по абсолютным концентрациям изменяются от 3.4 до 8.9 г/т (см. табл. 2). В большинстве случаев эти аномально высокие содержания  $Cu$  в гераклитах связаны с находками в них самородной меди, природной латуни ( $CuZn$ ), кроме того, медь присутствует в виде изоморфных примесей в силикатах, сложных окислах и интерметаллидах [Лукин и др., 2006; Лысенко, Цельмович, 2017]. Значительное количество нановключений самородной меди приурочено к участкам, обогащенным углеродистым веществом [Лысенко, Цельмович, 2017]. Возможно, поэтому самые высокие концентрации  $Cu$  принадлежат черным морфологическим разностям гераклитов.

Для цинка характерны невысокие содержания, от 1.0 до 9.6 г/т, что составляет меньше 0.4 кларка известковых пород. По данным изучения минерального состава на электронном микроскопе, в гераклитах обнаружены цинкит ( $ZnO$ ), самородный цинк, природная латунь ( $ZnCu$ ), а также изоморфные примеси цинка в силикатных, сложных окислах и интерметаллидах [Лысенко, Цельмович, 2017]. Многие ученые считают, что аномальные концентрации цинка могут быть связаны как с кислыми, так и с основными породами [Юдович, Кетрис, 2011]. В гераклитах мы имеем такую же двойственность. Цинк имеет устойчивую корреляционную связь с  $Cu$ ,  $Ni$ ,  $V$  и  $Sc$ , а также с  $Be$ ,  $Pb$ ,  $Sn$ ,  $Ga$ .

Аномалии свинца характеризуются почти одинаковым низким содержанием во всех морфологических разностях гераклитов, его концентрации находятся в интервале от 1.1 до 4.3 г/т. Возможно, повышенное содержание свинца связано с находками в гераклитах массивкота ( $PbO$ ) или (?) самородного свинца, а также свинца в изоморфных примесях сложных силикатов [Лукин и др., 2006; Лысенко, Цельмович, 2017]. Наблюдается положительная корреляционная связь с содержанием  $Zn$ ,  $Ni$ ,  $V$ ,  $Cu$ ,  $Be$  и тяжелых углеводородов. Возможно, абсорбентами выноса этих микроэлементов были тяжелые нефтепродукты.

Висмут относится к химическим элементам, связанным с процессами кислого магматизма. В гераклитах из группы халькофильных металлов он характеризуется самыми высокими кларковыми содержаниями – от 1.6 до 6.4. Возможно, его повышенное содержание связано с находками в гераклитах самородного висмута и бисмита ( $Bi_2O_3$ ) [Лысенко, Цельмович, 2017]. Такие минералы обычно описываются при изучении пегматитовой и грейзеновой минерализации [Минцер, Прокопчук, 1987]. Кроме этого, содержание  $Bi$  имеет положительную

корреляцию с  $Sb$ ,  $As$  и  $Tl$ , что характерно для грейзеновой минерализации [Виноградов, 1962; Минцер, Прокопчук, 1987]. Большинство исследователей считает, что образование самородного висмута происходит в окислительных условиях, что подтверждает ранее приведенные доводы [Дунин-Барковская, 1978].

Неметаллические халькофильные элементы  $As$ ,  $Se$  и  $Sb$  характеризуются повышенными концентрациями у большинства морфологических разностей гераклитов (см. табл. 2). Мышьяк, селен и сурьма не образуют в гераклитах минеральных форм. По всей видимости, они присутствуют в виде комплексных соединений с тяжелыми углеводородами, что подтверждается цветовой окраской гераклитов. В земной коре аномалии  $As$ ,  $Se$  и  $Sb$  сопровождают минерализацию, связанную с кислыми флюидами. Среднее отношение  $As/Sb$  в осадочных породах около 6 [Boyle, Jonasson, 1984], а в гераклитах этот показатель изменяется от 7.2 до 30.

Никель и кобальт являются элементами, которые, по мнению многих геохимиков, слагают ядро нашей планеты [Гольдшмидт, 1938; Виноградов, 1962]. В гераклитах они содержатся в концентрациях, значительно превышающих кларковые содержания карбонатных пород (см. табл. 2). Содержание никеля в гераклитах – от 17.5 до 40 г/т. Разброс содержаний связан с разнообразными формами его нахождения. В гераклитах  $Ni$  встречается в виде самородного металла и изоморфных примесей в метеоритном веществе, силикатах и интерметаллидах. Часто в углеродной матрице наблюдаются наноточки самородного  $Ni$ . Кобальт содержится в основном в виде изоморфной примеси в силикатах и интерметаллидах [Лысенко, Цельмович, 2017]. В гераклитах микроучастки обогащения  $Ni$  и  $Co$  тяготеют к участкам с повышенным содержанием высокомолекулярного углеродистого вещества. По данным анализов, отношение  $Ni$  к  $Co$  составляет от 4 до 8, что подтверждает гидротермальную природу их образования [Юдович, 2006; Мизенс и др., 2014] за счет глубинных флюидов.

Современные исследования распределения РЗЭ позволяют реконструировать физико-химическую и тектоническую обстановку накопления и формирования горных пород [Винокуров и др., 2000; Готтих и др., 2009; Юдович, Кетрис, 2011]. В более ранних наших работах высказывалось предположение о том, что генезис карбонатного вещества гераклитов связан с хемогенным и бактериальным синтезом около зон глубинной дегазации [Лысенко, 2014]. Эта гипотеза подтверждается довольно высокими содержаниями в гераклитах РЗЭ, аномальные концентрации которых часто превышают кларковые в карбонатных породах [Интерпретация..., 2001]. По абсолютным значениям суммы содержаний РЗЭ в различных по морфологии гераклитах их можно разделить на две группы. Ми-

крометанолиты и угловатые гераклиты с разбросом содержаний от 16.3 до 25.9 г/т, а также полосчатые и шлаковидные с почти равными концентрациями РЗЭ – от 9.13 до 9.54 г/т (см. табл. 3). Выше отмечалось, что для всех морфологических разновидностей гераклитов характерны содержания Ce, Nd и Yb значительно выше кларка [Интерпретация..., 2001] (рис. 5). Содержания около кларка или близкие к нему свойственны для концентраций Eu, Dy, Sm, Er, Gd. Значительный разброс содержаний РЗЭ в гераклитах, возможно, связан с нахождением их в составе микровкрапленников минералов. В результате изучения гераклитов под электронным микроскопом в них были обнаружены нано- и микрокристаллы цериевого монацита [(La, Ce, Nd)PO<sub>4</sub>], рабдофана [(La, Ce, Nd)(PO<sub>4</sub>)·H<sub>2</sub>O], козоита [(La, Ce, Nd)(CO<sub>3</sub>)·OH], калкинсита [(Ce, La)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], кальциоанкилита [Ca(La, Ce, Nd)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O] и сахамалита [(Mg, Fe)(Ce, La)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] [Лукин и др., 2006; Лысенко, Цельмович, 2017]. Косвенными признаками наличия в гераклитах редкоземельных фосфатов являются высокие содержания в них фосфора, что отмечалось в более ранних наших работах [Лысенко, 2013; Барковской 1970]. Возможно, некоторый вклад в содержание РЗЭ вносят изоморфные примеси в минералах циркона, сфена, кальцита, барита, баритоцелестина и целестина. Кроме то-

го, значительное участие в формировании концентраций РЗЭ в гераклитах принадлежит тяжелым нефтепродуктам [Виноградов, 1962; Готтих и др., 2009; Лысенко, Цельмович, 2017]. Разграничить влияние этих факторов на аномальные содержания в настоящий момент невозможно.

Во всех морфологических разновидностях гераклитов наблюдается прямая зависимость содержаний тяжелых редкоземельных элементов (HREEн) от легких (LREEн). Отношение суммы LREEн к HREEн, нормированных по кларку в карбонатных породах, находится в интервале от 6.2 до 12.7 (см. табл. 3), что доказывает влияние на формирование гераклитов флюидов, связанных с кислыми магматическими породами [Гольдшмидт, 1938]. В то же время высокие аномальные содержания европия (Eu/Eu\*)<sub>n</sub> – от 1.2 до 1.9 – доказывают глубинность поступления флюида из нижней части земной коры, а возможно, и из верхней мантии Земли [Тейлор, Мак-Леннан, 1988; Летников и др., 2010].

Аномальные содержания церия (Ce<sub>a</sub> = 3Ce<sub>n</sub> / (2La<sub>n</sub> + Nd<sub>n</sub>)) изменяются от 3.6 до 8.4, и у них отсутствуют корреляционные связи с концентрацией Mn и углеродистого вещества, что является доказательством предположения о связи образования гераклитов с гидротермальными, а не осадочными процессами [Юдович, Кетрис, 2011].

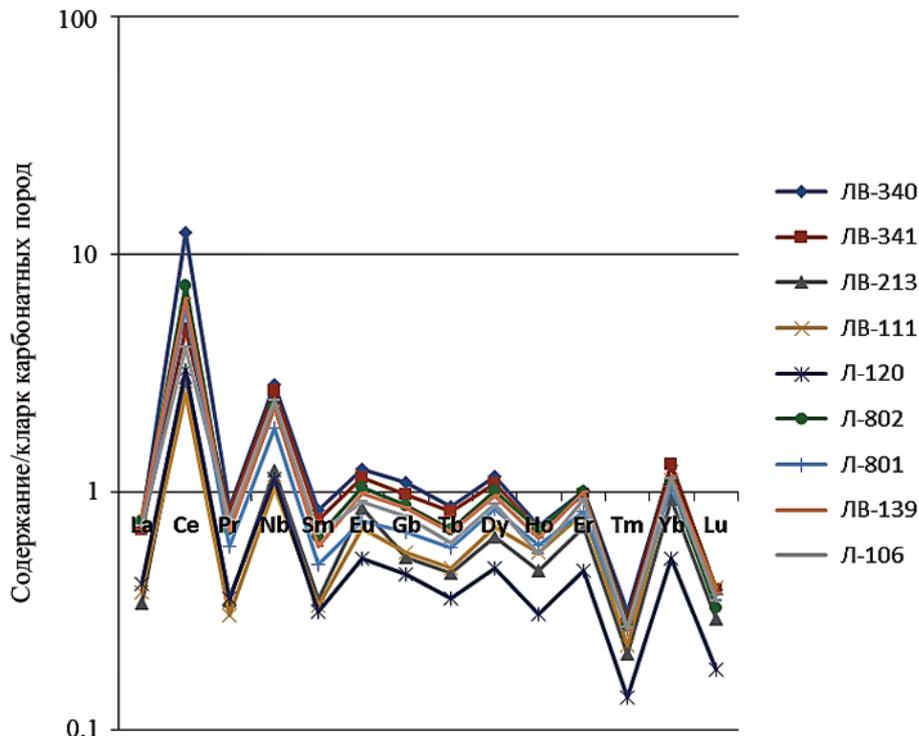


Рис. 5. Распределение редкоземельных химических элементов в гераклитах и травертинах по [Интерпретация..., 2001].

Fig. 5. Distribution of rare-earth chemical elements in heraclites and travertines by [Interpretatsiya..., 2001].

Во многих научных работах по геохимии считается, что соотношение  $La_n$  к  $Yb_n$  является мерой участия в формировании аномальных содержаний продуктов кислых или основных пород [Шатров, 2007; Мизенс и др., 2014]. В гераклитах  $La_n/Yb_n$  изменяется в довольно узком интервале – от 0.34 до 0.77 (см. табл. 3). Резкие различия этого соотношения характерны для черных и коричневых шлаковидных гераклитов. Возможно,  $La_n/Yb_n$  подтверждает предположение о том, что на формирование и состав глубинных флюидов оказывают влияние гранитные породы земной коры [Ронов и др., 1967; Шатров, 2007].

Аномальные концентрации Gd, Tb, Dy, Ho, Er и Yb в некоторых разновидностях гераклитов позволяют предположить, что формирование флюида сложного состава происходило в мантийных породах [Крупенин, 2005; Летников и др., 2010] и изменялось при транспортировке к поверхности земной коры. Считается, что одним из коэффициентов проницаемости земной коры является соотношение Eu/Sm [Шатров, 2007]. Для гераклитов этот параметр изменяется от 0.24 до 0.43 (см. табл. 3), что указывает на среднюю или хорошую проницаемость углеводородных флюидов в зонах региональных разломов Горного Крыма [Лысенко, 2014].

Дополнительным подтверждением образования гераклитов вблизи тектонических зон у выходов гидротермальных источников служат значения отношения Y/No [Вау, 1996; Занин и др., 2011]. Они изменяются от 24 до 36, что является доказательством предположения об образовании гераклитов в ореолах гидротермальных и газовых флюидов. Значительная роль этих процессов доказывается значениями Ce/La, которые изменяются для гидротермальных условий от 1.1 до 1.9 [Вау, 1996; Шатров, 2007].

Результаты геохимических анализов гераклитов, выполненных методом ICP-MS, хорошо сопоставимы с данными изучения современной глубинной карбонатной постройки больших глубин континентального склона Черного моря [Шнюков и др., 2013; Novikova et al., 2015]. Исследователи, изучающие эту структуру, отмечают довольно сложный геохимический состав проб, взятых из разных ее частей. Полученные геохимические данные позволили авторам сделать вывод о том, что в образовании материалов постройки, как и наших гераклитов, принимали участие глубинные флюиды [Novikova et al., 2015].

## ВЫВОДЫ

По результатам изучения внешней морфологии, литологии и размеров гераклитов авторами были выделены следующие их разновидности: шлаковидные, полосчатые, угловатые и плит цементации, а их песчаная и алевролитовая разновидности

получили название “микрометанолиты”. Эти выделенные разновидности характеризуются общими свойствами: окраской, минеральным составом, структурными и текстурными признаками, включениями обломочного материала детрита, геохимией, присутствием в пустотах углеводородного палеофлюида, пропиткой легкими и тяжелыми нефтепродуктами, наличием углеродистого биогенного вещества и особенностями нахождения в геологическом разрезе [Лысенко, 2014; Лысенко, Цельмович, 2017]. Перечисленные признаки доказывают, что гераклиты – это карбонатные постройки миоцена, созданные прокариотами и археями около зон углеводородной дегазации. Они образованы сообществом микроорганизмов и относятся по этому признаку к карбонатным строениям микробиолитов [Burne, Moore, 1987; Кузнецов, 2015]. Внешнее морфологическое разнообразие гераклитов связано с образованием их живыми организмами в различных в физико-географических и экологических условиях. По внешнему виду и морфологии гераклиты имеют большое внешнее сходство с микрофитолитами протерозоя и кембрия. Дополнительными общими признаками для них являются спаритовая и микритовая структуры, а также наличие многочисленных сферолитовых включений [Маслов, 1960; Крылов, 1975; Лысенко, Цельмович, 2017]. Эти общие свойства связаны с образованием карбонатного материала и сложного органического вещества консорциумом простейших. Различие заключается в том, что для образования микрофитолитов и гераклитов используются разные источники энергии и вещества. Цианобактерии производят себе подобных за счет энергии Солнца и углекислого газа в условиях, не пригодных для жизнедеятельности других организмов. Археи и метанотрофные бактерии перерабатывают продукты дегазации недр и создают вокруг себя оазисы жизни. Формирование микрофитолитов происходит в глубоких водоемах с хорошим освещением [Крылов, 1975], а гераклиты тяготеют к линейным зонам региональных разломов с активным геодинамическим режимом [Лысенко, 2014].

Данные геохимических исследований подтвердили наши представления о минеральном составе микровключений в гераклитах. Кроме наличия самородных металлов и интерметаллидов на глубину образования флюидов указывают высокие содержания некоторых халькофильных, сидерофильных и редкоземельных элементов. Аномальные содержания европия и церия, а также концентрации Gd, Tb, Dy, Ho, Er и Yb в некоторых разновидностях гераклитов позволяют согласиться с гипотезой глубиной природы формирования флюидов, возможно на границе нижней мантии и ядра Земли [Сывороткин, 1993; Летников и др., 2010]. При поднятии через многослойную земную кору флюиды обогащались микроэлементами, связанными с

породами кислого и основного состава [Лысенко, Цельмович, 2017].

В субоксидной или аноксидной среде метана и сероводорода, которая существовала в миоцене на данном участке Восточного Паратетиса, образование карбоната гераклитов происходило вблизи или внутри клеточного организма прокариот в окислительных условиях, которые создали живые организмы. Существование оксидной среды подтверждают концентрации содержаний U и V, а также отношения U/Th, V/Cr и Mo/Mn. Низкие содержания U, Ti, Mn и Zr доказывают значительные скорости роста карбонатного вещества гераклитов, что подтверждается изучением современных построек бухты Ласпи [Лысенко, Шик, 2015]. Характер накопления Mn, U, Th и V доказывает, что образование гераклитов отличается от генезиса формирования конкреций, с которыми они имеют некоторое сходство.

Различия концентраций химических элементов в гераклитах разной морфологии связаны с физическими и химическими условиями их образования в тектонических зонах с активным сейсмическим режимом. Некоторые ученые считают, что основными источниками поступления углеводородов на морском дне являются процессы разложения органического вещества [Леин, 2004, 2005], забывая при этом, что первичный углерод в гидросфере на ранней стадии развития Земли имел абиогенное происхождение. За несколько миллиардов лет сообщества прокариот съели этот первичный бульон в водной среде. После этого сообщества простейших начали формировать оазисы жизни около зон региональных разломов, где продолжается поступление углеводородов из недр.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, гераклиты как своеобразный продукт жизнедеятельности микроорганизмов в местах выхода глубинных флюидов имеют широкое распространение в пространстве и во времени. Результаты геохимических исследований подтвердили предположение об образовании их карбонатного материала за счет переработки глубинных флюидов. В Юго-Западном Крыму гераклиты являются геологическим памятником углеводородной палеодегазации миоцена, которая связана с неотектоническим этапом поднятия Горного Крыма. Наличие в их составе метана, этана, пропана и нефтепродуктов позволяет сделать предположение о перспективах находок месторождений нефти и газа в Севастопольском регионе.

Авторы выражают благодарность Е.Ф. Шнюкову, В.В. Масленникову и В.В. Мурзину за полезное обсуждение статьи.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Анисимов А.Ю., Анисимова С.А., Титоренко Т.Н. (2012) Палеонтология докембрия. Фитолиты (строматолиты и микрофитолиты). Иркутск: Иркутский университет, 118 с.
- Астахова Н.В., Сорочинская А.В. (2001) Баритовая и карбонатная минерализация в осадках впадины Дерюгина Охотского моря. *Океанология*, **41**(3), 447-455.
- Барковская М.Г. (1970) К проблеме неогенового вулканизма в Крыму и Северном Причерноморье. *Литология и полезн. ископаемые*, (6), 132-137.
- Белокрыс Л.С. (1969) Горизонты пятнистых пород в толще сармата юга УССР. *Изв. высших учебных заведений. Геология и разведка*, (7), 17-25.
- Виноградов А.П. (1962) Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. *Геохимия*, (7), 555-571.
- Винокуров С.Ф., Готтих Р.П., Писоцкий Б.И. (2000) Комплексный анализ распределения лантаноидов в асфальтенах, водах и породах для выяснения условий образования нефтяных месторождений. *Докл. АН*, **370**(1), 83-86.
- Геворкьян В.Х., Бураков В.И., Исагулова Ю.К., Иванов М.К., Конюхов А.И., Кульницкий Л.М. (1991) Газовыделяющие постройки на дне северо-западной части Черного моря. *Докл. АН УССР*, (4), 80-85.
- Гольдшмидт В.М. (1938) Сборник. статей по геохимии редких элементов. М.; Л.: ГОНТИ, 244 с.
- Готтих Р.П., Винокуров С.Ф., Писоцкий Б.И. (2009) Редкоземельные элементы как геохимический критерий эндогенных источников микроэлементов в нефти. *Докл. АН*, **425**(2), 1-5.
- Дунин-Барковская Э.А. (1978) Геохимия и минералогия висмута (Чаткало-Кураминские горы). Ташкент: ФАН Узб. ССР, 272 с.
- Занин Ю.Н., Замирайлова А.Г., Эдер А.Г., Красавчиков В.О. (2011) Редкоземельные элементы в баженовской свите Западно-Сибирского осадочного бассейна. *Литосфера*, (6), 38-54.
- Интерпретация геохимических данных (под ред. Е.В. Склярова). Т. I. (2001) М.: Интернет Инжиниринг, 288 с.
- Кронен Д. (1982) Подводные минеральные месторождения. М.: Мир, 392 с.
- Крупенин М.Т. (2005) Геолого-геохимические типы и систематика РЗЭ месторождений Южно-Уральской магнетитовой провинции. *Докл. АН*, **405**(2), 243-246.
- Крылов И.Н. (1975) Строматолиты рифея и фанерозоя СССР. М.: Наука, 243 с.
- Кузнецов В.Г. (2015) Литология микробиолитов. *Вестн. РАН*, **85**(12), 1092-1102.
- Леин А.Ю. (2004) Аутигенное карбонатообразование в океане. *Литология и полезн. ископаемые*, (1), 3-34.
- Леин А.Ю. (2005) Потоки метана из холодных метановых сипов Черного и Норвежского морей: количественные оценки. *Геохимия*, (4), 138-159.
- Летникова Е.Ф. (2005) Геохимическая специфика карбонатных отложений различных геодинамических обстановок северо-восточного сегмента Палеоазиатского океана. *Литосфера*, (1), 70-81.
- Летников Ф.А., Заечковский Н.А., Летникова А.Ф. (2010) К вопросу о геохимической специализации глубинных высокоуглеродистых систем. *Докл. АН*,

- 433(3), 374-377.
- Лукин А.Е., Лысенко В.И., Лысенко Н.И., Наумко И.В. (2006) О происхождении гераклитов. *Геология Украины*, (3), 23-39.
- Лысенко В.И. (2013) Гераклиты – свидетели глубинной палеодегазации в Юго-Восточной части Паратетиса (Юго-Западный Крым). *Геол. журн.*, (1), 29-37.
- Лысенко В.И. (2014) Перспективы поиска месторождений нефти и газа в Юго-Западном Крыму по результатам изучения палеодегазации неогена и геологии региона. *Пространство и Время*, 16(2), 234-244.
- Лысенко В.И., Цельмович В.А. (2017) Результаты изучения минералогии материала бактериальных палеопостроек миоцена из зон глубинной палеодегазации (Юго-Западный Крым). *Электронное научное издание "Альманах Пространство и Время"*, (1), 14 с.
- Лысенко В.И., Шик Н.В. (2015) Состав флюидов современной дегазации и процессы карбонатной цементации в пляжной зоне бухты Ласпи (Южный берег Крыма). *Бюл. МОИП. Отд. Геол.*, 90(1), 81-89.
- Лысенко Н.И., Лысенко В.И. (2001) Необычный камень – "гераклит" – и проблемы дегазации метана в миоцене Крыма. *Сб. докл. III Междунар. конф. "Крым-2001": Геодинамика и нефтегазоносные системы Черноморско-Каспийского региона*. Симферополь, Ялта: Изд. "Форма", 76-82.
- Маслов В.П. (1960) Строматолиты. М.: Наука, 188 с.
- Мизенс Г.А., Степанова Т.И., Кучева Н.А. Сапурин С.А. (2014) Геохимические особенности известняков и условия осадконакопления на изолированной карбонатной платформе в позднем девоне и начале карбона на восточной окраине Урала. *Литосфера*, (6), 53-76.
- Минцер Э.Ф., Прокопчук В.П. (1987) Висмут в изверженных породах. *Геохимия*, (3), 350-353.
- Ронов А.Б., Балашов Ю.А., Мигдисов А.А. (1967) Геохимия редкоземельных элементов в осадочном цикле. *Геохимия*, (1), 3-19.
- Сывороткин В.Л. (1993) Дегазация Земли и разрушение озонового слоя. *Природа*, (9), 35-45.
- Тейлор С.Р., Мак-Леннан С.М. (1988) Континентальная кора, ее состав и эволюция. М.: Мир, 379 с.
- Шатров В.А., Сиротин В.И., Войцеховский Г.В., Белянцева Е.Е. (2007) Воздействие флюидных процессов на микроэлементный состав осадочных пород Лосевской шовой зоны. Материалы междунар. геол. конф.: *Изменяющаяся геологическая среда: пространственные временные взаимодействия эндогенных и экзогенных процессов*, Т. 2. Казань: КГУ, 129-133.
- Шнюков Е.Ф., Коболев В.П., Пасынков А.А. (2013) Газовый вулканизм Черного моря. Киев: Логос, 283 с.
- Шнюков Е.Ф., Щербаков Е.Е., Шнюкова Е.Е. (1997) Палеоостровная дуга севера Черного моря. Киев: Чернобыльинформ, 287 с.
- Юдович Я.Э. (2006) Пай-Хойский геохимический феномен: Дыхание мантии. *Вестн. Коми НЦ УрО РАН*, (4), 8-13.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П. (2011) Геохимические индикаторы литогенеза (литологическая геохимия). Сыктывкар: Геопринт, 742 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П. (2000) Основы литохимии. СПб.: Наука, 479 с.
- Bau M. (1996) Controls of the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf and lanthanide tetrad effect. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 123, 323-333.
- Boyle R.W., Jonasson X.R. (1984) The geochemistry of antimony and its use as an indicator element in geochemical prospecting. *J. Geochem. Explor.*, 20, 223-302.
- Burne R.V., Moore L.S. (1987) Mikrobiolites: Organosedimentary Deposits of Bentic Microbial Communities. *Palaios*, (3), 241-254.
- Novikova S.A., Shnyukov Y.F., Sokol E.V., Kozmenko O.A., Semenova D.V., Kutny V.A. (2015) A methane-derived carbonate build-up at a cold seep on the Crimean slope, north-western Black Sea. *Mar. Geol.*, 363, 160-173.

## REFERENCES

- Anisimov A.Yu., Anisimova S.A., Titorenko T.N. (2012) *Paleontologiya dokembriya. Fitolity (stromatolity i mikrofitolity)* [Precambrian Paleontology. Phytolites (stromatolites and microphytolites)]. Irkutsk, Irkutsk Univ. Publ., 118 с. (In Russian)
- Astakhova N.V., Sorochinskaya A.V. (2001) Barite and carbonate mineralization in sediments of the Deryugin basin of the Okhotsk Sea. *Okeanologiya*, 41(3), 447-455. (In Russian)
- Barkovskaya M.G. (1970) On the problem of Neogene volcanism in the Crimea and the Northern Black Sea region. *Litol. Polezn. Iskop.*, (6), 132-137. (In Russian)
- Bau M. (1996) Controls of the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf and lanthanide tetrad effect. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 123, 323-333.
- Belokryz L.S. (1969) Horizons of spotted rocks in the Sarmatian strata of the south of the Ukrainian SSR. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Geologiya i razvedka*, (7), 17-25. (In Russian)
- Boyle R.W., Jonasson X.R. (1984) The geochemistry of antimony and its use as an indicator element in geochemical prospecting. *J. Geochem. Explor.*, 20, 223-302.
- Burne R.V., Moore L.S. (1987) Mikrobiolites: Organosedimentary Deposits of Bentic Microbial Communities. *Palaios*, 3, 241-254.
- Dunin-Barkovskaya E.A. (1978) *Geokhimiya i mineralogiya vismuta (Chatkalo-Kuraminskie gory)* [Geochemistry and mineralogy of Bismuth]. Tashkent, FAN Uzb. SSR Publ., 272 p. (In Russian)
- Gevork'yan V.H., Burakov V.I., Isagulova Yu.K., Ivanov M.K., Konyukhov A.I., Kul'nitskii L.M. (1991) Gasemitting constructions at the bottom of the northwestern part of the Black Sea. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, (4), 80-85. (In Russian)
- Gol'dshmidt V.M. (1938) *Sbornik statei po geokhimii redkikh elementov* [Collection of papers on Geochemistry of REE]. Moscow, Leningrad, GONTI Publ., 244 p. (In Russian)
- Gottikh R.P., Vinokurov S.F., Pisotskii B.I. (2009) Rare earth elements as a geochemical criterion for endogenous sources of trace elements in oil. *Dokl. Akad. Nauk*, 425(2), 1-5. (In Russian)
- Interpretatsiya geokhimicheskikh dannykh* (pod red. E.V. Sklyarova). T. I [Interpretation of geochemical data (under the editorship of E.V. Sklyarov). V. I]. (2001) Moscow, Internet Inzhiniring Publ., 288 p. (In Russian)
- Kronen D. (1982) *Podvodnye mineral'nye mestorozhde-*

- niya [Underwater mineral deposits]. Moscow, Mir Publ., 392 p. (In Russian)
- Krupenin M.T. (2005) Geological and geochemical types and systematics of REE deposits in the South Ural magnesite province. *Dokl. Akad. Nauk*, **405**(2), 243-246. (In Russian)
- Krylov I.N. (1975) *Stromatolity rifeya i fanerozooya SSSR* [Stromatolites of the Riphean and Phanerozoic of the USSR]. Moscow, Nauka Publ., 243 p. (In Russian)
- Kuznetsov V.G. (2015) Lithology of microbiolites. *Vest. Ros. Akad. Nauk*, **85**(12), 1092-1102. (In Russian)
- Lein A.Yu. (2004) Authigenic carbonate formation in the ocean. *Litol. Polezn. Iskop.*, (1), 3-34. (In Russian)
- Lein A.Yu. (2005) Methane flows from cold methane vents of the Black and Norwegian Seas: quantitative estimates. *Geokhimiya*, (4), 138-159. (In Russian)
- Letnikova E.F. (2005) Geochemical specificity of carbonate deposits of various geodynamic settings of the northeastern segment of the Paleo-Asian Ocean. *Litosfera*, (1), 70-81. (In Russian)
- Letnikov F.A., Zaehkovskii N.A., Letnikova A.F. (2010) On the issue of geochemical specialization of deep high-carbon systems. *Dokl. Akad. Nauk*, **433**(3), 374-377. (In Russian)
- Lukin A.E., Lysenko V.I., Lysenko N.I., Naumko I.V. (2006) On the Origin of Heraclitus. *Geologiya Ukrainy*, (3), 23-39. (In Russian)
- Lysenko V.I. (2013) Heraclitus – witnesses of deep paleodegassing in the South-Eastern part of Paratetis (South-Western Crimea). *Geologicheskii zhurnal*, (1), 29-37. (In Russian)
- Lysenko V.I. (2014) Prospects for the search for oil and gas deposits in the South-Western Crimea based on the results of the study of Neogene paleodegasification and geology of the region. *Prostranstvo i Vremya*, **16**(2), 234-244. (In Russian)
- Lysenko V.I., Shik N.V. (2015) Composition of modern degassing fluids and carbonate cementation processes in the beach area of Laspi Bay (South Coast of Crimea). *Byull. MOIP. Otd. Geol.*, **90**(1), 81-89. (In Russian)
- Lysenko V.I., Tsel'movich V.A. (2017) The results of a study of the mineralogy of the material of bacterial paleostructures of the Miocene from zones of deep paleodegasification (South-Western Crimea). *Elektronnoe nauchnoe izdanie "Al'manakh Prostranstvo i Vremya"*, (1), 14 p. (In Russian)
- Lysenko N.I., Lysenko V.I. (2001) An unusual stone – “heraclitus” – and the problems of methane degassing in the Miocene of Crimea. *Sb. dokl. III Mezhdunar. Konf. "Krym-2001": Geodinamika i neftegazonosnye sistemy Chernomorsko-Kaspiiskogo regiona* [Coll. Reports of III International conf. “Crimea-2001”: Geodynamics and oil and gas systems of the Black Sea-Caspian region]. Simferopol', Yalta, Forma Publ., 76-82. (In Russian)
- Maslov V.P. (1960) *Stromatolity* [Stromatolites]. Moscow, Nauka Publ., 188 p. (In Russian)
- Mintser E.F., Prokopchuk V.P. (1987) Bismuth in igneous rocks. *Geokhimiya*, (3), 350-353. (In Russian)
- Mizens G.A., Stepanova T.I., Kucheva N.A., Sapurin S.A. (2014) Geochemical features of limestone and sedimentation conditions on an isolated carbonate platform in the Late Devonian and Early Carboniferous on the eastern outskirts of the Urals. *Litosfera*, (6), 53-76. (In Russian)
- Ronov A.B., Balashov Yu.A., Migdisov A.A. (1967) Geochemistry of rare-earth elements in the sedimentary cycle. *Geokhimiya*, (1), 3-19. (In Russian)
- Syvorotkin V.L. (1993) Degassing the Earth and destroying the ozone layer. *Priroda*, (9), 35-45. (In Russian)
- Teilor S.R., Mak-Lennan S.M. (1988) *Kontinental'naya kora, ee sostav i evolyutsiya* [Continental crust, its composition and evolution]. Moscow, Mir Publ., 379 p. (In Russian)
- Shatrov V.A., Sirotin V.I., Voitsekhovskiy G.V., Belyavtseva E.E. (2007) The Impact of fluid processes on the trace element composition of sedimentary rocks of Losevskaya suture zone. *Materialy Mezhdunarodnoi geologicheskoi konferentsii "Izmenyayushchayasya geologicheskaya sreda: prostranstvennye i vremennye vzaimodeystviya endogennykh i ekzogennykh protsessov"* T. 2 [Proc. of the International. Geol. Conf.: The changing geological environment: spatial and temporal interaction of endogenous and exogenous processes, vol. 2]. Kazan, Kazan State Univ. Publ., 129-133 (In Russian)
- Shnyukov E.F., Kobolev V.P., Pasyukov A.A. (2013) *Gazovyi vulkanizm Chernogo morya* [Gas volcanism of the Black Sea]. Kiev, Logos Publ., 283 p. (In Russian)
- Shnyukov E.F., Shcherbakov E.E., Shnyukova E.E. (1997) *Paleoostrovnyaya duga severa Chernogo morya* [Paleo-island arc of the north of the Black Sea]. Kiev, Chernobyl'inform Publ., 287 p. (In Russian)
- Vinogradov A.P. (1962) Average concentrations of chemical elements in the main types of igneous rocks of the Earth's crust. *Geokhimiya*, (7), 555-571. (In Russian)
- Vinokurov S.F., Gottikh R.P., Pisotskii B.I. (2000) A comprehensive analysis of the distribution of lanthanides in asphaltenes, waters, and rocks to elucidate the conditions for the formation of oil fields. *Dokl. Akad. Nauk*, **370**(1), 83-86. (In Russian)
- Yudovich Ya.E. (2006) Pai Khoi Geochemical Phenomenon: Breath of the Mantle. *Vestnik Komi NTs UrO RAN*, (4), 8-13. (In Russian)
- Yudovich Ya.E., Ketris M.P. (2011) *Geokhimicheskie indikatorny litogeneza (litologicheskaya geokhimiya)*. [Geochemical indicators of lithogenesis (lithological Geochemistry)]. Syktyvkar, Geoprint Publ., 742 p. (In Russian)
- Yudovich Ya.E., Ketris M.P. (2000) *Osnovy litokhimii* [Foundations of lithochemistry]. St.Petersburg, Nauka Publ., 479 p. (In Russian)
- Zanin Yu.N., Zamirailova A.G., Eder A.G., Krasavchikov V.O. (2011) Rare earth elements in the Bazhenov formation of the West Siberian sedimentary basin. *Litosfera*, (6), 38-54. (In Russian)