

Глубоководные органогенно-карбонатные постройки в северной зоне Срединно-Атлантического хребта

А. И. Антошкина¹, И. Г. Добрецова², В. И. Силаев¹, Д. В. Киселёва³, В. Н. Филиппов¹,
И. В. Смолева¹, Н. В. Чередниченко³

¹Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, 167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 54,
e-mail: Antoshkina@geo.komisc.ru

²АО “Полярная морская геологоразведочная экспедиция”, 198412, г. Санкт-Петербург, ул. Победы, 24

³Институт геологии и геохимии УрО РАН, 620110, г. Екатеринбург, ул. Акад. Вонсовского, 15

Поступила в редакцию 24.07.2022 г., принята к печати 04.10.2022 г.

Объект исследования. Ветвистые и конусообразные карбонатные постройки, поднятые с глубин от 1986 до 2973 м во внеосевой зоне рифтовой долины северной части Атлантического океана на участках активного молодого вулканизма. Дно океана здесь сложено базальтоидами и серпентинизированными габбро-перидотитами, фрагментарно перекрытыми пелагическими карбонатными осадками. **Цель.** Доказать органогенную природу этих карбонатных построек и выявить особенности, ранее не отмечавшиеся в глубоководных карбонатных постройках подобного типа. **Материалы и методы.** Карбонатные постройки в количестве около 100 образцов, первичные исследования которых проводились непосредственно во время рейсов на корабле. Аналитические методы включали в себя оптическую микроскопию, электронную микроскопию, рентген-флуоресцентную спектроскопию, рентгеновскую дифрактометрию, инфракрасную спектроскопию, масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой, изотопную масс-спектрометрию. **Результаты.** Важными признаками изученных построек являются концентрически-зональная структура, образующаяся вокруг осевого канала, и тонкая темно-коричневая корка карбонатно-железомарганцевого состава. В теле построек и корках выявлены обилие фосфоритов планктонной фауны и распространение минерализованных биопленок с бактериоморфными структурами и гликокаликсом. В составе карбонатных построек установлено более 50 микроэлементов, в том числе 11 эссенциальных (жизненно необходимых), 18 физиогенно-активных и 22 антибионтов. Отношения групповых содержаний элементов эссенциалов и антибионтов варьируют в пределах от 0.67 в верхней части построек до 0.001 в нижней их части и до 0.0006 в вулканогенном субстрате. Аналогично ведет себя и отношение концентраций эссенциального цинка к физиогенно-активной меди. В кальците углерод по изотопному составу ($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -0.16 \pm 1.03\text{‰}$) соответствует морским осадочным карбонатам, а кислород, напротив, обнаруживает аномально изотопно-тяжелые значения ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 34.44 \pm 3.21\text{‰}$). В железомарганцевых карбонатах соответствующие значения составляют $-3 \dots -1$ и $32 \dots 35\text{‰}$. **Выводы.** Карбонаты построек представляют собой твердые растворы на основе кальцита в самом теле построек и на основе бинарного ряда сидерит-родохрозит в составе бурых корок. Особенности состава, строения, химизма и минеральной смеси карбонатных твердых растворов отражают условия бактериально-стимулированного минералообразования. В ходе изотопных исследований впервые установлен феномен сочетания в изученных карбонатных постройках принципиально разных по генетической природе углерода и кислорода, для объяснения которого предложена схема изотопного обмена кислородом между морским бикарбонатом и сульфатом при активном участии сульфатредуцирующих бактерий.

Ключевые слова: минерализованные биопленки, химический состав, микроэлементы, карбонатные твердые растворы, морфология, карбонатные постройки, рифтовая долина, север Атлантики

Источник финансирования

Работа проводилась в рамках государственного задания ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (№ 1021062311457-5-1.5.6). Анализ содержания микроэлементов проведен в ЦКП “Геоаналитик” ИГГ УрО РАН в рамках темы № АААА-А18-118053090045-8 государственного задания ИГГ УрО РАН. Дооснащение и комплексное развитие ЦКП “Геоаналитик” ИГГ УрО РАН осуществлялись при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, соглашение № 075-15-2021-680

Для цитирования: Антошкина А.И., Добрецова И.Г., Силаев В.И., Киселёва Д.В., Филиппов В.Н., Смолева И.В., Чередниченко Н.В. (2022) Глубоководные органогенно-карбонатные постройки в северной зоне Срединно-Атлантического хребта. *Литосфера*, 22(6), 761-782. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2022-22-6-761-782>

For citation: Antoshkina A.I., Dobretsova I.G., Silaev V.I., Kiseleva D.V., Filippov V.N., Smoleva I.V., Cherednichenko N.V. (2022) Deep-sea organogenic-carbonate buildups in the northern zone of the Mid-Atlantic Ridge. *Lithosphere (Russia)*, 22(6), 761-782. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2022-22-6-761-782>

© А.И. Антошкина, И.Г. Добрецова, В.И. Силаев, Д.В. Киселёва, В.Н. Филиппов, И.В. Смолева, Н.В. Чередниченко, 2022

Deep-sea organogenic-carbonate buildups in the northern zone of the Mid-Atlantic Ridge

Anna I. Antoshkina¹, Irina G. Dobretsova², Valery I. Silaev¹, Dar'ya V. Kiseleva³,
Vasily N. Filippov¹, Irina V. Smoleva¹, Nadezhda V. Cherednichenko³

¹N.P. Yushkin Institute of Geology, Komi SC UB RAS, 54 Pervomaiskaya st., Syktyvkar 167982, Russia,
e-mail: Antoshkina@geo.komisc.ru

²JSC "Polar Marine Geological Exploration Expedition", 24 Pobeda st., St. Petersburg 198412, Russia

³A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch of RAS, 15 Akad. Vonsovsky st.,
620110 Ekaterinburg, Russia

Received 24.07.2022, accepted 04.10.2022

Research subject. Carbonate formations raised from depths up 1986 to 2973 m in the off-axis zone of the rift valley of the North Atlantic Ocean in areas of active young volcanism. The ocean floor here is composed of basaltoids and serpentinized gabbro-peridotites fragmentarily overlain by carbonate pelagic sediments. **Aim.** To confirm the organogenic nature of these carbonate formations and to reveal new features of deep-water carbonate structures of this type. **Materials and methods.** The research objects comprised 100 samples of branched and cone-shaped/crater-like carbonate formations, the primary studies of which were carried out directly on the research vessel. Analytical methods included optical microscopy, electron microscopy, X-ray fluorescence spectroscopy, X-ray diffractometry, infrared spectroscopy, inductively coupled plasma mass spectrometry, and isotope mass spectrometry. **Results.** Among the most important features of the studied formations were found to be a concentric-zonal structure, which forms around the axial channel, and a thin dark brown crust of carbonate-ferromanganese composition. The abundance of planktonic fauna fossils and the distribution of mineralized biofilms with bacteriomorphic structures and glycocalyx were found in the body of crusts of the studied formations. More than 50 trace elements were found, including 11 essential (vital), 18 physiogenically-active and 22 antibiotic elements. The ratios of group contents of essential and antibiotic elements vary from 0.67 in the upper part of the structures to 0.001 in their lower part and up to 0.0006 in the volcanogenic substrate of the carbonate buildups. The ratio of the concentrations of essential zinc to physiogenically-active copper behaves similarly. In calcite, the isotopic composition of carbon, $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -0.16 \pm 1.03\text{‰}$, corresponds to marine sedimentary carbonates; conversely, while oxygen exhibits anomalously isotopically heavy values, $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 34.44 \pm 3.21\text{‰}$. In ferromanganese carbonates, the corresponding values are $-3 \dots 1$ and $32 \dots 35\text{‰}$. **Conclusions.** The studied carbonate formations are solid solutions based on calcite in their body and based on siderite-rhodochrosite binary series in the composition of brown crusts. Specific features of the chemism and mineral compatibility of carbonate solid solutions reflect the conditions of microbially-stimulated mineral formation. The conducted isotopic studies discovered the phenomenon of a combination of carbon and oxygen, fundamentally different in genetic nature, in the studied formations. For the explanation of this fact, a scheme for isotopic exchange of oxygen between marine bicarbonate and sulfate with the active participation of sulfate-reducing bacteria was proposed.

Keywords: mineralized biofilms, chemical composition, trace elements, carbonate solid solutions, morphology of carbonate buildups, rift valley, North Atlantic

Funding information

The work was carried out within the framework of the state assignment of Komi SC UB RAS (No. 1021062311457-5-1.5.6). Determination of trace elements was carried out at the "Geoanalitik" Center for Collective Use of the Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences in the framework of theme No. AAAA-A18-118053090045-8 of the state order IGG UB RAS. The re-equipment and comprehensive development of "Geoanalitik" is financially supported by the grant of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Agreement No. 075-15-2021-680)

ВВЕДЕНИЕ

Установлено, что в осадках большей части акватории Атлантического океана, включая гемипелагические, могут протекать анаэробные процессы сульфатредукции и метаногенеза (Леин и др., 2002; Леин, Иванов, 2009). По данным Е.С. Базилевской (2007), при изучении приэкваториальной части Атлантического океана в активной межрифтовой зоне у разломов на базальте образуются карбонатные железомарганцевые корки в виде коралловидного нароста до 50 мм, а на серпентините – до 22 мм толщиной. В.Х. Геворкян (2011) считает, что мар-

ганцевыми корками обрастают кораллы, прикрепленные к вулканическому или осадочному субстрату. Как известно, в рифтовых зонах срединно-океанических хребтов происходят процессы спрединга, сопровождающиеся специфичным вулканизмом и образованием молодой океанической коры. Система трансформных разломов Срединно-Атлантического хребта (САХ) при их пересечении формирует тектонически ослабленные зоны, через которые продукты гидротермального изменения глубинных пород могут подниматься к поверхности океанского дна и формировать активные или неактивные гидротермальные поля с железомар-

ганцевой, сульфидной и карбонатной минерализацией.

В 2000-х гг. в районе массива Атлантис Северной Атлантики были обнаружены два крупных участка с карбонатными постройками: Лост-Сити и Лост-Виллидж. Стеноподобные карбонатные постройки Лост-Сити высотой от 1.5 до 60.0 м образуются на глубине 700–850 м и характеризуются присутствием на поверхности черной Fe-Mn-корки (Леин и др., 2002). Карбонатные постройки Лост-Виллидж на глубине 1016–1072 м образуют светлые или покрытые черной Fe-Mn-коркой выступы карбонатных пород на дне высотой до 1.5 м (Леин и др., 2007). Минералогические исследования карбонатных построек показали, что основными минеральными фазами изученных проб Лост-Виллидж являются кальцит, арагонит и кальцит с переменным катионным составом, а минеральная ассоциация построек Лост-Сити представлена бруситом и в различных соотношениях кальцитом, арагонитом, а также серпентином (Дара и др., 2009). По изотопным характеристикам кислорода карбонатные постройки имеют близкие величины, но существенно различаются по углероду (Леин и др., 2007, рис. 4), что отражает различия в условиях формирования карбонатов первичной гидротермальной ассоциации с бруситом (на активном гидротермальном поле) и карбонатов арагонит-кальцитовый ассоциации на неактивном поле.

На примере построек Лост-Сити рассмотрено поведение изотопов углерода, кислорода и стронция в процессе подводного осаждения неорганических карбонатов (Дубинина и др., 2020). Одним из крайне малоизученных объектов являются кораллообразные органогенно-карбонатные постройки (ОКП), минералого-геохимические исследования которых только начинаются. Дополнительную актуальность этим исследованиям придает факт пространственно-генетической связи ОКП с молодым океаническим вулканизмом, с которым генетически связаны и поля глубоководных сульфидно-полиметаллических минерализаций и оруденений (Леин и др., 2007), поиски которых на дне океанов активно проводятся, по крайней мере с 1960-гг.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАЙОНА

Исследуемые ОКП выявлены в интервале глубин 1986–2973 м в пределах Российского сектора САХ с координатами от 20° до 13° с. ш. во внеосевой зоне рифтовой долины (рис. 1). Основная масса исследуемых ОКП обнаружена на глубинах 2200–2500 м. Отдельные экземпляры были подняты с глубины 1986 м (вершина горы 13°49'), а максимальная глубина составляла 2973 м. Образцы отбирались в рейсах № 34, 36, 37, 39 и 41 НИС “Профессор Логачёв” с 2011 по 2019 г. и в рей-



Рис. 1. Район исследований (выделен красным цветом) в пределах северной части Срединно-Атлантического хребта.

Fig. 1. Study area (highlighted in red) within the northern part of the Mid-Atlantic Ridge.

се № 2 ОИС “Янтарь” в 2016 г. Образцы отбирались не только на рудных полях (Петербургское – глубина 2973 м, Холмистое – 2750 м), но и в районе выявленных геофизических аномалий проявлений молодого подводного вулканизма, где базальты прорвали осадки голоцен-позднеплейстоценового возраста. На этом отрезке САХ дно океана сложено базальтоидами и серпентинизированными габбро-перидотитами, фрагментарно перекрытыми карбонатными пелагическими осадками (Добрецова, Оськина, 2015; Добрецова, 2020). Последние представлены кокколито-фораминиферовыми илами мощностью до первых метров с прослоями птероподовых илов мощностью до 20 см, возраст которых, по данным изучения планктонных фораминифер, датируется как голоцен-поздний плейстоцен (Габлина и др., 2012). Физико-химические расчетные параметры (Eh и pH) карбонатных фоновых отложений характеризуются стабильным pH (от 7.4 до 7.8) и всегда положительным Eh (от +235 до +267 мВ), которые типичны для всего разреза. В ближайших сульфидных постройках рудного тела эти параметры резко изменяются до –130 мВ (Eh) и 6.8 (pH) (Габлина и др., 2017).

При наблюдениях дна Атлантического океана в этом районе в местах молодого вулканизма И.Г. Добрецовой обнаружено нескольких типов карбонатных построек, размеры которых обычно чуть менее 10 см и редко превышают 15–20 см в длину. Молодые базальты и туффиты лежат на птероподо-кокколито-фораминиферовых осадках и покрыты твердыми бактериальными образованиями различных форм, преимущественно в виде палочек. Другие карбонатные постройки по форме ею разделены на пять групп (рис. 2): сложные, конусовидные, завершённые округлые холмики, ветвящиеся и утолщенные тела с небольшими отростками. Карбонатные постройки отмечались и на базальтах, и на серпентинитах, и на осадках, как литифицированных, так и рыхлых. В последнем случае они просто лежат на осадках, иногда сплошным ковром покрывая участки дна, как ветки деревьев после сильного урагана.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследований послужили ветвистые и конусовидные/кратероподобные карбонатные постройки. Первичное макроскопическое исследование ≈ 100 отобранных образцов с постройками проводилось на корабле, они не промывались дистиллятом, просто высушивались. Позже в камеральных условиях использовался комплекс методов, включающий в себя оптическую микроскопию (OLYMPUS PX51), аналитическую сканирующую электронную микроскопию (JSM 6400 Jeol), рентген-флуоресцентную спектроскопию (XRF-1800 Shimadzu), рентгеновскую дифрактометрию (XRD-6000 Shimadzu), инфракрасную спектроскопию (ФТ-2 Инфралюм), масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой (NexION 300S), изотопную масс-спектрометрию (проточный масс-спектрометр Delta V Advantage и аналитический

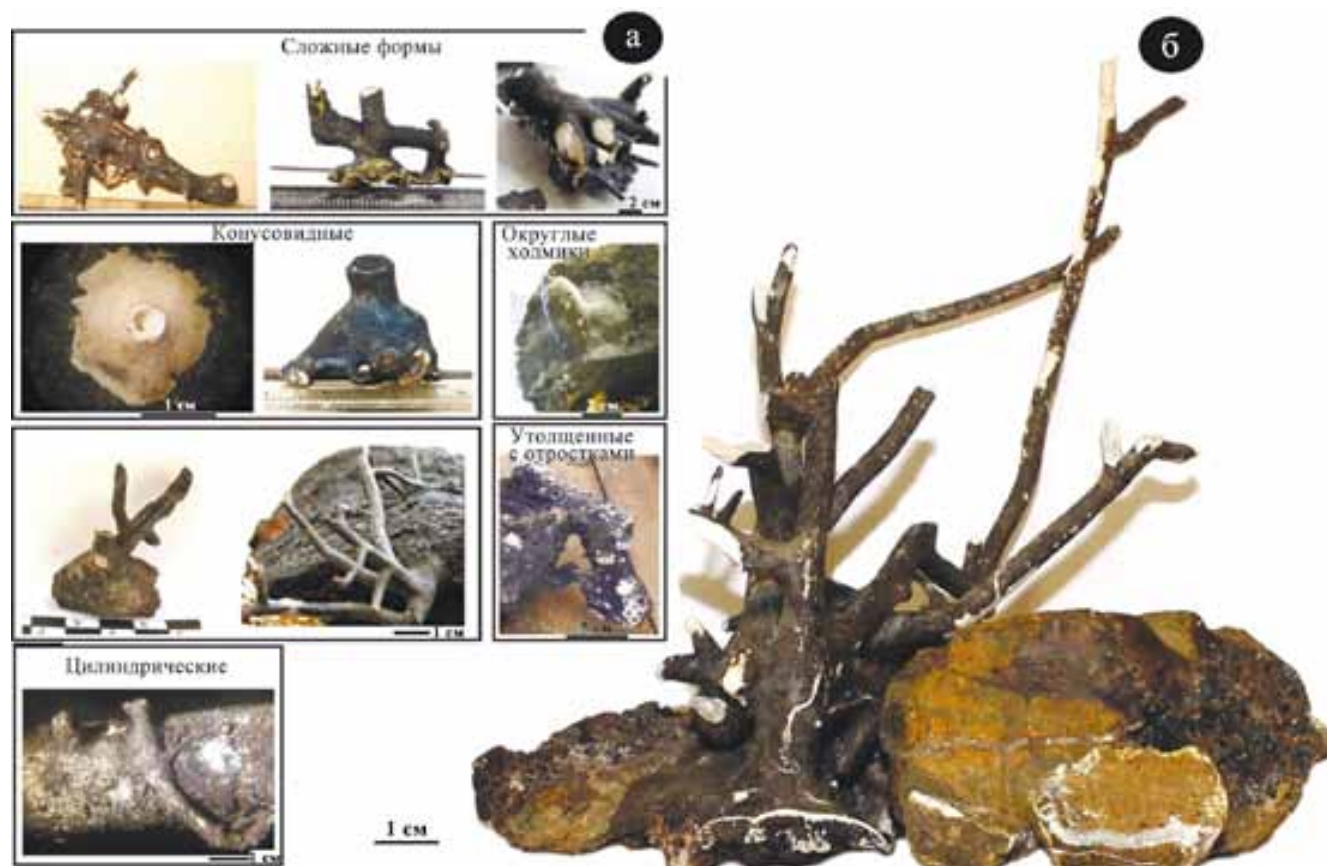


Рис. 2. Морфологические разновидности карбонатных построек (а) и типичный пример исследованной постройки, образованной на субстрате океанических вулканитов (б).

Fig. 2. Morphological varieties of carbonate build-ups (a) and a typical example of the studied build-up formed on the substrate of oceanic volcanic rocks (b).

комплекс Thermo Fisher). Значения $\delta^{13}\text{C}$ даны в промилле относительно стандарта PDB, $\delta^{18}\text{O}$ – относительно стандарта SMOW, калиброванного по международному стандарту NBS 19 (TS-limestone). Ошибка определений как $\delta^{13}\text{C}$, так и $\delta^{18}\text{O}$ не превышает $\pm 0.1\text{‰}$ (1σ). В ходе анализов применялись соответствующие стандарты и эталонные образцы. Основная часть аналитических работ осуществлена в ЦКП “Геонаука” ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, определение микроэлементов методом масс-спектрометрии индуктивно-связанной плазмы (ИСП-МС) проведено в ЦКП “Геоаналитик” ИГГ УрО РАН (г. Екатеринбург).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Состав и строение органогенно-карбонатных построек

Исследованные постройки в большинстве своем характеризуются причудливой ветвистостью и преимущественно светлой окраской, но часто их тела с поверхности обрастают тонкими темными корками, что придает постройкам темный цвет (рис. 3а–г). В поперечном строении построек выявляется концентрическая зональность, степень проявления которой варьирует от незначительной до контрастной (рис. 3д, ж). Тела построек характе-

ризуются продольной однородностью, но при этом присутствует внутренний канал, как полый, так и заполненный органогенным карбонатным осадком, сложенным раковинами птеропод, кокколитофорид, остракод, фораминифер. При переходе от биогенного осадка из канала к стенке карбонатной постройки отчетливо проявляется микрогубчатая структура, свойственная бактериальным постройкам. Сама корка имеет сложное строение, в ее составе отчетливо различаются микрослойки разной структуры.

В режиме СЭМ выявляется сложно скульптурированный и мозаично-трещиноватый характер поверхности построек (рис. 4а, в), где также присутствуют фоссилии, возможно, трубчатых червей, участками покрытые, как и сама поверхность, многочисленными кокколитофорами и фораминиферами (рис. 4е). Раковины подвержены растворению с переотложением вещества в стенки построек. Кроме того, они обволакиваются бактериальной фоссилизированной биопленкой с многочисленными минеральными включениями (Антошкина и др., 2020). В Атлантике уровень карбонатного растворения приходится, по разным источникам, на глубину 4.5 км (Friis et al., 2007), 4.3–4.6 км (Куприн, 2014) и даже ниже 5400 м (Keating-Bitonti, Peters, 2019), но глубины распространения изученных карбонатных построек расположены существенно

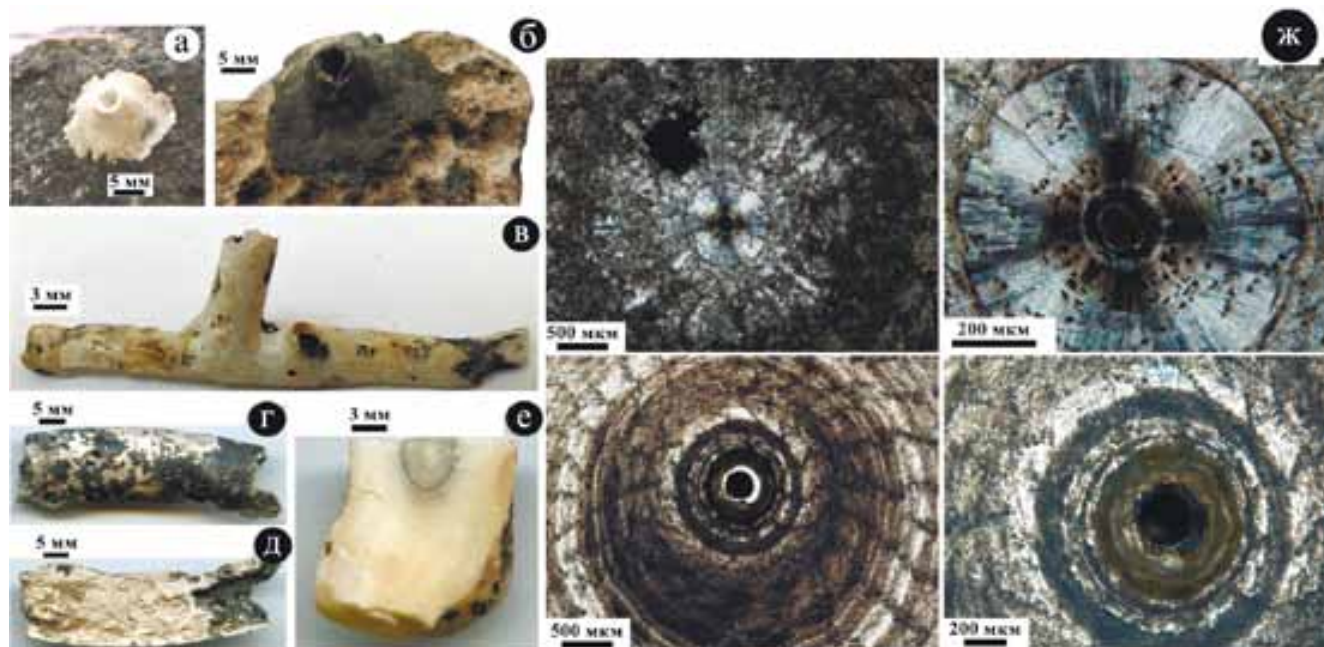


Рис. 3. Морфология (а–е) и внутреннее строение (ж) исследованных построек.

ж – сечения построек под оптическим микроскопом, николи х.

Fig. 3. Morphology (a–e) and internal structure (ж) of the studied build-ups.

ж – sections of build-ups under an optical microscope, nicoli x.

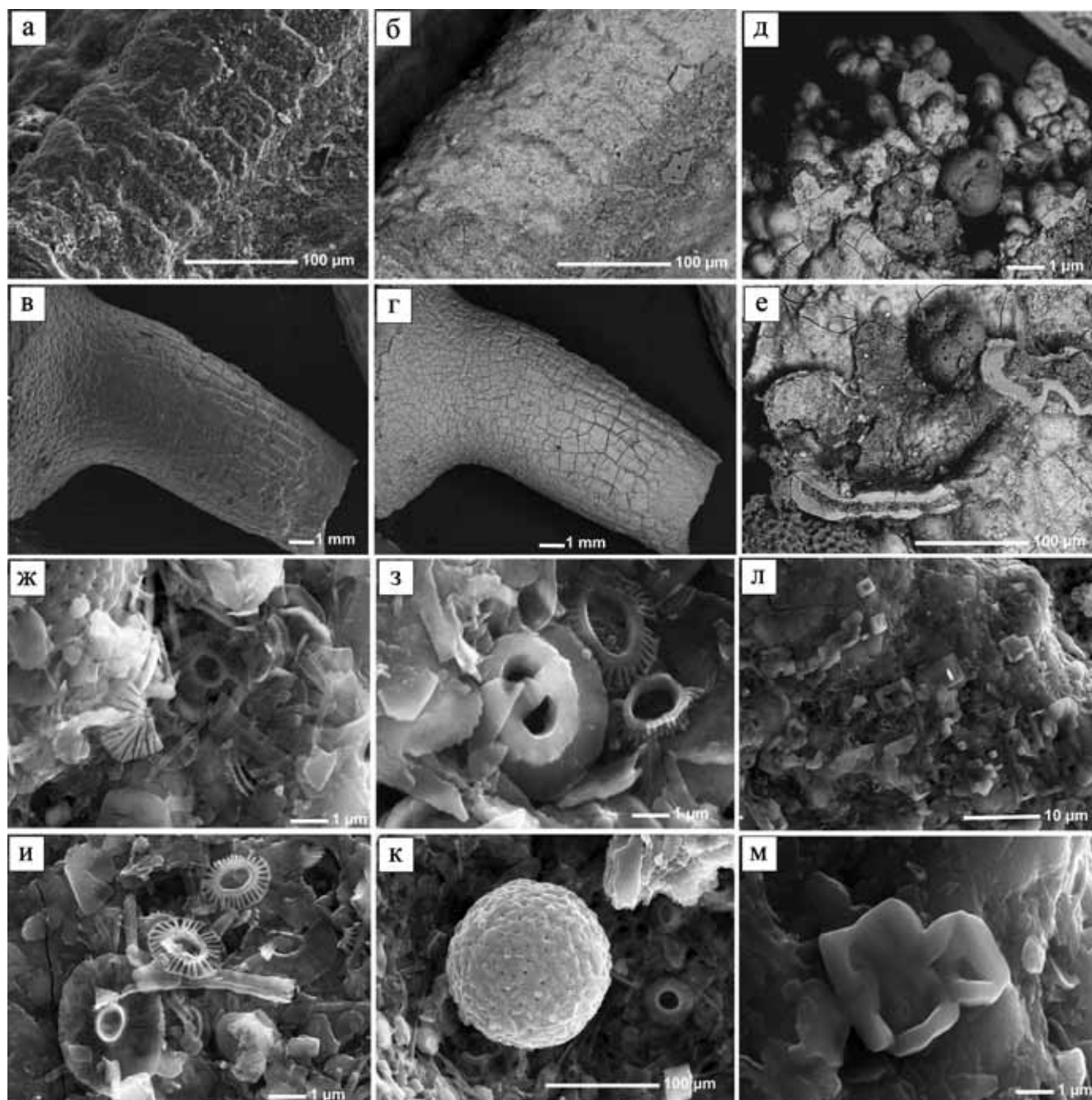


Рис. 4. СЭМ-изображения строения карбонатных построек в режимах вторичных (а, в, ж, и) и упруго-отраженных (б, г, д, е, з, к–м) электронов.

а, б – скульптурированная поверхность постройки под обломанной частью Fe-Mn корки; в, г – характерная мозаично-трещиноватая поверхность корки; д – микроглобулярное строение бактериоморф корки; е – фосилии трубчатого червя и фораминифер на поверхности корки; ж–к – фосилии кокколитофорид и фораминифер в биопленке; л, м – морфология скелетных кристаллов хлоридных твердых растворов на основе галита внутри минерализованной биопленки.

Fig. 4. SEM images of carbonate build-ups structures in the modes of secondary (a, v, z, i) and elastically reflected (b, g, d, e, z, k–m) electrons.

а, б – a sculptured surface of the build-up under the broken part of the Fe-Mn crust; в, г – a characteristic mosaic-fractured surface of the crust; д – a microglobular structure of a bacteriomorphs surface under the crust; е – fossils of a tube worm and foraminifera on the crust surface; ж–к – fossils of coccolithophorids and foraminifers in a biofilm; л, м – a morphology of skeletal crystals of chloride solid solutions based on halite of the biofilm.

выше этого уровня (2200–2500 м). Химический состав биопленок, мас. %: SiO_2 – 3.84–32.54, TiO_2 – 1.87–2.37, Al_2O_3 – 3.24–10.94, Fe_2O_3 – 1.65–0.17, MnO – 0.39–30.29, MgO – 0.26–4.19, CaO – 1.47–42.64, P_2O_5 – 1.05–1.86. На биопленках, как и на самой поверхности корок, неравномерно распределены многочисленные фоссилии кокколитофорид, спикул губок, фораминифер, среди которых имеются участки с обилием идиоморфных аутигенных кристаллов галита, трещинки с кристаллами сильвина (Антошкина и др., 2020, рис. 2b, d). Микростроение построек сложное, с множеством глобулярных форм (рис. 4д) и включениями скелетной микрофауны (рис. 4ж–к). Внутри они сложены кальциевыми карбонатами, а снаружи часто покрыты тонкой корочкой карбонатно-железомарганцевого состава. В поперечном сечении таких корочек также обнаруживается тонкая concentрическая зональность.

Иногда встречаются совсем молодые постройки, на которых отсутствует железомарганцевая корочка. При этом более мелкая постройка без железомарганцевой корки может образовываться на вершине более крупной постройки с коркой. Внутри таких молодых бескорковых построек наблюдаются тем не менее concentрически-зональное строение кратера и скелетная микрофауна. На поверхности видны слойки и участки с обилием фоссилизированной планктонной микрофауны и множеством идиоморфных футляровидных кристаллов поликомпонентных хлоридов (см. рис. 4л, м). Такие скелетные формы кристаллов свидетельствуют о значительных пересыщениях растворов при кристаллизации. Биопленка является результатом взаимодействия, в частности, бактерий и продуктов их жизнедеятельности с субстратом и состоит из совокупности микробных клеток, воды и гликокаликса (Ископаемые..., 2011). Последний как естественный процесс жизнедеятельности микробного сообщества, включающего в себя бактерий, удерживая клетки вместе, формировал структуру и конструкцию матрицы биопленки. Его основные функции состояли в посредничестве исходного прикрепления клеток к различным субстратам и защите от экологического стресса и обезвоживания (Vu et al., 2009).

В ископаемом состоянии биопленка является минерализованной. Многочисленные исследования генетически разнообразных морских и лагуновых карбонатных стяжений показали, что минерализованные бактериальные биопленки практически всегда имеют типичный элементный состав – Si, Al, K, Mg, Fe (Логвинова, Матвеева, 2009; Меркушова, Жегалло, 2016; Габлина и др., 2017; Antoshkina, 2018; и др.). Это объясняется тем, что до кальцитизации биопленки первым изменяется гликокаликс до аморфного магнетиального силиката (Pacton et al., 2012). В исследованных нами минерализованных биопленках на скоплениях кокколито-

форид, губок и фораминифер ассоциация элементов дополняется Mn, Ti, P, Co, Ni, кроме того, установлены микропримеси барита и магнетиального кальцита.

Интересным оказался образец тонковетвистой постройки (рис. 5д), в котором под железомарганцевой карбонатной коркой выявлены слои из кристаллов тонкофибрового магнетиального кальцита с проявлением признаков растворения (рис. 5в). В самой корке с минерализованной биопленкой наблюдаются шаровидные и палочковидные бактериоморфы (рис. 5г, е). Последние определяются как псевдоморфозы, вероятнее всего, по железомарганцевым бактериям (рис. 5б). Отчетливо проявляется микрогубчатая структура, характерная для бактериальных построек, с минерализованной биопленкой, распространены спикулы губок (рис. 5а).

Субстратом для органогенных карбонатных построек выступают океанические вулканы, отвечающие по составу умереннощелочным пикробазальтам, базальтам и андезитобазальтам. В отдельных случаях под постройками обнаруживаются и более кислые по составу магматиты, например плагиоклазиты. В нижних частях построек над вулканическим субстратом выявляется значительная примесь магматического материала, содержание которого выше резко сокращается.

Химический состав

Валовый химический состав исследованных построек охарактеризован в табл. 1. Полученные данные показывают следующее. *Верхние части построек* почти полностью – в среднем на 93.9 мол. % – сложены карбонатами, в том числе на 91.6 мол. % кальциевыми и на 2.3 мол. % железомарганцевыми. В качестве наиболее важных примесей отмечаются SrO (0.45 ± 0.09 мас. %), SO_3 (1.15 ± 1.37) и Cl (0.07 ± 0.28 мас. %). В *нижней части построек* содержание карбонатов в среднем сокращается до 74.14 мол. %, но среди них резко – в среднем до 11.74 мол. % – возрастает доля железомарганцевых карбонатов. Содержание примеси SrO снижается (0.12 ± 0.12 мас. %), но значительно расширяются ассортимент и содержание других примесей, мас. % (указано среднее \pm среднее квадратическое отклонение): BaO – 0.04 ± 0.08 , NiO – 0.07 ± 0.12 , CoO – 0.08 ± 0.14 , CuO – 0.03 ± 0.06 , ZnO – 0.03 ± 0.05 , PbO – 0.02 ± 0.03 , MoO_3 – 0.1 ± 0.18 , P_2O_5 – 0.75 ± 0.72 , SO_3 – 1.12 ± 1.05 , Cl – 2.99 ± 0.728 .

Особый интерес вызывает повышенное содержание SrO в кальците исследованных карбонатных построек, изменяющееся в пределах 0.24–0.52 мас. %. Это на порядок выше, чем в морских известняках, и в 2–5 раз выше, чем в рифогенных известняках. Такая концентрация стронция вообще не характерна для кальцита, даже формирующегося на испарительных барьерах (Силаев и др., 2006).

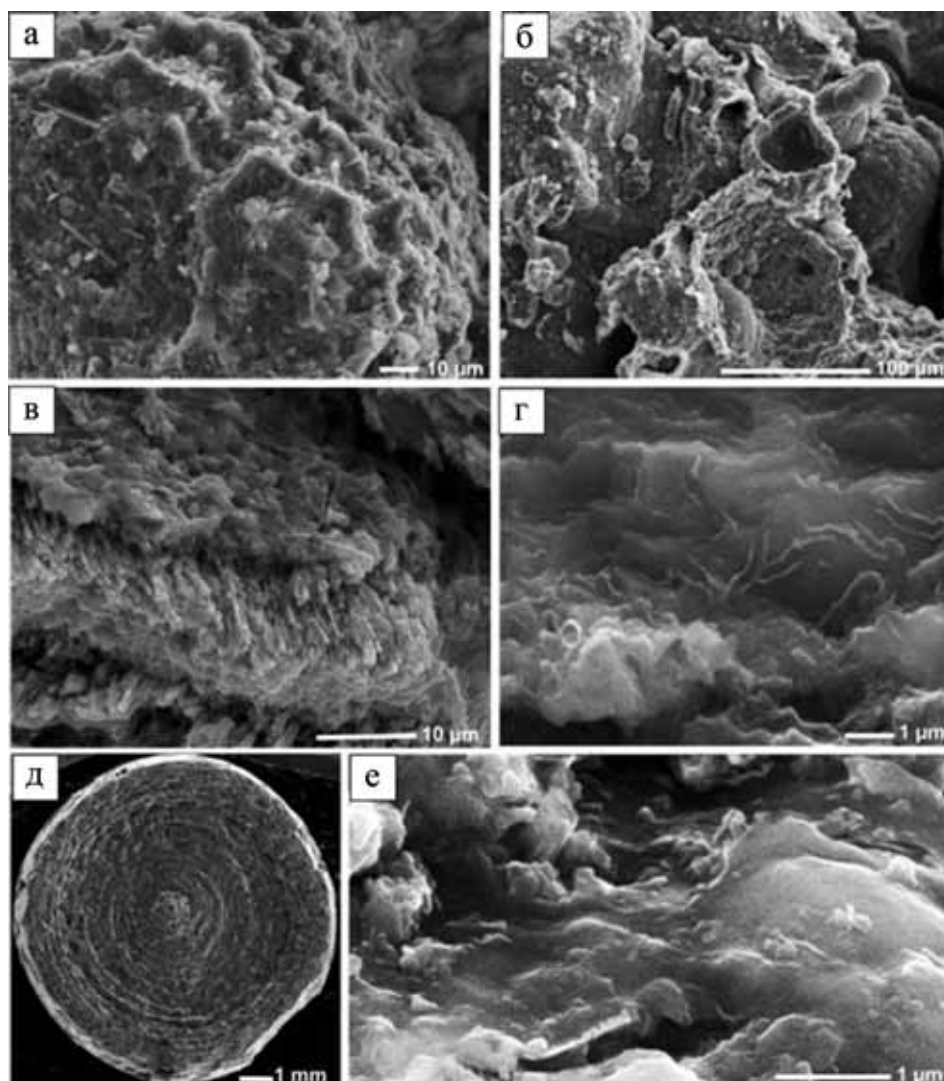


Рис. 5. СЭМ-изображение структур тонковетвистой карбонатной постройки в режиме вторичных электронов.

а – губкоподобная бактериоморфная структура, включающая в себя спикулы губок; б – Fe-Mn бактериоморфы корки; в – аутигенные кристаллы Mg-кальцита под коркой, измененные органическими кислотами; г – биопленка с реликтами бактериоморфной структуры; д – поперечный срез ветвистой постройки с заполненным кратером; е – биопленка с кокковыми и палочковидными бактериоморфами.

Fig. 5. SEM images of the finely-branched carbonate build-up structure in the secondary electron mode.

а – a sponge-like bacteriomorphic structure with sponge spicules; б – Fe-Mn bacteriomorphs of the crust; в – autigenic crystals of Mg-calcite under the crust with crystals altered by organic acids; г – a biofilm with relics of bacteriomorphic structures; д – a branched build-up cross section with a filled crater; е – a biofilm with coccal and rod-shaped bacteriomorphs.

Однако для собственно арагонитовых травертинов содержание этого элемента, выявленное в исследуемых органогенно-карбонатных постройках, в 3–4 раза ниже (Силаев и др., 2008).

Микроэлементы

Микроэлементы в составе карбонатных построек и их вулканогенных субстратов определялись методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Пределы обнаружения составили,

нг/л: для литофильных элементов – 0.01–120, в том числе для РЗЭ – 0.01–1.0, Li – 24.0, Be – 3.0, Cs – 0.4; для халькофильных – 0.2–90.0, в том числе для Se – 90.0; для сидерофильных элементов – 0.2–23.0. Для коррекции изобарных наложений использовалось ПО масс-спектрометра NexION 300S со встроенной библиотекой полиатомных интерференций.

В исследованных образцах выявлен 51 микроэлемент (табл. 2). В верхней части построек общее содержание этих элементов составляет в среднем 1959.45 г/т, в том числе по признаку биотолерант-

Таблица 1. Химический состав карбонатных построек и их субстрата, мас. %

Table 1. Chemical composition of carbonate structures and their substrate, wt %

Компо- нент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
SiO ₂	10.4	0.82	0.96	0.73	1.55	0.58	1.02	0.49	7.55	11.84	12.27	72.48	45.86	45.19
TiO ₂	0.18	0.07	0.05	—	0.16	—	0.09	0.08	1.05	1.07	0.24	0.18	1.01	1.32
ZrO ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.04	0.02	0.01
Al ₂ O ₃	4.48	0.47	0.47	0.37	0.74	0.37	0.48	0.38	4.09	5.75	5.28	16.26	20.08	25.12
Fe ₂ O ₃	2.26	0.79	0.43	0.40	1.75	0.15	0.86	0.86	11.42	37.5	2.25	1.14	9.58	10.85
Cr ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.04	0.06	0.08
MnO	0.65	0.54	0.19	0.16	1.36	—	0.38	0.24	9.71	21.63	0.13	0.12	0.13	0.05
NiO	—	—	—	—	0.03	—	—	—	—	0.21	—	—	—	0.01
CoO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.25	—	—	—	—
CuO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.1	—	—	0.02	0.01
ZnO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.08	—	—	0.01	0.01
PbO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.05	—	—	—	—
MgO	3.34	5.17	4.81	5.26	5.54	5.51	4.84	5.59	5.78	3.51	2.51	0.61	4.56	2.44
CaO	74.96	89.84	90.74	90.64	85.97	90.56	86.87	90.16	49.11	10.25	68.64	1.35	15.03	10.75
BaO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.13	—	—	—	—
SrO	0.24	0.47	0.48	0.47	0.48	0.52	0.46	0.47	—	0.23	0.12	0.01	0.03	0.03
Na ₂ O	1.24	0.75	0.76	0.80	0.78	0.75	0.84	0.72	4.54	1.59	3.82	6.72	2.46	2.84
K ₂ O	0.60	0.06	0.07	0.06	0.08	0.04	0.06	0.04	0.49	0.63	0.84	0.19	0.32	0.32
MoO ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.31	—	—	—	—
P ₂ O ₅	0.12	0.13	0.06	0.05	0.23	0.06	0.07	0.08	0.62	1.53	0.11	0.28	0.29	0.52
As ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	0.05	—	—	—	—	—	—	—
SO ₃	0.49	0.64	0.75	0.74	0.95	1.15	3.75	0.71	2.29	0.78	0.28	0.29	0.15	0.11
Cl	1.05	0.26	0.24	0.31	0.38	0.31	0.24	0.17	3.35	2.09	3.53	0.31	0.39	0.31

Примечание. Данные приведены к 100%, прочерк – не обнаружено. Объекты исследований: 1–8 – карбонатные постройки, верхняя часть; 9–11 – карбонатные постройки, нижняя часть; 12 – подложка карбонатных построек, кислый плагиоклазит; 13, 14 – подложка карбонатных построек, пикробазальт.

Note. The data are reduced to 100%, a dash means not found. Object research: 1–8 – carbonate structures, upper part; 9–11 – carbonate structures, lower part; 12 – substrate of of carbonate structures, acid plagioclase; 13, 14 – layer of carbonate structures, picrobasalt.

ности (Воронков, Кузнецов, 1997) 11 элементов-эссенциалов или жизненно необходимых – Be, Zn, As, Se, Rb, Mo, Ag, Cd, Pb, Bi, Th (14.26 г/т, или 0.73% в общем балансе элементов), 18 физиогенно-активных – Li, I, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Ga, Sr, Y, Zr, Sn, Sb, Cs, Ba, Hf, U (1923.84 г/т, или 98.18%) и 22 элемента-антибионта – B, Sc, Ge, Nb, Te, Ln (14), Ta, W, Tl (21.35 г/т, или 1.09%). Расчет кларков концентрации (КК) микроэлементов производился с использованием данных по глубоководным карбонатным осадкам и карбонатным породам земной коры. Относительно глубоководных осадков исследованные постройки обогащены (в порядке увеличения величин КК) Mn, Ti, Sr, Ba, B, Y, Zn, Ni, Co, V, Zr, Ln, Se, Ga, Cr, Pb, Li, Nb, Mo, Sc, U. Среди микроэлементов повышенное значение имеют 5 из 11 (45%) эссенциалов, 14 из 18 (78%) физиогенно-активных и 13 из 22 (59%) антибионтов. Остальные микроэлементы сильно дефицитны. В сравнении с карбонатными породами земной коры изученные постройки обогащены Bi, Ge, Nb, Cr, Co, Sc, As, V, Ta, Ti, Mo, Cu, Ag, Se, Hf, Ni, Ga, Sb, Zn, Ln, Tl, Sn, Y. В это число входят 6 из 11 (55%) эссенциалов, 11 из 22 (50%) физиогенно-активных и 11 из

18 (61%) антибионтов. Остальные микроэлементы дефицитны. Как следует из представленных отношений, распределение микроэлементов в постройках по кларкам концентрации оказалось довольно сходным.

В составе нижней части построек общее содержание микроэлементов возрастает в 25 раз – до 50 272 г/т. При этом содержание эссенциалов составляет 54.64 г/т (0.11% в общем балансе элементов), физиогенно-активных – 1610.92 (3.2%), а элементов-антибионтов – 48 606.44 (96.69%). Отношения эссенциалов к физиогенно-активным элементам и Zn/Cu составляют 0.001 и 0.72 соответственно. В число избыточных элементов в относительно глубоководных карбонатолитах входят Cd, As, Ta, Ag, Sr, Cs, Li, Rb, Sb, Ni, Tm, Sc, La, Hf, Co, Tl, V, Cr – 4 из 11 (36%) эссенциалов, 9 из 18 (50%) физиогенно-активных, 5 из 22 (23%) антибионтов. У карбонатолитов земной коры избыточными микроэлементами являются Ce, Nb, Co, Cd, Ta, Ni, Tl, Rb, Bi, Cu, As, Eu, Dy, Yb, Er, Gd, La, Pr, Cs, Tb, Th, Sm, Ho, Li, Hf, Mo, Sc, Ti, V, Sb, Ga, Ag, Sr, Cr – 7 (64%) эссенциалов, 11 (61%) физиогенно-активных и 15 (68%) антибионтов.

Таблица 2. Содержание микроэлементов, г/т

Table 2. Content of microelements, ppm

Элемент	1	2 (KK1)	3 (KK2)	4	5 (KK1)	6 (KK2)	7 (4)	8 (KK1)	9 (KK2)
Li	3.03 ± 3.721	1.2	0.87	12	2.4	1.74	6 ± 1.414	1.2	0.87
Be	0.026 ± 0.028	0.95	0.79	0.31	0.62	0.52	0.475 ± 0.035	0.95	0.79
B	12.484 ± 5.43	0.43	1.3	3.1	0.06	0.17	23.5 ± 12.021	0.43	1.3
Sc	0.288 ± 0.223	19.75	19.75	3	1.5	1.5	39.5 ± 2.121	19.75	19.75
Ti	25.779 ± 28.967	12.3	15.8	800	1.04	1.33	9500 ± 707.107	12.3	15.8
V	3.071 ± 3.431	17.0	17.9	23	1.15	1.28	340 ± 56.568	17	17.9
Cr	19.07 ± 80.135	34.5	34.5	11	1.1	1.1	380 ± 28.284	34.5	34.5
Mn	324.947 ± 489.852	0.55	0.67	500	0.5	0.6	555 ± 346.482	0.55	0.67
Co	11.353 ± 13.969	6.1	26.9	9	1.28	5.6	43 ± 2.121	6.1	26.9
Ni	23.105 ± 26.006	2.7	6.7	50	1.67	4.17	80 ± 9.899	2.7	6.7
Cu	6.395 ± 9.895	2.7	11.8	25	0.83	3.7	80 ± 14.142	2.7	11.8
Zn	6.221 ± 15.631	1.85	2.95	18	0.51	0.82	65 ± 7.071	1.85	2.95
Ga	0.087 ± 0.185	1.23	6.15	3.1	0.24	1.19	16 ± 1.414	0.24	6.15
Ge	0.009 ± 0.011	5.75	6.4	0.154	0.77	0.85	1.15 ± 0.354	0.77	0.85
As	3.631 ± 8.496	30.1	18.8	4.7	4.7	2.94	30.1 ± 25.314	30.1	18.8
Se	0.318 ± 0.272	0.04	8	0.7	0.04	8.75	0.64 ± 0.049	0.04	8
Rb	0.181 ± 0.264	0.41	0.81	20	2	4	4.05 ± 1.344	0.41	0.81
Sr	1495.053 ± 369.05	1.12	0.42	600	3	1.1	225 ± 7.071	1.12	0.42
Y	1.926 ± 1.208	0.54	1.12	13	0.31	0.65	22.5 ± 3.535	0.54	1.12
Zr	0.709 ± 0.935	5.1	5.1	19	0.95	0.95	102 ± 11.314	5.1	5.1
Nb	0.189 ± 0.222	3.26	50	3.1	0.67	10.3	15 ± 1.414	3.26	50
Mo	0.621 ± 0.82	2.37	14.2	0.8	0.26	1.6	7.1 ± 5.515	2.37	14.2
Ag	0.041 ± 0.055	30.4	9.5	0.18	3.6	1.12	1.52 ± 0.961	30.4	9.5
Cd	0.165 ± 0.1	1.33	0.22	1.5	25	4.2	0.08 ± 0.071	1.33	0.22
Sn	0.096 ± 0.217	1.3	1.3	0.46	0.92	0.92	0.65 ± 0.07	1.3	1.3
Sb	0.061 ± 0.096	7.33	4.78	0.29	1.93	1.26	1.1 ± 0.99	7.33	4.78
Te	0.117 ± 0.12	–	–	41	–	–	0.07 ± 0.085	–	–
Cs	0.004 ± 0.005	0.08	0.08	1	2.5	2.5	0.031 ± 0.018	0.08	0.08
Ba	9.063 ± 3.308	0.29	1.04	40	0.21	0.75	55 ± 7.07	0.29	1.04
La	1.447 ± 0.983	0.95	1.9	13	1.3	2.6	9.5 ± 2.121	0.95	1.9
Ce	3.065 ± 3.552	0.57	20	20	0.57	20	20 ± 2.828	0.57	20
Pr	0.367 ± 0.313	0.79	2.2	3	0.91	2.5	2.6 ± 0.283	0.79	2.2
Nd	1.531 ± 1.318	0.86	0.8	12	0.86	0.8	12 ± 1.414	0.86	0.8
Sm	0.336 ± 0.304	0.82	2.6	2.4	0.63	2	3.1 ± 0.283	0.82	2.6
Eu	0.069 ± 0.039	1.92	5.75	0.6	0.6	3	1.15 ± 0.212	1.92	5.75
Gd	0.366 ± 0.29	0.99	3.79	2.6	0.68	2.63	3.75 ± 0.353	0.99	3.79
Tb	0.05 ± 0.038	0.92	3.23	0.4	0.67	2.35	0.55 ± 0.07	0.92	3.23
Dy	0.313 ± 0.235	1.44	5.2	2.2	0.81	2.93	3.9 ± 0.434	1.44	5.2
Ho	0.063 ± 0.043	1.06	3.7	0.4	0.5	1.74	0.85 ± 0.071	1.06	3.7
Er	0.178 ± 0.125	1.57	5	1.3	0.87	2.76	2.35 ± 0.212	1.57	5
Tm	0.024 ± 0.017	3.4	1.26	0.18	1.8	0.67	0.34 ± 0.028	3.4	1.26
Yb	0.147 ± 0.106	1.43	6.14	1	0.67	2.86	2.15 ± 0.212	1.43	6.14
Lu	0.021 ± 0.015	0.6	1.76	0.16	0.32	0.94	0.3 ± 0.07	0.6	1.76
Hf	0.02 ± 0.026	6.1	7.14	0.57	1.39	1.63	2.5 ± 0.283	6.1	7.14
Ta	0.004 ± 0.007	17	17	0.21	4.2	4.2	0.85 ± 0.071	17	17
W	0.074 ± 0.134	0.7	0.66	0.09	0.18	0.17	0.35 ± 0.07	0.7	0.66
Tl	0.209 ± 0.49	0.59	1.9	0.2	1.25	2	0.095 ± 0.007	0.59	1.9
Pb	2.814 ± 3.57	0.08	0.08	6	0.67	0.68	0.7 ± 0.07	0.08	0.08
Bi	0.016 ± 0.024	–	73.1	0.05	–	3.85	0.005 ± 0.001	–	73.1
Th	0.228 ± 0.305	–	0.88	2.4	–	2.22	0.95 ± 0.07	–	0.88
U	0.128 ± 0.068	1.03	0.89	0.5	0.25	0.22	2.05 ± 1.768	1.03	0.89
Э/АБ		0.67			0.001			0.0006	
Zn/Cu		3.24			0.72			0.81	

Примечание. 1 – постройки, верхняя часть (19 анализов); 2, 3 – кларки концентрации относительно глубоководных карбонатных осадков (KK1) и земной коры (KK2); 4 – постройки, нижняя часть; 5, 6 – кларки концентрации, относительно соответственно глубоководных карбонатных осадков и земной коры; 7 – вулканический субстрат построек (4 анализа); 8, 9 – кларки концентрации, относительно соответственно глубоководных карбонатных осадков и земной коры. Прочерк – не обнаружено.

Note. 1 – building, upper part (19 analysis); 2, 3 – clarks of concentration relative to deep-sea carbonate sediments (KK1) and the earth's crust (KK2); 4 – buildings, lower part; 5, 6 – clarks of concentration, relative to deep-water carbonate sediments and the earth's crust, respectively; 7 – volcanic substrate of buildings (4 analyses); 8, 9 – clarks of concentration, relative to deep-water carbonate sediments and the earth's crust, respectively. Dash – not found.

В вулканогенном субстрате, на который нарастают постройки, общее содержание микроэлементов достигает в среднем 178 607 г/т, что превышает содержание в нижней и верхней частях построек в 3.5 и 91.0 раза соответственно. При этом содержание элементов-эссенциалов оценивается только в 110.62 г/т (0.06%), физиогенно-активных – в 1 1457.43 г/т (6.41%), а антибионтов – в 16 7038.95 (93.53%). К избыточным относительно глубоководных карбонатолитов микроэлементам здесь относятся Cr, Ag, As, Sc, Ta, V, Ti, Sb, Hf, Co, Ge, Zr, Tm, Nb, Ni, Cu, Mo, Eu, Zn, Er, Dy, Yb, Cd, Sn, Ln, Ga, Li, Sr, в число которых входят 4 (45%) элемента-эссенциала, 13 (72%) физиогенно-активных и 9 (41%) антибионтов. Избыточными относительно карбонатолитов земной коры являются Bi, Nb, Cr, Co, Ce, Sc, As, V, Ta, Ti, Mo, Cu, Ag, Se, Hf, Ni, Ge, Ga, Yb, Eu, Dy, Zr, Er, Sb, Gd, Ho, Tb, Zn, Sm, Pr, La, Tl, Lu, Sn, B, Tm, Yb, включая 6 (54%) элементов-эссенциалов, 12 (67%) физиогенно-активных и 19 (86%) антибионтов.

Полученные данные указывают на отчетливый геохимический тренд, проявляющийся в следующем. Верхние, наиболее чистые от вулканического материала, части органогенных построек характеризуются наименьшим содержанием микроэлементов, среди которых доля элементов-эссенциалов достигает максимума. На это же указывает и высокое (более 3) значение отношения содержания эссенциального цинка к физиогенно-активной меди.

В нижней части построек резко возрастает общее содержание микроэлементов, что объясняется обогащением вулканогенным материалом. При этом фиксируется уменьшение в 670 раз отношения содержания эссенциалов к антибионтам и сокращение в 4.4 раза отношения Zn/Cu.

При переходе к вулканогенному субстрату наблюдается еще один скачок суммарной концентрации микроэлементов при еще большем сокращении доли элементов-эссенциалов. Из анализа распределения функциональных групп микроэлементов следует, что преимущественно эссенциальные и физиогенно-активные, и лишь изредка – антибионтные увязаны между собой в составе органогенно-карбонатных построек.

Фазовый и химический состав минералов

Фазовая диагностика основного карбоната в исследуемых органогенных постройках осуществлялась рентгеноструктурным и ИК-спектроскопическими методами. В полученной рентгеновской дифрактограмме зарегистрирована следующая серия отражений в последовательности уменьшения интенсивностей, Å (в скобках – индексы Миллера): 3.01 (104)–2.08 (202)–1.862 (116)–1.594 (212)–1.898 (108)–3.83 (102)–1.914 (2.04)–1.615

(211). Приведенные данные отвечают именно кальциту, а не арагониту, для которого диагностически являются отражения 3.4–2.71–2.38–1.98–1.74. Полученные нами данные тем не менее в некоторых случаях немного уступают эталонному кальциту, что объясняется изоморфной примесью в исследуемом минерале ионов магния. Параметры элементарной ячейки кальцита из построек оцениваются следующим образом, Å: $a_0 = 4.9567 \pm 0.0004$, $c_0 = 10.922 \pm 0.002$. В спектрах ИК-поглощения, полученных от кальциевых карбонатов, присутствует высокоинтенсивная расщепленная полоса с максимумами при 1427–1430 и 1450–1452 см⁻¹ и дополнительная полоса с максимумом при 880 см⁻¹, которые отвечают поглощению на группах CO₃ в кальците. Кроме того, в некоторых образцах регистрируется узкая полоса с максимумом при 1474–1480 см⁻¹, которую можно приписать незначительной примеси арагонита.

Судя по химическому составу (табл. 3), кальциевые карбонаты в органогенных постройках представляют собой твердые растворы на основе кальцита, содержание которого в них составляет 93.8 ± 13.2 мол. %. Минально-примесными выступают магнезит (4–12 мол. %), родохрозит (0–5), сидерит (0–4) и в единичных случаях гаспеит (до 1 мол. %). Характерной особенностью рассматриваемых карбонатных минералов является присутствие в них незначительной структурной примеси сульфат- и хлорид-анионов со стехиометрическим содержанием 0.01 ± 0.01 и 0.04 ± 0.09 соответственно. Между этими дополнительными анионами в рассматриваемом случае существует сильная прямая связь ($r = 0.8$). В качестве гетерофазной примеси отмечаются микровключения силикатов, содержание которых составляет 6.2 ± 13.2 мол. %.

Для железомарганцевых карбонатов, слагающих нарастающие на постройки поздние бурые корки, были получены рентгенограммы низкого качества с единичными размытыми линиями сидерита и родохрозита. Это, очевидно, свидетельствует о сравнительно плохой окристаллизованности таких минералов. Судя по химическому составу (табл. 4), корковые карбонаты представляют собой твердые растворы на основе бинарного ряда сидерит–родохрозит. В минальный состав железомарганцевых карбонатных растворов входят сидерит (32–60 мол. %), родохрозит (25–47), магнезит (5–15), кальцит (2–12), кроме того, спорадически отмечаются кобальтокальцит и гаспеит (0–3 мол. %). Расчеты корреляционных связей между миналами показали, что содержание сидеритового минала в железомарганцевых карбонатах отрицательно коррелирует с содержанием родохрозитового ($r = -0.71$), кальцитового ($r = -0.49$) и магнезитового ($r = -0.22$) миналов. Содержание родохрозитового минала отрицательно коррелирует с содержанием кальцитового (-0.18). Наряду с этим выявляются положительные парные

Таблица 3. Химический состав карбонатных твердых растворов на основе кальцита, мас. %

Table 3. Chemical composition of carbonate solid solutions based on calcite, wt %

№ п.п.	CaO	MgO	MnO	Fe ₂ O ₃	NiO	SO ₃	Cl
1	73.22	10.71	3.37	10.26	—	2.01	0.43
2	65.71	8.95	5.60	17.34	—	2.01	0.39
3	78.18	15.11	1.98	3.05	—	1.68	—
4	86.53	0.69	12.40	—	—	—	0.34
5	93.84	3.84	2.32	—	—	—	—
6	89.7	8.76	—	—	—	1.54	—
7	76.16	14.96	0.88	2.69	1.37	2.44	1.50
8	92.71	4.83	—	—	—	2.0	0.46
9	93.74	4.69	—	—	—	1.12	0.45
10	48.86	6.09	1.19	19.03	—	7.36	17.47
11	56.49	2.11	9.51	17.85	—	1.58	12.46
12	70.59	4.62	1.31	6.30	—	4.30	12.88
13	78.19	15.11	1.98	3.04	—	1.68	—
14	79.98	Н. о.	7.45	12.57	—	—	—
15	73.22	10.71	3.37	10.26	—	2.01	0.43
16	79.1	0.78	6.75	0.5	—	2.42	0.45
17	89.69	8.76	—	—	—	1.55	—
18	78.85	3.02	—	3.96	—	4.55	9.62
19	69.23	4.56	—	3.95	—	4.39	17.87
20	87.41	2.08	0.92	3.86	—	2.43	3.3
21	86.68	6.7	1.27	2.1	—	2.32	0.93
22	70.59	4.1	1.32	6.3	—	4.3	12.88
23	88.97	9.35	—	—	—	1.68	—
24	90.62	7.46	—	—	—	1.92	—
25	83.77	4.35	1.53	8.71	—	1.64	—
26	94.83	3.66	—	—	—	1.51	—
27	90.05	6.99	—	1.03	—	1.04	—
28	90.51	8.07	—	—	—	1.42	—
29	69.85	7.61	—	20.84	—	1.17	—
30	86.48	4.82	—	7.3	—	1.4	—
31	91.23	7.0	—	7.3	—	1.77	—
32	89.58	6.13	0.78	1.82	—	1.69	—
33	89.8	5.93	0.72	2.07	—	1.48	—
34	96.74	2.33	—	—	—	1.03	—
35	92.6	5.16	—	—	—	1.6	0.64
36	88.8	7.89	—	—	—	2.02	1.29
37	90.51	7.44	—	—	—	1.68	0.38
38	83.7	7.42	3.09	4.62	—	1.17	—
39	91.05	6.48	—	0.76	—	1.7	—
40	90.58	6.47	—	1.26	—	1.69	—
41	93.83	3.84	—	2.33	—	—	—
42	100	—	—	—	—	—	—
43	86.18	—	0.69	12.75	—	—	0.38
44	93.59	2.6	0.93	2.88	—	—	—
Среднее	89.91	5.96	1.61	4.57	0.03	1.80	2.25
СКО	10.91	3.75	2.77	5.84	0.21	1.41	4.96

Примечание. Результаты анализа приведены к 100%, прочерк – не обнаружено. Эмпирические формулы: 1 – (Ca_{0.75}Mn_{0.03}Mg_{0.15}Fe_{0.07})[CO₃]_{0.98}[SO₄]_{0.01}Cl_{0.01}; 2 – (Ca_{0.65}Mn_{0.04}Mg_{0.12}Fe_{0.19})[CO₃]_{0.98}[SO₄]_{0.01}Cl_{0.01}; 3 – (Ca_{0.76}Mn_{0.01}Mg_{0.20}Fe_{0.03})[CO₃]_{0.99}[SO₄]_{0.01}; 4 – (Ca_{0.90}Mn_{0.01}Fe_{0.09})[CO₃]_{0.99}Cl_{0.01}; 5 – Ca_{0.93}Mg_{0.05}Fe_{0.02})[CO₃]; 6 – (Ca_{0.88}Mg_{0.12})[CO₃]_{0.99}[SO₄]_{0.01}; 7 – (Ca_{0.76}Mn_{0.01}Mg_{0.21}Ni_{0.02})[CO₃]_{0.96}[SO₄]_{0.02}Cl_{0.02}; 8 – (Ca_{0.93}Mg_{0.07})[CO₃]_{0.98}[SO₄]_{0.01}Cl_{0.01}; 9 – (Ca_{0.93}Mg_{0.07})[CO₃]_{0.98}[SO₄]_{0.01}Cl_{0.01}; 10 – (Ca_{0.68}Mn_{0.01}Mg_{0.12}Fe_{0.19})[CO₃]_{0.53}[SO₄]_{0.07}Cl_{0.40}; 11 – (Ca_{0.71}Mn_{0.10}Mg_{0.04}Fe_{0.15})[CO₃]_{0.73}[SO₄]_{0.01}Cl_{0.26}; 12 – (Ca_{0.85}Mn_{0.01}Mg_{0.08}Fe_{0.06})[CO₃]_{0.71}[SO₄]_{0.04}Cl_{0.25}; 13 – (Ca_{0.75}Mg_{0.2}Mn_{0.01}Fe_{0.02})[CO₃]_{0.99}[SO₄]_{0.01}; 14 – (Ca_{0.86}Mn_{0.06}Fe_{0.08})[CO₃]; 15 – (Ca_{0.79}Mg_{0.16}Mn_{0.03}Fe_{0.02})[CO₃]_{0.97}[SO₄]_{0.02}Cl_{0.01}; 16 – (Ca_{0.79}Mg_{0.15}Mn_{0.05}Fe_{0.01})[CO₃]_{0.97}[SO₄]_{0.02}Cl_{0.01}; 17 – (Ca_{0.87}Mg_{0.13})[CO₃]_{0.99}[SO₄]_{0.01}; 18 – (Ca_{0.92}Mg_{0.05}Fe_{0.03})[CO₃]_{0.99}[SO₄]_{0.01}Cl_{0.18}; 19 – (Ca_{0.88}Mg_{0.08}Fe_{0.04})[CO₃]_{0.60}[SO₄]_{0.04}Cl_{0.36}; 20 – (Ca_{0.93}Mg_{0.03}Mn_{0.01}Fe_{0.03})[CO₃]_{0.92}[SO₄]_{0.02}Cl_{0.06}; 21 – (Ca_{0.88}Mg_{0.09}Mn_{0.01}Fe_{0.02})[CO₃]_{0.96}[SO₄]_{0.02}Cl_{0.02}; 22 – (Ca_{0.87}Mg_{0.13})[CO₃]_{0.99}[SO₄]_{0.01}; 23 – (Ca_{0.90}Mg_{0.10})[CO₃]_{0.99}[SO₄]_{0.01}; 24 – (Ca_{0.87}Mg_{0.13})[CO₃]_{0.99}[SO₄]_{0.01}; 25 – (Ca_{0.87}Mg_{0.06}Fe_{0.07})[CO₃]_{0.99}[SO₄]_{0.01}; 26 – (Ca_{0.94}Mg_{0.06})[CO₃]_{0.99}[SO₄]_{0.01}; 27 – (Ca_{0.89}Mg_{0.10}Fe_{0.01})[CO₃]_{0.99}[SO₄]_{0.01}; 28 – (Ca_{0.89}Mg_{0.11})[CO₃]_{0.99}[SO₄]_{0.01}; 29 – (Ca_{0.73}Mg_{0.12}Fe_{0.15})[CO₃]_{0.99}[SO₄]_{0.01}; 30 – (Ca_{0.86}Mg_{0.09}Fe_{0.05})[CO₃]_{0.99}[SO₄]_{0.02}; 31 – (Ca_{0.90}Mg_{0.1})[CO₃]_{0.99}[SO₄]_{0.01}; 32 – (Ca_{0.89}Mg_{0.09}Mn_{0.01}Fe_{0.01})[CO₃]_{0.99}[SO₄]_{0.01}; 33 – (Ca_{0.90}Mg_{0.08}Mn_{0.01}Fe_{0.01})[CO₃]_{0.99}[SO₄]_{0.01}; 34 – (Ca_{0.97}Mn_{0.03})[CO₃]_{0.99}[SO₄]_{0.02}Cl_{0.01}; 35 – (Ca_{0.93}Mg_{0.07})[CO₃]_{0.98}[SO₄]_{0.01}Cl_{0.01}; 36 – (Ca_{0.89}Mg_{0.11})[CO₃]_{0.97}[SO₄]_{0.01}Cl_{0.02}; 37 – (Ca_{0.9}Mg_{0.1})[CO₃]_{0.98}[SO₄]_{0.01}Cl_{0.01}; 38 – (Ca_{0.89}Mg_{0.11})[CO₃]_{0.99}[SO₄]_{0.01}; 39 – (Ca_{0.89}Mg_{0.09}Fe_{0.02})[CO₃]_{0.99}[SO₄]_{0.01}; 40 – (Ca_{0.9}Mg_{0.09}Fe_{0.01})[CO₃]_{0.99}[SO₄]_{0.01}; 41 – (Ca_{0.93}Mg_{0.05}Fe_{0.02})[CO₃]; 42 – Ca[CO₃]; 43 – (Ca_{0.9}Mn_{0.01}Fe_{0.09})[CO₃]_{0.99}Cl_{0.01}; 44 – (Ca_{0.94}Mg_{0.04}Mn_{0.03})[CO₃].

Note. Results of analysis are reduced to 100%, dash – not found. Empirical formula see above.

Таблица 4. Химический состав поликомпонентных карбонатных твердых растворов, слагающих буро-черные корки на постройках, мас. %

Table 4. Chemical composition of polycomponent carbonate solid solutions that make up brown-black crusts on build-ups, wt %

№ п.п.	CaO	MgO	MnO	Fe ₂ O ₃	NiO	CoO	SO ₃	Cl
1	21.23	6.28	20.31	49.23	—	—	1.57	1.38
2	34.21	4.57	8.68	50.08	—	—	1.48	0.98
3	21.37	5.81	19.97	48.59	—	1.14	1.78	1.34
4	46.80	9.58	9.42	27.15	—	1.29	4.38	1.38
5	10.87	3.20	33.39	49.06	—	—	2.96	0.52
6	11.33	4.56	32.33	48.89	—	1.44	1.45	Н. о.
7	8.25	5.69	35.05	47.37	—	1.30	1.80	0.54
8	2.33	5.06	1.92	88.21	—	—	1.59	0.89
9	5.96	4.13	46.57	35.58	—	2.66	2.04	3.06
10	2.55	4.83	1.24	89.19	—	—	1.20	0.99
11	2.92	6.23	Н. о.	89.16	—	—	0.83	0.86
12	5.14	3.66	2.08	87.0	—	—	1.31	0.81
13	1.58	12.02	28.34	44.86	1.66	—	4.47	7.07
14	5.64	6.78	32.97	43.12	—	—	2.24	9.25
15	12.78	10.17	26.90	39.03	—	—	3.13	7.99
16	7.82	4.87	32.58	45.48	—	—	3.11	6.14
17	7.35	4.92	32.84	46.10	—	—	3.05	5.74
18	32.58	4.45	32.58	47.71	—	—	1.74	6.12
19	7.58	7.87	35.07	38.88	—	—	3.10	7.50
20	7.8	5.6	35.7	48.76	—	—	1.84	0.3
21	6.95	4.95	35.45	50.33	—	—	1.92	0.4
22	6.45	1.84	32.66	57.47	—	—	1.27	0.31
23	17.96	12.85	47.05	19.76	0.85	—	0.8	0.73
24	0.78	6.47	28.88	45.5	—	—	9.37	—
25	9.15	4.11	33.13	57.78	—	—	0.83	—
26	12.22	5.52	29.72	51.21	—	—	1.33	—
27	8.59	4.83	34.17	51.27	—	—	1.14	—
28	6.48	Н. о.	34.33	56.99	—	1.34	0.86	—
29	7.09	7.07	32.45	49.73	—	1.10	1.97	0.59
30	5.98	6.94	40.08	41.15	—	1.17	1.83	2.85
31	2.21	5.39	0.88	89.58	—	—	0.92	1.02
32	4.95	2.04	38.98	50.36	—	—	1.45	2.22
33	2.52	8.3	1.06	86.2	—	—	0.88	1.04
34	11.63	10.79	25.46	40.28	1.48	—	4.01	6.35
35	1.16	8.56	34.82	43.53	—	—	3.4	8.53
36	56.49	2.12	9.51	17.83	—	—	1.58	12.47
37	7.92	3.7	36.66	40.61	—	—	3.24	7.87
38	10.6	5.76	32.5	47.7	—	—	2.89	0.48
39	11.5	4.62	32.8	49.6	—	—	1.48	—
40	8.35	5.77	35.52	47.99	—	—	1.83	0.54
41	14.71	6.14	30.90	46.10	—	—	1.81	0.34
42	20.56	6.18	10.97	48.43	—	—	1.54	3.32
43	33.21	5.55	8.68	50.09	—	—	1.48	0.99
44	21.65	5.86	20.20	49.13	—	—	1.8	1.36
45	47.42	9.71	9.54	27.5	—	—	4.43	1.4
46	5.93	3.44	53.51	29.65	—	3.93	1.0	2.54
47	5.42	4.29	45.03	34.24	—	5.75	2.34	2.93
48	5.78	4.01	45.19	34.52	—	5.54	1.99	2.97
49	5.13	3.85	32.61	51.01	—	2.4	2.17	2.83
50	5.51	2.84	33.09	56.6	—	—	—	1.96
51	5.21	2.68	38.95	50.38	—	—	—	1.49
52	2.39	4.54	1.16	89.85	1.32	—	1.14	0.92
53	2.52	6.12	1.82	87.88	—	—	0.82	0.84
54	5.12	3.64	2.07	86.76	—	0.38	1.24	0.79
55	5.23	6.84	2.29	85.64	—	—	—	—

Таблица 4. Окончание

Table 4. Ending

№ п.п.	CaO	MgO	MnO	Fe ₂ O ₃	NiO	CoO	SO ₃	Cl
56	3.36	4.08	2.28	88.31	—	—	1.05	0.92
57	5.89	5.31	3.28	82.96	—	—	0.79	1.05
Среднее	11.41	5.56	24.66	53.64	0.09	0.53	1.96	2.37
СКО	12.01	2.45	15.27	19.48	0.35	1.26	1.45	2.89

Примечание. Результаты анализа приведены к 100%, прочерк — не обнаружено. Эмпирические формулы: 1 — (Fe_{0.45}Mn_{0.21}Mg_{0.12}Ca_{0.22})[CO₃]_{0.95}[SO₄]_{0.01}Cl_{0.04}; 2 — (Fe_{0.44}Mn_{0.08}Mg_{0.10}Ca_{0.38})[CO₃]_{0.97}[SO₄]_{0.01}Cl_{0.02}; 3 — (Fe_{0.44}Mn_{0.21}Mg_{0.11}Ca_{0.23})[CO₃]_{0.95}[SO₄]_{0.02}Cl_{0.03}; 4 — (Fe_{0.38}Mn_{0.09}Mg_{0.16}Ca_{0.36})[CO₃]_{0.93}[SO₄]_{0.04}Cl_{0.03}; 5 — (Fe_{0.49}Mn_{0.38}Mg_{0.05}Ca_{0.08})[CO₃]_{0.96}[SO₄]_{0.03}Cl_{0.01}; 6 — (Fe_{0.46}Mn_{0.34}Mg_{0.09}Ca_{0.10})[CO₃]_{0.99}[SO₄]_{0.01}; 7 — (Fe_{0.45}Mn_{0.37}Mg_{0.11}Ca_{0.07})[CO₃]_{0.97}[SO₄]_{0.02}Cl_{0.01}; 8 — (Fe_{0.88}Mn_{0.02}Mg_{0.10})[CO₃]_{0.96}[SO₄]_{0.02}Cl_{0.02}; 9 — (Fe_{0.34}Mn_{0.50}Mg_{0.08}Co_{0.05}Ca_{0.05})[CO₃]_{0.91}[SO₄]_{0.02}Cl_{0.07}; 10 — (Fe_{0.86}Mn_{0.01}Mg_{0.09}Ca_{0.04})[CO₃]_{0.97}[SO₄]_{0.01}Cl_{0.02}; 11 — (Fe_{0.86}Mg_{0.12}Ca_{0.02})[CO₃]_{0.97}[SO₄]_{0.01}Cl_{0.02}; 12 — (Fe_{0.87}Mn_{0.02}Mg_{0.07}Ca_{0.04})[CO₃]_{0.97}[SO₄]_{0.01}Cl_{0.02}; 13 — (Fe_{0.44}Mn_{0.31}Mg_{0.23}Ni_{0.02})[CO₃]_{0.53}[SO₄]_{0.07}Cl_{0.40}; 14 — (Fe_{0.44}Mn_{0.38}Mg_{0.14}Ca_{0.04})[CO₃]_{0.75}[SO₄]_{0.22}Cl_{0.04}; 15 — (Fe_{0.56}Mn_{0.19}Mg_{0.13}Ca_{0.12})[CO₃]_{0.79}[SO₄]_{0.03}Cl_{0.18}; 16 — (Fe_{0.47}Mn_{0.37}Mg_{0.10}Ca_{0.06})[CO₃]_{0.83}[SO₄]_{0.03}Cl_{0.14}; 17 — (Fe_{0.48}Mn_{0.38}Mg_{0.10}Ca_{0.04})[CO₃]_{0.83}[SO₄]_{0.03}Cl_{0.14}; 18 — (Fe_{0.48}Mn_{0.37}Mg_{0.09}Ca_{0.06})[CO₃]_{0.84}[SO₄]_{0.02}Cl_{0.14}; 19 — (Fe_{0.41}Mn_{0.44}Mg_{0.16}Ca_{0.02})[CO₃]_{0.79}[SO₄]_{0.03}Cl_{0.18}; 20 — (Fe_{0.46}Mn_{0.38}Mg_{0.11}Ca_{0.05})[CO₃]_{0.97}[SO₄]_{0.02}Cl_{0.01}; 21 — (Fe_{0.48}Mn_{0.38}Mg_{0.09}Ca_{0.05})[CO₃]_{0.97}[SO₄]_{0.02}Cl_{0.01}; 22 — (Fe_{0.54}Mn_{0.35}Mg_{0.05}Ca_{0.06})[CO₃]_{0.98}[SO₄]_{0.01}Cl_{0.01}; 23 — (Fe_{0.16}Mn_{0.43}Mg_{0.21}Ca_{0.20})[CO₃]_{0.98}[SO₄]_{0.01}Cl_{0.01}; 24 — (Fe_{0.45}Mn_{0.32}Mg_{0.13}Ca_{0.1})[CO₃]_{0.91}[SO₄]_{0.09}; 25 — (Fe_{0.49}Mn_{0.35}Mg_{0.08}Ca_{0.08})[CO₃]_{0.99}[SO₄]_{0.01}; 26 — (Fe_{0.47}Mn_{0.31}Mg_{0.1}Ca_{0.12})[CO₃]_{0.99}[SO₄]_{0.01}; 27 — (Fe_{0.38}Mn_{0.43}Mg_{0.11}Ca_{0.08})[CO₃]_{0.99}[SO₄]_{0.01}; 28 — (Fe_{0.54}Mn_{0.37}Co_{0.01}Ca_{0.08})[CO₃]_{0.99}[SO₄]_{0.01}; 29 — (Fe_{0.47}Mn_{0.35}Co_{0.01}Ca_{0.04})[CO₃]_{0.97}[SO₄]_{0.02}Cl_{0.01}; 30 — (Fe_{0.39}Mn_{0.42}Mg_{0.13}Ni_{0.01}Ca_{0.02})[CO₃]_{0.93}[SO₄]_{0.02}Cl_{0.05}; 31 — (Fe_{0.88}Mn_{0.01}Mg_{0.11})[CO₃]_{0.97}[SO₄]_{0.01}Cl_{0.02}; 32 — (Fe_{0.49}Mn_{0.42}Mg_{0.03}Ca_{0.06})[CO₃]_{0.94}[SO₄]_{0.01}Cl_{0.05}; 33 — (Fe_{0.83}Mn_{0.01}Mg_{0.16})[CO₃]_{0.97}[SO₄]_{0.01}Cl_{0.02}; 34 — (Fe_{0.39}Mn_{0.28}Mg_{0.21}Ni_{0.02}Ca_{0.1})[CO₃]_{0.94}[SO₄]_{0.01}Cl_{0.05}; 35 — (Fe_{0.44}Mn_{0.39}Mg_{0.17})[CO₃]_{0.78}[SO₄]_{0.03}Cl_{0.19}; 36 — (Fe_{0.16}Mn_{0.1}Mg_{0.04}Ca_{0.70})[CO₃]_{0.73}[SO₄]_{0.01}Cl_{0.26}; 37 — (Fe_{0.43}Mn_{0.44}Mg_{0.08}Ca_{0.05})[CO₃]_{0.78}[SO₄]_{0.03}Cl_{0.19}; 38 — (Fe_{0.46}Mn_{0.35}Mg_{0.11}Ca_{0.08})[CO₃]_{0.96}[SO₄]_{0.03}Cl_{0.01}; 39 — (Fe_{0.47}Mn_{0.35}Mg_{0.09}Ca_{0.09})[CO₃]_{0.99}[SO₄]_{0.01}Cl_{0.05}; 40 — (Fe_{0.46}Mn_{0.38}Mg_{0.11}Ca_{0.05})[CO₃]_{0.97}[SO₄]_{0.02}Cl_{0.01}; 41 — (Fe_{0.44}Mn_{0.33}Mg_{0.12}Ca_{0.11})[CO₃]_{0.97}[SO₄]_{0.02}Cl_{0.01}; 42 — (Fe_{0.45}Mn_{0.21}Mg_{0.12}Ca_{0.22})[CO₃]_{0.95}[SO₄]_{0.01}Cl_{0.04}; 43 — (Fe_{0.44}Mn_{0.09}Mg_{0.10}Ca_{0.37})[CO₃]_{0.97}[SO₄]_{0.01}Cl_{0.02}; 44 — (Fe_{0.45}Mn_{0.21}Mg_{0.11}Ca_{0.23})[CO₃]_{0.95}[SO₄]_{0.02}Cl_{0.03}; 45 — (Fe_{0.48}Mn_{0.19}Mg_{0.33})[CO₃]_{0.86}[SO₄]_{0.08}Cl_{0.06}; 46 — (Fe_{0.28}Mn_{0.56}Mg_{0.06}Co_{0.04}Ca_{0.06})[CO₃]_{0.94}[SO₄]_{0.01}Cl_{0.05}; 47 — (Fe_{0.33}Mn_{0.49}Mg_{0.09}Co_{0.06}Ca_{0.06})[CO₃]_{0.92}[SO₄]_{0.02}Cl_{0.06}; 48 — (Fe_{0.33}Mn_{0.48}Mg_{0.08}Co_{0.06}Ca_{0.05})[CO₃]_{0.92}[SO₄]_{0.02}Cl_{0.06}; 49 — (Fe_{0.50}Mn_{0.36}Mg_{0.08}Co_{0.02}Ca_{0.04})[CO₃]_{0.92}[SO₄]_{0.02}Cl_{0.06}; 50 — (Fe_{0.54}Mn_{0.36}Mg_{0.06}Co_{0.04})[CO₃]_{0.96}[SO₄]_{0.04}; 51 — (Fe_{0.47}Mn_{0.41}Mg_{0.05}Ni_{0.01}Ca_{0.06})[CO₃]_{0.97}[SO₄]_{0.03}; 52 — (Fe_{0.90}Mn_{0.01}Mg_{0.09})[CO₃]_{0.97}[SO₄]_{0.01}Cl_{0.02}; 53 — (Fe_{0.61}Mn_{0.01}Mg_{0.38}Co_{0.02}Ca_{0.04})[CO₃]_{0.98}[SO₄]_{0.01}Cl_{0.01}; 54 — (Fe_{0.86}Mn_{0.02}Mg_{0.07}Co_{0.01}Ca_{0.04})[CO₃]_{0.97}[SO₄]_{0.01}Cl_{0.02}; 55 — (Fe_{0.82}Mn_{0.02}Mg_{0.14}Ca_{0.02})[CO₃]_{0.98}[SO₄]_{0.01}Cl_{0.02}; 56 — (Fe_{0.89}Mn_{0.03}Mg_{0.08})[CO₃]_{0.97}[SO₄]_{0.01}Cl_{0.02}; 57 — (Fe_{0.83}Mn_{0.04}Mg_{0.1}Ca_{0.04})[CO₃]_{0.97}[SO₄]_{0.01}Cl_{0.02}.

Note. Results of analysis are reduced to 100%, dash — not found. Empirical formula see above.

корреляции между миналами магнезита и гаспеита (0.48), родохрозита и кобальтокальцита (0.42), магнезита и кальцита (0.13). Содержание SO₃ и Cl в железомарганцевых карбонатах несколько выше, чем в кальцитовых, стехиометрическое содержание дополнительных сульфатного и хлоридного анионов составило 0.02 ± 0.03 и 0.50 ± 0.07 соответственно. Корреляционная связь между дополнительными анионами в железомарганцевых карбонатах также положительная, но гораздо слабее (r = 0.19). В качестве основных гетерофазных включений в составе железомарганцевых карбонатных корок установлены силикаты и апатит, содержание которых определяется как 15.6 ± 7.1 и 5.2 ± 2.3 мол. % соответственно.

Обобщение данных о химическом и минеральном составе карбонатных твердых растворов в органических постройках осуществлено в виде построения развертки тетраэдрической диаграммы кальцит–магнезит–родохрозит–сидерит (рис. 6). Из этой диаграммы следуют два основных вывода. Во-первых, карбонатные твердые растворы, слагающие тела построек и корок на их поверхности, различаются по составу необычайно контрастно. Это видно даже по распределению на диаграмме отдельных точек, не говоря уже о статистических полях. Во-вторых, проецирование полей распре-

ления точек состава обоих типов твердых растворов на пределы смесимости в бинарных изоморфных рядах карбонатов указывает на значительные перекрытия точками состава исследуемых карбонатных фаз разрывов смесимости, например, в рядах кальцита–родохрозита, магнезита–родохрозита и кальцита, а также сидерита. Особенно удивляет картина распределения точек на фоне последнего ряда, демонстрирующая практически непрерывную смесимость кальцита с сидеритом, при том что в случае хемогенных карбонатов разрыв смесимости этих карбонатов превышает 70 мол. %. Объяснение двум этим фактам мы видим в бактериогенной природе карбонатов исследуемых построек, точнее, в том, что, во-первых, два типа карбонатных твердых растворов образовались в результате жизнедеятельности двух разных культур микроорганизмов, во-вторых, в неравновесных условиях бактериально-стимулированного минералообразования.

В составе карбонатных построек установлены три группы минералов-примесей. К первой относятся сингенетичные карбонатам барит состава (Ba_{0.96–1.0}Sr_{0–0.04})(SO₄) и поликомпонентные твердые растворы хлоридов (табл. 5), образующие показанные скелетные кристаллы. Минеральный состав этих твердых растворов определяется комбинаци-

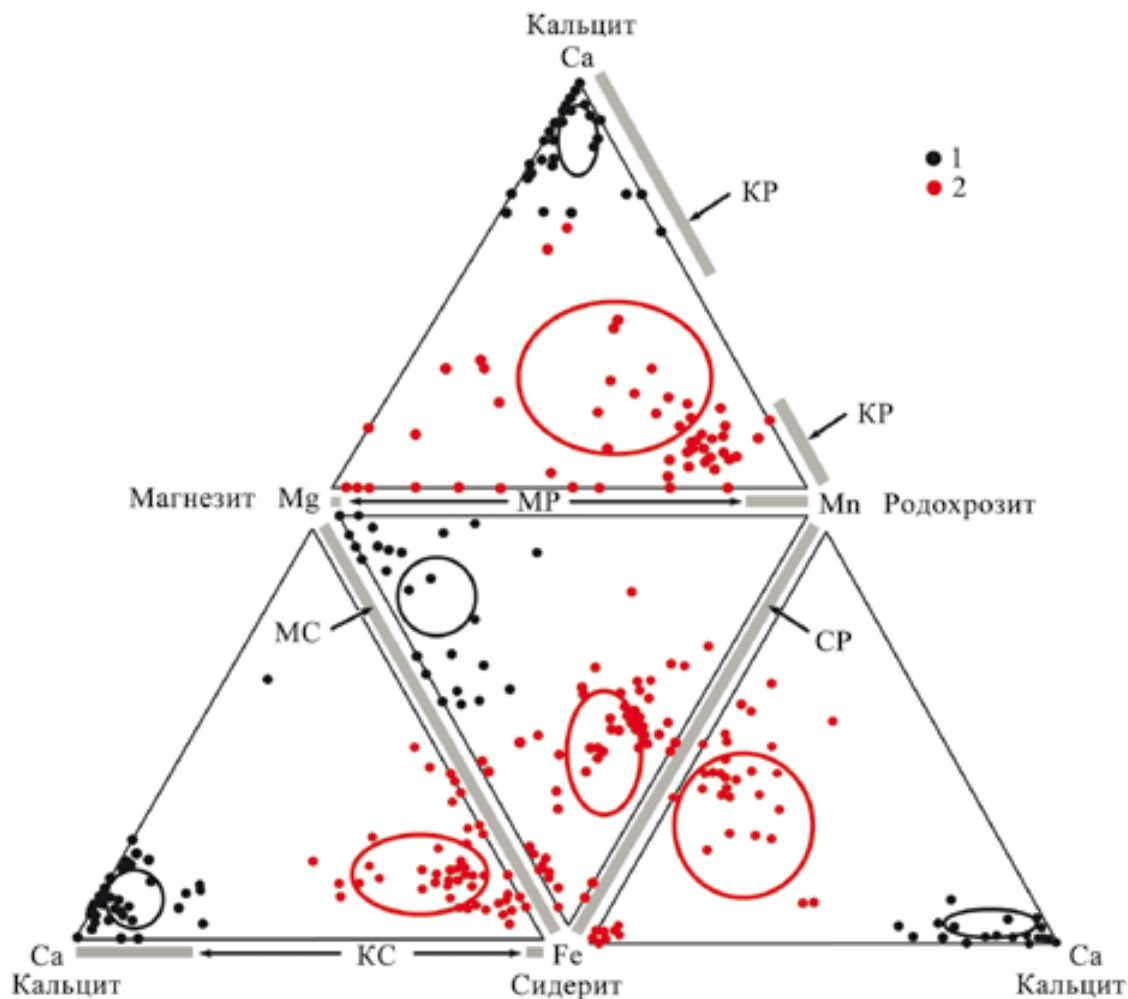


Рис. 6. Развертка тетраэдрической диаграммы химизма карбонатов, слагающих карбонатные постройки.

1 – твердые растворы на основе кальцита; 2 – твердые растворы на основе сидерит-родохрозитового бинарного ряда. Окружностями выделены статистические поля состава (среднее \pm СКО). Заливкой показаны смесимости в бинарных рядах: КР – кальцит-родохрозитовом, МР – магнезит-родохрозитовом, МС – магнезит-сидеритовом, СР – сидерит-родохрозитовом, КС – кальцит-сидеритовом.

Fig. 6. Reversal of the tetrahedral diagram of the chemistry of carbonates composing carbonate build-ups.

1 – solid solutions based on calcite; 2 – solid solutions based on the siderite-rhodochrosite binary series. The circles show the statistical fields of the composition (mean \pm standard deviation). Shading shows miscibility in binary series: KR – calcite-rhodochrosite, MR – magnesite-rhodochrosite, MS – magnesite-siderite, SR – siderite-rhodochrosite, KS – calcite-siderite.

ей пяти хлоридов, мол. %: галита – 30–100, гидрофилита – 0–41, хлормагнезита – 0–6, лавренсита – 0–31, сильвина – 0–3. Кроме того, в хлоридных твердых растворах установлена карбонатная примесь состава $(\text{Ca}_{0.62-0.93}\text{Mn}_{0.17-0.98}\text{Fe}_{0.09-0.55}\text{Mg}_{0.0-0.49})(\text{CO}_3)$. Ко второй группе мы относим сульфиды – пирит и пирротин-троилит состава $(\text{Fe}_{0.9-0.95}\text{Cu}_{0.0-0.03})_{0.95-1}\text{S}$, образовавшиеся благодаря сульфатредуцирующим бактериям. Третью группу образуют ксеногенные минералы, обусловленные включением в состав карбонатных построек вулканического материала. К числу таких минералов относятся оливин состава

$(\text{Mg}_{1.45-1.89}\text{Fe}_{0.09-0.55}\text{Ca}_{0.0-0.07})_2(\text{SiO}_4)$ с минимальным содержанием форстерита 87.7 ± 8.8 мол. %; авгит $(\text{Ca}_{0.62-0.93}\text{Mg}_{0.65-0.82}\text{Fe}_{0.37-0.57}\text{Mn}_{0.0-0.02})_2(\text{SiO}_4)$; ортоклаз; магнетит-ульвит $(\text{Fe}_{0.87-1}\text{Mn}_{0.0-0.03}\text{Mg}_{0.0-0.1})(\text{Fe}_{1.25-2}\text{Ti}_{0.0-0.67}\text{Al}_{0.0-0.15})_2\text{O}_4$ с минимальным составом, мол. %: магнетит FeFe_2O_4 – 26–35, ульвит Fe_2TiO_4 – 56–67, яacobсит MnFe_2O_4 – 0–10, герцинит FeAl_2O_4 – 0.0–7.5, кулсонит FeV_2O_4 – 0–2. В качестве наиболее редкой примеси выступают рутил и алюмосодержащий гематит $(\text{Fe}_{1.88-2}\text{Al}_{0.0-0.18})_2\text{O}_3$. В качестве эпигенетической примеси установлен хлорсодержащий гётит $(\text{Fe}_{0.95-0.98}\text{Mn}_{0.01-0.03}\text{Ni}_{0.0-0.02})(\text{OH})_{0.98-1}\text{Cl}_{0.0-0.02}$.

Таблица 5. Химический состав хлоридных твердых растворов, мас. %**Table 5.** Chemical composition of chloride solid solutions, wt %

Компонент	1	2	3	5	6	7	8	9
Na	7.77	28.33	38.32	52.0	12.97	3.46	45.98	44.11
Ca	22.03	13.12	0.78	8.73	10.43	42.54	0.67	0.96
Mg	4.67	—	—	—	—	4.34	—	—
Mn	15.76	7.07	1.2	4.71	12.54	13.26	1.03	1.21
Fe	15.76	7.07	1.2	5.96	14.29	15.71	2.12	2.19
Cl	29.91	42.97	58.31	28.6	49.77	20.59	50.2	51.53
Миналы в хлоридных твердых растворах								
Галит, NaCl	46.1	100	100	60.6	46.4	30.6	100	100
Сильвин, KCl	—	—	—	0.9	1.2	2.8	—	—
Гидрофилит, CaCl ₂	41.0	—	—	38.5	21.4	11.0	—	—
Хлормagnesит, MgCl ₂	12.9	—	—	—	—	55.6	—	—
Лавренсит, FeCl ₂	—	—	—	—	31.0	—	—	—

Примечание. Результаты анализа приведены к 100%, прочерк – не обнаружено. Эмпирические формулы карбонатной примеси: 1 – (Ca_{0.43}Mn_{0.25}Fe_{0.32})[CO₃]; 2 – (Ca_{0.29}Mn_{0.33}Mg_{0.38})[CO₃]; 3 – (Ca_{0.56}Mn_{0.17}Fe_{0.27})[CO₃]; 4 – (Ca_{0.28}Mn_{0.32}Mg_{0.49})[CO₃]; 5 – (Fe_{0.54}Mn_{0.46})[CO₃]; 6 – (Mn_{0.98}Fe_{0.38})[CO₃]; 7 – (Ca_{0.62}Mn_{0.17}Fe_{0.21})[CO₃]; 8 – (Mn_{0.33}Fe_{0.37})[CO₃]; 9 – (Fe_{0.89}Ca_{0.06}Mn_{0.05})[CO₃].

Note. Result of analysis are reduced to 100%, dash – not found. Empirical formula of carbonate admixture see above.

Изотопия карбонатного вещества

Изотопный состав углерода и кислорода в органо-генно-карбонатных постройках анализировался точно в отдельных образцах и серийно по высоте вдоль них (табл. 6). Полученные данные приводят к следующим выводам.

В целом постройки по изотопному составу обоих типов карбонатных твердых растворов (кальцитовых и железомарганцевых) характеризуются однородностью, но при этом обнаруживается, что изотопный состав углерода не выходит за пределы интервала значений, отвечающих морским осадочным карбонатам, а кислород, напротив, демонстрирует редко встречающиеся в природе аномально изотопно-тяжелые значения (рис. 7). В частности, для кальцитовых твердых растворов значения изотопных коэффициентов лежат в следующих пределах, ‰: $\delta^{13}\text{C} = -1 \dots +1$, $\delta^{18}\text{O} = 33-40$; для железомарганцевых карбонатов: $-3 \dots +1$ и $32-35$ соответственно; в сериях значений, полученных вдоль удлинений построек: $0.05-0.83$ и $32-34$ соответственно. Между изотопными коэффициентами существует сильная отрицательная корреляция: $r = -0.5 \dots -0.99$. Очевидно, что приведенные данные устойчивы (коэффициент вариации $\delta^{18}\text{O} = 1.2-6.0\%$) и практически совпадают для кальцитовых и железомарганцевых карбонатов. Отметим, что различия изотопного состава углерода в организмах и соединениях неживой природы обусловлены тем, что в химии биологических соединений углерод организмов обогащен легким изотопом ^{12}C по сравнению с углеродом неорганических источников (Галимов, 1981).

Аналогичные значения изотопных коэффициентов получены для образцов, драгированных с

участков вблизи исследованных построек: раковинного детрита ($\delta^{13}\text{C} = 1.02$, $\delta^{18}\text{O} = 30.65\%$); карбонатизированных базальтоидов и перидотитов ($\delta^{13}\text{C} = -2.15 \pm 3.68$, $\delta^{18}\text{O} = 28.26 \pm 4.54\%$); черных шлакообразных вулканитов ($\delta^{13}\text{C} = -2.55 \pm 1.3$, $\delta^{18}\text{O} = 30.15 \pm 0.79\%$); так называемых карбонатно-тальковых метасоматитов ($\delta^{13}\text{C} = 1.43$, $\delta^{18}\text{O} = 37.27$) и пелагических осадков ($\delta^{13}\text{C} = 1.43 \pm 0.46$, $\delta^{18}\text{O} = 35.12 \pm 1.53$). Из приведенных данных следует, что изотопный состав карбонатов в раковинах и магматических породах соответствует и по углероду, и по кислороду нормально-морским обстановкам, а в тальковых метасоматитах и пелагических осадках в части кислорода является столь же аномально тяжелым, как и в карбонатных постройках. Таким образом, в исследованных карбонатных постройках выявляется изотопный парадокс, выражающийся в сочетании углерода с изотопным составом, отвечающим нормально-морским обстановкам, и кислорода, отличающегося аномальным изотопно-тяжелым составом.

Из литературных источников следует, что изотопные данные, подобные полученным нами, отмечались на массиве Атлантис (Fru-Green et al., 2003; Proskurowski et al., 2008; Сазонов и др., 2019; Чамов и др., 2019), в древних карбонатных трубах на дне Кадисского залива в Северо-Восточной Атлантике (Маракушев и др., 2011), коралловидных постройках на дне Черного моря (Лысенко, Шик, 2014), карбонатных образованиях подводного грязевого вулкана в Норвежском море (Логвинова, Матвеева, 2009), карбонатных породах девонской галитовой формации в Белоруссии (Махнач и др., 1994) и даже в раковинах современных бентосных моллюсков (MacLeod, Норре, 1992). Следовательно, такого рода изотопная аномалия для карбо-

Таблица 6. Изотопный состав углерода и кислорода (‰) в карбонатах исследованных построек

Table 6. Isotopic composition of carbon and oxygen (‰) in carbonates of the studied build-ups

№ п.п.	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$
Тело постройки (твердые растворы на основе кальцита)		
1	-0.29	33.03
2	0.1	33.58
3	-0.45	33.74
4	-0.29	33.03
5	-0.37	33.72
6	-0.98	36.07
7	-0.86	38.27
8	0.4	39.75
9	-0.96	37.52
10	-0.46	37.41
11	-0.47	34.24
12	0.26	35.49
13	-0.71	34.14
14	0.67	33.4
15	0.78	32.72
16	0.76	32.65
17	0.83	32.56
18	0.26	35.49
19	-0.71	34.14
20	-0.47	34.24
21	0.67	33.4
22	0.78	32.72
23	0.76	32.65
24	0.26	35.49
25	-0.71	34.14
26	0.67	33.4
27	0.78	32.72
28	0.76	32.65
Статистика	0.06 ± 0.75 $r = -0.49$	34.37 ± 1.91
Бурая корка (железомарганцевые карбонаты)		
29	-2.12	33.76
30	0.83	32.56
31	-3.11	34.53
Статистика	-1.47 ± 2.05 $r = -0.99$	33.61 ± 0.99
Серия определений вдоль тела постройки		
32	0.67	33.4
33	0.78	32.72
34	0.76	32.65
35	0.83	32.56
Статистика	0.76 ± 0.07 $r = -0.94$	32.83 ± 0.38
Серия определений вдоль тела постройки		
36	0.4	32.15
37	0.05	33.76
38	0.13	32.8
39	0.49	32.61
40	0.82	32.27
41	0.37	34.24
Статистика	0.38 ± 0.27 $r = -0.51$	32.97 ± 0.84
Генеральная статистика	0.02 ± 0.87 $r = -0.42$	33.96 ± 1.73

натного кислорода не является исключительной. В настоящее время обсуждается предположение, что источником аномального изотопно-тяжелого кислорода в океанических карбонатных образованиях выступают глубинные эндогенные воды с таким кислородом. Однако находки карбонатов с такой изотопией за пределами рифтов и их органо-генное происхождение заставляют искать другое объяснение.

В качестве такого объяснения может служить процесс сульфатзависимого анаэробного окисления метана с участием сульфатредуцирующих бактерий, когда кислород в карбонатах заимствуется из морских сульфатов. В настоящее время имеются две схемы такого окисления: собственно сульфатная и "ацетатная". По первой схеме окисление метана происходит непосредственно сульфатным кислородом (Reeburgh, 2007): $\text{CH}_4 + (\text{SO}_4)^{2-} = \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + \text{HS}^-$. По второй схеме сначала образуется ацетат, а затем происходит его сульфатзависимое окисление (Valentine, Reeburgh, 2000): 1) $\text{CH}_4 + \text{HCO}_3^- = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$; 2) $\text{CH}_3\text{COO}^- + (\text{SO}_4)^{2-} = 2\text{HCO}_3^- + \text{HS}^-$. Как известно, в природе реализуются обе приведенные схемы, но с образованием в итоге карбонатов с весьма изотопно-легким ($-24 \dots -40\text{‰}$) углеродом.

В нашем случае аномально изотопно-тяжелые по кислороду карбонаты содержат изотопно-нормальный для морских карбонатов углерод. Следовательно, для рассматриваемого случая необходима третья схема, в качестве которой мы предлагаем следующую схему изотопного обмена кислородом между морским бикарбонатом и сульфатом при активном участии сульфатредуцирующих бактерий: $2\text{H}^{16}\text{O}_3$ (морской) + S^{18}O_4 (сульфатредуцирующие бактерии) = H^{18}O_3 (изотопномодифицированный) + 3.5^{16}O_2 . Согласно этой схеме, происходит не сульфатзависимое окисление метана, а изотопный обмен кислородом между морским бикарбонатом и сульфатом, разумеется, при участии сульфатредуцирующих бактерий. Е.Т. Дегенс с соавторами (Degens et al., 1968) выявили, что различие в изотопном фракционировании в различных биосистемах может быть объяснено обменными процессами. Вполне возможно для этой схемы предложить название "изотопно-обменная". Следует отметить, что наряду с микробной гипотезой происхождения карбонатов океанических построек существует и гипотеза их неорганического хемогенного образования в зоне смешения глубинно-флюидных и морских вод в условиях значительных колебаний скоростей кристаллизации (т. е. пересыщений) применительно к постройкам в поле Лост-Сити (Дубинина и др., 2007).

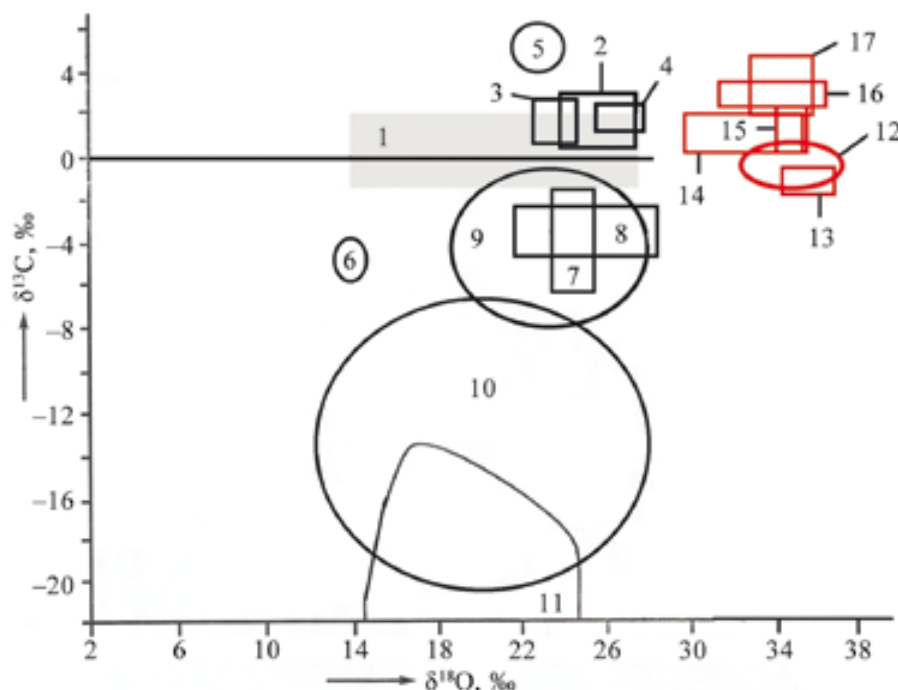


Рис. 7. Изотопный состав карбонатов.

1 – морские карбонатолиты; 2–4 – микробиальные холмы и рифы, O_3 – D_1 ; 5–6 – травертины соответственно арагонитовые (Силаев и др., 2006) и кальцитовые (Силаев и др., 2008); 7 – силурийские строматолиты (данные В.А. Матвеева); 8 – осадочный арагонит (коллекция Н.П. Юшкина); 9 – натечные карбонатные минерализации из пещер Красноярского края (Сазонов и др., 2019); 10 – лавопещерные карбонатные минерализации, камчатские вулканы (коллекция К.В. Тарасова); 11 – фумарольные карбонатные минерализации (Хазов и др., 2019); 12 – исследованные нами ОКП; 13–17 – органогенно-карбонатные минерализации с массива “Атлантик”: 13 – постройки карнизного типа, 14 – постройка “Посейдон”, 15 – кораллы и карбонатные маты, 16 – карбонаты в серпентинизированных перидотитах, 17 – карбонатные постройки Лост-Сити (Fru-Green et al., 2003; Reebugh, 2007).

Fig. 7. Isotopic composition of carbonates.

1 – marine carbonatoliths; 2–4 – microbial mounds and reefs, O_3 – D_1 ; 5–6 – aragonite (Silaev et al., 2006) and calcite (Silaev et al., 2008) travertines, respectively; 7 – Silurian stromatolites (data from V.A. Matveev); 8 – sedimentary aragonite (collection of N.P. Yushkin); 9 – drip carbonate mineralizations from caves in the Krasnoyarsk territory (Sazonov et al., 2019); 10 – lava-cave carbonate mineralizations, Kamchatka volcanoes (collection of K.V. Tarasov); 11 – fumarolic carbonate mineralizations (Khazov et al., 2019); 12 – carbonate build-ups studied by us; 13–17 – organogenic-carbonate mineralizations from the Atlantis Massif: 13 – cornice-type structures, 14 – the Poseidon build-up, 15 – corals and carbonate mats, 16 – carbonates in serpentinized peridotites, 17 – the Lost City carbonate build-ups (Fru-Green et al., 2003; Reebugh, 2007).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты мультидисциплинарных научных исследований ветвистых и конусообразных форм карбонатных построек, поднятых с глубины около 3 км во внеосевой зоне рифтовой долины северной части Атлантического океана на участках активного молодого вулканизма, доказывают их органогенную природу и выявляют литолого-палеоэкологические, химические, элементные и изотопно-геохимические особенности, не описанные еще в современной литературе по придонно-океаническим и морским карбонатным постройкам.

Субстратом для построек чаще всего выступают умереннощелочные пикробазальты, базальты и андезибазальты. Важным признаком построек яв-

ляется их более или менее контрастное концентрически-зональное строение, формирующееся вокруг приосевого канала – или пологого, или заполненного фоссилиями птеропод, кокколитофорид, остракод, фораминифер. Другим структурно-морфологическим элементом построек является нарастающая на их поверхность тонкая темная корочка карбонатно-железомарганцевого состава. Верхние части построек почти полностью сложены карбонатами, в направлении сверху вниз в постройках возрастает содержание вулканогенного материала. Особый интерес вызывает обогащение построек стронцием, содержание которого в них на порядок превышает содержание этого элемента в морских карбонатных осадках и в 2–5 раз в рифогенных известняках.

В составе карбонатных построек установлено более 50 микроэлементов, в том числе 11 элементов-эссенциалов (жизненно необходимых), 18 физиогенно-активных и 22 элемента-антибионта. Отношения группового содержания элементов-эссенциалов и элементов-антибионтов варьируют в пределах от 0.67 в верхней части построек до 0.001 в нижней их части и до 0.0006 в вулканогенном субстрате построек. Аналогично ведет себя и отношение концентраций эссенциального цинка к физиогенно-активной меди. Таким образом, геохимические данные подтверждают вывод об органогенной природе исследованных карбонатных построек.

Исследования СЭМ выявили как в теле построек, так и в корках не только обилие фоссилий разнообразной планктонной фауны, но и распространение минерализованных биопленок с кокковыми, палочковыми, трубчатыми бактериоморфами и выделениями гликокаликса. Особенностью минерализованных биопленок в изученных карбонатных постройках является присутствие в них не только Si, Al, K, Mg, Fe – типичных для биопленок в разнообразных морских и лагунных карбонатных стяжениях, но и Mn, Ti, P, Co, Ni, Cu, Mo, а также микровключений барита и магнезиального кальцита.

Слагающие постройки карбонаты представляют собой твердые растворы двух типов – на основе кальцита в самом теле построек и на базе бинарного ряда сидерит-родохрозит в составе бурых корок. В первом типе твердых растворов в качестве минеральных примесей выступают магнезит, родохрозит, сидерит и в единичных случаях гаспеит. В качестве гетерофазной примеси отмечаются микровключения силикатов. Корковые железомарганцевые карбонаты отличаются сравнительно плохой окристаллизованностью, в их минеральный состав входят сидерит, родохрозит, магнезит, кальцит, спорадически встречаются кобальтокальцит и гаспеит. В качестве основных гетерофазных включений здесь установлены силикаты и апатит.

На диаграмме химизма карбонатов выявляется необычно контрастное различие состава кальцитовых и железомарганцевых карбонатов. Кроме того, распределение точек состава последних демонстрирует практически непрерывную смесимость кальцита с сидеритом, хотя в случае хемогенных карбонатов разрыв смесимости в соответствующем ряду превышает 70 мол. %. Такого рода отклонения зафиксированы и в некоторых других бинарных рядах. Все это можно объяснить, во-первых, бактериогенной природой карбонатов построек и, соответственно, сильной неравновесностью условий бактериально-стимулированного минералообразования; во-вторых, образованием двух типов карбонатных твердых растворов в результате жизнедеятельности двух разных культур микроорганизмов.

В составе карбонатных построек установлены три группы минералов-примесей. Первая – сингенетичные карбонатам барит и поликомпонентные твердые растворы хлоридов (галит + гидрофиллит + хлормagneзит + лавренсит + сильвин), образующие скелетные кристаллы с карбонатной примесью состава $(\text{Ca}_{0-0.62}\text{Mn}_{0.17-0.98}\text{Fe}_{0-0.89}\text{Mg}_{0-0.49})(\text{CO}_3)$. Вторая группа – пирит и пирротин-троилит, образованные благодаря сульфатредуцирующим бактериям. В третью группу входят ксеногенные минералы, обусловленные примесью вулканического материала: магнезиальный оливин, авгит, ортоклаз, магнетит-ульвит, рутил. В качестве эпигенетической примеси присутствует хлорсодержащий гётит.

По изотопному составу кальцитовые и железомарганцевые карбонатные твердые растворы характеризуются однородностью, но при этом обладают принципиально разными по генетической природе изотопными характеристиками углерода и кислорода. В кальцитовых твердых растворах углерод по изотопному составу ($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -0.16 \pm 1.03\text{‰}$) соответствует морским осадочным карбонатам, а кислород, напротив, обнаруживает аномально изотопно-тяжелые значения ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 34.44 \pm 3.21\text{‰}$). В железомарганцевых карбонатах соответствующие значения составляют $-3 \dots -1$ и $32 \dots 35\text{‰}$. Между изотопными коэффициентами существует сильная отрицательная корреляция – $r = -0.5 \dots -0.99$. Об изотопной однородности карбонатов свидетельствует коэффициент вариации $\delta^{18}\text{O}$, колеблющийся в кальцитовых и железомарганцевых карбонатах в пределах $1.2 \dots 6.0$.

Таким образом, в исследованных карбонатных постройках выявляется изотопный парадокс, выражающийся в сочетании углерода с изотопным составом, отвечающим нормально-морским обстановкам, и кислорода, отличающегося аномальным изотопно-тяжелым составом. В качестве объяснения выявленного изотопного парадокса мы предлагаем схему изотопного обмена кислородом между морским бикарбонатом и сульфатом при активном участии сульфатредуцирующих бактерий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Антошкина А.И., Добрецова И.Г., Силаев В.И., Киселева Д.В., Смолева И.В., Чередниченко Н.В. (2020) Особенности состава и строения карбонатных построек в северной зоне Срединного Атлантического хребта. *Геология рифов. Мат-лы Всеросс. литол. совещ.* Сыктывкар: ИГ КомиНЦ УрО РАН, 19-22.
- Базилевская Е.С. (2007) Исследование железомарганцевых руд океана. *Тр. ГИН РАН*, вып. 518, 189 с.
- Воронков М.Г., Кузнецов И.Г. (1977) Элементы жизни. *Химия и жизнь*, 9, 43-47.
- Габлина И.Ф., Добрецова И.Г., Бельтнев В.Е., Люткевич А.Д., Наркевский Е.В., Густайтис А.Н. (2012) Особенности современного сульфидного ору-

- денения в районе 19°15'–20°08' с. ш. Срединно-Атлантического хребта. *Докл. АН*, **442**(4), 506–510.
- Габлина И.Ф., Добрецова И.Г., Наркевский Е.В., Густайтис А.Н., Садчикова Т.А., Горькова Н.В., Савичев А.Т., Люткевич А.Д., Дара О.М. (2017) Влияние гидротермально-метасоматических процессов на формирование современного сульфидного оруденения в придонных карбонатных осадках Срединно-Атлантического хребта (19–20° с. ш.). *Литология и полез. ископаемые*, **5**, 387–408.
- Галимов Э.М. (1981) Природа биологического фракционирования изотопов. М.: Наука, 247 с.
- Геворкян В.Х. (2011) Рудоносность подводных гор и поднятий открытого океана. *Геология и полез. ископаемые Мирового океана*, **3**, 5–27.
- Дара О.М., Кузьмина Т.Г., Леин А.Ю. (2009) Минеральные ассоциации гидротермальных полей Лост-Виллидж и Лост-Сити (Северная Атлантика). *Океанология*, **49**(5), 742–750.
- Добрецова И.Г. (2020) Псевдоморфозы по прижизненным формам организмов в современных вулканитах Срединно-Атлантического хребта. *Вестн. геонаук*, **12**, 26–31. <https://doi.org/10.19110/geov.2020.12.2>
- Добрецова И.Г., Оськина Н.С. (2015) О взаимодействии базальтов с карбонатными осадками в районе 13–20° с. ш. Срединно-Атлантического хребта. *Докл. АН*, **461**(3), 307–311.
- Дубинина Е.О., Чернышев И.В., Бортников Н.С., Леин А.Ю., Сагалевич А.М., Гольцман Ю.В., Баирова Э.Д., Мохов А.В. (2007) Изотопно-геохимические характеристики гидротермального поля Лост-Сити. *Геохимия*, **11**, 1223–1236.
- Дубинина Е.О., Крамчанинов А.Ю., Силантьев С.А., Бортников Н.С. (2020) Влияние скорости осаждения на изотопный состав ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{88}\text{Sr}$) карбонатов построек поля Лост-Сити (Срединно-Атлантический хребет, 30° с. ш.). *Петрология*, **28**(4), 413–430. <https://doi.org/10.31857/S0869590320040032>
- Ископаемые бактерии и другие микроорганизмы в земных породах и астроматериалах. (2011) (Науч. ред. А.Ю. Розанов, Г.Т. Ушатинская). М.: ПИН РАН, 172 с.
- Куприн П.Н. (2014) Введение в океанологию. М.: МГУ, 632 с.
- Леин А.Ю., Богданов Ю.А., Сагалевич А.М., Пересыпкин В.И., Дулов Л.Е. (2002) Белые столбы Покинутого города. *Природа*, **12**, 40–46.
- Леин А.Ю., Галкин С.В., Масленников В.В., Богданов Ю.А., Богданова О.Ю., Дара О.М., Иванов М.В. (2007) Новый тип карбонатных пород на дне океана (Срединно-Атлантический хребет, 30°07' с. ш.). *Докл. АН*, **412**(4), 535–539.
- Леин А.Ю., Иванов М.В. (2009) Биогеохимический цикл метана в океане. (Отв. ред. А.П. Лисицын). М.: Наука, 576 с.
- Логвинова Е.А., Матвеева Т.В. (2009) Сравнение изотопного состава аутигенных карбонатов из различных районов Мирового океана. *Вестн. СПбГУ*, **7**(1), 48–56.
- Лысенко В.И., Шик В.Н. (2014) Дегазация и “карбонатные постройки” в бухте ЛАСПИ (ЮБК). *Геология и полез. ископаемые Мирового океана*, (2), 105–111.
- Маракушев А.А., Панях Н.А., Маракушев С.А. (2011) Образование сульфидных руд и углеводородов в срединно-океанических хребтах. *Глубинная нефть*, **4**(6), 150–156.
- Махнач А.А., Михайлов Н.Д., Колосов И.Л., Шиманович В.М. (1994) Изотопы углерода и кислорода в девонских карбонатных образованиях Беларуси. Минск: ИГН АН Беларуси, 96 с.
- Меркушова М.Ю., Жегалло Е.А. (2016) Биоморфные структуры в богатых железных рудах КМА (по результатам электронно-микроскопического исследования). *Вестн. Воронеж. гос. ун-та. Сер. геол.*, (2), 150–154.
- Сазонов А.М., Цыкин Р.А., Ананьев С.А. Перфилова О.Ю., Махлаев М.Л., Сосновская О.В. (2019) Путеводитель по геологическим маршрутам в окрестностях г. Красноярск. Красноярск: СФУ, 212 с.
- Силаев В.И., Чайковский И.И., Митюшова Т.П., Хазов А.Ф. (2008) Современные карбонатные минерализации на испарительных и седиментационно-диагенетических изотопно-геохимических барьерах. Сыктывкар: Геопринт, 66 с.
- Силаев В.И., Штейнер В.Л., Шнайдер Л.Б. (2006) Травертины как индикатор долгоживущей рудоносной гидротермальной системы. *Петрология и минералогия Севера Урала и Тимана*. (Отв. ред. Л.В. Махлаев, О.В. Удоратина). Сыктывкар: Коми НЦ УрО РАН, 116–127.
- Хазов А.Ф., Вергасова Л.П., Симакова Ю.С., Смолева И.В., Тарасов К.В., Силаев В.И. (2019) Фумарольные карбонатные минерализации на примере БТТИ (Камчатка). *Вестн. ИГ Коми НЦ УрО РАН*, **2**, 12–19. <https://doi.org/10.19110/2221-1381-2019-12-12-19>
- Чамов Н.П., Стукалова И.Е., Соколов С.Ю., Пейве А.А., Горькова Н.В., Разумовский А.А., Былинская М.Е., Головина Л.А. (2019) Тектоноседиментационная система подводных гор Атлантик-Метеор (Северная Атлантика): обстановки вулканизма и седиментации в позднем миоцене-плиоцене, положение в ряду Атлантико-арктических структур. *Литология и полез. ископаемые*, **5**, 418–438.
- Antoshkina A.I. (2018) Bacteriomorph Structures in Nodules, a Characteristic of Euxinic Conditions of Nodule Formation. *Paleontol. J.*, **52**(10), 28–39.
- Degens E.T., Behreng M., Gotthardt B., Reppmann E. (1968) Metabolic fractionation of carbon isotopes in marine plankton. II. Data on samples collected of the coast of Peru and Ecuador. *Deep-Sea Res.*, **15**(1), 11–20. [https://doi.org/10.1016/0011-7471\(68\)90025-9](https://doi.org/10.1016/0011-7471(68)90025-9)
- Friis K., Najjar R.G., Follows M.J., Dutkiewicz S. (2007) Dissolution of calcium carbonate: observations and model results in the subpolar North Atlantic. *Biogeosciences*, **4**(2), 205–213. <https://doi.org/10.5194/bg-4-205-2007>
- Fru-Green G.L., Kelley D.S., Bernasconi S.M., Karson J.A., Ludwig K.A., Butterfield D.A., Boschi C. (2003) 30.000 Years of Hydrothermal Activity at the Lost City Vent Field. *Science*, **301**, 495–498. <https://doi.org/10.1126/science.1085582>
- Keating-Bitonti C.R., Peters S.E. (2019) Influence of increasing carbonate saturation in Atlantic bottom water during the late Miocene. *Palaeogeogr., Palaeoclimat., Palaeoecol.*, **518**, 134–142. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2019.01.006>
- MacLeod K.G., Hoppe K.A. (1992) Evidence that iniceramid bivalves were benthic and harbored chemosyn-

- thetic symbioses. *Geology*, **20**(2), 117-120. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1992\)020<0117:ETIBWB>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1992)020<0117:ETIBWB>2.3.CO;2)
- Pacton V., Ariztegui D., Wacey D., Kilburn M.R., Rollion-Bard C., Farah R., Vasconcelos C. (2012) Going nano: A new step towards understanding the processes governing fresh water ooid formation. *Geology*, **40**(6), 547-550. <https://doi.org/10.1130/G32846..>
- Proskurowski G., Lilley M.D., Seewald J.S., Früh-Green G.L., Olson E.J., Lupton J.E., Sylva S.P., Kelley D.S. (2008) Abiogenic Hydrocarbon Production at Lost City Hydrothermal Field. *Science*, **319**, 604-607. <https://doi.org/10.1126/science.115119>
- Reeburgh W.S. (2007) Oceanic methane biogeochemistry. *Chem. Rev.*, **107**(2), 486-513. <https://doi.org/10.1021/cr050362v>
- Valantine D.L., Reeburgh W.S. (2000) New perspectives on anaerobic methane oxidation. *Environ. Microbiol.*, **2**(5), 477-484. <https://doi.org/10.1046/j.1462-2920.2000.00135.x>
- Vu B., Chen M., Crawford R.J., Ivanova E.P. (2009) Bacterial Extracellular Polysaccharides Involved in Biofilm Formation. *Molecules*, **14**(7), 2535-2554. <https://doi.org/10.3390/molecules14072535>
- Antoshkina A.I. (2018) Bacteriomorph Structures in Nodules, a Characteristic of Euxinic Conditions of Nodule Formation. *Paleontol. J.*, **52**(10), 28-39.
- Antoshkina A.I., Dobretsova I.G., Silaev V.I., Kiseleva D.V., Smoleva I.V., Cherednichenko N.V. (2020) Features of the composition and structure of carbonate structures in the northern zone of the Mid-Atlantic Ridge. *Proceedings of the All-Russian Lithological Conference "Geology of reefs"*. Syktyvkar, IG Komi NTs UrO RAN, 19-22. (In Russ.)
- Bazilevskaya E.S. (2007) Investigation of oceanic ferromanganese ores. *Tr. GIN RAN*, vyp. 518, 189 p. (In Russ.)
- Chamov N.P., Stukalova I.E., Sokolov S.Y., Peive A.A., Gor'kova N.V., Razumovskii A.A., Bylinskaya M.E., Golovina L.A. (2019) Tectonic-Sedimentary System of the Atlantis-Meteor Seamounts (North Atlantic): Volcanism and Sedimentation in the Late Miocene-Pliocene and Position in the Atlantic-Arctic Rift System. *Lithol. Miner. Res.*, **54**(5), 374-389 (translated from *Litologiya i Poleznye Iskopaemye*, **5**, 418-438). <https://doi.org/10.1134/S0024490219050043>
- Dara O.M., Kuzmina T.G., Lein A.Yu. (2009) Mineral associations of hydrothermal fields Lost Village and Lost City (North Atlantic). *Okeanologiya*, **49**(5), 742-750. (In Russ.)
- Degens E.T., Behrens M., Gotthardt B., Reppmann E. (1968) Metabolic fractionation of carbon isotopes in marine plankton. II. Data on samples collected of the coast of Peru and Ecuador. *Deep-Sea Res.*, **15**(1), 11-20. [https://doi.org/10.1016/0011-7471\(68\)90025-9](https://doi.org/10.1016/0011-7471(68)90025-9)
- Dobretsova I.G. (2020) Pseudomorphoses based on lifetime forms of organisms in modern volcanic rocks of the Mid-Atlantic Ridge. *Vestnik Geonauk*, **12**, 26-31. (In Russ.) <https://doi.org/10.19110/geov.2020.12.2>
- Dobretsova I.G., Oskina N.S. (2015) On the interaction of basalts with carbonate sediments in the region of 13–20° N of the Mid-Atlantic Ridge. *Dokl. Akad. Nauk*, **461**(3), 307-311. (In Russ.)
- Dubinina E.O., Chernyshev I.V., Bortnikov N.S., Gol'tsman Yu.V., Bairova E.D., Mokhov A.V., Lein A.Yu., Sagalevich A.M. (2007) Isotope-geochemical characteristics of the Lost City hydrothermal field. *Geochemistry*, **45**(11), 1131-1143 (translated from *Geokhimiya*, **11**, 1223-1236). Нет ссылки
- Dubinina E.O., Bortnikov N.S., Kramchaninov A.Y., Silant'ev S.A. (2020) Effect of sedimentation rate on the isotopic composition ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{88}\text{Sr}$) of carbonates of the Lost City field structures (Mid-Atlantic Ridge, 30° N). *Petrology*, **28**(4), 374-388 (translated from *Petrologiya*, **28**(4), 413-430). <https://doi.org/10.1134/S0869591120040037>
- Fossil bacteria and other microorganisms in terrestrial rocks and astromaterials. (2011) (Eds A.Yu. Rozanov, G.T. Ushatinskaya). Moscow, PIN RAN, 172 p. (In Russ.)
- Friis K., Najjar R.G., Follows M.J., Dutkiewicz S. (2007) Dissolution of calcium carbonate: observations and model results in the subpolar North Atlantic. *Biogeosciences*, **4**(2), 205-213. <https://doi.org/10.5194/bg-4-205-2007>
- Fru-Green G.L., Kelley D.S., Bernasconi S.M., Karson J.A., Ludwig K.A., Butterfield D.A., Boschi C. (2003) 30,000 Years of Hydrothermal Activity at the Lost City Vent Field. *Science*, **301**, 495-498. <https://doi.org/10.1126/science.1085582>
- Gablina I.F., Dobretsova I.G., Beltenev V.E., Lyutkevich A.D., Narkevskii E.V., Gustaitis A.N. (2012) Peculiarities of Present Day Sulfide Mineralization at 19°15'–20°08' N, Mid-Atlantic Ridge. *Dokl. Earth Sci.*, **442**(2), 163-167 (translated from *Doklady Akademii Nauk*, **442**(4), 506-510).
- Gablina I.F., Dobretsova I.G., Narkevsky E.V., Gustaitis A.N., Sadchikova T.A., Gorkova N.V., Savichev A.T., Lyutkevich A.D., Dara O.M. (2017) Influence of Hydrothermal-Metasomatic Processes on the Formation of Present-Day Sulfide Ores in Carbonate Bottom Sediments of the Mid-Atlantic Ridge (19°–20° N). *Lithol. Miner. Res.*, **52**(5), 335-344 (translated from *Litologiya i Poleznye Iskopaemye*, **5**, 387-408).
- Galimov E.M. (1981) Nature of biological isotope fractionation. Moscow, Nauka Publ., 247 p. (In Russ.)
- Gevorkyan V.Kh. (2011) Ore potential of seamounts and uplifts of the open ocean. *Geologiya i Poleznye Iskopaemye Mirovogo Okeana*, **3**, 5-27. (In Russ.)
- Keating-Bitonti C.R., Peters S.E. (2019) Influence of increasing carbonate saturation in Atlantic bottom water during the late Miocene. *Palaeogeogr., Palaeoclimat., Palaeoecol.*, **518**, 134-142. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2019.01.006>
- Khazov A.F., Vergasova L.P., Simakova Yu.S., Smoleva I.V., Tarasov K.V., Silaev V.I. (2019) Fumarolic carbonate mineralizations on the example of BTTI (Kamchatka). *Vestnik IG Komi NTs UrO RAN*, **2**, 12-19. (In Russ.) <https://doi.org/10.19110/2221-1381-2019-12-12-19>
- Kuprin P.N. (2014) Introduction to Oceanology. Moscow, MGU, 632 p. (In Russ.)
- Lein A.Yu., Bogdanov Yu.A., Sagalevich A.M., Peresypkin V.I., Dulov L.E. (2002) White pillars of the abandoned city. *Nature*, **12**, 40-46. (In Russ.)
- Lein A.Yu., Galkin S.V., Maslennikov V.V., Bogdanov Yu.A., Bogdanova O.Yu., Dara O.M., Ivanov M.V.

- (2007) A new type of carbonate rocks on the ocean floor (Mid-Atlantic Ridge, 30°07' N). *Dokl. Akad. Nauk*, **412**(4), 535-539. (In Russ.)
- Lein A.Yu., Ivanov M.V. (2009) Biogeochemical cycle of methane in the ocean. (Resp. Ed. A.P. Lisitsyn). Moscow, Nauka Publ., 576 p. (In Russ.)
- Logvinova E.A., Matveeva T.V. (2009) Comparison of the isotopic composition of authigenic carbonates from different regions of the world ocean. *Vestnik SPbGU*, **7**(1), 48-56. (In Russ.)
- Lysenko V.I., Shik V.N. (2014) Degassing and "carbonate structures" in the LASPI Bay (South Coast). *Geologiya i Poleznye Iskopaemye Mirovogo Okeana*, (2), 105-111. (In Russ.)
- MacLeod K.G., Hoppe K.A. (1992) Evidence that iniceramid bivalves were benthic and harbored chemosynthetic symbioses. *Geology*, **20**(2), 117-120. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1992\)020<0117:ETIBWB>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1992)020<0117:ETIBWB>2.3.CO;2)
- Makhnach A.A., Mikhailov N.D., Kolosov I.L., Shimonovich V.M. (1994) Carbon and Oxygen Isotopes in the Devonian Carbonate Formations of Belarus. Minsk, IGA AN Belarusi, 96 p. (In Russ.)
- Marakushev A.A., Paneyakh N.A., Marakushev S.A. (2011) Formation of sulfide ores and hydrocarbons in mid-ocean ridges. *Glubinnaya Neft*, **4**(6), 150-156. (In Russ.)
- Merkushova M.Yu., Zhegallo E.A. (2016) Biomorph structures in rich iron ores of the KMA (according to the results of an electron microscopic study). *Vestnik Voronezh. Gos. Universita. Geol. Ser.*, (2), 150-154. (In Russ.)
- Pacton V., Ariztegui D., Wacey D., Kilburn M.R., Rollion-Bard C., Farah R., Vasconcelos C. (2012) Going nano: A new step towards understanding the processes governing fresh water ooid formation. *Geology*, **40**(6), 547-550. <https://doi.org/10.1130/G32846.1>
- Proskurowski G., Lilley M.D., Seewald J.S., Früh-Green G.L., Olson E.J., Lupton J.E., Sylva S.P., Kelley D.S. (2008) Abiogenic Hydrocarbon Production at Lost City Hydrothermal Field. *Science*, **319**, 604-607. <https://doi.org/10.1126/science.1151119>
- Reeburgh W.S. (2007) Oceanic methane biogeochemistry. *Chem. Rev.*, **107**(2), 486-513. <https://doi.org/10.1021/cr050362v>
- Sazonov A.M., Tsykin R.A., Ananiev S.A., Perfilova O.Yu., Makhlaev M.L., Sosnovskaya O.V. (2019) Guide to the geological routes in the vicinity of the city of Krasnoyarsk. Krasnoyarsk, SFU, 212 p. (In Russ.)
- Silaev V.I., Shteiner V.L., Schneider L.B. (2006) Travertines as an indicator of a long-lived ore-bearing hydrothermal system. *Petrology and Mineralogy of the North Urals and Timan*. (Eds L.V. Makhlaev, O.V. Udoratina). Syktyvkar, Komi NTs UrO RAN, 116-127. (In Russ.)
- Silaev V.I., Tchaikovsky I.I., Mityushova T.P. (2008) Modern carbonate mineralizations on evaporation and sedimentation-diagenetic isotope-geochemical barriers. Syktyvkar, Geoprint, 66 p.
- Valantine D.L., Reeburgh W.S. (2000) New perspectives on anaerobic methane oxidation. *Environ. Microbiol.*, **2**(5), 477-484. <https://doi.org/10.1046/j.1462-2920.2000.00135.x>
- Voronkov M.G., Kuznetsov I.G. (1977) Elements of Life. *Khimiya i Zhizn*, **9**, 43-47. (In Russ.)
- Vu B., Chen M., Crawford R.J., Ivanova E.P. (2009) Bacterial Extracellular Polysaccharides Involved in Biofilm Formation. *Molecules*, **14**(7), 2535-2554. <https://doi.org/10.3390/molecules14072535>