

УДК 552.981.551.782(477.75)

**ПАЛЕОГЕОГРАФИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ «КАРБОНАТОВ
ПРОСАЧИВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ» ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИЗУЧЕНИЯ
ГЕРАКЛИТОВ (ЮГО-ЗАПАДНЫЙ КРЫМ)**

Лысенко В. И.

*Филиал Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова в городе
Севастополе, Севастополь, Российская Федерация
E-mail: niagara_sev@mail.ru*

Установлены палеогеографические условия образования гераклитов и доказано их генетического родство с современными и древними карбонатами углеводородного просачивания. Их формирование происходило на дне палеоокеана Паратетис в местах соприкосновения и взаимодействия литосферы, гидросферы, атмосферы (пузырьки флюидов) и биосферы. Непременными условиями образования гераклитов являются наличие консорциума прокариот и архей по производству органического вещества и карбоната и поступления углеводородных флюидов из недр, которые контролировались неотектоникой поднятия Горного Крыма. Гераклиты относятся к микробиолитам, образованных за счет переработки метана. Поэтому их можно называть метанолитами миоцена.

Ключевые слова: гераклиты, древние карбонаты просачивания углеводородов, метан, палеофлюиды, метан, прокариоты, археи, морфология, геохимия, изотопный состав.

ВВЕДЕНИЕ

Сегодня существует большой объем научных публикаций по результатам исследования бактериальных карбонатных образований в зонах поступления метана на дне морей и океанов, которые имеют много общего с гераклитами. Они впервые были обнаружены исследователями в северо-восточной части Тихого океана около выходов углеводородных газовых струй [1]. Позже подобные карбонатные образования были найдены во многих морях и во всех океанах [2, 3], а также на дне пресноводного озера Байкал [4]. В англоязычных литературных источниках чаще всего используется название карбонаты просачивания, а в русской - аутигенные карбонатные постройки (образования) [2, 5, 6]. Несколько позже, в иностранной литературе появились описания подобных форм в породах мезозоя и кайнозоя, которые получили название древних «карбонатов просачивания углеводородов» [7, 8]. По большинству признакам к ним можно отнести карбонатные образования миоцена под названием гераклиты, которые встречаются в Юго-Западной части Крыма [9]. Несмотря на значительное количество работ по тематике древних «карбонатов просачивания углеводородов», остается много не решённых вопросов палеогеографических условий их образования.

Целью данной обзорной статьи является палеогеографический анализ условий образования гераклитов по результатам многолетнего изучения их геологии, геохимии, минералогии, флюидного и изотопного состава.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Гераклиты изучались в обнажениях береговых обрывов на Гераклейском, Керченском и Тарханкутском полуостровах, на побережье Болгарии вблизи Варны, в кернях скважин Степного Крыма и Гераклейского полуострова [9, 10, 11]. На Гераклейском полуострове они встречаются в обнажениях береговых обрывов общей протяженностью около 40 км. В карбонатно-терригенной толще миоцена наблюдается от одного до пятнадцати прослоев с гераклитами. При проведении исследований большое внимание уделялось расположению их в пространстве, размерам, цветовой окраске, внешней морфологии, литологическим особенностям вмещающих пород и отбору фауны. Гераклиты содержатся в породах чокракского, караганского и сарматского ярусов. Автором была собрана значительная их коллекция. Этот материал использовался для выполнения химических и геохимических анализов, для определения в них нефтепродуктов, состава флюидов, минералогии микропримесей, изотопного состава углерода и кислорода [11, 12].

Структурные и текстурные особенности гераклитов исследовались с помощью микроскопа Olympus BX 5 с фотокамерой Olympus DP 12 в Институте минералогии УрО РАН г. Миасс. Работы по определению состава и содержанию газов в гераклитах выполнялись на масс-спектрометре МСХ-3А совместимого с газовым хроматографом YL6500 в лаборатории глубинных флюидов ИГГИ НАН Украины (г. Львов). Петрохимические анализы были выполнены в лаборатории Института Минеральных Ресурсов г. Симферополя аналитиком В. В. Ларкиной. Анализы на содержание 50 геохимических элементов выполнялись по стандартной методике в лабораториях ИГГ УрО РАН г. Екатеринбург и Институте Минералогии УрО РАН г. Миасс на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой (ICPELAN – 9000 фирмы PerkinElmer). Изучение изотопного состава углерода и кислорода проводилось в Институте минералогии УрО РАН г. Миасс. Для определения использовался масс-спектрометрический метод измерения изотопных отношений (IRMS) на приборе Deltaplus Advantage. Масс-спектрометр сопряжён с элементным анализатором EA Flash1112 и высокотемпературным конвектором TC/EA.

Часть результатов исследования были опубликованы в более ранних работах автора [10, 11]. В данной статье приводятся расширенные результаты, которые являются подтверждением палеогеографических условий образования гераклитов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для выяснения палеогеографических условий образования гераклитов, приводится краткая характеристика результатов их изучения за двадцатилетний период [9, 10, 11, 12].

Гераклиты встречаются в хемогенных и органогенных известняках, а реже глинистых песчаниках, мергелях, травертинах. Породы с ними имеют «псевдостратиграфическое» залегание в терригенной толще в виде прерывистых лент (рис. 1а). Протяжённость слоев пород с гераклитами составляет не более 100 м. Латеральное окончание таких толщ не сопровождается литофациальными изменениями, а фиксируется по исчезновению гераклитов. Ленточные прослои пород

ПАЛЕОГЕОГРАФИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ «КАРБОНАТОВ
ПРОСАЧИВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ» ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИЗУЧЕНИЯ
ГЕРАКЛИТОВ (ЮГО-ЗАПАДНЫЙ КРЫМ)

с ними имеют довольно резкие нижние границы, и нечёткие верхние (рис. 1б). Главной особенностью в строении линз с гераклитами является беспорядочное расположение «обломочного» материала в общей массе без признаков гравитационной сортировки и структурной упорядоченности (рис. 1в). Эта смесь напоминает «бетонную массу», выполненную щебнем и гравием гераклитов, а также дигенетического известняка [9]. В смеси встречаются в значительном количестве песчинки и точечные микро выделения гераклитов (рис. 1г). «Брекчиевидное» строение толщ с гераклитами без гравитационной сортировки имеет много общего с внешним видом описания пород древних «карбонатов просачивания» [2, 7, 9].

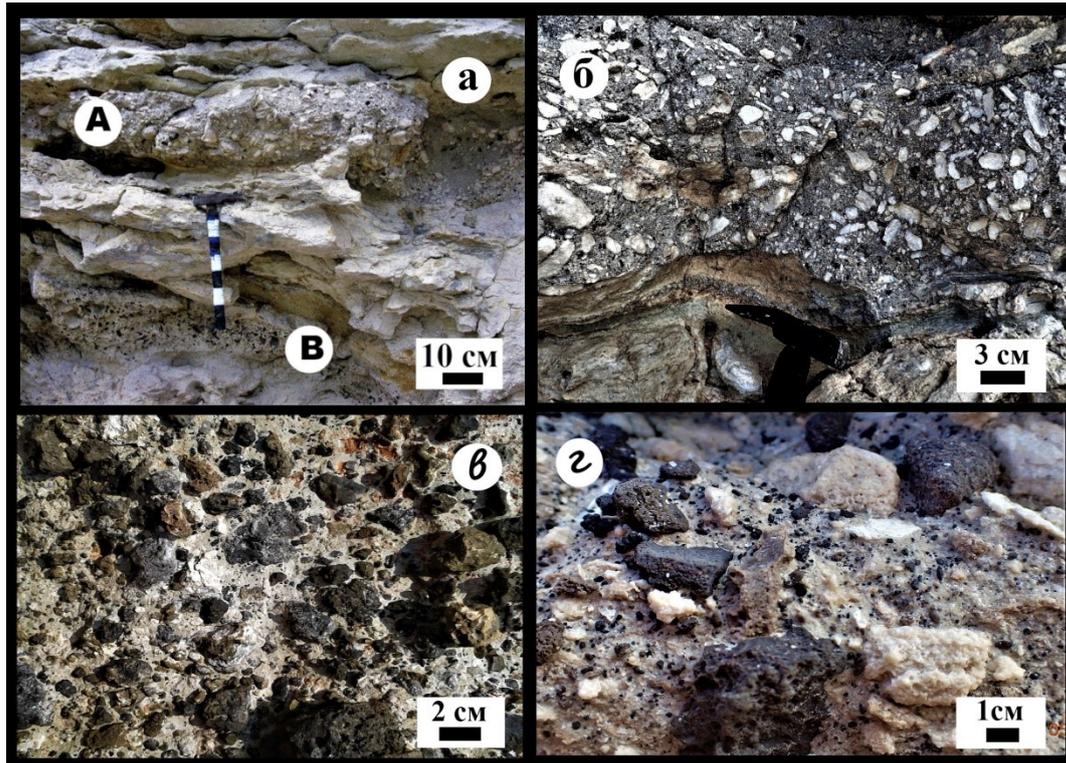


Рис. 1. Расположение гераклитов в геологическом разрезе: 1а — псевдостратиграфическое залегание линзовидных прослоев с гераклитами (А и В) в карбонатной толще верхнего сармата; 2б — резкий нижний контакт вмещающих пород с брекчиевидной толщей с гераклитами, в которой отсутствуют следы гравитационной сортировки; 1в — текстура бетонной смеси, расположения гераклитов в карбонатной толще; 1г — песчанистый и крупнообломочный материал шлаковидных гераклитов.

Горизонты пород с гераклитами приурочены к узким зонам, примыкающим к разломам Гераклейского полуострова [9, 11]. На высокую сейсмическую активность этих зон в миоцене указывают находки в обнажениях береговых обрывов палеосейсмогенных дислокаций или сейсмиков, которые представлены зонами

межпластового дробления (рис. 2а) и смятия пород (рис. 2б), системой взбросов (рис. 2в) и наличием нептунических даек (рис. 2г).

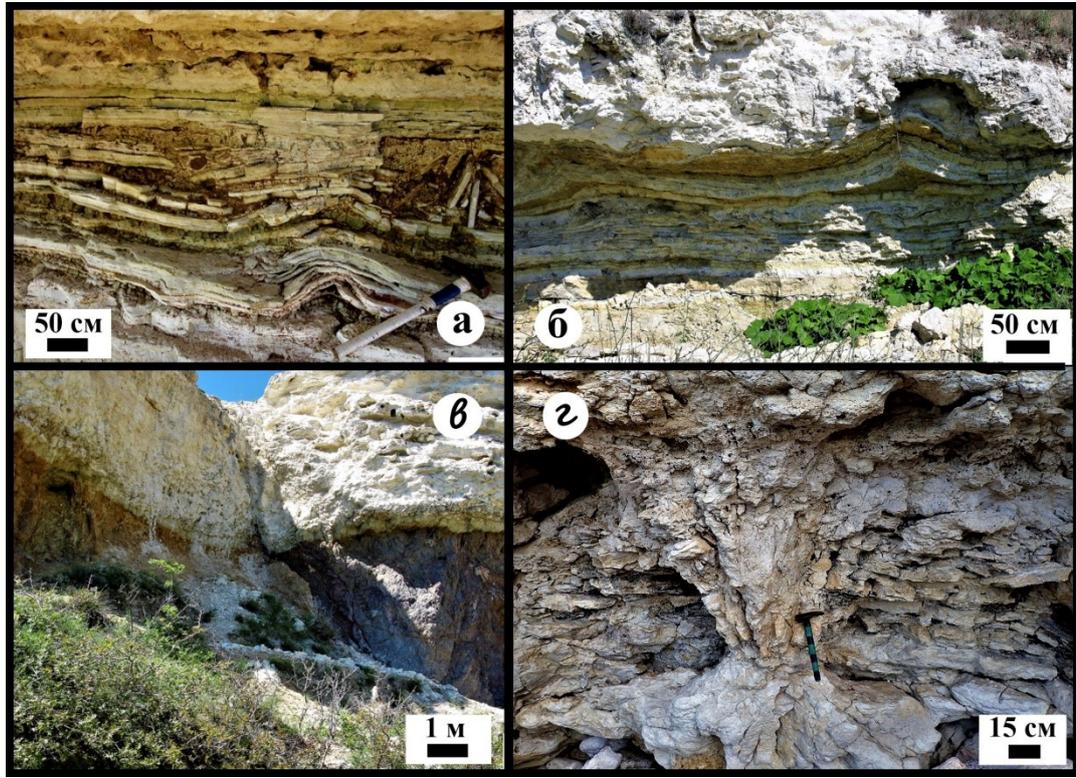


Рис. 2. Следы палеосейсмических процессов в миоцене: 2а — зона межпластового дробления в породах среднего сармата; 2б — межпластовое смятие пород верхнего сармата; 2в — взбросо-сдвиг малой амплитуды в породах среднего миоцена; 2г — нептуническая дайка в породах верхнего сармата.

Гераклиты образованы сообществами микроорганизмов [11]. Из-за обилия разнообразных форм выделения карбоната живыми организмами, наша классификация их материала достаточно условная и носит формальный литологический характер [11]. По размерам гераклиты можно разделить на крупнообломочный и песчанистый материал (рис. 1г). В материале щебня и дресвы можно выделить четыре разновидности гераклитов: шлаковидные (рис. 3а), полосчатые (рис. 3б), угловатые (рис. 3в) и плиты цементации (рис. 3г). Песчанистому материалу автор дал название микрометанолитами (рис. 4а, 4б). Эти чёрные точки при увеличении не отличаются по внешнему виду от шлаковидных гераклитов и представлены сростками микросферолитов [12].

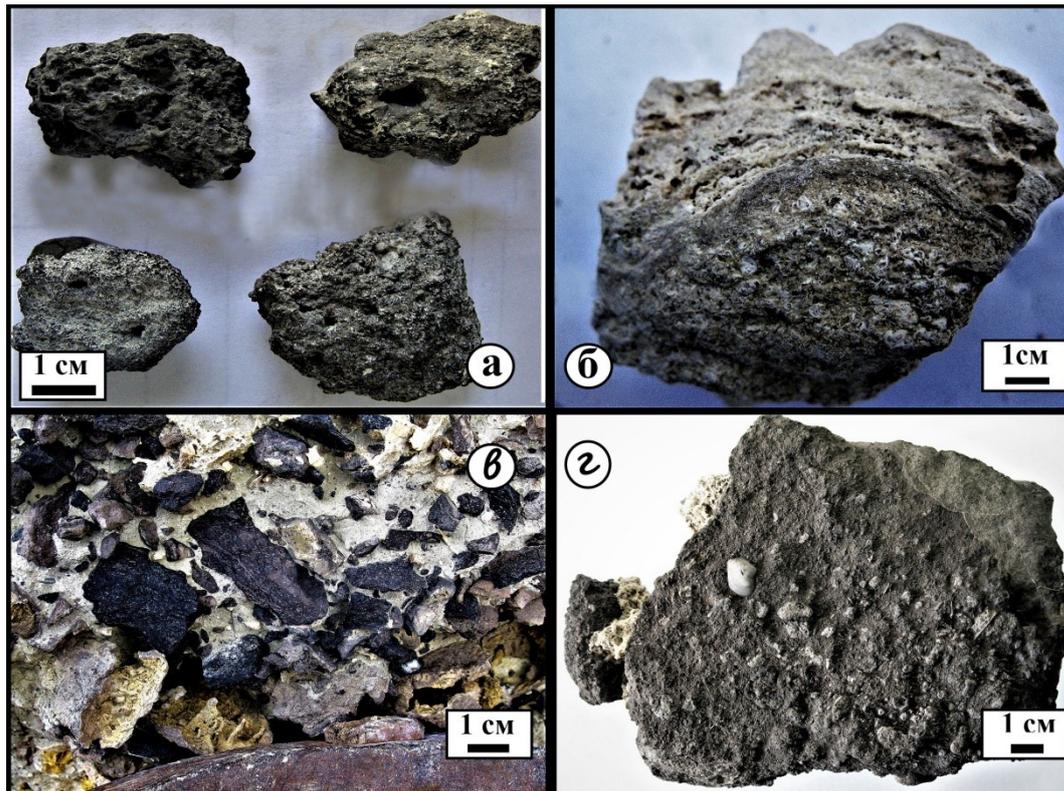


Рис. 3. Разновидности гераклитов: 3а — шлаковидные гераклиты; 3б — полосчатые гераклиты; 3в — угловатые гераклиты; 3г — гераклиты плит цементации с ракушками моллюсков и терригенным материалом.

Несмотря различия во внешнем виде, у гераклитов имеются общие характерные черты, которые присущи современным и древним карбонатам просачивания [2, 8, 15]. Они состоят из кальцита (91,8–96,3%), доломита (2,4–6,4%), кварца (1,5–3,6%) и других плохо определяемых примесей (0,8–1,4%) [10], а также характеризуются повышенными содержаниями биофильных элементов СаО (31,1–51,5%), MgO (3,4–18,4%), Fe₂O₃ (0,78–3,85 %), FeO (0,3–1,15%), P₂O₅ (0,08–0,14%), SO₂ (0,01–0,19%), K₂O (0,09–0,05%) (табл. 1). По содержанию основных химических элементов и минералов гераклиты не отличаются от современных аутигнных построек Черного моря [5, 15]. Необходимо отметить, что концентрации фосфора в гераклитах на порядок выше, чем в вмещающих породах. Соотношение Са к Mg от 2,1 до 17,8 являются подтверждением участия в строениях гераклитов магнезиального кальцита, а содержания Fe, Ba и Sr доказывают, что в гераклитах присутствуют в незначительном количестве карбонаты, сульфаты (рис. 4в) и сульфиды этих элементов (рис. 4 г).

Таблица 1.
Данные сравнительного химического состава гераклитов и современных карбонатных образований Черного моря (в %).

1	Гераклиты — обломочный материал бактериальных карбонатных построек миоцена								Сферолитовый карбонат современных построек [15]			Доломит [15]
	Л 61/1	Л 63/2	Л 67	Л 69	[14]	[13]			ст 7	ст 17	шельф глуб. 200 м	темно серый
						1а	2а	3а				
2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
S ₁ O ₂	5,1	2,41	3,14	2,63	2,24	8,2	4,8	3,05	0,25	3,07	2,61	3,11
T ₁ O ₂	0,01	0,02	0,01	0,01	0,04	0,01	0,02	0,01	0,00	0,03	0,02	0,03
Al ₂ O ₃	0,98	0,94	0,87	0,61	0,44	2,5	1,3	0,3	0,06	0,84	3,77	0,87
Fe ₂ O ₃	1,1	1,4	0,9	0,8	0,78	3,85	1,14	1,04	0,01	0,05	0,21	0,00
FeO	0,6	0,3	0,5	0,7	н	1,15	1,10	0,73	0,01	0,37	0,12	0,54
MnO	0,06	0,01	0,04	0,01	0,016	0,06	0,01	н	0,06	0,04	0,05	0,10
MgO	3,56	4,61	3,43	5,6	0,47	5,43	18,4	6,81	3,38	4,08	3,43	16,92
CaO	43,48	47,5	47,96	45,6	51,53	38,80	31,1	45,42	49,92	44,93	44,68	32,28
Na ₂ O	0,21	0,25	0,28	0,31	0,57	0,31	0,12	0,21	0,25	0,52	0,41	0,24

ПАЛЕОГЕОГРАФИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ «КАРБОНАТОВ ПРОСАЧИВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ»
ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИЗУЧЕНИЯ ГЕРАКЛИТОВ (ЮГО-ЗАПАДНЫЙ КРЫМ)

Продолжение таблицы 1.

K ₂ O	0,09	0,13	0,10	0,18	0,02	0,5	0,10	0,11	0,01	0,17	0,11	0,17
P ₂ O ₅	0,12	0,09	0,14	0,08	0,11	0,085	0,08	0,081	0,09	0,09	0,12	0,09
S	-	-	0,01	0,02	0,14	0,19	-	-	0,08	0,19	0,11	0,10
H ₂ O	0,36	0,28	0,34	0,24	н	0,26	0,36	0,24	0,22	0,40	0,36	0,22
П.п.п.	44,5	41,7 3	42,1	43,1	42,7	38,7	41,1	41,6	44,9	43,7	43,2	44,6
Сум-ма	100,2	99,6	99,8	99,7	99,1	99,7	99,5	99,6	100,4	99,3	99,4	99,5
$\frac{Fe + Mn}{Ti}$	213	101	175	185	143	205	138	215	78	97	23	85
$\frac{Al}{Al + Fe + Mn}$	0,29	0,28	0,31	0,22	0,29	0,28	0,29	0,11	0,34	0,36	0,88	0,32
Атом- ное Ca/Mg	12,1	17,1	16,9	10,1	20,2	7,5	8,5	2,2	8,1	17,8	15,7	2,3

Примечание: Пробы гераклитов — Л-61/1(парк Победы); Л-63/2 (Голубая бухта); Л-67 (мыс. Казантип); Л-69 (мыс Херсонес); н — анализы на этот элемент не выполнялись. Анализы выполнены в лаборатории Украинского Института Минеральных Ресурсов г. Симферополя. Аналитик — ведущий инженер В. В. Ларкина. Анализы из литературных источников: № 7,8,9. — [13]; № 6 — [14]; № 10, 11, 12, 13 — [15].

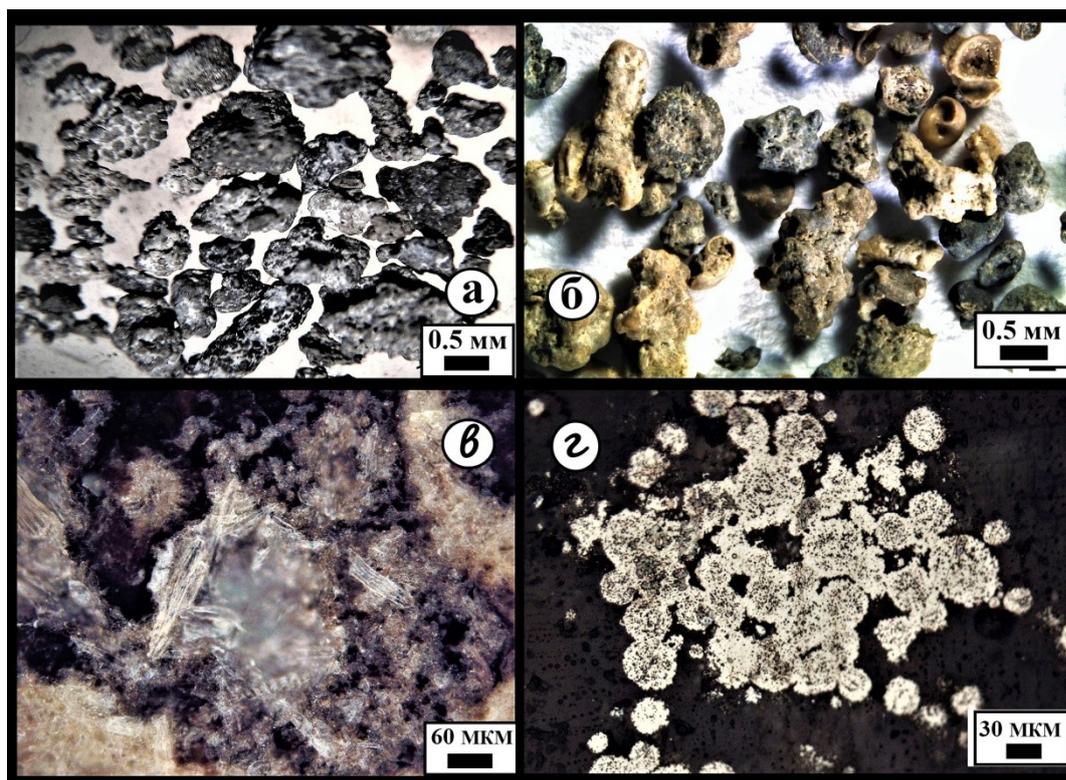


Рис. 4. Песчаный материал гераклитов и их минералогия: 4а — микрометанолиты представлены сростками микро сферолитов; 4б — микрометанолиты представлены сростками микро сферолитов, которые обрастают детритовый материал; 4в — удлиненные сростки кристаллов барита; 4г — фрамбонды пирита. Рисунок 4в представлен в проходящем свете, а 4г — в отраженном.

Карбонатный материал в гераклитах представлен четырьмя генерациями, что обычно для современных и древних карбонатов углеводородного просачивания [2, 8, 15]. Для них характерны микритовые и спаритовые структуры с обилием сферолитов (рис. 5а), микротрубчатых бактериальных образований (рис. 5б, 5в) и биогенного материала (рис. 3г, 5а) [15]. При просмотре на электронном микроскопе в микритовых выделениях наблюдаются агрегаты округлой, хлопьеобразной, нитевидной, волокнистой, игольчатой, гантелеобразной, веретенообразной и микротрубчатых форм [5, 16], напоминающие фоссилизации бактерий [17]. Спаритовые структуры представлены прожилками и сростками кристаллов полупрозрачного кальцита. В их друзовых полостях отмечают выделения черного керита (рис. 5г).

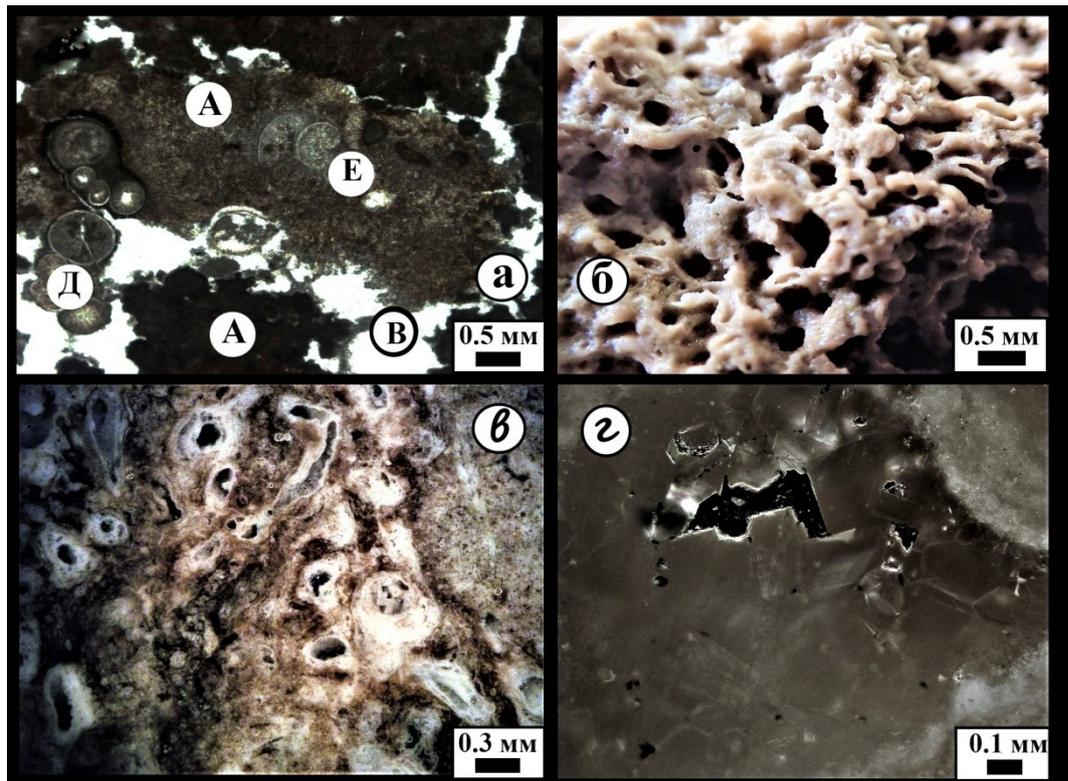


Рис. 5. Строение гераклитов: 5а — четыре генерации карбоната, представленные микритовыми (А) и спаритовыми (В) структурами с сферолитами (Д) и ракушек (Е); 5б — микротрубчатые бактериальные образования; 5в — агрегаты переплетения микротрубчатых строений; 5г — в друзовых полостях кальцита выделения черного керита. Рисунки 5а, 5б и 5г представлены в проходящем свете.

Биогенный карбонат в гераклитах представлен скоплением трубок серпул, раковинами и детритом остракод, гастропод, моллюсков и фораминифер [9], а поверхность раковин покрыта чёрным углеродистым веществом. В гераклитах встречаются сростки удлинённых кристаллов барита (рис. 4в) и сферолитов фрамбоидального пирита (рис. 4г) [10]. Такая похожая минерализация приводится в описаниях современных и древних «карбонатов просачивания» [2, 8, 18]. Обнаружены в гераклитах выделения самородного никеля, железа и меди, цинка, висмута, серебра, олова, марганца, алюминия, вольфрама и платины, а также интерметаллидов меди и цинка (природная латунь), титана и железа, железа и хрома, цинка и алюминия, никеля и хрома, цинка и железа, никеля и меди (рис. 5) [10, 16]. Данные минералогии подтверждаются результатами геохимических анализов ICP-MS. Для гераклитов характерны высокие концентрации Sr, Ba, Co, Ni, Bi, Ce, Nd и Yb и низкие содержания транзитных Ti, V, Mn и Cr [12].

Изотопный состав углерода в карбонатах гераклитов изменяется от -8,4‰ до +2,4‰ [11]. Подобные данные приводятся при описании древних и современных карбонатов просачивания [18, 19, 20]. В биогенном углеродистом веществе $\delta^{13}\text{C}$ характеризуется значениями от -16,5‰ до -26,7‰. Биогенная изотопная разность углерода в карбонатах и органическом веществе гераклитов составляет от -18,9 до -19,3‰ [11]. Облегчённым изотопный состав углерода характеризуются вмещающие известняки (-6,56‰) и створки раковин (-10,0‰) из гераклитов [11]. Это подтверждение их связи с процессами бактериального хемосинтеза метана.

Наличие нефтепродуктов в гераклитах является одним из критериев отличия их от пород вмещающей толщи [9]. Их присутствие отмечают в современных и древних «карбонатах просачивания» [15, 19, 20]. Углеводороды состоят из лёгкой нефти, высокомолекулярных смол и органического вещества (биомаркеров) [10]. Отсутствие следов окисления нефти свидетельствует о мгновенных процессах литификации осадков в восстановительной среде.

Одной из особенностей гераклитов является высокая макро- и микропористость, которая заполнена палеофлюидами. В их состав всегда входят метан и углекислый газ, а в отдельных образцах обнаружен этан, пропан, азот и сероводород (табл. 2). Состав палеофлюидов из гераклитов не отличается от современных зон струйного выделения и грязевых вулканов, что является подтверждением их генетического родства [21]. Возможно, количественный состав газов в палеофлюидах за значительный промежуток времени изменился, но не поменялись его компоненты.

По результатам геологических исследований Гераклейского полуострова установлено, что образование прослоев пород с гераклитами происходило в шельфовой зоне восточной части океана Паратетис. В это время территория данного региона находилась на стыке Горного Крыма и Скифской плиты в узле пересечения Предгорного и Криворожско-Евпаторийско-Скадовского глубинных разломов [11, 22]. В среднем и позднем миоцене произошла активизация неотектонических поднятий Горного Крыма [23], что привело к более интенсивному поступлению палеофлюидов из недр. Именно к таким узким зонам тектонических нарушений, которые контролировали углеводородную дегазацию, приурочены линзовидные прослои с гераклитами. Роль тектоники на поступление метана из недр отмечают многие исследователи, которые изучали «карбонаты просачивания» в Альпах, Средиземноморье, Северной Америке, Африке и Японии [8, 19, 24, 25].

Формирование пород с гераклитами охватывает временной интервал около восьми миллионов лет с чокракского века по сарматский включительно. Особенно интенсивно эти процессы происходили в позднем сармате. В породах этого горизонта отмечается до десяти прослоев с гераклитами, а в чокракском, караганском и среднесарматском — по два или три. Следует предположить, что такие прослои являются временными маркерами тектонической активности региона.

ПАЛЕОГЕОГРАФИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ «КАРБОНАТОВ ПРОСАЧИВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ»
ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИЗУЧЕНИЯ ГЕРАКЛИТОВ (ЮГО-ЗАПАДНЫЙ КРЫМ)

Таблица 2.

Состав газов в флюидах гераклитов по данным масс-спектрометрического химического анализа

Номер образца	Место отбора	Название породы, минерала	Компоненты: объемная доля, % весовые концентрации, г/т пробы						Относительная Газонасыщенность ΔP , Па	Суммарная весовая концентрация г/т пробы
			CO ₂	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	H ₂ S		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ЛВ-990	Пляж Херсонес	Коричневые шлаковидные	<u>4,5</u> 7,4	<u>1,0</u> 1,7	<u>94,3</u> 155,4	<u>0,09</u> 0,14		<u>0,06</u> 0,09	1,9	164,7
Л-К	Херсонес	Чёрно-коричневый шлаковидный	<u>0,62</u> 0,01	-	<u>99,2</u> 111,3	<u>0,2</u> 0,01	-	-	1,5	111,3
Л-987/А	Мыс Хрустальный	Чёрный шлаковидный	<u>2,83</u> 0,13	-	<u>96,4</u> 52,0	-	-	<u>0,77</u> 0,05	0,5	52,1
ЛВ-988/А	Мыс Хрустальный	коричневый шлаковидный	<u>6,2</u> 8,5	<u>2,6</u> 3,5	<u>89,9</u> 123,1	<u>0,8</u> 1,1	<u>0,04</u> 0,06	<u>0,5</u> 0,7	1,5	136,9

Продолжение таблицы 2.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Л-987/Б	Мыс Хрустальный	коричнево-черный шлаковидный	<u>1,2</u> 0,1	-	<u>94,3</u> 211,8	<u>3,9</u> 0,7	<u>0,54</u> 0,1	-	2,1	216,4
ЛВ-988/Б	Мыс Хрустальный	Чёрные микрометанолиты	<u>3,38</u> 6,30 1	<u>5,1</u> 9,6	<u>87,7</u> 163,4	<u>3,1</u> 5,7		<u>0,7</u> 1,4	1,6	186,2
Л-24/А	Солнечный	Черный шлаковидный	<u>0,4</u> 0,01	-	<u>97,3</u> 82,5	<u>2,3</u> 0,1	-	-	1,1	82,6
Л-24/Б	Солнечный	серовато-коричневый полосчатый	<u>2,3</u> 0,15	-	<u>82,4</u> 87,6	<u>10,9</u> 2,3	<u>4,4</u> 0,5	-	1,0	70,6
Л-986	Пляж Омега	Чёрный полосчатый	<u>7,6</u> 7,4	<u>4,9</u> 4,8	<u>81,8</u> 80,5	<u>3,3</u> 3,2		<u>1,3</u> 1,3	1,1	98,4
Л-28/А	Херсонес	Черный шлаковидный	<u>0,5</u> 0,5	-	<u>98,6</u> 111,2	-	-	<u>0,9</u> 0,98	1,0	112,8
Л-28/Б	То же	коричневый шлаковидный	<u>10,4</u> 4,9	<u>2,5</u> 1,2	<u>72,6</u> 34,4	<u>8,1</u> 3,8	<u>6,4</u> 3,1	-	1,0	47,3
Л-997/А	Голубая бухта	Черный «угловатый»	<u>7,1</u> 4,1	-	<u>91,7</u> 52,6	-	-	<u>1,3</u> 0,7	0,9	57,4

ПАЛЕОГЕОГРАФИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ «КАРБОНАТОВ ПРОСАЧИВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ»
ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИЗУЧЕНИЯ ГЕРАКЛИТОВ (ЮГО-ЗАПАДНЫЙ КРЫМ)

Продолжение таблицы 2.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Л-997/Б	Голубая бухта	коричневый «угловатый»	<u>4,7</u> 2,6	-	<u>72,5</u> 39,9	<u>14,5</u> 7,9	<u>8,3</u> 4,6	-	0,9	55,1
Л-997/Д	Голубая бухта	Серый угловатый	<u>1,4</u> 0,6	-	<u>98,7</u> 40,9	-	-	-	0,4	41,4
ЛВ-50	Голубая бухта	Серовато- чёрный угловатый	<u>5,1</u> 3,2	<u>4,2</u> 2,6	<u>88,9</u> 55,6	<u>0,1</u> 0,1		<u>1,8</u> 1,1	0,6	62,6
ЛВ-119	Голубая бухта	Серый угловатый	<u>20,5</u> 11,5	<u>26,0</u> 14,6	<u>50,9</u> 28,6			<u>5,6</u> 1,5	0,5	56,2

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

Реконструкция формирования гераклитов, проведенная с использованием знаний о характере образования современных подобных образований, позволяет считать, что эти процессы происходили в несколько этапов. В начале вокруг пузырьковых зон выделения углеводородных флюидов происходило формирование бактериальных матов пластовой формы и карбонатных построек. Сообщество архей и бактерий перерабатывали углеводороды в карбонат и органическое вещество. Описанное выше многообразие карбонатных форм отпечатков прокариот в гераклитах позволяет высказать предположение о значительном разнообразии таких микроорганизмов. Особый интерес вызывают образования, созданные сплетением микротрубчатых строений (рис. 5а), которые по внешнему виду имеют некоторое сходство с описанием чехлов цианобактерий [17, 26]. Возможно, такие скульптурные образования характерны для большинства микроорганизмов царств прокариот, которые создают себе подобных за счёт переработки метана или углекислого газа и солнечной энергии [11]. В материале строения гераклитов преобладают сферолитовые образования (рис. 3г), которые имеют большое сходство с описанием подобных на поверхности современных карбонатных построек в работах В. Х. Геворкьян [27]. Позже более детально строение сферолитовых текстур приводится в статье Е. Ф. Шнюкова с авторами по результатам изучения минералогии современных карбонатных новообразований континентального склона и шельфа Черного моря [15]. Описание подобных образований под названиями: «биотриодиты», «узелковые агрегаты», «межзловые микриты», «сферические клубеньки», «шаровидные сгустки», «шаровидные сферы» и «сферические сферы» - приводится в английской литературе при характеристике современных и древних «карбонатов просачивания» [2, 7, 24, 28, 29]. Находки в них различных биомаркеров, позволили исследователям считать, что эти шаровидные сферические образования созданы сообществом бактерий [19, 24, 29, 30]. Дополнительным подтверждением образования карбоната археями и бактериями являются высокие содержания биофильных химических элементов CaO, MgO, Fe₂O₃, FeO, P₂O₅, SO₂ и K₂O, о чем упоминалось выше. Микроорганизмы создавали с некоторым запасом углеводородное биогенное вещество, которое в значительном количестве присутствует в кислотном остатке гераклитов и являлось пищей для более крупной фауны. Подтверждением образования углеводородистого вещества микроорганизмами являются данные биогенной изотопной разности углерода, которые приведены выше [11].

Образование карбонатного вещества гераклитов происходило в субоксидной или аноксидной среде массового выхода метана и сероводорода, что подтверждают результаты изучения современных и древних «карбонатов просачивания» [2, 8, 24, 30]. В тоже время, этому противоречат результаты геохимических исследований гераклитов. Содержания (г/т) U (0,58–2,1) и Bi (0,02–0,08), соотношения химических элементов U/Th (0,99–2,1), V/(V+Ni) (0,04–0,17), V/Cr (0,33–0,76) и Mo/Mn (0,0008–0,0004) [12] указывают на оксидную среду образования карбоната [31, 32]. Взаимно исключаящие условия существования одновременно восстановительных и окислительных сред возможны только внутри живого клеточного организма прокариот или вблизи его периферии [11].

ПАЛЕОГЕОГРАФИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ «КАРБОНАТОВ
ПРОСАЧИВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ» ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИЗУЧЕНИЯ
ГЕРАКЛИТОВ (ЮГО-ЗАПАДНЫЙ КРЫМ)

Низкие содержания U, Ti, Mn и Zr [11] свидетельствуют о значительных скоростях роста карбонатного вещества гераклитов, что характерно для современных построек бухты Ласпи [33]. Накопления Mn, U, Th и V ниже кларка в карбонатных породах доказывают, что образование гераклитов отличается от генезиса формирования конкреций, с которыми они имеют некоторое сходство. [12]. Различия концентраций химических элементов и изотопного состава углерода в карбонатных бактериальных строениях миоцена разной морфологии связаны с физическими и химическими условиями их образования в тектонических зонах с активным сейсмическим режимом.

Формирование гераклитов происходило на поверхности морского дна, на что указывают соотношения Sr/Ba (от 6 до 53) [12], а также наличие микро метеоритного вещества [15, 16, 34]. Подобные условия образования древних «карбонатов просачивания» подтвердили большинство исследователей [1, 2, 7, 30]. На глубоководные условия образования карбонатных построек в миоцене указывают находки в них тонкостенной ракушки, а также незначительные содержания алевролитового некарбонатного терригенного материала [11]. Избыток биогенного углеводородного вещества в карбонате построек являлся пищей для более крупной фауны. Поэтому вблизи выходов палеофлюидов в миоцене существовали оазисы жизни. Подобные участки с повышенной биологической продуктивностью существовали около выходов сипов и грязевых вулканов на дне морей и океанов во все времена [2, 5, 7, 24, 30].

По результатам анализов прокариоты миоцена использовали палеофлюиды, которые имели довольно сложный и непостоянный состав (табл. 2). Основным газом во всех пробах из гераклитов являлся метан, что характерно для современных флюидов сипов и грязевых вулканов [35, 36, 37]. В незначительном количестве в нём присутствуют углекислый газ, азот, этан и сероводород, на которые многие исследователи не всегда обращают внимание (табл. 2). Сложно предположить, что состав и объёмы палеофлюидов в карбонатных породах миоцена не изменились за миллионный период. Поэтому можно считать, что данные наших проб дают только качественную характеристику разнообразия газов в них. Концентрации в них H₂S, N₂ и превышения CH₄ (28,6–211,8 г/т) над CO₂ (0,01–11,50 г/т) (табл. 2.) позволяют считать, что образование карбонатов гераклитов происходило в восстановительной среде палеофлюидов [38, 39]. Наличие CO₂, CH₄, H₂S и N₂ (табл. 2) указывают на их связь с глубинными процессами [38]. По составу у них нет отличий от фумарольных и эруптивных вулканических газов извержения Безымянный, Пейпа и других вулканов [40]. Довольно близкий состав газов был установлен при изучении гидротермальных процессов Рейнбоу COX в Атлантическом океане [41], в грязевых вулканах в морях и на суше, а также в флюиде газовых включений кварцевых и кальцитовых жил ряда месторождений [38]. Тяжёлый изотопный состав углерода в гераклитах и приведенные примеры состава газов, позволяют согласиться с предположением некоторых ученых, что палеофлюиды миоцена зарождались на глубинных нижних горизонтах земной коры или в мантии [42]. Это гипотеза подтверждается результатами исследования геохимии гераклитов. Высокие содержания Rb, Nb, Hf, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb и соотношения V/Zr (0,4–0,7) [12]

позволяют предположить, что формирование палеофлюида сложного состава происходило в мантийных породах и изменялось при транспортировке к поверхности земной коры [38, 43]. Дополнительно это предположение подтверждают отношение суммы $LREE_n/HREE_n$, (от 6.2 до 12.7) и аномальные содержания европия (Eu_n/Eu^*) в гераклитах [11, 42, 44]. На хорошую проницаемость земной коры в зонах региональных разломов Горного Крыма указывают соотношения Eu/Sm (от 0.24 до 0.43) [11, 45].

В состав палеофлюидов миоцена кроме газов входили гидротермальные растворы, которые обычно всегда сопровождают извержения современных грязевых вулканов, сипов, гидротермальных рифтовых систем и фумарол остывающих вулканов [5, 40, 41]. На наличие гидротермальных растворов в палеофлюидах гераклитов указывают следующие данные: присутствие легких и тяжелых нефтепродуктов; углеродистое вещество (керит) (рис. 5г); находки минералов с редкоземельной минерализацией [10, 16], барита и псевдоморфоз кальцита моногидрокальциту [5, 16, 41]; значения модулей Страхова и Бострема (табл. 1); высокие содержания халькофильных элементов; соотношения Ni/Co (от 4 до 8), LaN/YbN (от 0,34 до 0,77), Y/No (от 24 до 36), Ce/La (от 1,1 до 1,9) [12] и аномальные концентрации церия [32, 45, 46].

Сложно реконструировать второй этап разрушения и переноса обломочного материала и построек миоцена из-за невозможности наблюдения за подобными современными процессами. Даже в наши дни нет постоянных наблюдений за жизнедеятельностью сипов и грязевых вулканов дне морей и океанов. По единичным замерам исследователи отмечали как спад, так и увеличения активности этих процессов. Особенно большая разница в выбросах газов наблюдалась при извержениях грязевых вулканов суши. У них выбросы газов и грязи увеличивались от нескольких литров в сутки до десятков тысяч метров кубических в минуту [37, 47]. Такие выбросы сопровождалась выдавливанием грязи больших объёмов и огненными вспышками. Доказано, что деятельность грязевых вулканов контролируются сейсмическими процессами. Во время Крымского землетрясения наблюдались огненные вспышки над морской поверхностью высотой до нескольких сот метров и длиной до нескольких километров [48]. Предположительно с такими мгновенными катастрофическими процессами в миоцене связано образование обломочного материала гераклитов. Таких событий было более пятнадцати за миллионы лет. Поздний сармат является наиболее активным периодом таких катастрофических процессов. Для этих грозных природных явлений энергия накапливалась в течение нескольких тысяч лет. С такими временными периодами связаны разрушительные землетрясения в районах Альпийской складчатости и других регионах [24]. Гипоцентры землетрясений миоцена были приурочены к разломам, сейсмическая активность некоторых из них продолжается в наши дни. Около этих тектонических зон происходили активные геодинамические вертикальные движения, на это указывает изменчивый литологический состав прослоев с гераклитами и структуры сейсмиков в обнажениях (2а, 2б, 2в, 2г).

Последним этапом образования толщ с гераклитами является литификация отложений. Как отмечалось выше, толщи с ними имеют псевдостратиграфическое

ПАЛЕОГЕОГРАФИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ «КАРБОНАТОВ
ПРОСАЧИВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ» ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИЗУЧЕНИЯ
ГЕРАКЛИТОВ (ЮГО-ЗАПАДНЫЙ КРЫМ)

залегание и в породах отсутствуют следы гравитационной сортировки. Похожие отложения в научной литературе носят названия темпеститов или хлидолитов, образование которых связывают со штормами, ураганами, цунами и импактными событиями [49, 50, 51]. Подобное «хаотическое строение интенсивного брекчирования» характерно для толщ с «карбонатами углеводородного просачивания» [19, 24], которые исследователи относят к турбидитам или «штормовым отложениям континентальных склонов» [8]. На связь образования гераклитов с мгновенными катастрофическими процессами указывают следующие признаки: приуроченность к тектоническим зонам; незначительная мощность и протяжённость; повторяемость в разрезах через 0,3-1,5 м; псевдостратиграфическое залегание; резкий нижний контакт и размытый верхний; отсутствие следов гравитационной сортировки и присутствие значительного количества микрометанолитов. Поэтому образование прослоев с гераклитами отличаются от темпеститов и хлидолитов, а также от предложенных гипотез формирования толщ с «карбонатами просачивания углеводородов». Образование толщ с гераклитами связано с катастрофическими событиями разрушения и мгновенной цементацией. Как отмечалось выше, такими процессами могут быть катастрофические выбросы газа сипов или грязевых вулканов во время землетрясений [48]. При этом разлёт материала из-за гидростатического давления воды происходит не на значительные расстояния. Во время катастроф осадочная иловая толща не только обогащается обломочным материалом гераклитов, но и пропитывалась метаном. Поэтому в иловом пространстве в кратковременный период продолжается жизнедеятельность и формирование карбонатного вещества сообществами архей и прокариот. В цементной илистой массе образуются микрометанолиты и происходит почти мгновенная литификация толщи, что подтверждают расположенные в пространстве разно ориентированные обломки гераклитов и сингенетических известняков (рис. 1в, 1г). Активная деятельность сообществ метаногенных и метанотрофных прокариот подтверждается данными изотопного состава углерода вмещающих известняков и раковин (табл. 2). Возможно, некоторую роль в уплотнении цемента вмещающих пород играют сейсмические процессы. Нанос иловых отложений с обломочным материалом метанолитов происходит на твёрдую поверхность, что подтверждает резкий нижний контакт толщи (рис. 1б). Верхняя граница горизонта расплывчатая и заканчивается постепенным выклиниванием микрометанолитов из разреза.

После прекращения катастрофической сейсмической деятельности и литификации горизонта с обломочным материалом гераклитов наступает длительный период формирования обычных известняков. На спокойный режим образования тонкослоистых пелитоморфных известняков свидетельствует не четкая граница между горизонтом с обломочным материалом гераклитов и выше залегающих пород (рис. 1б, 1г). В этот временной период длительностью несколько тысячелетий в зонах региональных разломов формируются новые поля карбонатных построек. Жизнь этих хрупких строений и биоценозов контролируются экстремальными сейсмическими процессами, которые повторяются через некоторый промежуток времени.

Горизонты с брекчированным материалом гераклитов можно считать памятниками процессов палеодегазации в миоцене, которые контролировались неотектоническими движениями поднятия Горного Крыма. Наши исследования подтвердили, что гераклиты принципиально не отличаются от подобных образований, описанных в английской литературе, как древние «карбонаты углеводородного просачивания» [1, 2, 7, 8, 19, 21]. Такие древние карбонатные бактериальные строения были обнаружены в отдельных точках на всех континентах и в временных интервалах от девона до плейстоцена [2, 7, 8]. В научных статьях исследователей отмечаются значительные разнообразия в терминах этого материала: «карбонаты просачивания углеводородов» (hydrocarbon seep carbonate); «метановые морские карбонаты» (methane-derived marine carbonate); «аутигенные карбонаты» (authigenic carbonate); «арагонитовые тротуары» (aragonite sidewalks); «аутигенные карбонатные конкреции» (authigenic carbonate nodules); «карбонатные новообразования», «карбонатные постройки», «литофикаты», «гераклиты» и «аутигенные карбонатные постройки» [2, 5, 7, 8, 9, 19, 21]. В англоязычных литературных источниках чаще всего используется название seep carbonate (карбонаты просачивания), а в русской - аутигенные карбонатные постройки (образования) [2, 5, 7, 8].

Некоторые исследователи считают, что главную роль в образовании карбоната принадлежит сульфатредуцирующим бактериям. Вряд ли это можно считать правильным, так как содержания сульфатов в морской воде и осадках океанов имеют довольно постоянную концентрацию, но аутигенные карбонатные постройки образуются только рядом с выходами пузырьков углеводородов или в осадках с диффузионной пропиткой метана. Для образования карбоната сообщества прокариот могут использовать углеводороды различной природы, на что указывает изотопный состав углерода. Образование аутигенных карбонатных строений не возможно без участия в этом процессе сообществ бактерий и архей. Поэтому такие бактериальные постройки можно включить в группу микробиолитов [52]. Главными признаками образования карбонатных строений являются поступление метана и переработка его прокариотами, поэтому их можно называть метанолитами с добавлением возраста формирования. По этой классификации гераклиты являются метанолитами миоцена.

Первые поисковые признаки обнаружения древних «карбонатов просачивания углеводородов» была изложена в работе К.А. Campbell и D.J. Bottijer [1993]. По результатам нашего исследования этот список можно дополнить. Следует подчеркнуть, что главную роль в поступлении углеводородов из недр играет тектоника региона. Она контролирует глубину зарождения флюидов, определяет химический и изотопный состав, объёмы поступления метана, периодичность, температурный режим, разрушение газогидратных залежей и рельеф океана. Большинство современных «метановых и сульфидных просачиваний» приурочено к рифтовым системам и континентальным склонам морей и океанов. Эти регионы являются местами сосредоточения большинства современных гипоцентров землетрясений, а также центров извержения действующих вулканов. Именно сейсмическая активность и геодинамические движения контролирует поступление объёмов и состав флюидов из недр.

ПАЛЕОГЕОГРАФИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ «КАРБОНАТОВ
ПРОСАЧИВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ» ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИЗУЧЕНИЯ
ГЕРАКЛИТОВ (ЮГО-ЗАПАДНЫЙ КРЫМ)

Вторым ведущим фактором является деятельность сообщества бактерий и архей по переработке углеводородов. Поэтому для идентификации метанолитов (карбонатов углеводородного просачивания) в древних породах необходимо учитывать следующие признаки: приуроченность находок к зонам региональных разломов; шлаковидная и конкрециевидная форма; наличие в спаритовых и микритовых структурах сферолитовых и микротрубчатых образований; присутствие биомаркеров; многочисленные фаунистические остатки; совместное нахождение в толще обломочного материала дигенетических известняков и микрометанолитов; значительная протяжённость прослоев и незначительная их мощность в разрезах; резкий нижний контакт пород и размытый верхний; отсутствие следов гравитационной сортировки; псевдостратиграфическое залегание в разрезе вытянутых линз с материалом; пропитка углеводородами нефти и присутствие в них углеводородных флюидов; наличие сульфидов; повышенные содержания фосфора, литофильных, халькофильных и редкоземельных элементов; изотопное фракционирование углерода из карбоната и органического вещества.

ВЫВОДЫ

В результате проведённых исследований изучения гераклитов установлены палеогеографические условия их образования и признаки выделения в других временных интервалах. Приведены доказательства их генетического родства с современными и древними аутигенными карбонатными постройками (hydrocarbon seep-carbonate).

Образование гераклитов происходило в местах соприкосновения и взаимодействия литосферы, гидросферы, атмосферы (газовых пузырьков углеводородов) и биосферы. Их формирование происходило на дне океана Паратетис. Обязательными условиями генезиса гераклитов являются наличие консорциума метанотрофных, метаногенных, нитротрофных и сульфатредуцирующих прокариот и архей по производству сложного органического вещества и карбоната, а также поступления углеводородов из недр. В восстановительной среде метана, азота и сероводорода образование карбоната происходило вблизи или внутри клеточного организма прокариот в окислительных условиях, которые создавали живые организмы. Гераклиты относятся к микробиолитам. По материалу образования их можно называть метанолитами миоцена. Разнообразные формы карбонатных фоссилий микроорганизмов в гераклитах являются доказательством существования довольно значительного видового разнообразия бактерий и архей в миоцене и другие временные интервалы.

Высокие скорости образования карбонатного вещества сообществами прокариот и архей подтверждаются присутствием в гераклитах не окисленных нефтепродуктов, минералогическим составом, терригенным материалом и результатами геохимии.

Доказательствами глубинной природы углеводородной палеодегазации миоцена являются данные состава газов палеофлюидов, наличие нефтепродуктов, минералогия, геохимический и изотопный состав углерода.

Породы с включениями гераклитов (метанолитов) являются свидетелями процессов дегазации миоцена, которые в бухтах и прибрежных зонах Севастополя продолжаются в наше время. Высокие содержания в гераклитах метана, пропана, этана и нефтепродуктов указывают на возможность находок в Юго-западной части Крыма месторождений нефти и газа.

Список литературы

1. Hathaway J. C., Degens E. I. Methane derived marine carbonate of pleistocene age // *Science*. 1968. V. 165. P. 690–692.
2. Aharon P. Geology and biology of modern and ancient submarine Hydrocarbon seeps and vents: an introduction // *Geo-Marine Letters*. 1994. V. 14 (2). P. 69–73.
3. Bange H. W., Bartell U. H., Rapsomanikis S., Andreae M. O. Methane in the Baltic and North Seas and a reassessment of the marine emissions of methane // *Global biogeochemical cycles*. 1994. V. 4. P. 465–480.
4. Крылов А. А., Хлыстов О. М., Земская Т. И. и др. Формирование аутигенных карбонатов в грязевых вулканах озера Байкал // *Геохимия*. 2008. №10. С. 1051–1062.
5. Леин А. Ю. Аутигенное карбонатообразование в океане // *Литология и полезные ископаемые*. 2004. № 1. С. 3–35.
6. Brooks, J. M., Konnicut M. C., Fisher C. R., Macro S. A. et al. Deep-sea hydrocarbon seep communities. Evidence for energy and nutritional carbon sources // *Science*. 1987. V. 238. P. 1138–1142.
7. Campbell K. A., Bottjer D. J. Fossil cold seeps // *Nat Geogr Res Explorer*. 1993. V. 9. P. 326–343.
8. Campbell K. A. Hydrocarbon seep and hydrothermal vent paleoenvironments and paleontology: Past developments and future research directions // *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol*. 2006. V. 232. P. 362–407.
9. Лысенко В. И. Гераклиты — свидетели глубинной палеодегазации в Юго-восточной части Паратетиса (Юго-западный Крым) // *Геологический журнал. НАН Украины*. 2013. № 1. С. 29–37.
10. Лысенко В. И., Цельмович В. А. Результаты изучения минералогии материала бактериальных карбонатных палеопостроек миоцена из зон глубинной палеодегазации (Юго-западный Крым) // *Альманах Пространство и Время*. 2017. Т. 14. № 1. С. 2.
11. Лысенко В. И., Садыков С. А., Азовскова О. Б., Михайличенко Т. В. Условия образования микробиолитов миоцена по результатам изучения геохимии и изотопного состава гераклитов. // *Ученые записки Крымского федерального университета им. В. И. Вернадского. География. Геология*. 2019. Том 5. № 1. С. 204–216.
12. Лысенко В. И., Азовскова О. Б., Михайличенко Т. В. Геохимические особенности микробиолитов миоцена (Юго-Западный Крым) по результатам ICP-MS исследований. // *Литосфера*. 2019. Том 19. № 4. С. 625–639.
13. Белокрыс Л. С. Горизонты пятнистых пород в толще сармата юга УССР // *Изв. высш. учебн. заведений. Геология и разведка*. 1969. № 7. С. 17–25.
14. Иванов В. Е., Ломакин И. Э., Крутов В. В. О находке битум содержащих пород в районе г. Севастополь // *Геология и полезные ископаемые Мирового океана*. 2009. №3. С. 85–89.
15. Шнюков Е. Ф., Щербаков Е. Е., Шнюкова Е. Е. Палеоостровная дуга севера Черного моря. Киев: Чернобыльинформ, 1997. 287 с.
16. Лукин А. Е., Лысенко В. И., Лысенко Н. И., Наумко И. М. О происхождении гераклитов // *Геолог Украины*. 2006. № 3. С.23–39.
17. Розанов А. Ю. Ископаемые бактерии и новый взгляд на процессы осадкообразования // *Соровский образовательный журнал*. 1999. № 10. С.63–67.
18. Cavalazzi B., Barbieri R., Cady S. L., et al. Iron-framboids in the hydrocarbon-related Middle Devonian Hollard Mound of the Anti-Atlas mountain range in Morocco: Evidence of potential microbial biosignatures. *Sediment Geol // Sediment. Geol*. 2012. V. 263–264. P. 183–193.
19. Peckmann J., Thiel V., Michaelis W., et al. Cold seep deposits of Beauvoisin (Oxfordian; southeastern France) and Marmorito (Miocene; northern Italy): Microbially induced authigenic carbonates // *Intl J Earth Sci*. 1999. V. 88. P. 60–75.

ПАЛЕОГЕОГРАФИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ «КАРБОНАТОВ
ПРОСАЧИВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ» ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИЗУЧЕНИЯ
ГЕРАКЛИТОВ (ЮГО-ЗАПАДНЫЙ КРЫМ)

20. Tong H. P., Chen D. F. First discovery and characterizations of late Cretaceous seep carbonates from Xigaze in Tibet, China // *Article Geology* November. 2012. V. 57. №. 33. P. 4363–4372.
21. Knittel K., Lösekann T., Boetius A., Kort R., Amann R., Diversity and distribution of methanotrophic archaea at cold seeps // *Appl. Environ. Microbiol.* 2005. V. 71. P. 467–479.
22. Чекунов А. В. Принципы строения и эволюции тектоносферы юга европейской части СССР // *Геотектоника.* 1987. № 5. С. 25–41.
23. Пчелинцев В. Ф. Киммериды Крыма. М.-Л.: Наука, 1966. 126 с.
24. Conti S., Fontana D., Mecozzi S., et al. Late Miocene seep-carbonates and fluid migration on top of the Montepetra intrabasinal high (Northern Apennines, Italy): Relations with synsedimentary folding // *Sediment Geol.* 2010. V. 231. P. 41–54.
25. Ninomiya T., Shimoyama S., Miyata Y., Yamanaka T., Shimazu T., Taniguchi S., Aoki T., Nishida T., Takahashi T. Origin and water depth of a newly identified seep carbonate and paleoecology of *Bathymodiolus* in the Miocene Taishu Group, southwestern Japan // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology.* 2020. V. 546. 109655. P. 1–56.
26. Крылов И. Н. Строматолиты рифея и фанерозоя СССР. М.: Наука, 1975. 243 с.
27. Геворкян В. Х., Бураков В. И., Исагулова Ю. К., и др. Газовыделяющие постройки на дне северо-западной части Черного моря // *Докл. АН УССР.* 1991. №4. С. 80–85.
28. Brooks, J. M., Konnicut M. C., Fisher C. R., Macro S. A. и др. Deep-sea hydrocarbon seep communities/ Evidence for energy and nutritional carbon sources // *Science.* 1987. V. 238. P. 1138–1142.
29. Beauchamp B., Savard M. Cretaceous chemosynthetic carbonate mounds in the Canadian Arctic // *Palaios.* 1992. V. 7. № 4. P. 434–450.
30. Campbell K. A., Fanner J. D., Des Marais D. Ancient hydrocarbon seeps from the Mesozoic convergent margin of California: carbonate geochemistry, fluids and palaeoenvironments // *Geofluids.* 2002. V. 2. P. 63–94.
31. Turgeon S., Brumsack H.-J. Anoxic vs dysoxic events reflected in sediment geochemistry during the Cenomanian-Turonian Boundary Event (Cretaceous) in Umbria-Marche basin of central Italy // *Chem. Geol.* 2006. V. 234. P. 321–339.
32. Мизенс Г. А., Степанова Т. И., Кучева Н. А. и др. Геохимические особенности известняков и условия осадконакопления на изолированной карбонатной платформе в позднем девоне и начале карбона на восточной окраине Урала // *Литосфера.* 2014. № 6. С. 53–76.
33. Лысенко В. И., Шик Н. В. Современные процессы образования карбонатов, связанные с углеводородной дегазацией, в бухте Ласпи (Южный берег Крыма) // *Пространство и Время.* 2013. Том 2. № 12. С. 151–157.
34. Катченков С.М. Малые химические элементы в осадочных породах и нефтях. Л.: Гостоптехиздат, 1959. 271 с.
35. Лущик А. В., Морозов В. И., Палин В. П. и др. Особенности формирования подземных вод в западной части Равнинного Крыма (на примере района бухты Очеретай) // *Геол. журн.* 1985. Т. 45. № 3. С. 101–107.
36. Anderson A. L., Bryant W.R. Gassy sediment occurrence and properties: Norten Gulf of Mexico // *Geo-Marine Letters.* 1990. V. 10. P. 209–220.
37. Vacii C., Etiope G. Volcanoes and seismicity in Romania // *Mud Volcanoes, geodynamics and seismicity*, (ed. by G. Martinelu and B. Panahi), NATO series (Springer Verlag Berlin). 2005. P.77–87.
38. Гаськов И. В., Симонов В. А., Ковязин С. В. Эволюция физико-химических параметров и геохимических особенностей магматических расплавов в процессе развития колчеданных рудно-магматических систем Рудного Алтая и Тувы // *Геология и геофизика,* 2006. Т. 47. № 12. С. 1360–1370.
39. Наумов В. Б., Миронова О. Ф., Коваленкер В. А., Салазкин А. Н., Русинов В. Л. Магматический азот и его участие в эпипермальном рудообразовании // *Докл. РАН,* 1992. Т. 322. № 5. С. 973–976.
40. Мархинин Е. К. Вулканы и жизнь. М.: Мысль, 1980. 196 с.
41. Богданов Ю. А., Лисицын А. П., Сагалевиц А. М. и др. Гидротермальный рудогенез океанского дна. М.: Наука, 2006. 528 с.
42. Ларин В. Н. Наша Земля (Происхождение, состав, строение и развитие изначально гидридной Земли). М.: Агар. 2005. 248 с.

43. Готтих Р. П., Винокуров С. Ф., Писоцкий Б. И. Редкоземельные элементы как геохимические критерии эндогенных источников микроэлементов в нефти // Докл. АН России. 2009. Т.425. № 2. С. 1–5.
44. Летников Ф. А. Флюидный режим эндогенных процессов и проблемы рудогенеза // Геология и геофизика. 2006. Т. 47. № 12. С. 1296–1307.
45. Шатров В. А., Сиротин В. И., Войцеховский Г. В., Белявцева Е. Е. Воздействие флюидных процессов на микроэлементный состав осадочных пород Лосевской шовной зоны. Материалы междунар. геол. Конф.: Изменяющаяся геологическая среда: пространственные временные взаимодействия эндогенных и экзогенных процессов. 2007. Т. 2. Казань.: КГУ, С. 129–133.
46. Bau M. Controls of the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf and lanthanide tetrad effect // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1996. V. 123. P. 323–333.
47. Валяев Б. М., Гринченко Ю. И., Ерохин В. Е., и др. Изотопный облик газов грязевых вулканов // Литология и полезн. Ископаемые. 1985. №1. С. 72–87.
48. Двойченко П. А. Черноморское землетрясение 1927 г. в Крыму // Природа. 1928. №6. С.523–542.
49. Ager D.V. Storm deposits in the Jurassic of the Moroccan High Atlas // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. 1974. V. 15. P. 83–93.
50. Кузнецов В. Г. Карбонатные и сульфатные псефиты // Литология и полезные ископаемые. 2011. № 5. С. 510–526.
51. Сандула А. Н. Известняковые брекчии в каменноугольных отложениях Печорского Урала. Екатеринбург: УрО РАН, 2008. 143 с.
52. Burne R. V., Moore L. S. Mikrobiolites: Organosedimentary Deposits of Bentic Microbial Communities // Palaios. 1987. V. 3. P. 241–254.

**PALEOGEOGRAPHIC CONDITIONS OF FORMATION OF
«CARBONATES OF SEEDING HYDROCARBONS» AS RESULTS OF
STUDYING HERACLITES (SOUTHWESTERN CRIMEA)**

Lysenko V. I.

*M. V. Lomonosov Moscow State University Branch in Sevastopol, Sevastopol, Russian Federation
E-mail: niagara_sev@mail.ru*

The author established paleogeographic conditions for the formation of heraclites and proved their genetic relationship with modern and ancient carbonates of hydrocarbon seepage. The paleogeographic conditions of the formation of heraclites have been established and their genetic relationship with modern and ancient hydrocarbon seep-carbonate has been proved. Their formation took place at the bottom of the Paratethys ocean at the points of contact and interaction of the lithosphere, hydrosphere, atmosphere (fluid bubbles) and biosphere. Indispensable conditions for the formation of heraclites are the presence of a consortium of prokaryotes and archaea for the production of organic matter and carbonate and the supply of hydrocarbons from the bowels. Heraclites are microbiolites formed by processing methane. They can be called Miocene methanolites. The variety of forms of carbonate fossils in heraclites confirms the species diversity of bacteria and archaea involved in the formation of structures.

The presence of unoxidized petroleum products, the mineralogical composition, and the results of geochemistry confirm the high rates of formation of heraclite carbonate. Their growth depended on the influx of paleofluids, which were controlled by the non-tectonic movements of the Crimean Mountains.

ПАЛЕОГЕОГРАФИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ «КАРБОНАТОВ
ПРОСАЧИВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ» ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИЗУЧЕНИЯ
ГЕРАКЛИТОВ (ЮГО-ЗАПАДНЫЙ КРЫМ)

The composition of gases of paleofluids, the presence of oil products, mineralogy, data on the geochemical and isotopic composition of heraclites prove the deep nature of hydrocarbon paleodegassing in the Miocene.

Rocks with inclusions of heraclites (Miocene methanolites) are witnesses of the processes of degassing of the Miocene, which continue in the bays and coastal eons of Sevastopol in our time.

Keywords: heraclites, ancient carbonates of hydrocarbon percolation, methane, paleofluids, methane, prokaryotes, archeies, morphology, geochemistry, isotopic composition.

References

1. Hathaway J. C., Degens E. I. Methane derived marine carbonate of pleistocene age. *Science*, 1968, Vol. 165, pp. 690–692.
2. Aharon P. Geology and biology of modern and ancient submarine Hydrocarbon seeps and vents: an introduction. *Geo-Marine Letters*, 1994, Vol. 14 (2), P. 69–73.
3. Bange H. W., Bartell U. H., Rapsomanikis S., Andreae M. O. Methane in the Baltic and North Seas and a reassessment of the marine emissions of methane. *Global biogeochemical cycles*, 1994, Vol. 4, pp. 465–480.
4. Krylov A. A., Khlystov O. M., Zemskaya T. I. et al. Formirovaniye autigennykh karbonatov v gryazevykh vulkanakh ozera Baykal (Formation of autigenic carbonates in mud volcanoes of Lake Baikal). *Geochemistry*, 2008, no.10, pp. 1051–1062.
5. Lein A.Yu. Autigennoye karbonatobrazovaniye v okeane (Autigenic carbonate formation in the ocean). *Lithology and minerals*, 2004, no. 1, pp. 3–35. (in Russian).
6. Brooks, J. M., Konnicut M. C., Fisher C. R., Macro S. A. et al. Deep-sea hydrocarbon seep communities. Evidence for energy and nutritional carbon sources. *Science*, 1987, Vol. 238, pp. 1138–1142.
7. Campbell K. A., Bottijer D. J. Fossil cold seeps. *Nat Geogr Res Explorer*, 1993, Vol. 9, pp. 326–343.
8. Campbell K. A. Hydrocarbon seep and hydrothermal vent paleoenvironments and paleontology: Past developments and future research directions. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 2006, Vol. 232, pp. 362–407.
9. Lysenko V. I. Geraklity – svideteli glubinnoy paleodegazatsii v Yugo-vostochnoy chasti Paratetisa (Yugo-zapadnyy Krym) (Heraclites - witnesses of deep paleodegasation in the southeastern part of Paratetis (Southwestern Crimea)). *Geological Journal. NAS of Ukraine*, 2013, no. 1, pp. 29–37. (in Russian).
10. Lysenko V. I. Tsel'movich V. A. Rezul'taty izucheniya mineralogii materiala bakterial'nykh karbonatnykh paleopostroyek miotsena iz zon glubinnoy paleodegazatsii (Yugo-zapadnyy Krym) (Tsel'movich V. A. Results of studying the mineralogy of the material of bacterial carbonate paleostructures of the Miocene from the zones of deep paleodegasation (South-western Crimea)). *Almanac Space and Time*, 2017, Vol. 14, no. 1. p. 2. (in Russian).
11. Lysenko V. I., Sadykov S. A., Azovskova O.B., Mikhailichenko T.V. Usloviya obrazovaniya mikrobiolitov miotsena po rezul'tatam izucheniya geokhimii i izotopnogo sostava geraklitov (Conditions of formation of Miocene microbiolites based on the results of studying the geochemistry and isotopic composition of heraclites). *Scientific notes of the V.I. Vernadsky Crimean Federal University. Geography. Geology*, 2019, Vol. 5, no. 1, pp. 204–216. (in Russian).
12. Lysenko V. I., Azovskova O. B., Mikhaylichenko T. V. Geokhimicheskiye osobennosti mikrobiolitov miotsena (Yugo-Zapadnyy Krym) po rezul'tatam ICP-MS issledovaniy (Geochemical features of Miocene microbiolites (Southwestern Crimea) based on the results of ICP-MS studies). *Lithosphere*, 2019, Volume 19, no. 4, pp. 625–639. (in Russian).
13. Belokryz L. S. Gorizonty pyatnistykh porod v tolshche sarmata yuga USSR (Horizons of spotted rocks in the thickness of the Sarmatian of the south of the USSR). *Izv. higher. textbook. establishments. Geology and exploration*. 1969, no. 7, pp. 17–25. (in Russian).
14. Ivanov V. E., Lomakin I. E., Krutov V. V. O nakhodke bitum sodержashchikh porod v rayone g. Sevastopol' (On the discovery of bitumen containing rocks in the area of Sevastopol). *Geology and minerals of the World Ocean*, 2009, no. 3, pp. 85–89. (in Russian).

15. Shnyukov E. F., Shcherbakov E. E., Shnyukova E. E. Paleostrovnaya duga severa Chernogo morya (Paleostrovnaya arc of the north of the Black Sea). Kiev: Chernobylinform (Publ.), 1997, 287 p. (in Russian).
16. Lukin A. E., Lysenko V. I., Lysenko N. I., Naumko I. M. O proiskhozhdenii geraklitov (On the origin of heraclites). Geologist of Ukraine, 2006, no. 3, pp. 23–39. (in Russian).
17. Rozanov A. Yu. Iskopayemyye bakterii i novyy vzglyad na protsessy osadkoobrazovaniya (Fossil bacteria and a new look at the processes of sedimentation). Sorovskiy Educational magazine, 1999, no. 10, pp. 63–67. (in Russian).
18. Cavalazzi B., Barbieri R., Cady S. L., et al. Iron-framboids in the hydrocarbon-related Middle Devonian Hollard Mound of the Anti-Atlas mountain range in Morocco: Evidence of potential microbial biosignatures. Sediment Geol. Sediment. Geol., 2012, Vol. 263–264, pp. 183–193.
19. Peckmann J., Thiel V., Michaelis W., et al. Cold seep deposits of Beauvoisin (Oxfordian; southeastern France) and Marmorito (Miocene; northern Italy): Microbially induced authigenic carbonates. Intl J Earth Sci., 1999, Vol. 88, pp. 60–75.
20. Tong H. P., Chen D. F. First discovery and characterizations of late Cretaceous seep carbonates from Xigaze in Tibet, China. Article Geology November. 2012, V. 57, no. 33, pp. 4363–4372.
21. Knittel K., Lösekann T., Boetius A., Kort R., Amann R., Diversity and distribution of methanotrophic archaea at cold seeps. Appl. Environ. Microbiol. 2005, V. 71, pp. 467–479.
22. Chekunov A. V. Principles of structure and evolution of the tectonosphere of the southern European part of the USSR. Geotectonics, 1987, no. 5, pp. 25–41.
23. Pchelintsev V. F. Kimmerids of Crimea. Moscow: Nauka (Publ.), 1966, 126 p. (in Russian).
24. Conti S., Fontana D., Mecozzi S., et al. Late Miocene seep-carbonates and fluid migration on top of the Montepetra intrabasinal high (Northern Apennines, Italy): Relations with synsedimentary folding. Sediment Geol., 2010, V. 231, pp. 41–54.
25. Ninomiya T., Shimoyama S., Miyata Y., Yamanaka T., Shimazu T., Taniguchi S., Aoki T., Nishida T., Takahashi T. Origin and water depth of a newly identified seep carbonate and paleoecology of Bathymodiolus in the Miocene Taishu Group, southwestern Japan. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2020, V. 546, 109655, P. 1–56.
26. Krylov I. N. Stromatolites of the Riphean and Phanerozoic of the USSR. Moscow: Nauka (Publ.), 1975. 243 p. (in Russian).
27. Gevorkyan V. H., Burakov V. I., Isagulova Yu. K., et al. Gazovydeyayushchiye postroyki na dne severo-zapadnoy chasti Chernogo moray (Gas-burning buildings at the bottom of the north-western part of the Black Sea). Dokl. Academy of Sciences of the Ukrainian SSR. 1991, no. 4, pp. 80–85. (in Russian).
28. Brooks, J. M., Konnicut M. C., Fisher C. R., Macro S. A., etc. Deep-sea hydrocarbon seep communities. Evidence for energy and nutritional carbon sources. Science, 1987, V. 238, pp. 1138–1142.
29. Beauchamp B., Savard M. Cretaceous chemosynthetic carbonate mounds in the Canadian Arctic. Palaios, 1992, V. 7, no 4, pp. 434–450.
30. Campbell K. A., Fanner J. D., Des Marais D. Ancient hydrocarbon seeps from the Mesozoic convergent margin of California: carbonate geochemistry, fluids and palaeoenvironments. Geofluids, 2002, V. 2, pp. 63–94.
31. Turgeon S., Brumsack H.-J. Anoxic vs dysoxic events reflected in sediment geochemistry during the Cenomanian-Turonian Boundary Event (Cretaceous) in Umbria-Marche basin of central Italy. Chem. Geol. 2006, V. 234, pp. 321–339.
32. Misens G. A., Stepanova T. I., Kucheva N. A. et al. Geochemical features of limestones and sedimentation conditions on an isolated carbonate platform in the Late Devonian and early Carboniferous on the eastern outskirts of the Urals. Lithosphere, 2014, no. 6, pp. 53–76.
33. Lysenko V. I., Shik N. V. Sovremennyye protsessy obrazovaniya karbonatov, svyazannyye s uglevodородnoy degazatsiyey, v bukhte Laspi (Yuzhnyy bereg Kryma) (Modern processes of carbonate formation associated with hydrocarbon degassing in Laspi Bay (Southern coast of Crimea)). Space and Time, 2013, Volume 2, no. 12, pp. 151–157. (in Russian).
34. Katchenkov S. M. Small chemical elements in sedimentary rocks and oils. Leningrad: Gostoptehizdat (Publ.), 1959. 271 p. (in Russian).
35. Lushtik A. V., Morozov V. I., Palin V. P. et al. Osobennosti formirovaniya podzemnykh vod v zapadnoy chasti Ravninnogo Kryma (na primere rayona bukhty Ocheretay) (Features of groundwater formation in the

ПАЛЕОГЕОГРАФИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ «КАРБОНАТОВ
ПРОСАЧИВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ» ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИЗУЧЕНИЯ
ГЕРАКЛИТОВ (ЮГО-ЗАПАДНЫЙ КРЫМ)

- western part of the Plain Crimea (on the example of the Ocheretai Bay area)). Geol. journal. 1985, Vol. 45, no. 3, pp. 101–107.
36. Anderson A. L., Bryant W. R. Gassy sediment occurrence and properties: Norten Gulf of Mexico. Geo-Marine Letters, 1990, V. 10, pp. 209–220.
 37. Baciú C., Etiope G. Volcanoes and seismicity in Romania. Mud Volcanoes, geodynamics and seismicity, (ed. by G. Martinelu and B. Panahi), NATO series (Springer Verlag Berlin), 2005, pp.77–87.
 38. Gaskov I. V., Simonov V. A., Kovyazin C. V. Evolyutsiya fiziko-ximicheskix papametrov i geoximicheskix ocobennoctey magmatichekix pacplavov v ppoctece pazvitiya kolchedannyx pudno-magmatichekix cictem Pudnogo Altaya i Tuvy (Evolution of physico-chemical parameters and geochemical features of magmatic melts during the development of pyrite ore-magmatic systems of the Ore Altai and Tuva). Geology and Geophysics, 2006, Vol. 47, no. 12, pp. 1360–1370. (in Russian).
 39. Naumov V. B., Mironova O. F., Kovalenker V. A., Salazkin A.N., Rusinov V.L. Magmatichekii azot i yego uchastiiye v epitepmal'nom pudoobpazovanii (Magmatic nitrogen and its participation in epithermal ore formation). Dokl. RAS, 1992, Vol. 322, no. 5, pp. 973–976. (in Russian).
 40. Markhinin E. K. Volcanoes and life. Moscow: Mysl (Publ.), 1980, 196 p. (in Russian).
 41. Bogdanov Yu. A., Lisitsyn A. P., Sagalevich A. M. et al. Hydrothermal ore genesis of the ocean floor. Moscow: Nauka (Publ.), 2006, 528 p. (in Russian).
 42. Larin V. N. Our Earth (Origin, composition, structure and development of the initially hydride Earth). Moscow: Agar (Publ.), 2005, 248 p. (in Russian).
 43. Gottikh R. P., Vinokurov S. F., Pisotsky B. I. Redkozemel'nyye elementy kak geokhimicheskiye kriterii endogennykh istochnikov mikroelementov v nefii (Rare earth elements as geochemical criteria of endogenous sources of trace elements in oil). Dokl. Russian Academy of Sciences, 2009, Vol.425, no. 2, pp. 1–5. (in Russian).
 44. Letnikov F. A. Fluid regime of endogenous processes and problems of ore genesis (Flyuidnyy pezhim endogennyx ppoctecov i ppoblemy pudogeneza). Geology and geophysics. 2006, Vol. 47, no. 12, pp. 1296–1307. (in Russian).
 45. Shatrov V. A., Sirotin V. I., Voitsekhovskiy G. V., Belyavtseva E. E. Vozdeystviye flyuidnykh protsessov na mikroelementnyy sostav osadochnykh porod Losevskoy shovnoy zony (The effect of fluid processes on the microelement composition of sedimentary rocks of the Losev seam zone). Materials of the international geol. Conf.: Changing geological environment: spatial and temporal interactions of endogenous and exogenous processes. 2007. Vol. 2. Kazan: KSU (Publ.), pp. 129–133. (in Russian).
 46. Bau M. Controls of the fractionation of isoivalent trace elements in magmatic and aquatic systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf and lanthanide tetrad effect. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1996, V. 123. pp. 323–333.
 47. Valyaev B. M., Grinchenko Yu. I., Erokhin V. E., et al. Izotopnyy oblik gazov gryazevykh vulkanov (Isotopic appearance of gases of mud volcanoes). Lithology and useful. Fossils, 1985, no. 1, pp. 72–87. (in Russian).
 48. Dvoichenko P. A. Chernomorskoye zemletryaseniye 1927 g. v Krymu (The Black Sea earthquake of 1927 in the Crimea). Nature. 1928, no.6, pp.523–542. (in Russian).
 49. Ager D. V. Storm deposits in the Jurassic of the Moroccan High Atlas. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 1974, V. 15, P. 83–93.
 50. Kuznetsov V. G. Karbonatnyye i sulfatnyye psefity (Carbonate and sulfate psephites). Lithology and minerals, 2011, no. 5, pp. 510–526. (in Russian).
 51. Sandula A.N. Limestone breccias in carboniferous deposits of the Pechora Urals. Yekaterinburg: Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (Publ.), 2008. 143 p. (in Russian).
 52. Burne R. V., Moore L. S. Mikrobiolites: Organosedimentary Deposits of Bentic Microbial Communities. Palaios. 1987, Vol. 3, pp. 241–254.

Поступила в редакцию 13.12.2021 г.