БИОХЕМОГЕННЫЕ ИЗВЕСТНЯКИ И ДОЛОМИТЫ В НАНОМЕТРОВOM МАСШТАБЕ: ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ ЛЕТОПИСИ

А. И. Антошкина, Д. Н. Шеболкин, Л. А. Шмелёва, С. И. Исаенко

Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

На земной поверхности нет химической силы, более постоянно действующей, а потому и более могущественной по своим конечным последствиям, чем живые организмы, взятые в целом. И чем более мы изучаем химические явления биосферы, тем более мы убеждаемся, что на ней нет случаев, где бы они были независимы от жизни.

В. И. Вернадский, 1926

Спектроскопические, электронно-микроскопические, изотопные, рентгеноструктурные исследования по уточнению генезиса крипто- и микрозернистых известняков верхнего ордовика на Северном Урале и мелко- и микрозернистых доломитов венлока нижнего силура на поднятии Чернышева выявили их биохемогенную природу. Согласно данным параметров элементарной ячейки, доломиты имеют первично-осадочную природу. Выявленные фазы разной упорядоченности углеродистого вещества в кальците (стадия хлоритового метаморфизма) и доломите (дебитуминизированное ОВ) отражают различную степень их постседиментационного преобразования как влияния процессов разной интенсивности тектонических событий на породы. Изотопные данные доломитов в этом случае отражают фактически первичные изотопные соотношения $\delta^{13}\text{C}$ (–3.5...–2.8 ‰), $\delta^{18}\text{O}$ (22.4–24.1 ‰), характерные для внутришельфовой опресненной зарифовой лагуны. Широкое распространение фоссилизированных биопленок (гликокаликса), фрамбоидальных пиритов и присутствие бактериоморфных структур свидетельствует об активном участии микробных организмов в генезисе исследованных микрозернистых известняков и доломитов.

Ключевые слова: известняки, доломиты, органическое вещество, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, фоссилизированный гликокаликс, бактериоморфы, фрамбоидальный пирит.

BIOCHEMICAL LIMESTONES AND DOLOMITES ON A NANOMETER SCALE: SIGNIFICANCE FOR THE GEOLOGICAL RECORD

A. I. Antoshkina, D. N. Shebolkin, L. A. Shmeleva, S. I. Isaenko

Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar

There is no chemical force on the earth's surface that is more constantly acting, and therefore more powerful in its final consequences, than living organisms taken as a whole. The more we study the chemical phenomena of the biosphere, the more we are convinced that there are no cases on it where they would be independent of life.

Vladimir I. Vernadsky, 1926

Electron microscopic, isotopic, X-ray diffraction and spectroscopic studies to clarify the genesis of crypto- and micro-grained limestones of the Upper Ordovician in the Northern Urals and fine- and micro-grained dolomites of the Wenlockian in the Chernyshev Uplift revealed their bio-chemogenic nature. According to the data of the unit cell parameters, dolomites are of primary sedimentary nature. The revealed phases of different ordering of carbonaceous matter in calcite (chlorite stage of metamorphism) and dolomite (debituminate OM) reflect a different degree of their post-sedimentation transformation as a result of processes of different intensity of tectonic events on rocks. The isotopic data of primary sedimentary dolomites in this case actually reflect the primary isotopic ratios $\delta^{13}\text{C}$ (–3.5 ... –2.8 ‰), $\delta^{18}\text{O}$ (22.4–24.1 ‰), characteristic of the offshore somewhat desalinated back-reef lagoon. The wide distribution of fossilized biofilms (glycocalyx), framboidal pyrites, and the presence of bacteriomorphic structures indicate the active participation of microbial organisms in the genesis of the studied microgranular limestones and dolomites.

Keywords: limestones, dolomites, organic matter, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, fossilized glycocalyx, bacteriomorphs, framboidal pyrite.

Введение

Осаждение карбонатного вещества происходит биогенным, биохемогенным и хемогенным способами, среди которых последний является наиболее сложным. Тем не менее микро- и тонкозернистые разновидности известняков и до-

ломитов большинство исследователей относят к хемогенным образованиям, хотя уже в начале XX века Г. А. Надсон [2] писал об осаждении карбонатов при участии бактерий. Он предположил, что микробы выступают в качестве геологических агентов, которые контролируют гео-

химические реакции. Например, бактериальная сульфат-редукция способствует осаждению карбонатов. Эта идея длительное время отвергалась, но в последние десятилетия она возродилась и доказывается исследованиями современных осадков и экспериментами [9, 17, 18 и др.]. Распад бикарбоната кальция в морской воде происходит не только в результате удаления CO_2 при повышении температуры или поглощении углекислоты из морской воды водорослями. Он возможен и при участии аммиака, который получается при гниении почти всех организмов после их гибели, а также в результате жизнедеятельности бактерий, которые разлагают азотистые соединения и выделяют аммиак. Углекислый аммоний может взаимодействовать с растворенным в воде CaSO_4 и способствовать выпадению известкового осадка: $\text{CaSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{O}_4$. Например, карбонат кальция осаждается рядом оксалотрофных бактерий, которые образуют симбиотические отношения с некоторыми лугами в тропической среде, где они превращают оксалат в кальцит [11]. О биохимическом генезисе пелитоморфных известняков уже имеется довольно устойчивое мнение, так же как и о микритовых и пелоидных известняках.

Если формирование осадочных известняков при участии бактерий уже признается геологами, то проблема происхождения первичного доломита в современных условиях все еще обсуждается, хотя образование доломита с помощью микробных экспериментов в условиях земной поверхности также установлено. Известно, что микробный метаболизм индуцирует осаждение доломита, благоприятствуя кинетике роста доломита; участие микробов в процессе зародышеобразования доломита еще не до конца изучено. Так, например, овоидный доломит, осажденный в культуре *Virgibacillus marismortui* при 25 °C, заключенный в органической пленке (гликокаликсе) и покрытый нанокристаллами, показывает относительно равные пропорции Mg и Ca [18]. Такие пропорции Mg и Ca характеризуют первично-осадочные доломиты [13].

Согласно результатам исследования [21], доломит образуется исключительно в экспериментах с бактериями. Контрольные эксперименты без бактерий не дали ни доломита, ни каких-либо других карбонатных минералов. Взаимосвязь между микробами и минералами была изучена с помощью сканирующей электронной микроскопии, которая показала, что биоминерализация происходит в основном в бактериальных колониях, состоящих из бактериальных клеток и экзополимерного материала (продукта жизнедеятельности бактерий — гликокаликса). Бактериальные культуры последовательно образовывали осадок доломита с характерной «гантельной» морфологией. Подобные морфологические формы обнаружены в отложениях Лагоа Вермеля (Lagoa Vermelha — лагуна вблизи Рио-де-Жанейро, Бразилия).

Среди карбонатов в палеозойских разрезах Тимано-Североуральского региона, микро- и тонкозернистые известняки и доломиты довольно широко распространены. Имеются разрезы с присутствием таких известняков и доломитов, которые большинством исследователей относились и относятся к хемогенным образованиям, исходя из их структуры, отсутствия или редкости органических остатков и иногда — наличия рассеянных кристаллов ангидрита. Они образуют прослои, пачки и даже толщи в разрезах Хорейверской впадины, поднятий Чернышева, Чернова, на Полярном, Приполярном и Северном Урале.

Целью наших исследований являлось выяснение генезиса и, соответственно, обстановок седиментации тонко- и микрозернистых известняков и доломитов из разрезов Северного Урала и поднятия Чернышева с использованием современных методов исследования.

Материал и методы исследования

Материалом исследований стали образцы микрозернистых известняков амбаркыртинской свиты сандбийского яруса верхнего ордовика р. Илыч (Северный Урал) и доломитов джигунтуйской свиты венлокского отдела нижнего силура р. Изъяю (поднятие Чернышева). Пробы для анализов подготавливались с помощью стоматологических сверл из участков, наименее измененных вторичными процессами. Минеральный состав пород с повышенным содержанием нерастворимого остатка был определен рентгенофазовым дифракционным анализом с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-6000 (Cu-анод, ток — 30 mA, напряжение — 30 kV, фильтр Ni, шаг сканирования 2 гета — 0.05, скорость съемки — 2 гр./мин) (аналитик Б. А. Макеев). Один из способов уточнения генетического типа доломитов заключается в изучении параметров их элементарных решеток. Их рентгеноструктурные исследования выполнены на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 Cu-анод, ток — 30 mA, напряжение — 30 kV, фильтр Ni, шаг сканирования 2 гета — 0.05, скорость съемки — 1 гр./мин (аналитик Б. А. Макеев). Для изучения микроструктуры и химического состава известняков и доломитов использовались оптическая микроскопия (компьютеризированный комплекс OLIMPUS BX51), аналитическая СЭМ (JSM-6400 Jeol) и микрозонд Tescan Vega 3.2 (аналитики В. Н. Филиппов, Е. А. Тропников). Исследование органического вещества по сколам пород и в петрографических шлифах и регистрация спектров комбинационного рассеяния света (КР) для установления структуры органического вещества методом рамановской спектроскопии проводились на высокоразрешающем микро-спектрометре LabRam HR800 (Horiba, Jobin Yvon). Параметры регистрации спектров: He-Ne-лазер (мощность 0.2–2 мВт, $\lambda = 633$ нм), решетка спектрометра — 600 ш/мм, размер конфокального отверстия — 300 мкм, щели — 100 мкм, время накопления сигнала — от 1 до 10 секунд, количество измерений на одном участке спектрального диапазона — от 3 до 10 раз. Регистрация спектров осуществлялась при комнатной температуре (аналитик С. И. Исаенко). Определения в карбонатах изотопного состава углерода и кислорода для выяснения особенностей морских обстановок во время формирования исходных карбонатных осадков осуществлялись на масс-спектрометре DELTA V Advantage (ThermoFinnigan), при этом применялось устройство пробоподготовки Gas Bench II. Значения ^{13}C даны в промилле относительно стандарта PDB, ^{18}O — стандарта SMOW, калиброванного по международному стандарту NBS 19 (TS-limestone). Ошибка определений ^{13}C и ^{18}O не превышает ± 0.15 ‰ (1σ) (аналитик И. В. Смолева). Исследования проводились в ЦКП «Геонаука» (ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар).

Геологическая характеристика

Разрез сандбийского яруса верхнего ордовика представлен в скале Амбар Кырта на р. Илыч, на западном склоне Северного Урала. В тектоническом отношении разрез приурочен к восточной подзоне Верхнепечорского поперечного опускания [8]. Стратотипический разрез

терригенно-карбонатной амбаркыртинской свиты выделила А. Г. Кондаин в 1960 г. в составе средне- и верхне-ордовикских отложений, её нижний и верхний контакты являются тектоническими. Известняки крипто-, микро- и тонкозернистые распространены в амбаркыртинской свите мощностью 259 м, представленной переслаиванием разнозернистых известняков, хлорит-известковых, кварц-хлорит-известковых и углеродисто-глинисто-известковых сланцев. Основная её часть сложена тонкозернистыми известняками, криптозернистые известняки характерны для центральной части разреза, в верхней части реже, а в нижней части чаще встречаются сланцы, переслаивающиеся с тонко- и микрозернистыми известняками. Характерна скудность органических остатков, обилие ходов роющих организмов [7]. Разрез венлока Ию-479 расположен в южной части поднятия Чернышева на р. Изьяю (обн. 479 по [5]) и выделен в джигунтуйскую свиту [6], сложенную в основном разнообразными известняками и доломитами. Доломиты седиментационно-диагенетические, микро- и мелкозернистые, с массивной, линзовидно-полосчатой и пятнистой текстурами и единичными фрагментами органических остатков слагают пачку мощностью 4.40 м в основании разреза джигунтуйской свиты. Они перекрывают известняки литобиокластовые и известняковые конгломерации телического яруса лландоверийского отдела нижнего силура. Породы в обоих разрезах фактически стоят «на головах», так как эти регионы характеризуются сложным тектоническим строением и сложной геологической историей развития.

Аналитические данные

Микроскопические исследования

Известняки криптозернистые характеризуются серым цветом и неяснослоистой текстурой, обусловленной распределением темного пелитоморфного и глинистого материала по плоскостям напластования. Микроскопически порода сложена зернами кальцита размером около 0.003 мм (рис. 1, а, б). Терригенная примесь присутствует в незначительном количестве в виде окатанных, более крупных, чем зерна кальцита, зерен кварца (0.017–0.03 мм) и прослоев с темным глинистым материалом. Мелкие (0.01–0.03 мм) кристаллы пирита ромбоэдрической формы и гематита неправильной формы распределены в виде скоплений, приуроченных к прослоям с глинистым материалом. *Известняки микрозернистые* имеют темно-серый цвет, текстуру массивную, иногда слоистую, обусловленную распределением темного, почти черного глинистого материала по плоскостям напластования. Микроскопически основная масса сложена плотным агрегатом зерен кальцита размером 0.007–0.009 мм (рис. 1, с, d), в котором иногда наблюдаются участки (10–20 %) со скоплением зерен доломита размером около 0.017 мм, ксеноморфной и гипидиоморфной формы. Терригенная примесь присутствует в незначительном количестве (участками до 15 %) в виде окатанных зерен кварца (0.017–0.03 мм) и тончайших глинистых прослоев. Отмечаются трещины мощностью до 0.03 мм вкрест простирания пород, выполненные зернами (0.01–0.03 мм) кварца и кальцита. *Известняки тонкозернистые*, серого цвета, массивной, иногда трещиноватой текстуры. Микроскопически порода представлена плотным агрегатом зерен кальцита размером 0.06–0.1 мм (рис. 1, е, f). Терригенная примесь отсутствует. Наблюдаются мелкие (0.01–0.03 мм), неравномерно

рассеянные кристаллы пирита и трещины, выполненные крупнокристаллическим кальцитом. Химический анализ известняков показывает наличие в них нерастворимого остатка от 3.25 до 5.86 % и доломита от 7.52 до 12.89 %. Однако установить доломит в шлифах не удалось даже прокрашиванием, возможно, из-за микроскопических размеров зерен либо вследствие неравномерной доломитизации, при которой в шлифах доломитовые кристаллы могут отсутствовать.

Доломиты микро-, мелкозернистые (рис. 2, а–b) слагают слой мощностью 0.5 м, который отчетливо выделяется выветрелостью и желтовато-серым оттенком пород. На свежем сколе они имеют серый, коричневатый-серый цвет, микро-, мелкозернистую структуру, массивную текстуру. Микроскопически основная масса состоит из идиоморфных кристаллов доломита размером от 0.01 до 0.2 мм. Межзерновое пространство заполнено пелитоморфным кальцитом (5–10 %). Пирит распределен неравномерно в виде отдельных микрозерен неправильной формы размером от 0.02 до 0.05 мм. *Доломиты микро-, мелкозернистые алевритистые, с линзовидно-полосчатой текстурой* (рис. 2, с–d) слагают слой мощностью 2.16 м в нижней части разреза. Породы желтовато-серых оттенков, на свежем сколе имеют коричневатый-серый и светло-коричневый цвет, микро- и мелкозернистую структуру, линзовидно-полосчатую текстуру, подчеркнутую глинистым и алевритовым материалом. Микроскопически основная масса состоит из идиоморфных кристаллов доломита размером от 0.01 до 0.2 мм. Межзерновое пространство выполнено пелитоморфным кальцитом (5–10 %). Зерна кварца угловатой (70–98 %) и угловато-окатанной (2–30 %) форм размером от 0.04 до 0.1 мм рассеяны или расположены полосами. Пирит в виде отдельных микрозерен неправильной формы размером 0.02–0.05 мм распределен неравномерно. *Доломиты микро-, мелкозернистые алевритистые, с полосчато-пятнистой текстурой* (рис. 2, е–f) слагают слой мощностью 1.74 м. Макроскопически доломиты желтовато-серые, светло-коричневые, текстура подчеркнута алевритистым и глинистым материалом. Микроскопически основная масса состоит из идиоморфных кристаллов доломита (0.01–0.2 мм). Межзерновое пространство выполнено пелитоморфным кальцитом с редкими реликтами (< 1 %) мшанок и шлам. Постоянно присутствуют угловатые (70–98 %) и угловато-окатанные (2–30 %) зерна кварца (20–25 %) размером 0.04–0.1 мм в виде линз и пятен. Пирит и реже гематит в виде микрозерен размером 0.02–0.05 мм, неправильной формы распределен неравномерно. Присутствуют акцессорные минералы (< 5 %), представленные мусковитом, хлоритом. По данным химического анализа, в доломитах присутствует нерастворимый остаток, варьирующийся в разных типах от 6.75 до 25.39 %.

Метод рамановской спектроскопии

Спектроскопические исследования выявили присутствие фаз углеродистого вещества в кальците и доломите (рис. 3). Структура органического вещества (ОВ) и регистрация спектров комбинационного рассеяния света (КР) в составе кальцитовых и доломитовых зерен в известняках Амбар Кырты и доломитах Ию-479 имеют некоторые отличия в параметрах. ОВ известняков вместе с породами наиболее интенсивно подвергалось тектоническим процессам. В КР-спектре образца АК-15 (рис. 3, а) присутствуют линии *кальцита* (156, 283, 714, 1088 см⁻¹) и *графита* (1355, 1587 и

Рис. 1. Микрофотографии общего вида и деталей строения известняков сандбийского яруса верхнего ордовика, обн. Амбар Кырта, р. Илыч, Северный Урал; без анализатора: а, b — криптозернистый, обр. АК6; с, d — микрозернистый, обр. АК22; е, f — тонкозернистый, обр. АК4

Fig. 1. Microphotographs of general view and structural details of limestones of the Sandbian Stage of the Upper Ordovician, the Ambar Kyрта outcrop, Ilych River, Northern Urals; without analyzer: a, b — crypto-grained, sample. AK6; c, d — micro-grained, sample AK22; e, f — fine-grained, sample AK4

1623 cm^{-1}). Полуширина (FWHM) D-полосы (1355 cm^{-1}) составляет 41 cm^{-1} , а полуширина G-полосы (1587 cm^{-1}) — 37 cm^{-1} . В КР-спектре образца АК-11 (рис. 3, b) также отчетливо выделяются линии *кальцита* (155, 281, 710, 1086 cm^{-1}) и *графита* (1352, 1586 и 1621 cm^{-1}). Параметры D- и G-полос соответственно составляют: положение 1352 cm^{-1} (полуширина 43 cm^{-1}) и 1586 cm^{-1} (полуширина 41 cm^{-1}). Полученные спектроскопические характеристики образцов АК-15 и АК-11, согласно [23], свидетельствуют о том, что ОВ этих известняков является слабоупорядоченным нанокристаллическим графитом и аналогично углеродному веществу, соответ-

ствующему хлоритовой стадии метаморфизма. На рис. 3, с показан типичный спектр углеродного вещества на примере доломита, обр. 479-115. Положение D-полосы в КР-спектрах изученных образцов варьируется в диапазоне 1330—1352 cm^{-1} (среднее значение 1339 cm^{-1}), а ее полуширина принимает значения от 225 до 261 cm^{-1} (среднее — 244 cm^{-1}). Положение G-полосы находится в диапазоне 1585—1601 cm^{-1} (FWHM — 87—126 cm^{-1} при среднем 103 cm^{-1}). Полученные характеристики КР-спектров свидетельствуют о крайне низкой степени упорядоченности УВ, которая не выше слабоупорядоченного углеродного вещества керогенов [23].

Рис. 2. Микрофотографии общего вида и деталей строения нижневенлокских доломитов, обн. 479, р. Изъяю, подн. Чернышева: а, b — микро-, и мелкозернистый доломит, обр. Из479-105-1; c, d — микро-, и мелкозернистый алевролитистый с линзовидно-полосчатой текстурой, обр. Из479-108-3; e, f — микро- и мелкозернистый алевролитистый с полосчато-пятнистой текстурой, обр. Из479-111-1

Fig. 2. Microphotographs of general view and structural details of the Lower Wenlockian dolomites, the 479 outcrop, Iz'yayu River, Chernyshev Uplift: a, b — micro- and fine-grained, sample Iz479-105-1; c, d — micro- and fine-grained aleurolitic with a lenticular-banded texture, sample Iz479-108-3; e, f — micro- and fine-grained aleurolitic with banded-spotted texture, sample Iz479-111-1

Рентгеноструктурный метод дифракционных исследований

Доломиты, относимые при макро- и микроскопическом изучении к седиментационно-диагенетическим, для корректного обоснования их первичного осадочного генезиса были исследованы рентгеноструктурным анализом на установление параметров элементарных ячеек. Согласно расчетным данным Д. Графа [13], для чистого доломита состава $\text{Ca}_{50}\text{Mg}_{50}(\text{CO}_3)_2$ межплоскостное расстояние d_{104} составляет 2.886 Å. Существуют доломиты катионно-упо-

рядоченные, неупорядоченные и промежуточные. При расчете параметров элементарной ячейки доломитов выяснилось, что некоторые доломиты в составе имеют избыток атомов кальция, например $\text{Ca}_{51}\text{Mg}_{49}(\text{CO}_3)_2$ и $d_{104} = 2.889 \text{ Å}$, либо избыток атомов магния — $\text{Ca}_{48}\text{Mg}_{52}(\text{CO}_3)_2$ и $d_{104} = 2.880 \text{ Å}$. Предполагается, что кальциевые доломиты характерны для первично осажженных доломитов, а магниевые доломиты — для более поздних стадий. Д. Вейзер [22] дополнил диапазон параметров межплоскостного расстояния d_{104} на основании того, что в струк-

Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния света ОБ в известняках, обр. АК-15(а) и АК-11(б), и доломита, обр. Из479-115(с)

Fig. 3. Raman spectra of OM in limestones, sample AK-15 (a) and AK-11 (b), and dolomite, sample Iz479-115 (c)

Рис. 4. График рентгеновской дифрактометрии (XRD) для доломита, обр. Из479-105-1

Fig. 4. X-ray diffractometry (XRD) graph for dolomite, sample Iz479-105-1

туре кальциевых доломитов избыток CaCO_3 может достигать 7 мол. % по отношению к доломиту и такие первично-осадочные доломиты характеризуются значением d_{104} от 2.887 Å до 2.90 Å. Исследованные доломиты (обр. 105–114) из разреза Ию-479 (рис. 4) характеризуются значениями межплоскостного расстояния от 2.286 Å до 2.90 Å. Таким образом, рентгеноструктурные исследования доломитов соответствуют стандартным данным осадочного доломита: $a = 4.810$ Å, $c = 16.02$ Å, cell vol = 321.02 Å.

Определения изотопного состава углерода и кислорода в тонко- и микрозернистых известняках выявили близкий к нормально-морскому изотопный состав углерода (1.47–2.16 ‰) и кислорода (24.29–27.60 ‰). Исследования морских карбонатов, характеризующихся стабильностью изотопного состава углерода (–2...2 ‰) на фоне широкого варьирования $\delta^{18}\text{O} = 14\text{--}32$ ‰, показали, что при переходе от пород нормально-морского происхождения к пресноводным образованиям в них фиксируется заметное изотопное облегчение углерода [1, 3]. Это объясняется изотопным обменом между атмосферой и морской водой. В мелко- и микрозернистых доломитах был установлен облегченный изотопный состав как углерода (–3.5...–2.8 ‰), так и кислорода (22.4–24.1 ‰), что может указывать на некоторое опреснение водоема. Такие значения $\delta^{18}\text{O}$ оказываются аномально низкими и свидетельствуют о сильном влиянии сульфатредукции и образовании бикарбонат-ионов в поровой воде. Согласно данным [14], одним из факторов, обуславливавших низкие величины $\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}}$ в карбонатных породах, может быть поступление изотопно-легких вод с речным стоком и метеорными водами (опресненность), а другим — повышение солености вод морского бассейна. Исходя из полученных углеродно-кислородных изотопных данных в исследуемых доломитах и геологической ситуации в осадочном бассейне, можно сказать, что влиять на изотопный состав мог первый фактор, так как значения $\delta^{13}\text{C}$ не соответствуют второму. Выявленная крайне низкая степень структурированности углеродного вещества в доломитах позволяет говорить о том, что породы не были подвержены значительным вторичным преобразованиям и, соответственно, их изотопный состав отражает фактически первичные изотопные соотношения в водах при формировании осадков.

Электронно-микроскопические исследования тонко- и микрозернистых известняков и мелко- и микрозернистых доломитов выявили остатки фоссилизированного гликокаликса (внеклеточное полимерное вещество). Внеклеточное полимерное вещество удерживало клетки вместе, формируя структуру и конструкцию матрицы биопленки, так как выделение гликокаликса — это естественный процесс жизнедеятельности бактерий. Минерализованные биопленки на карбонатных зернах прекрасно распознаются в структуре известняков и доломитов, что отражено на рис. 5 и 6, а–с. «Облизанные» кристаллы кальцита широко распространены. Согласно данным [19], такие формы кальцитовых кристаллов образуются при растворении инкрустирующих микроорганизмов органическими кислотами. В кальцитовой матрице и фоссилизированном гликокаликсе наряду с типичными микроэлементами — Si, Al, K, Mg, Fe — постоянно присутствуют Cu, Zn, реже P, Mo, V. Из терригенной примеси отмечаются кварц, рутил, циркон, мусковит. Важным фактом оказалось обнаружение кокковых, трубчатых и червеобразных бактериоморф размером менее 0.1 μm в гликокаликсе микрозернистого известняка (рис. 5, с) и микрозернистого доломита (рис. 6, d), а также распространение разнообразных морфотипов фрамбоидальных пиритов (рис. 5, e, f и рис. 6, e). Аутигенные октаэдрический пирит и фрамбоидальный пирит, часто в оболочке оксида железа, обнаруживаются в матрике и микробных пленках известняков и доломитов. В составе минерализованного гликокаликса доломитов также установлены микроэлементы Si, Al, K, Mg и Fe (рис. 5, b, d, h и рис. 6, c, f). Терригенная примесь в доломитах представлена зернами кварца, ортоклаза, циркона, монацита, рутила, оксидов железа, редко мусковита. Встречаются необычные хвостатые формы фрамбоидального пирита, которые образовались в ассоциации с ортоклазом (рис. 6, e). Для цирконов характерно присутствие Th и U. В обр. Из479-113-7 зерна оксида Fe фактически постоянно содержат P до 1 %.

Обсуждение результатов

В настоящее время в качестве признака, свидетельствующего об активной роли в диагенетическом минералообразовании биогенного фактора, рассматриваются многочисленные находки в осадках тонкодисперсных фаз самородных металлов. Кроме того, в ходе жизнедеятельности микроорганизмы активно способствуют образованию сульфидов, фосфатов, железистых карбонатов и многих других биоминералов.

Широкое распространение фоссилизированного гликокаликса, присутствие кокковых, трубчатых и червевидных бактериоморф, а также выявленное в составе кальцита и доломита углеродистое вещество являются свидетельством активного участия микробных организмов в генезисе исследуемых карбонатов. Состав гликокаликса, включающий такие микроэлементы, как Si, Al, K, Mg и Fe, говорит о силикатном минеральном составе, который является довольно типичным [1, 15, 20], исходя из того, что до кальцитизации первым минерализуется гликокаликс в виде аморфного магнезиального силиката [16]. Присутствующие в матрике и минерализованном гликокаликсе биофильные микроэлементы V и Mo чувствительны к окислительно-восстановительным условиям — они накапливаются в осадке в условиях обеднения кислородом. А Ni, Cu, Zn относятся к элементам, которые попадают в осадок главным образом с ОВ, и эвксинные усло-

вия способствуют их закреплению в осадке. Показателем окислительно-восстановительной обстановки в осадке является характерный комплекс сингенетических минеральных образований, в основном соединений S и Fe. Об этом говорит присутствие пирита и гематита в изученных известняках и доломитах. Как известно, наиболее интенсивно разложение ОВ протекает в поверхностном слое осадка и при недостатке кислорода в осадке устанавливается восстановительная обстановка, тем более резко выраженная, чем активнее происходят процессы анаэробного разложения ОВ. Факт наличия фосфора в структуре пирита является подтверждением повышенной биопродуктивности осадка, в данном случае доломитового.

Наличие фрамбоидальных форм пирита в ископаемых и современных илах [4] свидетельствует об эвксинных условиях в придонных слоях. Формирование фрамбоидального пирита в эвксинных обстановках объясняется тем, что при сульфатредукции образуется значительное количество H_2S , взаимодействующего с реакционно-способными минералами железа [10]. Сфериды и эвгедральные выделения сульфидов трактуются в настоящее время как результат пиритизации непосредственно нано-бактерий. Согласно данным [12], осаждение сульфида железа выполняли бактерии, часто связанные с разлагающейся органикой и возникающей аноксией придонных вод. Вполне вероятно, что наблюдающиеся вариации структуры сульфидных бактериоморфов в исследованных известняках и доломитах обусловлены первоначальной структурой бактериальных колоний. Распространение разнообразных пиритовых фрамбоидов свидетельствует об активизации бактериальных сообществ и, соответственно, об эвксинных условиях придонных вод, так как наличие в осадках углерода и недостаточное количество кислорода служит стимулом для размножения бактериальных колоний, а не бентосных организмов.

Выявленное существенное расхождение изотопного состава углерода и кислорода в верхнеордовикских известняках Северного Урала ($^{13}\text{C}_{\text{carb}} = 1.47\text{--}2.16\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}} = 24.29\text{--}27.60\text{‰}$) и нижневенлокских доломитах ($^{13}\text{C}_{\text{carb}} = -3.5\text{...--}2.8\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}} = 22.4\text{--}24.1\text{‰}$) поднятия Чернышева отражает существенное различие обстановок осадконакопления: близких к нормально-морским в первом случае и опресненных — во втором. Известковые осадки формировались в условиях открытого моря, а доломитовые — в закрытошельфовой лагуне. Общим в обстановках осадконакопления этих илов было существование эвксинных придонных условий и расположение регионов исследований в приэкваториальных широтах в период похолодания климата из-за образования ледников на Гондване. Таким образом, полученные аналитические данные позволяют с уверенностью говорить о биохемогенном, а не хемогенном происхождении изучаемых известняков и доломитов.

Заключение

Проведенные исследования по уточнению генезиса крипто- и микрозернистых известняков верхнего ордовика на Северном Урале и мелко-, микрозернистых доломитов венлока поднятия Чернышева позволили сделать вывод об их биохемогенной природе, исходя из следующих фактов: 1) рентгеноструктурные исследования характеризуют доломиты как первично-осадочные; 2) спектроскопические исследования выявили присутствие фаз углеродистого вещества в кальците и доломите. Крайне низкая сте-

Рис. 5. СЭМ тонко- и микрозернистых известняков амбаркыргинской свиты (а, с — во вторичных электронах, е, f — в совмещенных вторичных и упругоотраженных электронах): а — тонкозернистый, с минерализованными биопленками, обр. 15AK-18, с — криптозернистый, обр. 15AK-22, е — тонкозернистый, с минерализованными пленками и гнездом фрамбоидальных пиритов в центре, обр. 15AK-24, f — фрамбоидальный микропирит, частично затухиваемый оболочкой из оксида железа, деталь е; спектры ЭДС минерализованных биопленок — гликокаликса (b, d, h): b — в тонкозернистом известняке, d — из пористой матрицы в криптокристаллическом известняке, h — из фрагментов гликокаликса (светлые выделения) во фрамбоидах микропирита

Fig. 5. SEM of fine- and micro-grained limestones of the Ambar Kyrta Formation (a, c — in secondary electrons, e, f — in combined secondary and elastically reflected electrons): a — fine-grained with mineralized biofilms, sample. 15AK-18, c — crypto-grained, sample 15AK-22, e — fine-grained with mineralized biofilms and a nest of framboidal pyrites in the center, sample 15AK-24, f — framboidal micropyrite partially shaded by an iron oxide shell, detail e; and EMF-spectra of mineralized biofilms — glycocalyx (b, d, h): b — in fine-grained limestone, d — from the porous matrix in cryptocrystalline limestone, h — from glycocalyx fragments (light precipitates) in framboidal micropyrite

Рис. 6. СЭМ мелко- и тонкозернистых доломитов нижней части джинтуйской свиты (a, b, d, e — во вторичных электронах) и ЭДС-спектры минерализованных биопленок (c, f): a — обр. Из479-105-6, b — обр. Из479-109-3, d — бактериоморфы черве- видной формы, обр. Из479-112-7, e — цепочка из фрамбоидальных пиритов, обр. Из479-113-7

Fig. 6. SEM of fine- and fine-grained dolomites of the lower part of the Dzhintuj Formation (a, b, d, e — in secondary electrons) and EDS- spectra of mineralized biofilms (c, f): a — sample. Iz479-105-6, b — sample Iz479-109-3, d — bacteriomorphs of the vermiform form, sample Iz479-112-7, e — a chain of framboidal pyrites, sample Iz479-113-7

пень упорядоченности УВ в доломитах позволяет говорить о слабо проявленных вторичных преобразованиях; соответственно, изотопный состав пород фактически отражает первичные изотопные соотношения в водах формирования осадков. Спектроскопические характеристики известняков показали, что УВ в них соответствует хлоритовой стадии метаморфизма, отражающей перекристаллизацию известняков вплоть до стадии катагенеза. В этом случае изотопный состав кислорода как индикатора постседиментационных изменений может быть несколько понижен, но все же будет характеризовать нормально-морские условия; 3) электронно-микроскопические исследования выявили присутствие фоссилизированного гликокаликса, бактериоморфные структуры и распространение фрамбоидальных пиритов, что говорит об участии микробных организмов в генезисе исследованных карбонатных пород. Все полученные результаты свидетельствуют в пользу биохемогенного происхождения таких карбонатных пород.

Авторы благодарят И. В. Смолеву, В. Н. Филиппова, Е. А. Тропникова и Б. А. Макеева за выполнение аналитических работ. Исследования проводились в рамках Госпрограммы № АААА-А17-117121270034-3 и при частичной финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований УрО РАН, проект № 18-5-5-31.

Литература

1. Кулешов В. Н. Эволюция изотопных углекислородных систем в литогенезе. Сообщение 1. Седиментогенез и диагенез // Литология и полезн. ископ. 2001. № 5. С. 491—508.
2. Надсон Г. А. Микроорганизмы как геологические деятели. СПб.: Типография П. П. Сойкина, 1903. 24 с.
3. Носик Л. П., Кучер М. Н., Носик В. Л., Серов Л. С. Особенности фракционирования изотопного состава химических элементов в физических и химических процессах // Эксперимент в минералогии: Труды XI Всесоюз. совещ. по эксперим. минер. М.: Наука, 1988.
4. Савельева О. Л., Савельев Д. П., Чубаров В. М. Фрамбоиды пирита в углеродистых породах смагинской ассоциации п-ова Камчатский мыс // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 2013. Вып. 22. С. 144—151.
5. Тимонин Н. И. Тектоника гряды Чернышева. Л.: Наука, 1975. 130 с.
6. Шеболкин Д. Н. Джинтуйская свита венлока на р. Изьяю (гряда Чернышева) // Природное геологическое наследие Европейского Севера России: Материалы Всерос. науч. конф. Сыктывкар: Геопринт, 2017. С. 97—100.
7. Шмельёва Л. А. Парагенетические ассоциации пород как отражение литогеодинимической эволюции окраины карбонатной платформы в позднем ордовике (бассейн р. Илыч, Северный Урал) // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2018. № 5. С. 3—12.
8. Юдин В. В. Варисциды Северного Урала. Л.: Наука, 1983. 174 с.
9. Antoshkina A. I. Bacteriomorph Structures in Nodules, a Characteristic of Euxinic Conditions of Nodule Formation // Paleontological Journal, 2018. V. 52. No. 10. P. 28—39.
10. Berner R. A. Sedimentary pyrite formation: An update // Geochim. et Cosmochim. Acta, 1984. V. 48. Iss. 4. P. 605—615.
11. Cailleau G., Mota M., Bindschedler S., Junier P., Verrecchia E. P. Detection of active oxalate—carbonate pathway

ecosystems in the Amazon Basin: Global implications of a natural potential C sink // Catena, 2014. V. 116. P. 132—141.

12. Folk R. L. Nannobacteria and the formation of framboidal pyrite: textural evidence // J. Earth Syst. Sci., 2005. V. 114. No. 3. P. 369—374.
13. Graf D. Crystallographic tables for the rhombohedral carbonates // American mineralogist, 1961. V. 46. P. 1283—1316.
14. Joachimski M. M., van Geldern R., Breisig S., Buggisch W., Day J. Oxygen isotope evolution of biogenic calcite and apatite during the Middle and Late Devonian // J. Earth Sciences (Geol Rundsch), 2004. V. 93. P. 542—553.L
15. Ngwenya B. T. Bacterial Mineralisation // Module in Materials Science and Materials. Engineering, 2016. doi:10.1016/B978-0-12-803581-8.02248-7.
16. Pacton V., Ariztegui D., Wacey D., Kilburn M.R., Rollion-Bard C., Farah R., Vasconcelos C. Going nano: A new step towards understanding the processes governing fresh water ooid formation // Geology, 2012. V. 40, No. 6. P. 547—550.
17. Petrash D. A., Bialik O. M., Bontognali T. R. R., Vasconcelos C., Roberts J. A., McKenzie J. A., Konhauser K. O. Microbially catalyzed dolomite formation: From near-surface to burial // Earth-Science Reviews, 2017. V. 171. P. 558—582.
18. Sánchez-Román M., Vasconcelos C., Schmid T., Dittrich M., McKenzie J. A., Zenobi R., Rivadeneyra M. A. Aerobic microbial dolomite at the nanometer scale: Implications for the geologic record // Geology, 2008. V. 36; No. 11. P. 879—882.
19. Summons R. E., Bird L. R., Gillespie A. I., Pruss S. B., Roberts M., Sessions A. L. Lipid biomarkers in ooids from different locations and ages: evidence for a common bacterial flora // Geobiology. 2013. V. 11. Is. 5. P. 420—436.
20. Tomás S., Homann M., Mutti M., Amour F., Christ N., Immenhauser A., Agar S. M., Kabiri L. Alternation of microbial mounds and ooid shoals (Middle Jurassic, Morocco): Response to paleoenvironmental changes // Sedimentary Geology. 2013. V. 294. P. 68—82.
21. Van Lith Y., Vasconcelos C., Warthmann R., McKenzie J. Role of Sulfate Reducing Bacteria During Microbial Dolomite Precipitation as Deduced from Culture Experiments // Journal of Conference Abstracts Volume, 2000. V. 5. No. 2. P. 1038.
22. Veizer J. Trace elements and isotopes in sedimentary carbonates / Ed. R. J. Reeder. Carbonates: mineralogy and chemistry // Rev. Miner. Geochem. Miner. Soc. America, Washington, 1983. V. 11. P. 265—299.
23. Wopenka B., Pasteris J. D. Structural characterization of kerogens to granulite-facies graphite: Applicability of Raman microprobe spectroscopy // American mineralogist, 1993. V. 78. P. 533—557.

References

1. Kuleshov V. N. *Evolutsiya izotopnykh uglekislo-vodnykh system v litogeneze. Soobshenie 1. Sedimentogenez i diagenез* (Evolution of isotopic carbon dioxide-water systems in lithogenesis. Report 1. Sedimentogenesis and diagenesis). *Litologiya i poleznye iskopaemye*, 2001, No. 5, pp. 491—508.
2. Nadson G. A. *Microorganizmy kak geologicheskie deyateli* (Microorganisms as geological agents). Saint-Peterburg: Soykins Publishing, 1903, 24 p.
3. Nosik L. P., Kucher M. N., Nosik V. L., Serov L. S. *Osobennosti fraksionirovaniya izotopnogo sostava khimicheskikh elementov v fizicheskikh i khimicheskikh processakh* (Features of fractionation of the isotopic composition of chemical elements in physical and chemical processes). Proceedings of conference. Moscow: Nauka, 1988.

4. Savelieva O. L., Saveliev D. P., Chubarov V. M. *Framboidy piritu v ugleodistykh porodakh smaginskoy assotsiatsii poluostrova Kamchatskiy mys* (Pyramite pyramboids in carbonaceous rocks of the Smaginsky Association of the Kamchatka Cape Peninsula). Vestnik KRAUNTS. Nauki o zemle, 2013, 22, pp. 144–151.
5. Timonin N. I. *Tektonika gryady Chernysheva* (Tectonics of the Chernyshev ridge). Leningrad: Nauka, 1975, 130 p.
6. Shebolkin D. N. *Dzhintujskaya svita venloka na reke Izayay (gryada Chernysheva). Prirodnoe geologicheskoe nasledie evropeyskogo severa Rossii: Materialy Vserossiyskoy nauchnoy konferentsii* (Wenlockian Dzhintuiskaya formation at the Izayay river (Chernyshev ridge). Natural geological heritage of the European North of Russia: proceedings of conference). Syktyvkar: Geoprint, 2017, pp. 97–100.
7. Shmeleva L. A. *Parageneticheskie assotsiatsii porod kak otrazhenie litogeodinamicheskoy evolyutsii okrainy karbonatnoy platform v pozdnem ordovike (bassejn reki Ilych, Severnyy Ural)* (Paragenetic associations of rocks as a reflection of the lithogeodynamic evolution of the margin of the carbonate platform in the Late Ordovician (basin of the Ilych River, Northern Urals). Vestnik of Institute of geology Komi SC UB RAS, 2018, No. 5, pp. 3–12.
8. Yudin V. V. *Varistsydy Severnogo Urala* (Variscides of the Northern Urals). Leningrad: Nauka, 1983, 174 p.
9. Antoshkina A. I. Bacteriomorph Structures in Nodules, a Characteristic of Euxinic Conditions of Nodule Formation. Paleontological Journal, 2018, V. 52, No. 10, pp. 28–39.
10. Berner R. A. Sedimentary pyrite formation: An update. Geochim. et Cosmochim. Acta, 1984, V. 48, Iss. 4, pp. 605–615.
11. Cailleau G., Mota M., Bindschedler S., Junier P., Verrecchia E. P. Detection of active oxalate–carbonate pathway ecosystems in the Amazon Basin: Global implications of a natural potential C sink. Catena, 2014, V. 116, pp. 132–141.
12. Folk R. L. Nannobacteria and the formation of framboidal pyrite: textural evidence. J. Earth Syst. Sci., 2005, V. 114, No. 3, pp. 369–374.
13. Graf D. Crystallographic tables for the rhombohedral carbonates. American mineralogist, 1961, V. 46, pp. 1283–1316.
14. Joachimski M. M., van Geldern R., Breisig S., Bugisch W., Day J. Oxygen isotope evolution of biogenic calcite and apatite during the Middle and Late Devonian. J. Earth Sciences (Geol Rundsch), 2004, V. 93, pp. 542–553.
15. Ngwenya B. T. Bacterial Mineralisation. Module in Materials Science and Materials. Engineering, 2016. doi:10.1016/B978-0-12-803581-8.02248-7/
16. Paction V., Ariztegui D., Wacey D., Kilburn M. R., Rollion-Bard C., Farah R., Vasconcelos C. Going nano: A new step towards understanding the processes governing fresh water ooid formation. Geology, 2012, V. 40, No. 6, pp. 547–550.
17. Petrash D. A., Bialik O. M., Bontognali T. R. R., Vasconcelos C., Roberts J. A., McKenzie J. A., Konhauser K. O. Microbially catalyzed dolomite formation: From near-surface to burial. Earth-Science Reviews, 2017, V. 171, pp. 558–582.
18. Sánchez-Román M., Vasconcelos C., Schmid T., Ditttrich M., McKenzie J. A., Zenobi R., Rivadeneyra M. A. Aerobic microbial dolomite at the nanometer scale: Implications for the geologic record. Geology, 2008, V. 36, No. 11, pp. 879–882.
19. Summons R. E., Bird L. R., Gillespie A. I., Pruss S. B., Roberts M., Sessions A. L. Lipid biomarkers in ooids from different locations and ages: evidence for a common bacterial flora. Geobiology, 2013, V. 11, Iss. 5, pp. 420–436.
20. Tombs S., Homann M., Mutti M., Amour F., Christ N., Immenhauser A., Agar S. M., Kabiri L. Alternation of microbial mounds and ooid shoals (Middle Jurassic, Morocco): Response to paleoenvironmental changes. Sedimentary Geology, 2013, V. 294, pp. 68–82.
21. Van Lith Y., Vasconcelos C., Warthmann R., McKenzie J. Role of Sulfate Reducing Bacteria During Microbial Dolomite Precipitation as Deduced from Culture Experiments. Journal of Conference Abstracts Volume, 2000, V. 5, No. 2, pp. 1038.
22. Veizer J. Trace elements and isotopes in sedimentary carbonates. Ed. R. J. Reeder. Carbonates: mineralogy and chemistry. Rev. Miner. Geochem. Miner. Soc. America, Washington, 1983, V. 11, pp. 265–299.
23. Wopenka B., Pasteris J. D. Structural characterization of kerogens to granulite-facies graphite: Applicability of Raman microprobe spectroscopy. American mineralogist, 1993, V. 78, pp. 533–557.