5. Деулин Ю. В. Доманиковский горизонт Тимано-Печорской провинции (Территория Ненецкого Автономного Округа) // Литология и геохимия карбонатных отложений: мат-лы Второго Всероссийского литологического совещания. Сыктывкар: Геопринт, 2001. С. 15—17.

6. Никонов Н. И., Богацкий В. И., Мартынов А. В. и др. Тимано-Печорский седиментационный бассейн: Атлас геологических карт (литолого-фациальных, структурных и палеонтологических). Ухта, ТП НИЦ, 2000. 64 с.

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА И СТРОЕНИЯ КАРБОНАТНЫХ ПОСТРОЕК В СЕВЕРНОЙ ЗОНЕ СРЕДИННОГО АТЛАНТИЧЕСКОГО ХРЕБТА

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

FEATURES OF COMPOSITION AND STRUCTURE OF CARBONATE BUILDUPS IN THE NORTHERN ZONE OF THE MIDDLE ATLANTIC RIDGE

A. I. Antoshkina¹, I. G. Dobretsova², V. I. Silaev¹, D. V. Kiseleva³, I. V. Smoleva¹, N. V. Cherednichenko³

¹ Институт геологии имени академика Н. П. Юшкина ФИЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия;
Antoshkina@geo.komisc.ru

² АО Полярная морская геологоразведочная
экспедиция, Санкт-Петербург, Россия;
dobro54@mail.ru

³ Институт геологии и геохимии ФГБУ УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

The results of mineralogical and geochemical studies of deep-sea carbonate buildups dredged from areas of modern volcanism in the rift valley of the northern Atlantic Ocean were obtained for the first time. Morphology, anatomy, chemical and microelement compositions of buildups are characterized. Mineralized biofilms with bacteriomorphic structures were revealed. Using the methods of X-ray diffraction and RSMZ analysis, the main carbonate minerals of the buildups were diagnosed and studied, and the phenomenon of the anomalous nature of the isotopic composition of carbon and oxygen in them was revealed. It has been suggested that the cause of the abnormally heavy oxygen isotopic composition in carbonate buildups is the borrowing of oxygen by carbonate-forming bacteria directly from sulfates, often distinguished by isotope-heavy oxygen.

Установлено, что в осадках большей части акватории Атлантического океана, включая гемипелагические, могут протекать анаэробные процессы сульфатредукции и метаногенеза [2]. По данным Е.С. Базилевской [1], при изучении приэкваториальной части Ат-

лантического океана в активной пририфтовой зоне у разломов на базальтах и серпентинитах встречаются FeMn-карбонатные корки в виде коралловидных наростов толщиной 20—50 мм. В. Х. Геворкян [4] считает, что такого рода корки обрастают реликты кораллов, прикрепленных к вулканическому или осадочному субстрату. Как известно, в рифтовых зонах СОХ происходят процессы спрединга, сопровождающиеся образованием молодой океанической коры. Исследования дна океана, проводившиеся в пределах Российского сектора на Среднем Атлантическом хребте (20° с.ш. до 13° с.ш.), впервые выявили в зоне рифтовой долины на глубинах около 3 км разнообразные карбонатные постройки, косвенно связанные с проявлениями молодого океанического вулканизма. На изученном отрезке САХ дно оказалось сложенным продуктами вулканизма — преимущественно базальтоидного, которые участками перекрыты рыхлыми карбонатными пелагическими осадками [5]. Реже отмечаются выходы пород габбро-перидотитового комплекса. Осадки представлены кокколито-фораминиферовыми илами мощностью первые метры, среди которых отмечаются прослойки птероподовых илов мощностью до 20 см. На дне рифтовой долины Атлантического океана в местах молодого вулканизма И. Г. Добрецовой было обнаружено и поднято несколько типов карбонатных построек конусовидной формы высотой от нескольких до 20 см. Субстратом для таких построек служат туфоподобные вулканические породы. Кроме того, на поверхности вулкаников наблюдается бактериально-карбонатные образования цилиндрической формы (рис. 1). В целом все множество таких форм может быть подразделено на пять групп: 1) цельнотелесные конусовидные постройки; 2) конусовидные постройки с прерывистыми внутренними приосевыми каналами, завершающимися на вершине кратерообразными выходами; 3) округлые холмики; 4) ветвящиеся постройки; 5) цилиндрические тела с небольшими отростками, иногда с полостями в приосевой зоне.

Объектами нашего изучения послужили карбонатные постройки второй, четвертой и пятой групп, которые образуются как прикреплённые формы на молодых базальтах и туфах, так и лежащие на карбонатных осадках. Первичное макроскопическое исследование отобранных проб с постройками проводилось на корабле, а детальное изучение их состава и строения с проводилось в ЦКП «Геонаука» ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН с использованием широкого комплекса методов: оптической микроскопии (компьютеризированный комплекс OLYMPUS BX51); аналитической растровой электронной микроскопии (JSM-6400 Jeol); рентгенофлуоресцентного (XRF-1800 Shimadzu) и рентгеноструктурного (дифрактометр XRD-6000 Shimadzu) анализов; инфракрасной спектроскопии (ФТ-2 ИнфраЛюм); изотопной масс-спектропии (Delta V Advantage). Определение микроэлементов методом масс-спектрометрии индуктивно-связанной плазмы (ИСП-МС) проведено в ЦКП УрО РАН «Геоаналитик» в рамках темы № AAAA-A18-118053090045-8 госзадания ИГиГ ФГБУ УрО РАН.

В результате проведенных исследований выяснилось, что для карбонатных построек характерно при-

существование внутреннего канала, как запечатанного, так и полого. Хорошо распознаются каналы, заполненные биогенными карбонатными осадками, в которых видно, как раковины птеропод, кокколитофорид, остракод, фораминифер растворяются и входят в состав стенки построек. Снаружи постройки часто покрыты корочкой железомарганцевого карбонатного состава (рис. 1, b) с широкими вариациями пропорций между Fe и Mn. Изредка встречаются совсем молодые постройки, на которых полностью отсутствует железомарганцевая корочка (рис. 1, a). При этом более мелкая постройка без железомарганцевой микрокорки может возникнуть на вершине более ранней постройки, уже покрытой коркой. Карбонатное тело постройки иногда обнаруживает едва заметную неконцентрическую микрозональность. Тела цилиндрической формы в меньшей степени покрыты железомарганцевыми корками (рис. 1, c). Во внутреннем строении постройки обнаруживает едва заметную неконцентрическую микрозональность (рис. 1, d–f). Отмечаются реликты планктонной микрофауны.

Электронномикроскопические исследования выявили в постройках разнообразные органогенные микроструктуры. На поверхности наблюдаются фоссилии, возможно, трубчатых червей (рис. 2, a), участками покрытые, как и поверхность самих построек многочисленными кокколитофоридами и фораминиферами. Кроме того, на поверхности построек видны слои и участки с обилием фоссилизированной планктонной микрофауны — кокколитофорид и спикул губок, среди которых во множестве встречаются кристаллы аутиген-

ного галита, а также трещинки с клиновидными кристаллами сильвина (рис. 2, b–c). Состав буроватых микрокорок на постройках (рис. 2, b, d) неоднородный: либо преимущественно железомарганцевый с примесью Mg, Ca, Al, Si, P, S, Cl, Ti, K; либо с преобладанием Ca, Na, Cl и примесью Fe, Mn, Mg, Si, Al, P, Ti; либо с преобладанием Ca, Si, Al, Na и примесью Fe, S, Mg и Mn. Иногда отмечаются слои преимущественно Mg-кальцитового состава с присутствием в качестве примеси Si и Cl. Такая неоднородность состава микрокорок и их слоев свидетельствует о значительной нестабильности окружающей постройки обстановки вследствие изменчивости состава газифлюидных высачиваний.

В распилах карбонатной постройки, которую первоначально определили как коралл, отчетливо выявился канал, заполненный кокколито-фораминиферовым осадком чисто кальцитового состава. Тогда как состав самой постройки по данным рентгенофазового анализа состоит из высокомагнезиального кальцита. При переходе от биогенного осадка, скопившегося в канале, к стенке карбонатной постройки отчетливо проявляется микрогубчатая структура, характерная для бактериальных построек (рис. 2, f). В составе бактериальной фоссилизированной биопленки алюмосиликатного состава, обволакивающей скопления кальцитовых скелетов кокколитофорид, присутствуют многочисленные зерна барита, магнетита, манганокальцита, иногда отмечаются микроэлементы — Ni, Co. Особенно интересным оказался образец ветвистой постройки с трубчатоподобными образованиями на стенках которых отмечаются кокковые бактериоморфы, которые определяются как возможные псевдоморфозы по железомарганцевым бактериям (рис. 2, f). В ней под железомарганцевой коркой выявились микрослои из кристаллов тонкофибрового магнезиального кальцита с признаками растворения (рис. 2, g). В корке с минерализованной биопленкой наблюдаются кокковидные и палочковидные бактериоморфы (рис. 2, i, k, l), характерные для метаногенных бактерий [2]. Исследования фоссилизированных биопленок на электронном микроскопе с микрозондовым анализатором показали следующий химический состав (мас. %): SiO_2 (3.84–32.54), TiO_2 (1.87–2.37), Al_2O_3 (3.24–10.94), Fe_2O_3 (1.65–0.17), MnO (0.39–30.29), MgO (0.26–4.19), CaO (1.47–42.64), P_2O_5 (1.05–1.86).

Анализ валового химического состава вещества непосредственно в туфах, на которые нарастали постройки, в карбонатных постройках над туфовым субстратом и вещества собственно построек показал следующее. Туфы в основании построек по химическому составу отвечают умеренно-щелочным пикробазальтам (TAS-диаграмма). В постройках над туфовым основанием выявляется значительная примесь магматического материала. Выше по постройке содержание такого материала резко сокращается, варьируясь в пределах 1.4–16.2 мол. % и составляя в среднем 3.7 ± 5.1 мол. %. Карбонатные постройки почти нацело сложены кальцитом-(MgMnFe) с аномально высоким содержанием Sr. Обычное содержание стронция в кальците составляет первые сотые доли процента, в рифогенных кальцитах оно повышается до первых десятых долей про-

Рис. 1. Типы карбонатных построек: конусовидного (a — без Fe-Mn покрытия, b — с Fe-Mn коркой) и цилиндрического с отростками (c) облика, типичный вид их поверхности (d) и в разрезе (e, f)

Fig. 1. Types of carbonate buildups: conical (a — without Fe-Mn coating, b — with Fe-Mn crust) and cylindrical with branches (c) appearance, typical surface appearance (d) and in section (e, f)

Рис. 2. СЭМ-морфология структур карбонатных построек: трубчатая постройка с червеобразной фоссилей на поверхности (а), слои поверхности корки разного состава с трещиной, заполненной сильвином (b), поверхности слойка корки с обилием кокколитофорид и кристаллами аутигенного галита (с), взаимоотношение разных слоев корки (d), бактериальная постройка на границе кратера и стенки постройки (e), трубчатые образования внутри корки с кокковыми бактериоморфами на их стенках (f), Mg-кальцит под коркой с кристаллами, измененными органическими кислотами (g), фоссилизованная биопленка с кокковидными и палочковидными формами метаногенных бактерий (i, l), срез цилиндрической карбонатной постройки с заполненным кратером (k)

Fig. 2. SEM-morphology of the structures of carbonate buildups: a tubular buildup with vermiform fossilia on the surface (a), microlayers of the surface crust of different composition with a crack filled with sylvin (b), the surface microlayer of the crust with an abundance of coccolithophorids and crystals of authigenic halite (c), the relationship of different layers of crust (d), bacterial construction on the border of crater and wall of the buildup (e), tubular structure inside the crust with cocci bacteriomorphs on their walls (f), Mg-calcite under crust with crystals altered by organic acids (g), fossilized biofilm with cocci- and rod like forms of methanogenic bacteria (i, l), a cat of cylindrical carbonate buildup with filled crater (k)

цента, а в рассматриваемом случае содержание стронция, достигаает 0.4–0.5 %. Проведенный анализ показал, что карбонаты, слагающие собственно постройку, представляют собой твердые растворы на основе кальцита, составу которых отвечает брутто-формула $(\text{Ca}_{0.65-0.93}\text{Mn}_{0-0.1}\text{Mg}_{0-0.21}\text{Fe}_{0-0.19}\text{Ni}_{0-0.02})[\text{CO}_3]_{0.53-1}[\text{SO}_4]_{0-0.07}\text{Cl}_{0-0.4}$. Из нее следует, что содержание кальцитового минала в таких твердых растворах составляет 65–93 мол. %. По данным рентгенофазового анализа этот минерал является кальцитом, но с более низкими (на 0.6–0.8 %) значениями параметра э.я. (Å): $a_0 = 4.957$; $c_0 = 16.922$. Очевидно, что этот эффект обусловлен структурной примесью ионов магния и железа, уступающих по размеру ионам кальция. Ксеноминеральная силикатная примесь в них составляет

6.2±13.2 мол. % (коэффициент вариации 213 %). Бурные микрокорки, покрывающие поверхность построек, имеют принципиально другой минеральный состав. Они сложены поликомпонентными карбонатными твердофазными смесями с брутто-формулой $(\text{Fe}_{0.34-0.89}\text{Mn}_{0.01-0.50}\text{Mg}_{0.05-0.23}\text{Co}_{0-0.03}\text{Ni}_{0-0.02}\text{Ca}_{0-0.38})[\text{CO}_3]_{0.53-0.99}[\text{SO}_4]_{0.01-0.22}\text{Cl}_{0-0.40}$. Исходя из приведенной формулы, содержание кальцитового минала в микрокорковых твердых растворах колеблется в пределах 0–38 мол. %. Примесь силикатов составляет 15.6±7.1 мол. % (коэффициент вариации 45.5 %), примесь апатита находится в пределах 5.2±2.3 мол. % (44 %). Коэффициенты парной корреляции: карбонаты/силикаты = –0.81; карбонаты/апатит = –0.55; силикаты/апатит = 0.2. Показательной

примесь к карбонатам в постройках выступают поликомпонентные твердые растворы хлоридов, образованные (в последовательности уменьшения относительного содержания) галитом, гидрофилитом, хлормagneзитом, сильвинитом и лавренситом. Кроме того, в составе хлоридных твердых растворов установлена карбонатная примесь состава $(\text{Ca}_{0-0.62}\text{Mn}_{0.17-0.98}\text{Fe}_{0-0.89}\text{Mg}_{0-0.49})[\text{CO}_3]$.

Содержание микроэлементов было определено в туфах из основания под постройками, в постройках с примесью туфового материала и в собственно постройках. По результатам 22 анализов в исследуемых образцах были выявлены 52 микроэлемента: Li, Be, B, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, все лантаноиды, Hf, Ta, W, Tl, Pb, Bi, Th, U. Поэлементные содержания колеблются в широких пределах от нескольких мг/т до сотен г/т. Суммарное содержание микроэлементов в ряду исследованных образцов в среднем изменяется от 178607 г/т в туфах до 50272 г/т в постройках с примесью туфового материала и далее до 7997 г/т в собственно постройках, т. е. в пропорции 22:6:1. Расчет кларков концентрации микроэлементов производился относительно средних содержаний в глубоководных карбонатных осадках (КК1) и в карбонатных породах земной коры (КК2) [3]. Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы. Туфы глубоководных карбонатных осадков обеднены лишь 19 из 52 микроэлементов: Be, B, Mn, Se, Rb, Y, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Lu, W, Tl, Pb. Остальными микроэлементами туфы значительно обогащены. В число наиболее выделяющихся по степени относительного обогащения входят (в последовательности увеличения значений КК1) Cr, Ag, Sc, V, Ta, Ti, т. е. элементы, когерентные магматитам основного состава. Относительно карбонатных пород земной коры (КК2) туфы обеднены 10 микроэлементами, из числа перечисленных выше. В группу наиболее обогащающих элементов в этом случае входят Nb, Cr, Co, Se, Sc, As, V, Ta, Ti, Mo, Cu. *Постройки с примесью туфового материала* глубоководных карбонатных осадков характеризуются дефицитом 29 из 52 микроэлементов: Be, B, Mn, Cu, Zn, Ga, Ge, Se, Y, Zr, Nb, Mo, Sn, Ba, лантаноиды, W, Pb. В число наиболее обогащающих входят Cd, Ta, Ag, Cs. Относительно карбонатных пород земной коры рассматриваемый вариант построек обеднен 15 элементами из числа выше приведенных, в группу наиболее обогащающих входят Se, Nb, Se, Co, Ni, Cu, Cd, Ta. *Собственно постройки* глубоководных карбонатных осадков несколько обогащены Sr, As, Cd, Cr, Mn, Tl. По остальным элементам эти образования сильно дефицитны (на один-два порядка). Относительно карбонатных пород земной коры картина аналогична: постройки несколько обогащены Co, Tl, Se, Ce, Sr, As, Ni, Cr, Bi, Mo, а в отношении всех других — сильно дефицитны. Таким образом, проведенное изучение показало, что исследованные карбонатные постройки, не обогащенные магматическим материалом, несмотря на непростой фазовый состав, характеризуются весьма необычным дефицитом микроэлементов, что можно объяснить именно бактериальной природой их карбонатного вещества.

По изотопному составу карбонатное вещество исследованных построек также выглядит сильно аномальным, особенно по кислороду: $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -0.16 \pm 1.03 \text{‰}$; $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 34.44 \pm 3.21 \text{‰}$. Аналогичные значения изотопных коэффициентов были получены по осадкам и карбонатно-тальковым метасоматитам, драгированным с участков вблизи исследованных построек: $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -1.5 \dots 0.96 \text{‰}$; $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 36.19 \dots 37.27 \text{‰}$.

Из литературных данных следует, что подобные аномальные изотопные данные характерны для карбонатных построек на гидротермальном поле Лост-Сити при массиве Атлантис [9], спорадически встречаются в древних карбонатных трубах на дне Каддийского залива в северо-восточной Атлантике, в коралловидных постройках на дне Черного моря и в карбонатных образованиях подводного грязевого вулкана в Норвежском море [6]. Они также отмечаются в карбонатах лаво-пещерных минерализаций на вулканах Камчатки [8] и даже в несолевых породах галитовой субформации [7]. Как известно, в настоящее время выдвинуто предположение о том, что источником изотопно-сверхтяжелого кислорода в подобных карбонатных образованиях выступают таинственные эндогенные воды. Однако находки карбонатов с аномальной изотопией кислорода за пределами рифтов указывают на необходимость поиска другого объяснения. Не исключено, что причиной исследованной нами изотопной аномалии является заимствование карбонатобразующими бактериями кислорода не из воды, а непосредственно из сульфатов, часто отличающихся изотопно-утяжеленным кислородом.

Работа выполнена в рамках темы № АААА-А17-117121270034-3 ИГФИЦ Коми НЦ УрО РАН, при поддержке Программы УрО РАН проект № 18-5-5-31.

Литература

1. Базилевская Е. С. Исследование железомарганцевых руд океана // Труды ГИН РАН. М.: Изд-во АН СССР, Вып. 518, 2007. 189 с.
2. Леин А. Ю., Иванов М. В. Биогеохимический цикл метана в океане. М.: Наука, 2009. 576 с.
3. Войткевич Г. В., Кокин А. В., Мирошников А. Е. и др. Справочник по геохимии. М.: Недра, 1990. 480 с.
4. Геворкян В. Х. Рудоносность подводных гор и поднятий открытого океана // Геология и полезные ископаемые Мирового океана, 2011. № 3. С. 5—27.
5. Добрецова И. Г., Оськина Н. С. О взаимодействиях базальтов с карбонатными осадками в районе 130—200 с.ш. Срединно-Атлантического хребта // ДАН, 2015. Т. 461. № 3. С. 307—311.
6. Логвинова Е. А., Матвеева Т. В. Сравнение изотопного состава аутигенных карбонатов из различных районов Мирового океана // Вестник СПб университета, 2009. Сер. 7. Вып. 1. С. 48—56.
7. Махнач А. А., Михайлов Н. Д., Колосов И. Л. и др. Изотопы углерода и кислорода в девонских карбонатных образованиях Белоруси. Минск: ИГ АН Белоруси, 1994. 96 с.
8. Хазов А. Ф., Вергасова Л. П., Симакова Ю. С. и др. Фумарольные карбонатные минерализации на примере БТТИ (Камчатка) // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2019. № 12. С. 12—19.
9. Fruh-Green G. L., Kelley D., Bernasconi S. M. et al. 30,000 Years of Hydrothermal Activity at the Lost City vent Field // Science, 2003. V. 301. P. 495—498.