

УДК 551.35(268.5560)

## ФОСФАТИЗИРОВАННЫЙ КАРБОНАТНЫЙ КОНГЛОМЕРАТ СО ДНА КАРСКОГО МОРЯ

© 2016 г. Г. Н. Батури<sup>1</sup>, В. Т. Дубинчук<sup>2</sup>, Б. Г. Покровский<sup>3</sup>,  
А. Н. Новигатский<sup>1</sup>, О. Б. Дмитренко<sup>1</sup>, Н. С. Оськина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва

<sup>2</sup>Всероссийский Институт минерального сырья им. Н.П. Федоровского, Москва

<sup>3</sup>Геологический институт РАН, Москва

e-mail: galibatur@list.ru

Поступила в редакцию 10.11.2014 г.

После доработки 18.08.2015 г.

При тралении дна в северо-восточной части Карского моря в 125-м рейсе исследовательского судна “Профессор Штокман” (2013 г.) была поднята глыба кавернозной частично фосфатизированной карбонатной породы, состоящей из биогенного карбонатного материала и частично кристаллизованного диагенетического кальцита. Фаунистические остатки представлены преимущественно олигоцен-плиоценовыми планктонными и донными фораминиферами, реже олигоцен-миоценовыми кокколитами, а также единичными червеобразными организмами. Часть фосфатизированного материала в кавернах породы импрегнирована гидроксидами марганца и железа и обогащена тяжелыми и редкими металлами. Судя по изотопному составу кислорода, глыба формировалась в условиях умеренной температуры воды. По морфологии, минералогии и обилию органических остатков глыба сопоставима с метаногенными карбонатами, известными в разных районах океана, но в ней не обнаружен характерный для метана изотопно-легкий углерод, что свидетельствует о разнобразии изотопного состава углерода в арктических карбонатах.

DOI: 10.7868/S0030157416050026

### ВВЕДЕНИЕ

Биогенные карбонатные осадки на дне современного океана широко распространены в тропической и субтропической зонах и, в значительно меньшей степени, в высоких широтах – в Арктике и Антарктике [15], что, как полагают, связано с повышенной растворимостью карбоната в холодной морской воде, обогащенной углекислотой.

Тем не менее, в полярных бассейнах, равно как и в неполярных, существует известковая фауна и микрофауна, концентрирующаяся близ теплых сипов, а в окружающих осадках наряду с биогенным детритом присутствуют также диагенетические карбонаты различных типов, в том числе метаногенные, что описано в многочисленных публикациях [7, 11–14, 20–24, 27, 29, 30, 37, 39, 41, 42].

В связи с этим состав и условия образования арктических карбонатов представляют интерес как специфический тип осадконакопления, связанный с газоносностью морских отложений, что побудило нас исследовать новую находку карбонатной породы со дна Карского моря.

### МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

В 2013 г. в Карском море был выполнен 125-й рейс исследовательского судна “Профессор Штокман” Института океанологии им. П.П. Ширшова под руководством проф. М.В. Флинта. Рейс был преимущественно биологический, но по нашей просьбе в научную программу был включен пункт о попутном сборе геологических образцов.

В результате вместе с железомарганцевыми конкрециями со дна северо-восточной части Карского моря (ст. № 125-30, координаты 76°20.9' с.ш., 88°49.10' в.д., глубина 46.7 м) был поднят необычный образец карбонатной породы, представляющий собой плотную белую глыбу размером 18 × 15 × 12 см (рис. 1) весом около 2 кг. Поверхность глыбы местами гладкая, местами бугристая и кавернозная, испещренная отверстиями, проделанными червями-камнеточцами. На белом фоне породы выделяются коричневые и темно-серые плотные включения и рыхлый материал, заполняющий каверны.

В связи с тем, что большая часть глыбы сложена остатками фораминифер, для сопоставления их состава с современными фораминиферами

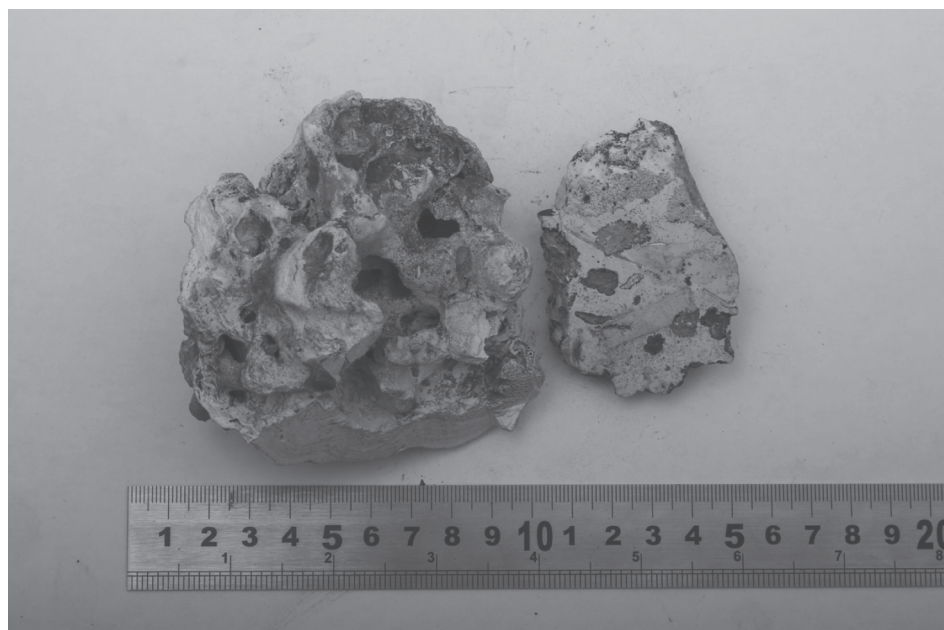


Рис. 1. Внешний вид фрагментов карбонатной породы, источенной ходами илоедов.

были проанализированы также две пробы современных фораминифер из зоны Бенгельского прибрежного апвеллинга у шельфа Намибии (Южная Атлантика) из коллекции Н.С. Оськиной и использованы данные Б.Г. Покровского по изотопному составу арктических фораминифер из пролива Фрама (Северная Атлантика).

Исследование глыбы выполнялось несколькими методами. Структура, микроструктура и минералогия определялись с помощью просвечивающего и сканирующего электронных микроскопов в лаборатории минералогии Всероссийского института минерального сырья им. М.Н. Федоровского (ВИМС) и в аналитической лаборатории Института океанологии им. П.П. Ширшова РАН по известным методам аналитической электронной микроскопии [1–4].

Элементный состав материала исследовался методом ИСП-МС в Институте проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН под руководством В.К. Карандашева.

Состав и возраст микрофауны определены в Лаборатории палеоэкологии и биостратиграфии Института океанологии РАН О.Б. Дмитренко (кокколиты) и Н.С. Оськиной (фораминиферы) при консультации профессоров М.С. Бараша и Х.М. Саидовой.

Изотопный состав углерода и кислорода определяли в лаборатории абсолютного возраста в Геологическом институте РАН под руководством Б.Г. Покровского по стандартным современным методикам.

## ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

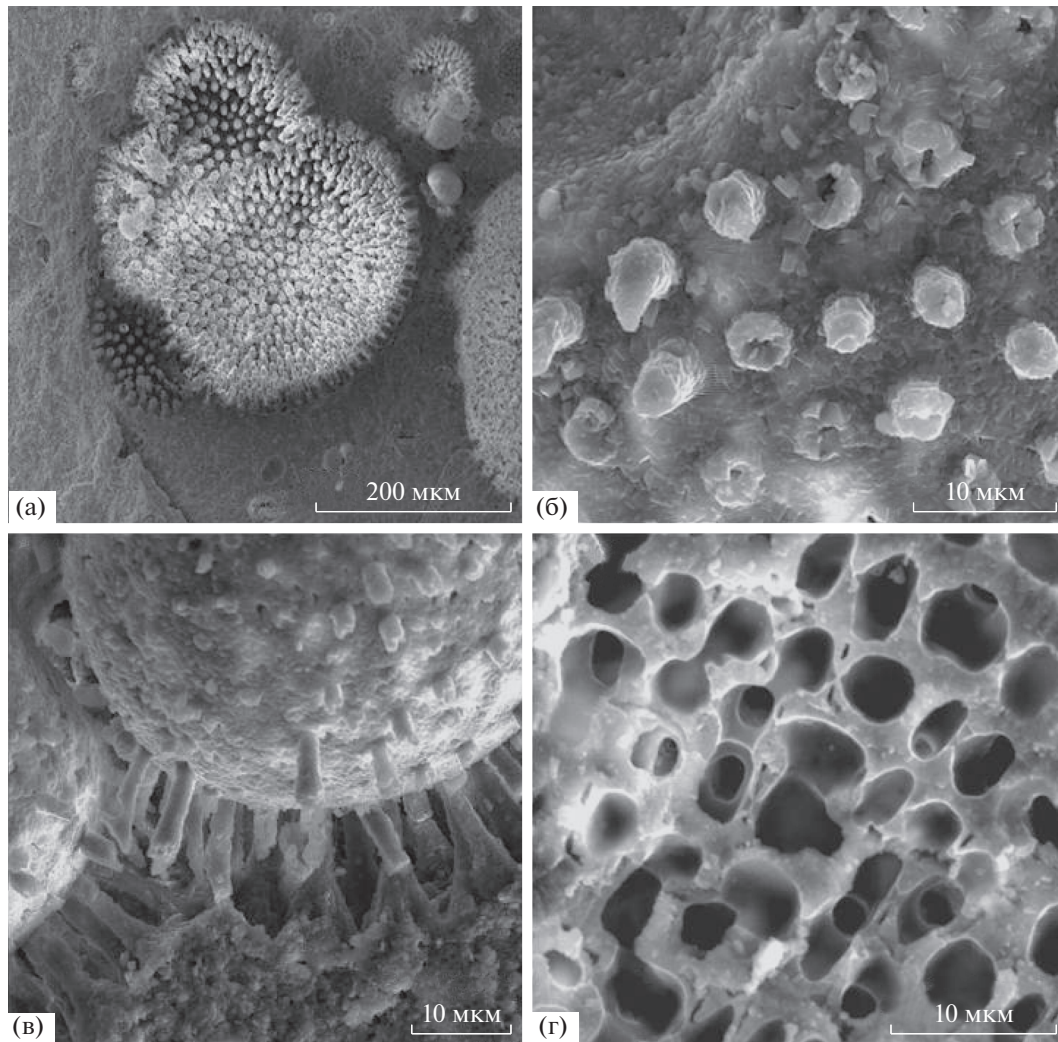
Исследование выполнялось по трем направлениям — палеонтологическому, минералогическому и геохимическому.

**Биогенный материал.** Наиболее значительным биогенным компонентом в составе породы явились фораминиферы. Большая часть их раковин раздроблена и находится в форме фрагментов различного размера, включая тонкозернистый детрит, но нередко встречаются также целые экземпляры, усеянные полыми шипами (рис. 2а–2в).

Длина сохранившихся шипов порядка 10 мкм, наружный диаметр 2–3.5 мкм, диаметр внутреннего канала — 1–2 мкм. При утрате шипов на раковинах остаются полости преимущественно круглой формы (рис. 2г). На хорошо сохранившихся раковинах шипы располагаются близко друг к другу, в других образцах сохранилась только часть шипов, но встречаются также шарообразные раковины с оплывшей и зацементированной почти гладкой поверхностью без шипов и их следов, что, видимо, связано с локальной литификацией разных частей породы.

Конкретное определение видового состава фораминифер сделать не удалось по причине их неудовлетворительной сохранности, но по ряду морфологических признаков определен их родовой состав и вероятный возраст.

По определениям Н.С. Оськиной, большая часть раковин фораминифер относится к родам *Globigerina* и *Neogloboquadrina*, характерным для плиоцена. И лишь в одном препарате была обна-



**Рис. 2.** Остатки фораминифер: (а) – целая раковина; (б) и (в) – крупные и мелкие шипы на поверхности разных раковин; (г) – полости от выпавших шипов.

ружена раковина рода *Globigerinoides*, маркирующая неогеновую границу.

Но, по мнению других специалистов в этой области, просмотревших полученные нами микрофотографии, возраст фораминифер более древний (не моложе олигоцена), что может свидетельствовать о значительном диапазоне времени формирования различных участков породы.

Наряду с фораминиферами в породе присутствуют кокколитофориды диаметром около 5 мкм разной сохранности, которые встречаются как на раковинах фораминифер, так и среди биогенного детрита, в составе которого видны также их фрагменты (рис. 3а, 3б).

По данным О.Б. Дмитренко, кокколиты представлены двумя формами: *Coccolithus maris profundum* (Black) (конец олигоцена) и *Coccolithus formosus* Kpt (начало миоцена). Часть кокколитов, находившихся в породе, растворилась и от них оста-

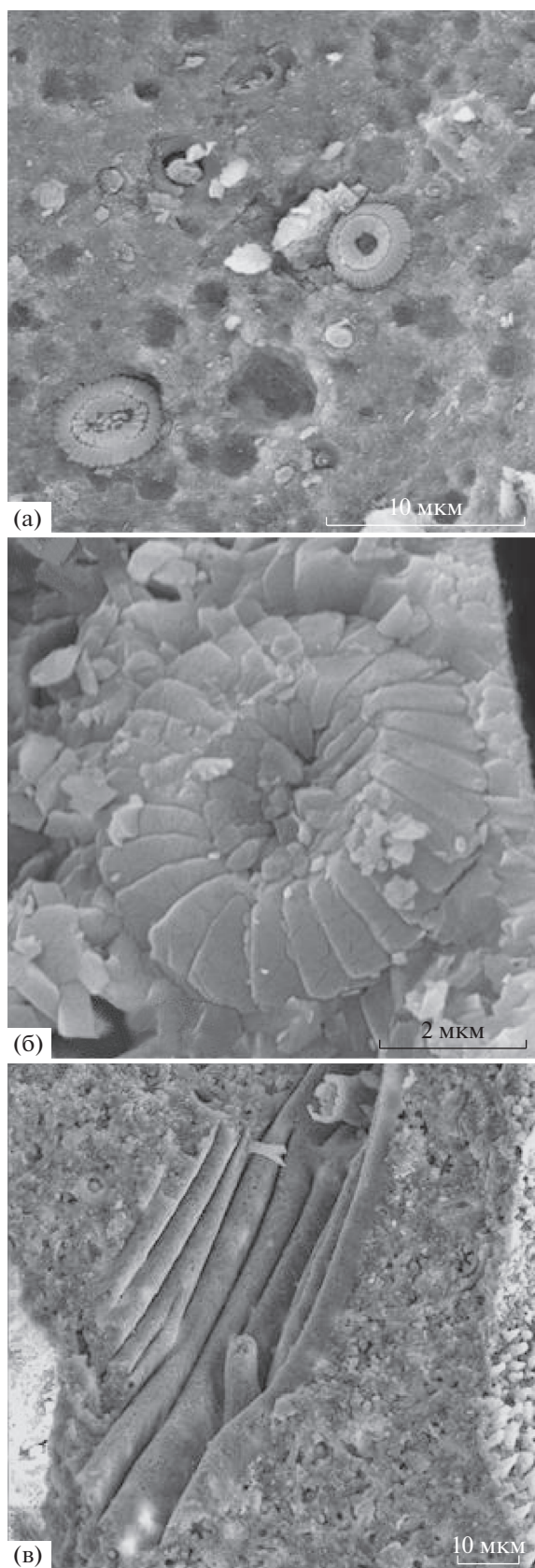
лись или ободки, или округлые пустоты того же диаметра, что и сами кокколиты (рис. 3а).

К числу редких органических остатков относятся скопления трубок червей (серпулиды или вестиментиферы) длиной до 0.1 мм и диаметром около 5 мкм (рис. 3в).

Следует также отметить, что в близких по облику к рассматриваемой породе образованиях юрско-мелового возраста из западной части Арктики преобладают моллюски [29].

**Структуры диагенетического кальцита.** Диагенетический кальцит представлен как колломорфными, так и в разной степени кристаллизованными фазами (рис. 4).

На рис. 4а показан агрегат, в котором из колломорфной массы вырастают удлиненные кристаллы кальцита. Рис. 4б демонстрирует плотно упакованный агрегат округлых и овальных частиц



**Рис. 3.** Остатки кокколитов и червей: (а) — кокколиты на фоне обломков фораминифер; (б) — отдельный кокколит; (в) — скопление мелких червей.

с гладкой поверхностью и размером от 10 до 30 мкм. Вероятно, формирование такой структуры связано с дезагрегацией первоначально коллоидной массы.

Другой агрегат (рис. 4в) состоит из более крупных глобулярных частиц с бугорчатой поверхностью и с признаками начальной кристаллизации: из некоторых глобул выступают удлиненные кристаллиты (рис. 4а), а в нижнем левом углу той же микрофотографии (рис. 4в) видна глобула, трансформирующаяся в таблитчатый кристаллический агрегат.

На рис. 4г представлен полнокристаллический агрегат таблитчатых квадратных кристаллитов размером  $30 \times 30$  мкм, частично корродированных, видимо, в ходе диagenетических процессов.

Из менее распространенных морфологических типов микроструктур кальцита выделяются игольчатые, пластинчатые, тетрагональные и сноповидные агрегаты, в которых размер кристаллитов колеблется от менее 1 до 10 мкм.

Согласно результатам микронзондового анализа, весь этот материал состоит из чистого кальцита.

**Фосфатная фракция породы.** Фосфориты в арктической зоне были найдены ранее в триасовых отложениях Шпицбергена [18] и в юрско-триасовой толще Новосибирских островов (о. Котельный) [10].

Рассматриваемая порода подверглась частичной фосфатизации, затронувшей как биогенные включения в кавернах, так и в основную массу.

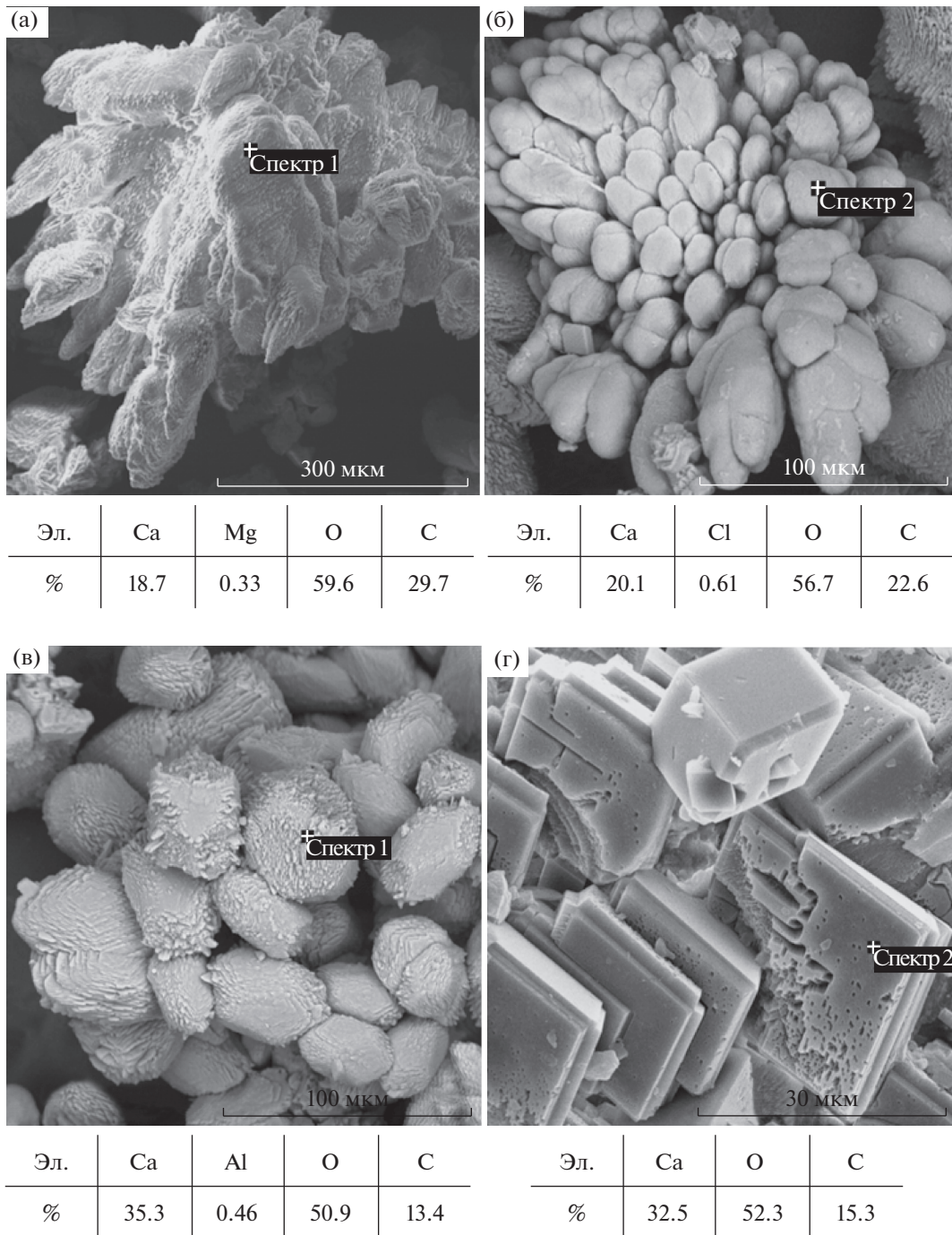
На рис. 5а, 5б показаны два участка породы, состоящей из мелкообломочной и уплотненной основной массы с включениями фоссилизированных фораминифер со сглаженной и кавернозной поверхностью. Судя по результатам микронзондового анализа, содержание  $P_2O_5$  в отдельных участках достигает 12%, т.е. в пересчете на апатит  $Ca_5(PO_4)_3F$  это составляет почти половину (около 40%) всей породы.

На той же фотографии видно, что вокруг некоторых раковин фораминифер формируется тонкая оторочка диagenетического кальцита, которая иногда отслаивается, возможно, при усыхании образца.

Наличие фосфатной фазы прослеживается при микронзондировании также и других участков породы.

**Железомарганцевая минерализация.** Относительное накопление в породе марганца, железа и других металлов происходило, судя по результатам аналитической электронной микроскопии, локально и в ограниченных масштабах.

На рис. 6а показана минерализованная фораминифера, обрамленная оболочкой и содержащая около 18% марганца и 0.63% никеля.



**Рис. 4.** Микроструктуры диагенетического кальцита: (а) – кристаллы кальцита, вырастающие из колломорфной карбонатной массы; (б) – агрегат колломорфных глобул с гладкой поверхностью; (в) – агрегат глобул с зернистой поверхностью, из которой выступают игольчатые кристаллиты; (г) – агрегат пластинчатых квадратных кристаллов кальцита со следами коррозии.

Другой пример более интенсивной минерализации – диагенетическое конкреционное гелеобразное трехслойное стяжение диаметром около 100 мкм, содержащее 18–19% железа и марганца в каждом слое и обогащенное до 4.1–4.7% цинком и медью (рис. 6б).

**ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОРОДЫ**

**Макроэлементы.** Анализ средней пробы породы (табл. 1) показывает, что по содержанию макроэлементов она близка к среднему составу карбонатных пород осадочной оболочки Земли [8], но несколько обогащена кальцием (49% CaO про-

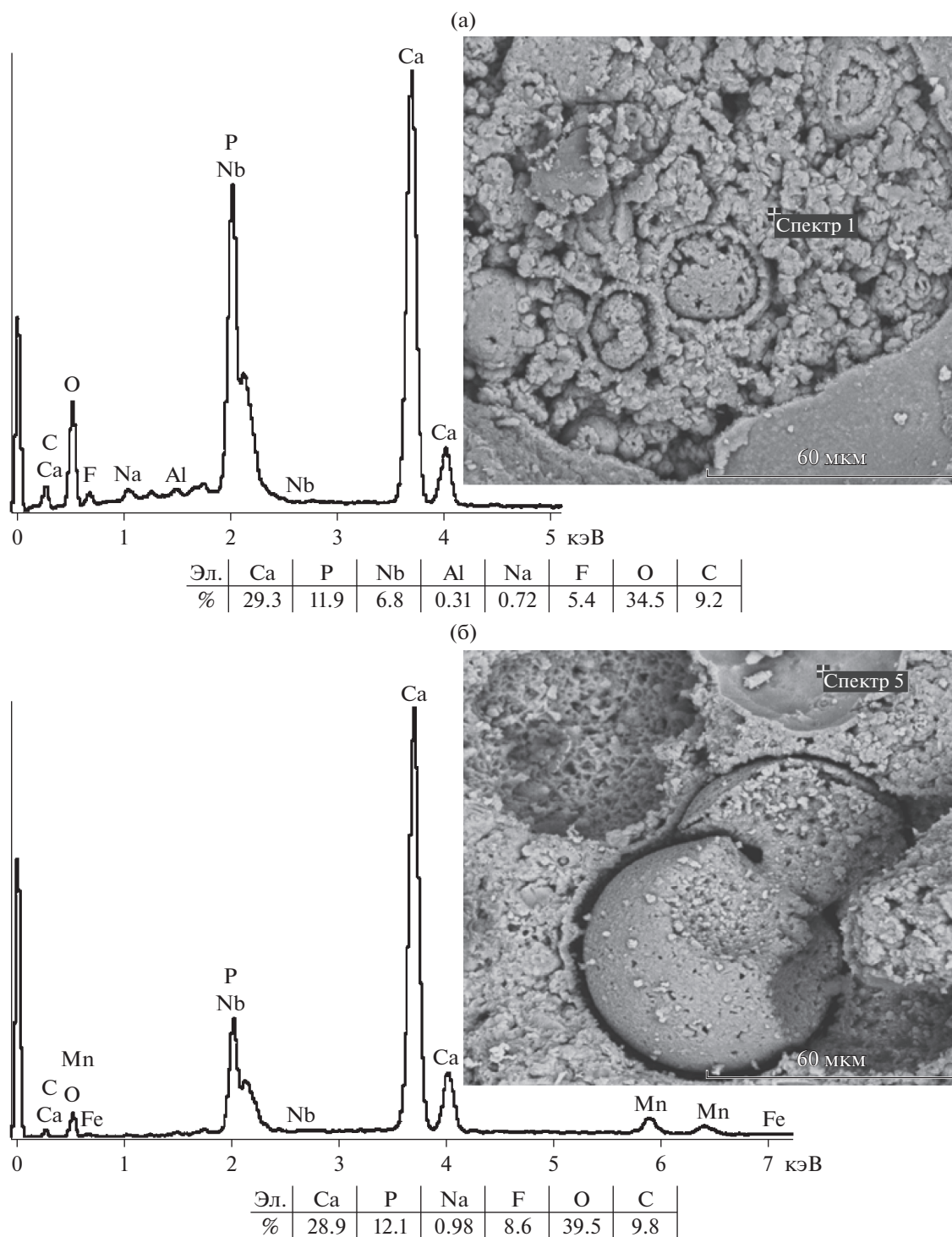


Рис. 5. Фосфатизация основной массы породы (а) и фораминифер (б).

тив 42% в карбонатных осадочных породах), магнием (3.2% MgO против 2.75%), калием (0.69% K<sub>2</sub>O против 0.55) и общей серой (0.39% против 0.25%). С другой стороны, она обеднена алюминием, титаном, железом, марганцем и фосфором, то есть в целом является по своему составу каль-

цитом (или магниевым кальцитом) с незначительной примесью инородного (в данном случае терригенного) компонента.

По сравнению с описанным в работе [11] метаногенным карбонатом со дна Чукотского моря

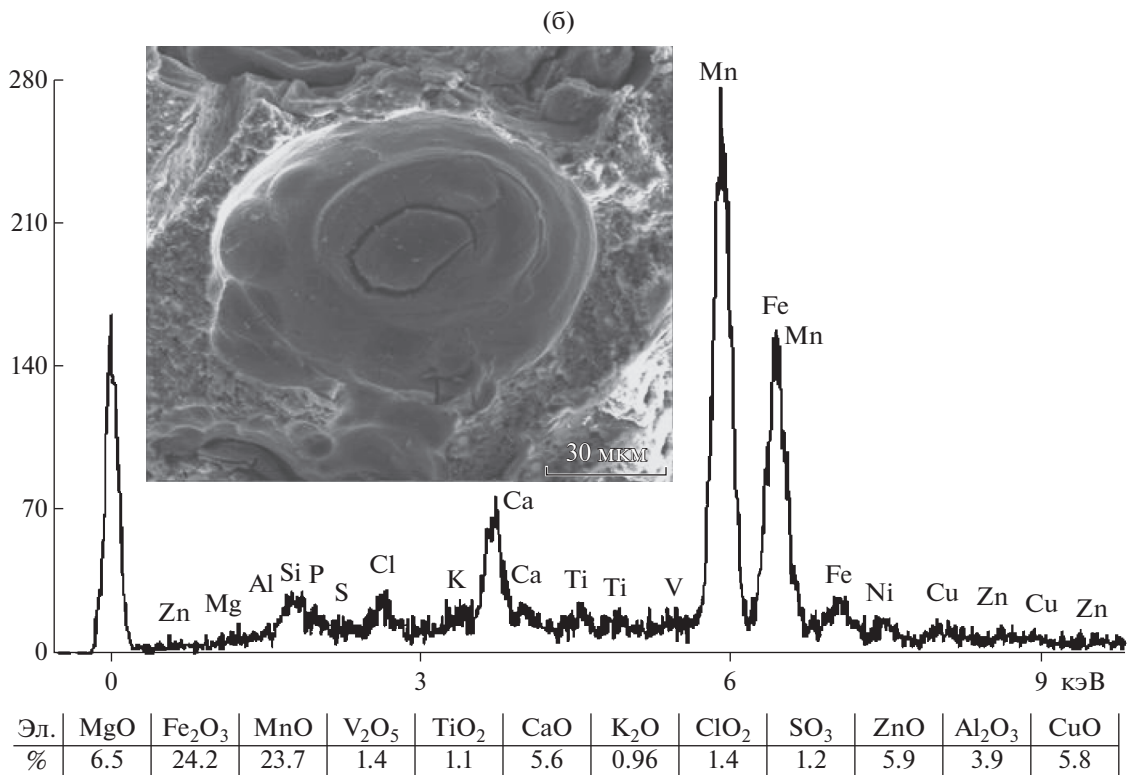
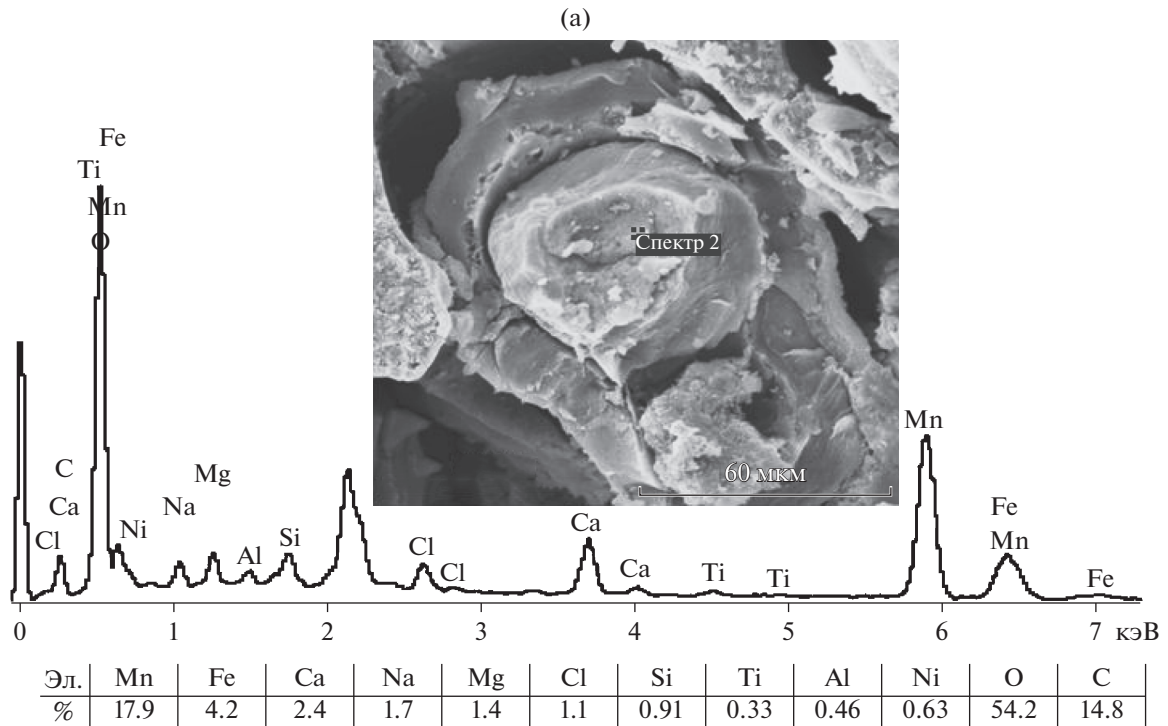


Рис. 6. Железомарганцевая минерализация кальцита: (а) – частица биогенного материала; (б) – коллоидное стяжение.

рассматриваемый образец обеднен также алюмосиликатным материалом.

**Микроэлементы.** Что касается микроэлементного состава (табл. 2), то в этом плане также на-

блюдается сходство среднего состава рассматриваемой породы (за отдельными исключениями) со средним составом осадочных карбонатных пород [8]. Разница сводится к тому, что наш образец

**Таблица 1.** Основной химический состав карбонатов и фосфатов (%)

Компонент	Карбонаты					Фосфатные включения		
	карбонатные породы [8]	фораминиферы Атлантического океана*		карбонат из Чукот. моря [11]	глыба из Карского моря	белые	серые	черные
		А	Б					
CaO	38.4	58.8	50.7	41.16	49.0	48.5	43.0	36.5
MgO	0.53	0.17	0.31	3.28	3.2	1.9	2.1	1.9
K <sub>2</sub> O	0.35	0.048	0.14	0.80	0.69	0.21	0.27	0.41
Na <sub>2</sub> O	0.44	0.20	0.28	0.77	0.053	1.3	1.3	1.6
SiO <sub>2</sub>	12.55	—	—	21.41	—	—	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.23	0.27	1.3	4.29	0.13	1.0	1.5	1.7
TiO <sub>2</sub>	0.13	0.011	0.050	0.18	0.064	0.11	0.16	0.19
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.56	0.1	0.48	1.96	0.11	2.0	2.3	4.8
MnO	0.29	0.021	0.033	0.077	0.064	0.52	1.5	8.2
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.11	0.030	0.033	0.11	0.070	16.7	14.0	18.6
S <sub>общ</sub>	0.25	0.063	0.068	—	0.35	0.60	0.54	0.58

Примечание. \*Современные фораминиферы из зоны Бенгальского апвеллинга.

относительно обогащен восемью из 27 элементов, фигурирующих в табл. 2, а именно, стронцием — в 5 раз (2180 г/т), цинком и серебром — в 9 раз (соответственно 48 и 0.40 г/т), ртутью — в 4 раза (0.11 г/т), таллием — в 3 раза (0.20 г/т), свинцом, мышьяком и танталом — примерно в два раза (соответственно 14, 7 и 0.17 г/т) (табл. 2).

Но сопоставление микроэлементного состава доминирующей части карбонатной породы с мелкими фосфатизированными участками демонстрирует кардинальную разницу их состава. Заметим, что фосфатная фракция представлена тремя участками разного цвета — белым, серым и черным, в которых содержание фосфора возрастает от первого образца к третьему (табл. 1). В том же порядке в них возрастает содержание большинства микроэлементов.

В целом фосфатная фракция незначительно обеднена по сравнению с карбонатной массой только тремя элементами — барием, стронцием и серебром, но обогащена в разной степени прочими микроэлементами, которые можно разделить на две подгруппы: с умеренной и существенной концентрацией относительно карбонатной фазы (т.е. до 10 раз или до десятков раз).

В первую группу входят Be, Cd, Cs, Hf, Li, Sn, Te, Zn, Zr, а во вторую — Bi, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Rb, Sb, Tl, Th, U, Y.

Сопоставление содержаний микроэлементов в фосфатной фазе рассматриваемой породы с их средним содержанием в фосфоритах морского

происхождения на континентах [17] показало, что первые существенно богаче стронцием, кобальтом, молибденом, никелем и свинцом, но обеднены серебром, кадмием, ванадием и ураном. Возможно, что халькофильные элементы из этого перечня связаны с серой, присутствующей в фосфатной фракции в относительно повышенной концентрации (табл. 1).

**Редкоземельные элементы (РЗЭ).** В серии рассматриваемых разновидностей породы показательно также поведение редкоземельных элементов: по своему содержанию и распределению они почти идентичны РЗЭ в современных фораминиферах из Тихого [26] и Атлантического [38] океанов, при их суммарном содержании соответственно 4.86 и 4.99 г/т (табл. 3).

В отличие от вышеприведенных значений, в обычных карбонатных породах суммарное содержание РЗЭ почти на порядок выше и составляет 37.6 г/т [8].

Цериевая и европиевая аномалии, рассчитываемые как отношения нормализованных по сланцам содержаний этих элементов к полусумме двух соседних элементов [9, 28], оказываются однотипными: все величины цериевых аномалий отрицательны, а все величины европиевых аномалий близки к нейтральным с незначительными флуктуациями.

**Изотопный состав кислорода и углерода.** Одним из способов оценки состояния палеосреды формирования карбонатных и фосфатных пород яв-



Таблица 2. Микроэлементный состав карбонатов и фосфатов (г/т)

Элемент	Карбонатные породы [8]	Фораминиферы Атлантики			Глыба из Карского моря	Фосфатные включения			Среднее в фосфоритах [2]
		А*	Б*	В [25]		белые	серые	черные	
Ba	360	26.5	60.8	148	405	65	125	488	350
Sr	380	1274	1183	255	2180	1640	1568	1356	750
Ag	0.046	0.081	<0.02	0.13	<b>0.40</b>	0.025	0.071	0.13	2
As	4.6	4.6	1.0	2.31	7.2	10.5	15.9	<b>49.1</b>	23
Be	0.04	0.07	0.26	—	0.034	0.78	1.0	1.5	2.6
Bi	0.050	0.088	0.052	—	0.060	1.1	3.1	<b>14.2</b>	(0.1)
Cd	0.47	1.7	0.16	0.25	0.48	0.43	0.68	1.8	18
Co	5.1	4.0	4.4	2.26	3.2	86.7	251	<b>1500</b>	7
Cr	20	<0.8	5.8	8.86	2.8	59	<b>78</b>	62	125
Cs	0.36	0.10	0.48	—	0.06	0.23	0.31	<b>0.65</b>	(0.5)
Cu	21	24	22.6	35.9	<0.3	65.7	134	<b>377</b>	75
Ga		0.2	1.3	—	<0.1	2.5	5.1	<b>16.2</b>	4
Hg	0.038	0.042	0.019	0.054	0.11	0.054	0.10	<b>0.22</b>	0.055
Hf	0.61	0.15	0.48	—	0.12	0.36	0.28	0.54	(0.32)
Li	14	2.3	7.1	—	3.0	10.9	16.5	17.9	5
Mo	1.2	0.59	0.52	—	0.84	10.3	38.9	<b>178</b>	9
Ni	19	10.8	15.4	15.45	3.3	197	521	<b>2390</b>	53
Pb	7	1.6	2.9	3.6	14.2	23.4	71.6	<b>446</b>	50
Sb	2.5	0.26	0.37	—	1.7	8.2	14.8	<b>38.7</b>	(2)
Sc		1.2	1.9	—	<0.2	7.4	7.1	10.6	11
Se	0.27	<0.8	<0.8	1.43	<0.8	5.3	5.2	<b>11.1</b>	(9)
Sn		1.03	0.18	—	—	0.064	1.1	2.1	3
Te	—	<0.08	<0.08	—	<0.06	1.9	4.1	<b>15.1</b>	(<0.08)
Th	2.4	0.48	1.2	—	0.085	0.50	0.80	3.6	(2.5)
Tl	0.060	0.15	0.28	—	0.20	2.9	9.2	<b>61</b>	(0.6)
V	49	9.0	17.4	—	8.3	58.3	75.5	138	100
U	4.2	0.11	0.23	—	0.53	6.5	6.6	12.1	120
Y	8	4.2	5.0	—	2.3	329	279	<b>569</b>	260
Zn	5	176	30	—	48	97	151	<b>342</b>	195
Zr	51	3.4	10.2	—	3.4	11	8.1	12.6	70

Примечание. В скобках – наши данные по фосфоритам Сев. Африки. Жирным шрифтом выделены максимальные содержания элементов.

\*Современные фораминиферы из зоны Бенгальского апвеллинга.

ляется определение изотопного состава углерода и кислорода CO<sub>3</sub> (в карбонатах) и PO<sub>4</sub> + CO<sub>3</sub> (в фосфоритах – порознь или совместно) [1, 2, 5, 6, 16, 26, 31–36, 41].

Изотопный состав кислорода и углерода карбоната арктических фораминифер как показатель климатических колебаний в Арктике в четвертичном периоде детально изучен на материале колонок осадков Северной Атлантики (пролив Фрама

и другие зоны). Это позволило, в частности, установить, что существенное похолодание началось в арктическом регионе примерно 9 тыс. л.н., когда средняя температура воды была выше современной и составляла 4°C [19, 44].

Поскольку присутствующие в рассматриваемой породе кокколиты обитали в относительно теплом море, это уже само по себе свидетельствует об относительно древнем возрасте породы,

**Таблица 3.** Содержание редкоземельных элементов в карбонатных породах и в карбонатной глыбе их Карского моря (г/т)

Элемент	Карбонатные породы [8]	Глыба	Фораминиферы Тихого океана [26]	Фораминиферы Атлантического океана [38]
La	7 (0.22)	1.3 (0.040)	1.28 (0.040)	0.643 (0.020)
Ce	12 (0.16)	1.1 (0.015)	0.355 (0.0049)	0.467 (0.0064)
Pr	2.6 (0.32)	0.28 (0.035)	—	—
Nd	6.6 (0.26)	1.0 (0.030)	1.00 (0.031)	0.584 (0.018)
Sm	1.9 (0.33)	0.26 (0.045)	0.199 (0.035)	0.11 (0.019)
Eu	0.5 (0.40)	0.067 (0.054)	0.0601 (0.048)	0.03 (0.024)
Gd	1.5 (0.30)	0.30 (0.058)	0.29 (0.058)	0.14 (0.027)
Tb	0.38 (0.45)	0.045 (0.052)	—	—
Dy	2.9 (0.56)	0.26 (0.050)	0.33 (0.063)	0.14 (0.027)
Ho	0.35 (0.34)	0.058 (0.056)	—	—
Er	0.75 (0.44)	0.17 (0.050)	0.27 (0.079)	0.10 (0.029)
Tm	0.14 (0.28)	0.023 (0.046)	—	—
Yb	0.9 (0.27)	0.12 (0.039)	0.28 (0.090)	0.10 (0.032)
Lu	0.11 (0.21)	0.017 (0.035)	—	—
$\Sigma$ TR	37.63	4.998	4.864	2.314
Ce*	0.59	0.40	0.138	0.34
Eu*	1.27	1.04	0.67	1.04

Примечание.  $\Sigma$ TR — сумма PЗЭ. Ce\* и Eu\* — величины цериевой и европиевой аномалий. В скобках — относительные содержания, нормализованные по сланцам [28].

формировавшейся во время одного из температурных максимумов, которые случались на рубежах юра—мел и олигоцен—миоцен.

Для сопоставления наших результатов определения изотопного состава образцов фосфатизированного карбоната из рассматриваемой породы с мировыми данными по изотопии океанских фосфоритов приведены в табл. 4.

Несмотря на значительные изотопные вариации, оказалось, что наши результаты по изотопии углерода близки к данным по некоторым океанским фосфоритам четвертичного, миоценового и мелового возраста, а по изотопам кислорода — ближе всего к значениям в современных и голоценовых фосфоритах шельфа Намибии (субтропическая зона).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно современным данным о составе карбонатных пород на дне арктических морей, эти образования являются преимущественно производными холодных сипов, разгрузившихся в придонной воде, что привело к осаждению карбонатов, которые накапливались в форме глыб и

холмов. Предполагается, что это явление связано с различными геологическими событиями, включая тектонические подвижки, сейсмичность, изменение геотермальных градиентов, отступление или обмеление моря, а также уменьшающееся давление воды на дно [30].

Формирующиеся на сипах образования сложены карбонатом двух типов: хемогенным кальцитом и биогенным материалом — известковыми остатками донных организмов (и частично, видимо, планктонных), которые заселяли зону излияния сипа, как наиболее благоприятную для обитания по температурным и гидрохимическим условиям. Серия таких своеобразных морских оазисов обнаружена в различных частях современного океана [23, 40, 42, 43].

При этом холодные сипы наравне с теплыми и горячими привлекательны для самой разнообразной фауны, включая моллюсков, гастропод, серпулид, вестиментифер, фораминифер, а также, видимо, сверлящих организмов, заселяющих плотный грунт.

Судя по изотопии кислорода, описанная порода также является продуктом холодного сипа, однако по изотопному составу углерода она отлича-

**Таблица 4.** Изотопный состав углерода и кислорода в фосфатизированной породе, в океанских фосфоритах и в современных арктических фораминиферах

№ п/п	№№ проб	Тип породы	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %	δ <sup>13</sup> C, ‰, V-PDB	δ <sup>18</sup> O, ‰, V-SMOW	δ <sup>18</sup> O, ‰, V-PDB	t, °C
Фосфатизированная карбонатная порода							
1	125-30 <sub>б1</sub>	Белое включение	16.7	-1.7	33.2	2.3	7.5
2	125-30 <sub>а</sub>	То же	—	-2.0	33.8	2.8	5.4
3	125-30 <sub>кб1</sub>	То же	—	-2.3	33.5	2.6	6.4
4	125-30 <sub>кб2</sub>	То же	—	-2.5	33.7	2.7	5.7
5	125-30 <sub>б2</sub>	То же	—	-2.0	33.9	3.9	5.1
6	125-30 <sub>б</sub>	Серое включение	14.0	-1.6	33.4	2.5	6.8
7	125-30 <sub>с1</sub>	То же	—	-2.4	33.4	3.4	3.4
8	125-30 <sub>с2</sub>	То же	—	-2.2	34.4	3.4	3.4
9	125-30 <sub>в</sub>	Черное включение	18.6	-1.4	33.5	2.6	6.4
Океанские фосфориты и фораминиферы							
10		Современная конкреция	29.53	-8.4	31.2	0.3	15.6
11	2048	Фосфатизированный копролит	31.19	-6.2	33.5	2.6	6.8
12	250	Четвертичная конкреция	32.4	0.3	32.4	1.5	10.9
13	540	Миоценовая конкреция	20.26	0.7	31.2	0.7	15.6
14	6348	Фосфатизированный известняк	28.60	0.7	33.4	0.7	7.2
15	—	Современные фораминиферы	—	0.12	35.4	4.4	0.4

Примечание. №№ 1–9 – результаты настоящей работы; №№ 10, 11 – шельф Намибии; № 12 – шельф Чили; № 13 – плато Блейк (Атлантический океан); № 14 – порода мелового возраста с подводных гор Мид Пацифик, Тихий океан [2]; № 15 – фораминиферы из пролива Фрама, Северная Атлантика (среднее по 12 образцам).

ется от известных ранее образований близкого морфологического типа.

В большинстве случаев формирование таких карбонатных сооружений сопряжено с участием метана, что фиксируется легким изотопным составом углерода кальцита.

Но в проанализированном материале отрицательная изотопная аномалия углерода крайне слаба, что может свидетельствовать об особой разновидности холодного сипа, не связанного с генерацией метана. При этом во всех проанализированных пробах фосфатизированного карбоната изотопный состав углерода однороден и меняется в узких пределах от -1.7 до -2.5‰, причем наиболее легкий изотопный состав углерода зафиксирован в современных фосфоритах шельфа Намибии: - 8.4‰ (табл. 4).

Главное отличие рассматриваемой породы от изученных ранее метаногенных образований, близких по морфологии, заключается именно в том, что участки этой породы неравномерно, но интенсивно фосфатизированы, а также обогащены несвойственными для карбонатов (и для морских фосфоритов) элементами – железом, марганцем, цветными металлами и рядом микроэлементов.

Другим важным отличием является тот факт, что в зонах активных сипов преобладают бентосные организмы, а в рассматриваемой породе – планктонные фораминиферы и кокколиты.

Сопоставление основного состава рассматриваемой породы, сложенной преимущественно фораминиферами, с составом современных фораминифер, а также со средним составом карбонатных пород (табл. 1) показывает, что по содер-

жанию кальция, магния и калия наш образец близок к карбонатной метаногенной конкреции из Чукотского моря [11], а по низкому содержанию алюминия, титана, железа, марганца и фосфора приближается к фораминиферам из Атлантического океана. Фосфатные включения в глыбовом конгломерате заметно обогащены относительно обычных карбонатов железом, марганцем и серой.

Важной чертой геохимии описанной фосфатной фазы является то, что она обогащена относительно карбонатов половиной всех рассмотренных микроэлементов от двух до десятков раз (включая As, Bi, Co, Cs, Cu, Ga, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Te, Tl, V, Zn, Y).

Основной причиной этого обогащения является, вероятно, среда в кавернах породы (ходах сверлящих организмов), заполненных фосфатизированным органическим детритом, что создало восстановительную обстановку, способствующую накоплению этой серии элементов.

С другой стороны, фосфатная часть рассматриваемой породы обогащена относительно среднего состава фосфоритов морского происхождения [17] четырнадцатью элементами (Sr, As, Bi, Co, Cu, Ga, Hg, Li, Mo, Ni, Pb, Sb, Te и Tl) и обеднена восемью другими (Ag, Be, Cd, Cr, Sc, Sn, U, Zr). Остальные восемь из рассмотренных микроэлементов (Ba, Cs, Hf, Se, Th, V, Y, Zn) содержатся в этой фосфатной фазе примерно в том же количестве, как и в морских фосфоритах в целом.

Но вопрос о природе кристаллического и аморфного кальцита, который мы условно назвали выше диагенетическим, остается пока открытым. С одной стороны, учитывая признаки коррозии раковин фораминифер, он действительно мог принять кристаллические формы, но с другой стороны он мог выпасть из раствора в виде коллоидной и кристаллической фазы при высачивании из донных осадков холодного сипа, не относящегося к разряду метаногенных.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследованная порода со дна Карского моря представляет собой известняк, сложенный остатками известковой микрофауны и, предположительно, диагенетическим кристаллизованным кальцитом, с частично фосфатизированной поверхностью.

2. Судя по своеобразной морфологии породы, обилию и разнообразию включений микрофауны и изотопному составу кислорода, порода сопоставима с морфологическими аналогами, сформировавшимися за счет “холодных” метаногенных сипов, но следов метана в исследованных образцах не обнаружено.

3. Возраст находящихся в породе кокколлитов — предположительно раннемиоценовый, а возраст фораминифер — от олигоценового до миоценового.

4. Карбонатная фаза породы близка по среднему элементному составу к известнякам, а фосфатная фаза отличается от среднего состава морских фосфоритов повышенным содержанием ряда цветных и редких металлов.

5. Фосфатизация поверхности карбонатной породы сопряжена с жизнедеятельностью сверлящих организмов, что привело к образованию каверн, заполненных органическим детритом, извлекающим тяжелые металлы из окружающей морской среды.

Авторы благодарят руководителя 125-го рейса НИС “Профессор Штокман” проф. М.В. Флинта и палубную команду за квалифицированный отбор геологического материала, обеспечившего выполнение настоящей работы.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН № I П13.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Батурин Г.Н. Фосфориты на дне океана. М.: Наука, 1978. 230 с.
2. Батурин Г.Н. Фосфатонакопление в океане. М.: Наука, 2004. 464 с.
3. Батурин Г.Н., Дубинчук В.Т. Микроструктуры океанских фосфоритов. М.: Наука, 1979. 200 с.
4. Батурин Г.Н., Дубинчук В.Т. Микроструктуры железомарганцевых конкреций океана. М.: Наука, 1986. 220 с.
5. Батурин Г.Н., Покровский Б.Г. Изотопный состав карбонатного материала океанских фосфоритов // Литология и полезн. ископаемые. 1998. № 3. С. 227–238.
6. Блисковский В.З., Бондарь В.А., Леин А.Ю. К изотопному составу углерода в минералах фосфоритовых руд // Геохимия. 1981. № 4. С. 616–618.
7. Галимов Э.М., Кодина Л.А., Степанец О.В., Коробейник Г.С. Биогеохимия российской Арктики. Карское море. Результаты исследования по проекту SIRRO 1995–2003 года // Геохимия. 2006. № 11. С. 1139–1191.
8. Григорьев Н.А. Среднее содержание химических элементов в горных породах, слагающих верхнюю часть континентальной коры // Геохимия. 2003. № 7. С. 785–792.
9. Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука, 2006. 360 с.
10. Егоров А.Ю., Батурин Г.Н. Фосфориты Новосибирских островов // Докл. РАН. 1986. Т. 297. № 4. С. 321–325.
11. Колесник О.Н., Колесник А.Н., Покровский Б.Г. О находке аутигенного метанопродуктивного карбоната в Чукотском море // Докл. РАН. 2014. Т. 458. № 3. С. 330–332.
12. Леин А.Ю., Маккавеев П.Н., Саввичев А.С. и др. Процессы трансформации взвеси в осадок в Кар-

- ском море // Океанология. 2013. Т. 53. № 5. С. 643–679.
13. *Леин А.Ю., Немировская И.А., Иванов М.И.* Изотопный состав органического и карбонатного углерода поверхностных горизонтов донных отложений в районе Штокмановского месторождения и на “поле покмарков” в Баренцевом море // Докл. РАН. 2012. Т. 446. № 1. С. 67–70.
  14. *Леин А.Ю., Русанов И.И., Саввичев А.С. и др.* Биогеохимические процессы циклов серы и углерода в Карском море // Геохимия. 1996. № 11. С. 1027–1045.
  15. *Лисицын А.П.* Процессы океанской седиментации. М.: Наука, 1978. 392 с.
  16. *Стрижов В.П., Устинов В.И., Николаев С.Д., Исаева А.Б.* Об условиях формирования жильных фосфоритов подводных гор Тихого океана по изотопным данным // Океанология. 1985. Т. 25. № 1. С. 117–123.
  17. *Altschuler Z.S.* The geochemistry of trace elements in marine phosphorites. Part 1. Characteristic abundances and enrichment // Marine phosphorites. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists. 1980. Spec. Publ. № 29. P. 19–30.
  18. *Backstrom S., Nagy J.* Deposition history and fauna of Jurassic phosphorite conglomerate (the Norsk Brestskardhaugen bed) in Spitsbergen // Polarinstituttt Scripter. 1985. V. 183. P. 5–61.
  19. *Bauch H.A., Kandiano E.S., Helmke J.P.* Contrasting ocean change between the subpolar and polar North Atlantic during the past 135 ka // Geophys. Res. Lett. 2012. V. 39. L11604. P. 1–7.
  20. *Beauchamp B., Krouse H.R., Harrison J.C. et al.* Cretaceous cold-seep communities and methane-derived carbonates in the Canadian Arctic // Science. 1989. V. 244. P. 53–56.
  21. *Beauchamp B., Savard M.* Cretaceous chemosynthetic carbonate mounds in the Canadian Arctic // Palaios. 1992. V. 7. P. 434–450.
  22. *Campbell K.A., Farmer J.D., des Marais D.* Ancient hydrocarbon seeps from the Mesozoic convergent margin of California carbonate geochemistry, fluids and paleoenvironments // Geofluids. 2002. V. 2. P. 63–94.
  23. *Carney R.S.* Consideration of the oasis analogy for chemosynthetic communities at Gulf of Mexico hydrocarbon vent // Geo-Marine Letters. 1994. V. 14. P. 149–159.
  24. *Dando P.R.* Jurassic and Cretaceous Biological communities at marine shallow-water vent and seep sites // Geobiology. 2010. V. 33. P. 333–378.
  25. *Demina L.L., Oskina N.S., Gablina I.F.* Elemental composition of foraminiferal tests in the Atlantic Ocean // Proceed. of the 6-th Intern. Conf. “Environmental Micropaleontology, Microbiology and Meioenthology”. Sept. 19–22, 2011. Moscow, PIN RAS, 2011. P. 79–82.
  26. *Elderfield H., Hawkesworth C.J., Greaves M.J., Calvert S.E.* Rare earth element geochemistry of oceanic ferromanganese nodules and associated sediments // Geochim. et cosmochim. acta. 1981. V. 45. P. 513–528.
  27. *Gomez-Perz I.* An Early Jurassic deep-water stromatolitic bioherm related to possible metan seepage (Los Moles Formation, Neuquen, Argentina) // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. 2003. V. 201. P. 21–49.
  28. *Gromet L.P., Dymek R.F., Haskin L.A., Korotev R.I.* The North American shale composite: Its compilation, major and trace elements composition // Geochim. et cosmochim. acta. 1984. V. 48. № 12. P. 2469–2482.
  29. *Hammer O., Nakrem E., Little C.T.S. et al.* Hydrocarbon seeps from close to the Jurassic-Cretaceous boundary, Svalbard // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. 2011. V. 306. P. 15–26.
  30. *Judd A., Hovland M.* Seabed fluid flow. Impact on Geology, Biology, and the Marine Environment. Cambridge. Cambridge University Press. 2007. 475 p.
  31. *Kastner M., Garrison R.E., Kolodny Y. et al.* Coupled changes of oxygen isotopes in  $PO_4^{3-}$  and  $CO_3^{2-}$  in apatite, with emphasis on the Monterey Formation, California // Phosphorite deposits of the World / Eds. Burnett W., Riggs S.R. V. 3. Cambridge Univ. Press, 1990. P. 312–324.
  32. *Kolodny Y.* Phosphorites // The Sea / Ed. Emiliani C.N. Y.: Wiley, 1983. V. 7. P. 981–1023.
  33. *Kolodny Y., Kaplan J.R.* Carbon and oxygen isotopes in apatite  $CO_2$  and co-existing calcite from sedimentary phosphorites // J. Sedim. Petrol. 1970. V. 40. № 3. P. 954–959.
  34. *Longinelli A., Nuti S.* Oxygen isotopic composition of phosphorites from marine formations // Earth and Planet. Sci. Lett. 1968. V. 5. № 1. P. 13–16.
  35. *McArthur J.M.* Francolite geochemistry – compositional controls during formation, diagenesis, metamorphism, and weathering // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1985. V. 45. P. 23–45.
  36. *McArthur J.M., Benmore R.A., Coleman L.M. et al.* Stable isotopic characterisation of francolite formation // Earth and Planet. Sci. Lett. 1986. V. 77. P. 20–34.
  37. *Sibuet E., Olu K.* Biogeography, biodiversity and fluid dependence of deep-sea cold-seep communities at active and passive margins // Deep-Sea Research. 1998. V. 45. P. 517–576.
  38. *Palmer R.R.* Rare earth in elements in foraminifera tests // Earth and Planet. Sci. Lett. 1985. V. 73. P. 285–298.
  39. *Pauly H.* “Ikaite”, a new mineral from Greenland // Arctic. 1963. № 16. P. 263–264.
  40. *Sahling H., Galkin S.V., Foerstel H. et al.* Depth related structure and ecological significance of cold-seep communities a case study from the Sea of Okhotsk // Deep-Sea Res. 2003. V. 50. P. 1391–1409.
  41. *Shemesh A., Kolodny Y., Luz B.* Isotope geochemistry of oxygen and carbon in phosphate and carbonate of phosphorite francolite // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1988. V. 52. P. 2565–2572.
  42. *Stakes D.S., Orange D., Paduan J.B. et al.* Cold seeps and authigenic carbonate formation in Montrey Bay, California // Marine geology. 2000. V. 159. P. 93–109.
  43. *Webb K.E., Barnes D.K.A., Planke S.* Pockmarks: refuges for marine benthic biodiversity? // Limnology and Oceanography. 2009. V. 54. P. 1776–1788.
  44. *Werner K., Spielhagen R., Bauch D. et al.* Atlantic water advection versus sea-ice advances in the eastern Fram Strait during the last 9 ka: Multiproxy evidence for a two-phase Holocene // Paleoclimatology. 2013. V. 28. P. 283–295.

## **Phosphatized Calcareous Conglomerate from the Kara Sea Bottom**

**G. N. Baturin, V. T. Dubinchuk, B. G. Pokrovsky, A. S. Novigatsky, O. B. Dmitrenko, N. S. Oskina**

The bottom trawling in the North-Eastern part of the Kara Sea in the 125-th cruise of research vessel “Professor Shtokman” in year 2013 recovered a slab of cavernous partly phosphatized rock consisting of calcareous biogenic material and partly crystallized diagenetic calcite. The fauna remains are mainly Oligocene-Pliocene planctonic and benthic foraminifera along with rarer Oligocene-Miocene coccolithes, single worms and small gastropods. Some part of phosphate material inside caverns is impregnated by manganese and iron hydroxides and enriched in heavy and rare metals. According to oxygen isotope composition, the formation of this rock was related to cold seep activity. Its morphology, mineralogy, and abundance of organic remains is comparable with methanogenic carbonates found in other parts of the ocean, but we did not find in this rock light carbon isotopes related to methane activity. It is assumed that this phenomenon might reflect the dominant role of secondary phosphate phase in total isotope composition of mixed rock.