

УДК 551.83+552.58

## **БИОИНДУЦИРОВАННАЯ КРУСТИФИКАЦИЯ КАК РЕАКЦИЯ ПОЗДНЕКАМЕННОУГОЛЬНО-РАННЕПЕРМСКИХ РИФОВЫХ ЭКОСИСТЕМ НА ИЗМЕНЕНИЯ БИОСФЕРЫ**

© 2014 А.И. Антошкина, Е.С. Пономаренко

*Институт геологии Коми НЦ УрО РАН  
antoshkina@geo.komisc.ru*

В структуре рифогенных образований типа скелетных холмов верхнего карбона-нижней перми севера Урала важную роль играли синседиментационные крустификационные цементы. В составе рифовых экосистем маленькие или тонкие организмы, покрытые биопленками, служили субстратом для твердых цементных корок. Возможно, такие свободноживущие сессильные организмы не могли формировать каркасные сооружения. Однако обширная и быстрая посмертная биологически индуцированная инкрустация мягких скелетов, расселявшихся на гетерогенном биокластовом материале, способствовала образованию высокорельефных твердых каркасов на морском дне в склоновых обстановках.

*Ключевые слова:* сессильные организмы, биоиндуцированный цемент, биоцементолиты, скелетные холмы, поздний карбон – ранняя пермь, север Урала, биосферные изменения

### **ВВЕДЕНИЕ**

В эволюции палеозойского рифообразования на севере Урала отмечаются довольно продолжительные интервалы распространения нетипичных биогенных карбонатов, знаменующих собой существенные перестройки биосферы. С биотическими и абиотическими событиями связано появление карбонатных образований, отражающих неблагоприятный для существования многих представителей морской биоты интервал в геологической истории, выделяясь расцветом микробиальных организмов и сво-

еобразных групп эукариот, участвующих в образовании биогенных карбонатов (Антошкина, 2008).

Наиболее выразительным примером формирования нетипичных биогенных образований являются своеобразные верхнекаменноугольно-нижнепермские биогенные каркасные известняки, широко распространенные в органогенных сооружениях севера Урала и других регионов мира (Flügel, Flügel-Kalher, 1992; Антошкина, 2003, 2009). Верхнекаменноугольно-нижнепермские органогенные сооружения типа скелетных холмов (по терминологии James, Bourque, 1992) развиты в разрезах западного склона Северного, Приполярного и Полярного Урала, на гр. Чернышева. Северный Урал характеризуется их наибольшим распространением и разнообразием (Антошкина, 2003). На реках Кожым, Щугер, Илыч, Унья, Подчерем, Косью в касимовских, гжельских, ассельских и сакмарских интервалах скелетных холмов отмечается широкое таксономическое и генетическое разнообразие биоцементолитов, макроскопически выделяющихся многочисленными и разнообразными по конфигурации крустификационными структурами.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для выяснения палеоэколого-геохимических особенностей формирования разных компонентов в биоцементолитах были изучены образцы биогермных и биокластовых разностей микробиально-палеоаплизиновых биоцементолитов. Определения в карбонатах изотопного состава углерода и кислорода для выяснения особенностей морских обстановок во время формирования исходных осадков осуществлялись на масс-спектрометре Delta V Advantage. Значения  $\delta^{13}\text{C}$  даны в промилле относительно стандарта PDB,  $\delta^{18}\text{O}$  – стандарта SMOW, калиброванный по международному стандарту NBS 19 (TS-limestone). Ошибка определений  $^{13}\text{C}$  и  $^{18}\text{O}$  не превышает  $\pm 0.1\%$  ( $1\sigma$ ). Проведены исследования характеристики органического вещества (ОВ), спектральный количественный (Ba и Sr скелетов и цементов), химический 8-компонентный карбонатный анализы. Регистрация спектров комбинационного рассеяния света для установления структуры ОВ проводилась на рамановском спектрометре Horiba Jobin Yvon LabRam HR800. На аналитическом сканирующем электронном микроскопе JSM-6400 с рентгеноспектральным микрозондовым анализатором (энергодисперсионный и волновой спектрометры) изучались образцы до травления и после. Травление проводилось 2 % соляной кислотой в течение 1 секунды, а затем – интенсивное промывание дистиллированной водой. В первом случае мы получали информацию о присутствии разных минеральных фаз в известняках, а во втором – характер структурных взаимоотношений. В каждом из образцов с помощью тонких сверл были выделены пробы карбоната из тел палеоаплизин, окружающей ее биопленки и последовательных стадий цемента. Для выявления типоморфных параметрических признаков, элек-

тронно-дырочных и примесных центров в телах палеоаплизин и карбонатов разных стадий цементов в биоцементолитах использовался метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Спектры ЭПР регистрировались на радиоспектрометре SE/X-2547 (RadioPAN, Польша) от порошковых препаратов карбоната при комнатной температуре. Были изучены исходные пробы и продукты их отжига при 350 и 600 °С, способствующего переходу ОВ в парамагнитное состояние. Для фазовой диагностики применялась ИК-спектроскопия (Фурье-спектрометр ИнфраЛюм ФТ-02). Диапазоны варьирования концентраций изоморфных примесей марганца в решетке карбоната определялись наряду с методом ЭПР и по данным рентгенолюминесценции. Анализы проводились в Институте геологии Коми НЦ УрО РАН.

### ЛИТОЛОГО-ПАЛЕОЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ВЕРХНЕКАМЕННОУГОЛЬНО-НИЖНЕПЕРМСКИХ СКЕЛЕТНЫХ ХОЛМОВ

В мелководном североуральском позднекаменноугольно-раннепермском морском бассейне существовало обилие разнообразных бентосных сообществ: скелетных метазой, водорослевых и микробиальных ассоциаций, что свидетельствует о высоком питательном балансе морских вод (мезотрофные условия), обусловленных континентальным выветриванием. Преобладание биокластовой седиментации в бассейне определялось хорошей освещенностью неглубоких морских вод, обилием скелетных организмов и подвижной гидродинамикой в пределах обширной карбонатной рампы с отсутствием на ее окраине крупных физических барьеров, затруднявших водообмен (Антошкина, 2003). Органогенные постройки типа скелетных холмов (мощностью 100–360 м) формировались преимущественно ниже базиса действия штормовых волн на склонах поднятий окраины карбонатной платформы, деформированной начавшимися в Палеоуральском океане орогенными процессами.

Как показали исследования рифогенных толщ из разрезов Приполярного и Северного Урала, в скелетных холмах отсутствуют обломочные шлейфы, типичные массивные каркасные организмы и климаксные стадии экологической сукцессии (ЭС), характерные для классических рифов. В детально изученных нижнепермских скелетных холмах западного склона Северного Урала установлено чередование аутогенных пионерных стадий ЭС (стабилизация и колонизация) и выделенной аллогенной стадии деструкции (Пономаренко, 2010).

На стадии стабилизации происходило накопление биокластовых песков или карбонатных илов с поселением преимущественно пластинчатых (палеоаплизин, филлоидные водоросли) или ветвистых (мшанки) организмов и образование твердого субстрата (фундамента постройки). Стадия колонизации характеризуется оккупацией субстрата фенестровыми мшан-

ками, при активном участии тубифитесов, или зелеными филлоидными водорослями. Выделенная стадия деструкции не относится к типовым стадиям экологической сукцессии, но является частым элементом верхнепалеозойских органогенных построек в исследуемом регионе. Она характеризует период, когда постройка выводилась в зону с активной гидродинамикой, т. е. в период регрессии морского бассейна. На стадии деструкции основными видами-доминантами и эдификаторами, несомненно, являлись палеоаплизины, с которыми ассоциируются обильные фузулиноиды, криноидеи, брахиоподы, тубифитесы, цианобактерии *Girvanella*, зеленые дактилядиевые водоросли и др.

Основу позднепалеозойских биогенных структур составляли такие sessильные организмы, как фенестровые мшанки, зеленые филлоидные водоросли, гидроиды и разнообразные проблематичные организмы. Самостоятельно эти организмы, возможно, не сформировали бы крупные каркасы, но обширная и быстрая цементация тонких скелетов способствовала широкому распространению своеобразных биогенных карбонатов – биоцементолитов и образованию высокорельефных биоцементных каркасов на морском дне.

Что же такое биоцементолиты, биоиндуцированный цемент и биоцементный каркас? Биоцементолиты – это биогермные или биокластовые разности массивных известняков, включающих разрозненные органические остатки и биоиндуцированный цемент, как крустификационный, так и кристаллический (рис. 1). Среди изученных биоцементолитов в разрезах верхнекаменноугольно-нижнепермских скелетных холмов установлены микробиально-мшанковые, микробиально-палеоаплизинные, микробиально-филлоидно-водорослевые и микробиально-мшанково-тубифитесовые разности. Существенно реже они отмечаются и в иловых холмах (Пономаренко, 2011).

Генезис биоцементолитов: структура, сформированная свободноживущими организмами (цианобактериями, кальцимикробами, водорослями, серо- и сульфат-редуцирующими бактериями) и мелкими инкрустирующими бентосными беспозвоночными, которые связывали и строили карбонатный ил из наддонных вод, что проявлялось в образовании мелких микритовых и микробиальных пелоидов. Аккреция пелоидов приводила к образованию пелоидного автомикрита среди крупных участков, сформированных биологически индуцированным крустификационным и блоковым цементами – (Flügel, 2004).

**Биологически индуцированный цемент** – это обызвествление или кальцификация микробных тканей. Основными биологическими процессами являются: а) удаление продуктов метаболизма  $\text{CO}_2$  (производство аммиака); б) снабжение Ca-связывающих молекул и органического матрикса, являющихся центрами кристаллизации; в) образование синседиментационных неферментных карбонатов. Основная роль, которую биоиндуцированный цемент играет в образовании органогенных сооружений (риффы,

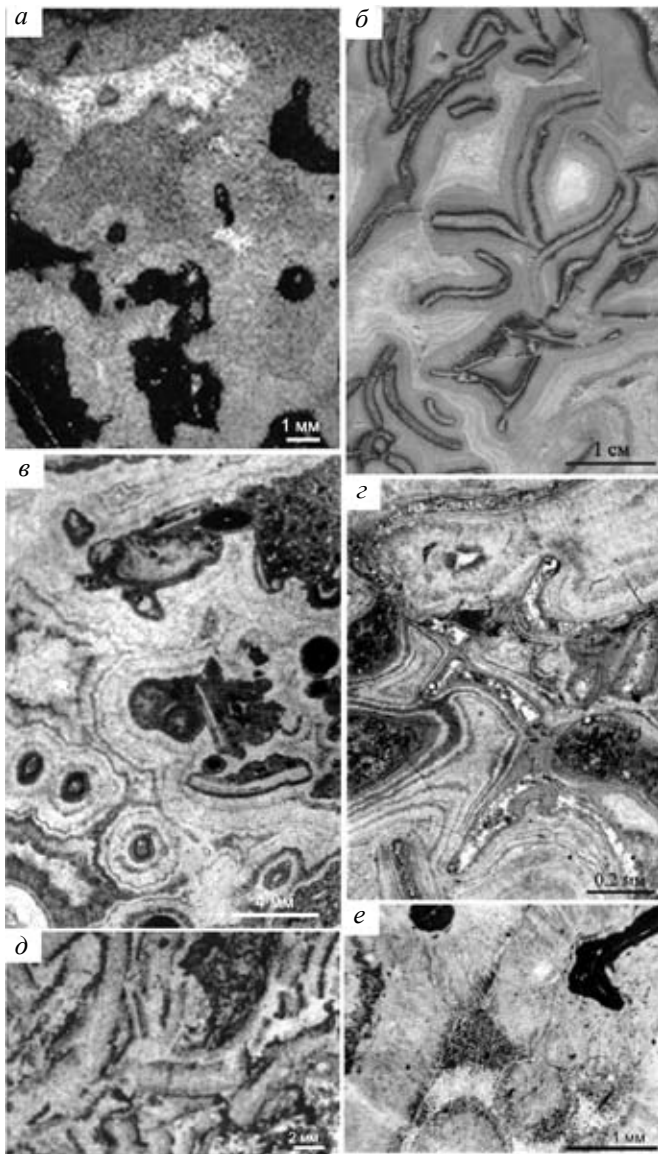


Рис. 1. Типы гжельско-ассельских биоцементолитов и морских синседиментационных цементов в них: *a* – микробиаально-мшанково-тубифитесовый биогермный биоцементолит, р. Подчерем, гжельский ярус, шлиф 49/422-Ел; *б* – филоидно-водорослевый биокластовый биоцементолит, р. Унья, ассельский ярус, пришлифовка, обр. ПУ-28/17-09; *в* – мшанково-тубифитесовый биогермный биоцементолит, р. Кожым, ассельский ярус, шлиф ПМ-268-94; *г* – крустификационный отчетливо изопакитовый кальцитовый фибровый цемент вокруг фрагментов филоидных водорослей с участками пелоидного и блокового цемента, ассельский ярус, р. Унья, шлиф ПУ-28/8-09; *д* – филоидно-водорослевый биокластовый биоцементолит, р. Заостренная, гжельский ярус, шлиф 3-7/499-Ел; *е* – радиально-лучистый сферообразный крустификационный цемент вокруг *Tubiphytes* с мшанками внутри, пелоидный и блоковый цемент между сфероидами, р. Кожым, гжельский ярус, шлиф ПМ-224-94.

холмы), это создание и укрепление биогенных каркасов гораздо прочнее, чем ферментные скелетные каркасы из свободноживущих организмов, за счет крустификации последних, т. е. жесткой консервации.

**Биоцементный каркас** представляет собой каркасные структуры, образованные мелкими или тонкими скелетными, или нескелетными, организмами, покрытыми микробиальными пленками/корками, служившими конструкторами «подмостков/лесов» и обеспечивающими благоприятные субстраты для цементирования и образования на них твердых крустификационных цементных корок. Среди таких конструкторов кальцимикробы, зеленые водоросли, мелкие фораминиферы, тубифитесы, фенестровые мшанки, палеооплизины и хаetidные губки являлись важными составляющими в каменноугольных и пермских сообществах.

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ БИОЦЕМЕНТОЛИТОВ

Изучение биоцементных микробиально-палеооплизиновых структур с помощью метода ЭПР показало, что вокруг тела палеооплизин сначала формировалась биопленка, образующая микронной толщины корочка темного цвета. Затем вокруг организмов последовательно образовывались синседиментационные крустификационные цементы из кальцита разных генераций – от радиально-лучистой до блоковой (рис. 1,2, е). Цемент ранних стадий является биологически индуцированным карбонатом, мономинеральным беспримесным продуктом жизнедеятельности кальцимикробов, аккрецированных на биопленке палеооплизины. ОВ здесь является остатками микробов и не несет структурообразующей минерал роли (Лютоеv и др., 2010). В карбонате биогермного и биокластового биоцементолитов распределение концентраций  $PO_4^{0-}$ ,  $SO_4^{2-}+SO_3^{2-}$ ,  $CO_2$ ,  $C^*$ ,  $Mn^{2+}$  парамагнитных центров по кальциту разных стадий в целом аналогично. К цементу поздней генерации резко возрастает концентрация примесных ионов  $Mn^{2+}$  и плавно спадают концентрации органических радикалов и сульфат-замещений карбонатных групп. Фосфатные замещения исчезают уже в цементе первой генерации. Сложнее изменяется концентрации  $CO_2$ -центров (рис. 2,а–в). В биокластовом биоцементолите зафиксировано ее монотонное снижение, а в биогермном – она принимает максимальные значения в ранних генерациях цемента, возвращаясь к своему исходному значению при переходе к последней генерации. Все эти изменения концентрации парамагнитных центров хорошо отражают последовательность формирования биоцементолитов. В ИК-спектрах этих проб зарегистрированы четкие полосы свечения ионов  $Mn^{2+}$  в решетке кальцита из палеооплизин и разных генераций цемента. В кальците от тела палеооплизин к окружающей его микробиальной пленке содержание  $Mn^{2+}$  падает, а затем к цементу последней генерации происходит возрастание интенсивности свечения, а, следовательно, и концентрации примесного марганца. Особенно резко это

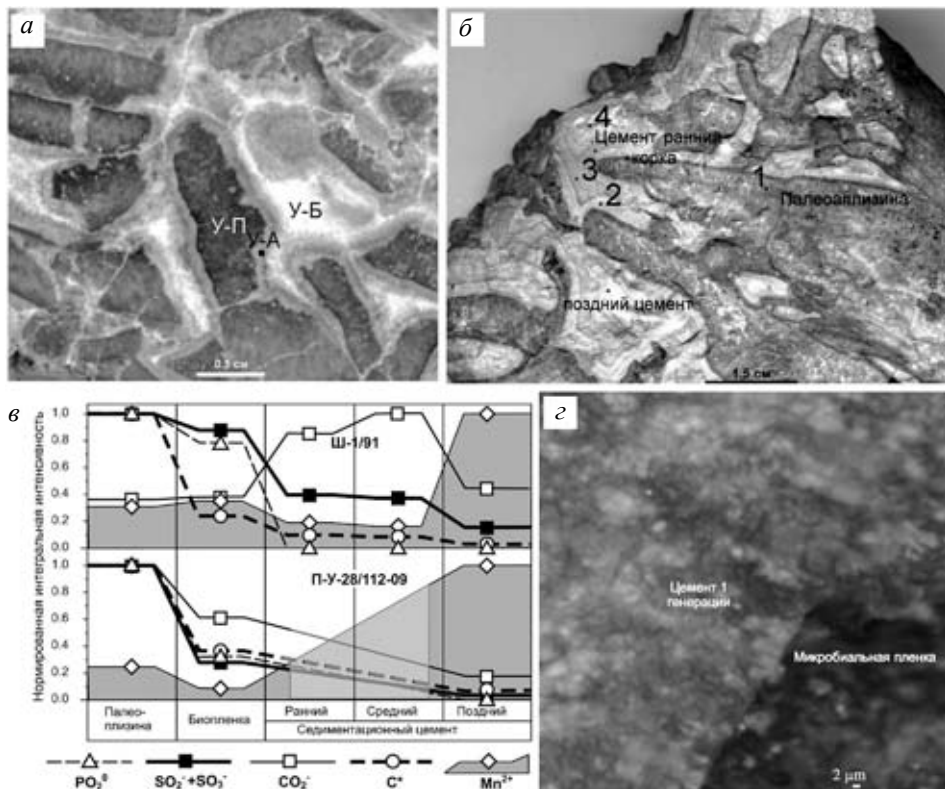


Рис. 2. Спектроскопические характеристики биоиндуцированных цемента ассельских биоцементолитов: *a* – микробально-палеоаплизиновый биогермный биоцементолит, ассельский ярус, массив Шахтау, обр. Ш-1/91; *б* – микробально-палеоаплизиновый биокластовый биоцементолит, р. Утлан, Северный Урал, обр. П-У-28/112-09; *в* – вариации концентраций парамагнитных центров в карбонате биоцементолитов; *г* – рамановская микрофотография распределения ОВ в районе контакта микробальной пленки и биоиндуцированного синседиментационного цемента ранней генерации, микробально-палеоаплизиновый биогермный биоцементолит, обр. Ш-1/91.

проявлено в биокластовом биоцементолите как индикаторе наиболее мелководных образований, в которых проявляется усиление роли континентального сноса при формировании цемента. В поздних генерациях цемента, наряду с небольшим привнесом терригенных ионов железа и марганца, обнаруживается частичное наследование примесных составов катионной и анионной подрешеток карбонатов. Это свидетельствует о том, что генерации цемента являются результатом биоиндуцированной кристаллизации кальцита *in situ* микробального компонента палеоаплизин.

Методом рамановской спектроскопии было исследовано ОВ в шлифах из биогермного и биокластового биоцементолитов в области микробальной пленки вокруг тела палеоаплизин и цементов ранней генерации. Ана-

лиз спектров комбинационного рассеивания света ОВ из микробиальной структуры показал положение D-полосы, которая согласно общепринятой интерпретации рамановской спектроскопии, отвечает за величину кристаллитов, варьирует в диапазоне 1328–1336 см<sup>-1</sup>. Более выраженные линии ОВ свидетельствуют о некоторой карбонатизации первичной органики. В биоиндуцированном кальците цемента первой генерации ОВ характеризуется только спектром люминисценции, что говорит о слабой его полиморфизации (рис. 2,з).

Электронно-микроскопические исследования палеоаплизиновых биоцементолитов из разных местонахождений (от Приполярного Урала до Башкирского антиклинория) показало, что в области микробиальных пленок присутствуют единичные наноразмерные зерна органоминерального Ag и медистого Au. В составе кальцитов разных генераций встречаются микронной размерности зерна оксидов железа (иногда с присутствием Ni фазы), пирит, шарики гематита, окислы Ti (вероятнее всего рутил, часто в сопровождении образований Zn фазы), своеобразные формы хлорида Ca, единичные зерна церуссита, сфалерита (с присутствием кадмиевой фазы). В разных образцах в том или ином количестве встречается доломит, как в самом теле палеоплизин, так и в цементе. В доломите и в кальците крустификационного цемента довольно часто отмечаются зерна барита и целестина, размером до пяти микрон. Также можно видеть включения карбоната и барита, сульфидов Fe, Ni, Cu в выделениях кварца. Вокруг барита, как правило, развит низкомагнезиальный кальцит. Все примесные минеральные фазы включены в карбонатную матрицу без нарушения ее сплошности, что свидетельствует об их образовании одновременно с карбонатом в процессе жизнедеятельности микроорганизмов. Присутствие в крустификационном кальците биофильных микроэлементов Pb, Ni, Zn и Ba, которые входят в состав минеральной компоненты сапропелей, говорит о цианобактериальной природе микробиальной пленки. Ba относится к элементам, указывающим на высокую биопродуктивность, а Ni, Cu, Zn – к элементам, которые попадают в осадок главным образом с органическим веществом.

Кроме того, было выявлено, что при напылении образцов из имеющих газовой-жидких включений произошел выброс воды, в составе которой были хлориды K-NaCl состава. Наличие Cl может свидетельствовать о его консервации в форме жидких включений первичной морской воды и как считает (Weber, 1964), жидкие включения порового флюида могут сохраниться без особого изменения его состава. Как показали исследования Н. Ота (Юдович и др., 1980) на примере раковин бивалвий, содержание Na в их раковинах закономерно снижается при удревлении возраста, что связывается с процессом диагенетического разложения ОВ. Сохранение Na в газовой-жидких включениях в кальците цемента указывает на слабое преобразование первичного материала.



Наряду с исследованием цементов методами химического и количественного спектрального анализов изучались и другие компоненты биоцементолитов (зеленые филоидные водоросли, мшанки, палеоаплизины). Приведенный химический анализ основных компонентов из ассельских биоцементолитов разреза Писаный Камень на Северном Урале показал вариации их состава на разных стадиях экологической сукцессии (таблица 1).

Обобщенные данные по первичной минералогии скелетов (Flügel, 2004) свидетельствуют о том, что и гидроиды (*Palaeoaplysina*), и зеленые водоросли, представленные здесь *Anchicodium*, реже *Eugenophyllum* (Пономаренко, Иванова, 2010), имели арагонитовые скелеты. Как выявлено (Senowbari-Daryan, Flügel, 1993), тубифитесы, являвшиеся часто распространенными компонентами биоцементолитов, секретировали высоко-Mg кальцит, подобно современным арагонитовым красным кораллиновым водорослям, возможно и соленопорам. Различия в магнезиальности кальцитовых скелетов палеоаплизин и зеленых водорослей попытаемся объяснить «физиологическим фактором» по (Weber, 1973), который связывал его со скоростью роста. Суть состоит в том, что чем быстрее происходит кальцификация, тем ближе отношение Mg/Ca к отношению, существующему в морской воде, и организм не успевает отбросить ненужный ему Mg из скелета. Кроме того, чем выше филетический уровень организма, тем меньше он допускает Mg в скелет. Таким образом, можно предположить, что палеоаплизины, являясь колониальными метазойными организмами и содержащими меньше всего количество MgO, могли жить относительно долго. Зеленые водоросли из-за короткой продолжительности жизни активно захватывали Mg из окружающей воды при кальцификации таллома, что могло вызвать локальное недонасыщение окружающих вод ионами Mg<sup>2+</sup>, с чем, по-видимому, связывается пониженное содержание MgO в цементе. Также интересно повышенное содержание нерастворимого остатка в талломах водорослей (1.87 %), но его состав пока не изучен.

**Таблица 1.** Химический состав основных компонентов биоцементолитов

Стадия ЭС	Основные компоненты	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Н.О.
деструкция	палеоаплизины	53.91	0.61	0.005	0.16
	биоцемент	50.42	3.59	0.005	0.2
колонизация	водоросли	52.13	3.29	0.033	1.87
	биоцемент	54.06	0.68	0.005	0.28
	мшанки	53.69	1.54	0.005	0.48
стабилизация	биоцемент	52.83	1.86	0.008	0.6
	матрикс	53.46	1.3	0.014	1.05

В талломах зеленых водорослей отмечается и относительно повышенное содержание фосфора (табл. 1). Выделяются два основных механизма образования сингенетичного фосфата: (а) непосредственное осаждение фосфата из морской воды и (б) метасоматическая фосфатизация карбонатного осадка (Юдович, 2006). Если в первом случае садка фосфата была возможна только в диагенезе из поровых вод, откуда могла достигаться необходимая концентрация фосфора (на один-два порядка выше, чем в средней морской воде). Для метасоматической фосфатизации карбоната достаточно более низкой концентрации фосфатов. Экспериментальным путем было подтверждено, что осаждение фосфатов может происходить в среде, обогащенной органическим веществом, которое находится на стадии активного разложения под воздействием микроорганизмов (Батурин, 1978). Относительно повышенное содержание фосфора в талломах зеленых водорослей могло быть вызвано возрастанием щелочности в результате разложения ОВ водорослей редуцентами, которыми, по всей видимости, являлись микробные организмы микробных пленок, покрывающих не только пластины палеоаплизин, но и талломы филлоидных водорослей. Присутствие биопленок фактически на всех органических компонентах биоцементолитов, в свою очередь, свидетельствует о слабой активности окружающих вод, что подтверждает идею о формировании скелетных холмов в склоновых обстановках.

Распределение содержания Ba и Sr в тех же биоцементолитах на разных стадиях формирования каркаса скелетных холмов приведены в таблице 2. Палеоаплизин в отложениях стадии деструкции являются биокластовым материалом, крустифицированным биоиндуцированным цементом. Среди них по насыщенности ОВ выделяются светлые и темные по цвету обломки их скелетов.

**Таблица 2.** Распределение Ba и Sr в основных компонентах биоцементолитов

Стадии ЭС	Компоненты породы	Ba (г/г)	погр. (%)	Sr (г/г)	погр. (%)
Деструкция	<i>Palaeoaplysina</i> (темный)	22	30	4300	14.2
	Цемент 1 генерации	17	30	480	27.7
	Цемент последней генерации	17	30	370	27.7
	<i>Palaeoaplysina</i> (темный)	17	30	3700	14.2
	<i>Palaeoaplysina</i> (светлый)	36	30	880	22.2
	Биоцемент	15	30	430	27.7
Колонизация	Водоросли	48	30	1600	18.2
	Биоцемент	15	30	580	22.2

При анализе имеющихся данных по геохимии стронция было установлено, что максимальные его содержания имеются в современных рифах, а в ископаемых содержание Sr в 3–6 раз ниже кларкового для карбонатов (Юдович и др., 1980). Там же было отмечено повышенное содержание Sr в нижнепермских палеоаплизиновых известняках. Этот факт говорит о том, что такое содержание является характерным признаком морских вод того времени. Наиболее высокие содержания Sr отмечаются в темных скелетах палеоаплизин, содержащих ОВ, а меньше в кальцитизированных талломах зеленых водорослей и светлых палеоаплизинах. Количество Sr, близкое к кларковому, отмечается как в биологически индуцированных цементных корках, так и в блоковом кальцитовом цементе. Известно, что главным источником Sr в современных рифах является арагонит в скелетах животных и водорослей, однако на его распределение в карбонатных породах влияет характер диагенеза. При протекании диагенеза «в открытой системе», примером которому могут служить высокопористые рифовые сооружения, в породах из-за замещения метастабильного арагонита кальцитом, остается минимальное количество первоначального Sr. При заторможенном диагенезе могут возникать реликтовые положительные аномалии по Sr, которые интерпретируются как «эффект закрытой системы». Сущность этого явления состоит в том, что уже при раннедиагенетическом преобразовании карбонатного осадка поровый флюид оказывается запечатанным. В результате, независимо от того, сохранились ли метастабильные фазы в условиях закрытой системы или постепенно заместились кальцитом, Sr в поровом флюиде уже не мог покинуть пределы пласта и накапливался либо в виде стронциевого кальцита, либо как собственные минералы Sr. Подтверждением существования закрытой системы диагенеза в нашем случае является наличие микробильной оторочки на органических остатках и присутствие микрозерен барита и целестина в биоцементолитах. Поэтому, образование биопленок на поверхности сессильных организмов, по которым развивалась крустификационная цементация, определяли не только своеобразный диагенез «закрытой системы» во время раннедиагенетической литификации, но и своеобразную архитектуру каркасов скелетных холмов.

Результаты изотопного анализа ассельских микробильно-палеоаплизиновых биогермных и биокластовых биоцементолитов и позднегжельско-раннепермских раковин брахиопод показывают, что изотопный состав углерода характеризуется более высокими величинами  $\delta^{13}\text{C}$  (3.5–5.5 ‰ – в биогермных и 6.9–7.3 ‰ – в биокластовых биоцементолитах, и 5.1–7.3 ‰ – в раковинах брахиопод) по сравнению с обычными морскими карбонатами (–2... 2 ‰). При этом изотопный состав кислорода имеет несколько пониженные величины  $\delta^{18}\text{O}$  (соответственно 25.1–30.0 ‰ и 28–30 ‰). Эти данные говорят о том, что исследованные образцы не попали в область значений изотопного состава, свойственным карбонатам нормально-осадочного происхождения,

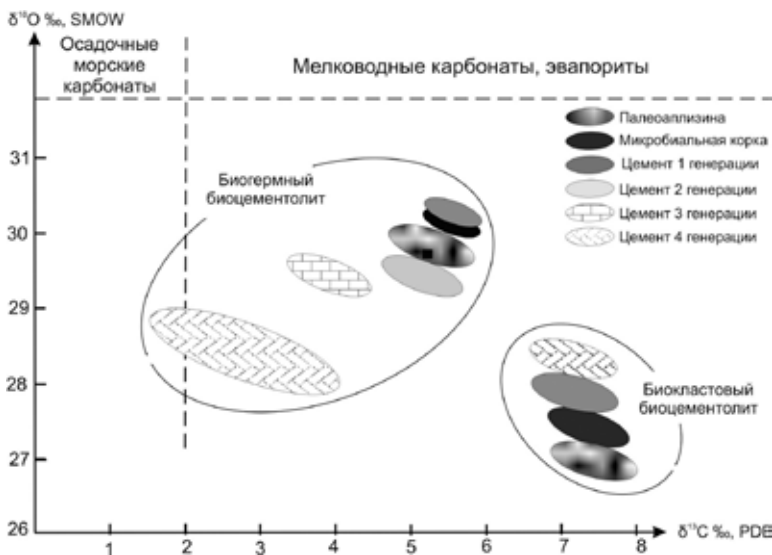


Рис. 3. Распределение величин изотопного состава углерода и кислорода в микробиально-палеоаплизиновых биоцементолитах: биогермном (обр. Ш-1/91) и биокластовом (обр. П-У-28/112-09).

что свидетельствует о специфических условиях образования пород скелетных холмов (рис. 3). Колебания изотопной кривой углерода в нижнепермских биогермных биоцементолитах составляют 2 ‰, в биокластовых биоцементолитах – 0.4 ‰, а в раковинах брахиопод – 2.2 ‰. Мы видим близкие величины колебания в биогермных биоцементолитах и раковинах брахиопод, тогда как в биокластовых, т. е. перемещенных органических остатках, близкие величины в теле палеоплизин и цемента. Отклонения величин изотопного состава углерода и кислорода в пределах 1–2 ‰ могут быть следствием изменения изотопного состава углерода  $\text{CO}_2$  атмосферы в течение того времени. Утяжеление изотопного состава кислорода может быть обусловлено как ингрессией трансгрессивных морских вод, так и аридизацией климата. Повышение изотопного состава углерода от 3.5 ‰ к 5.5 ‰ отчетливо прослеживается от цемента поздней генерации (блоковый кальцит) к цементу ранних (радиально-лучистый кальцит) в биогермных биоцементолитах, тогда как в палеоплизинах его изменения незначительны 5.0 ‰ ... 5.2 ‰.

### УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ БИОИНДУЦИРОВАННЫХ ЦЕМЕНТОВ

Биологически индуцируемая минерализация проявляется в том, что биомолекулы выделяются в окружающую среду в процессе нормального или патологического метаболизма. Многочисленными экспериментальными исследованиями установлено, что именно ранняя минерализация позволяет остановить процесс разложения органики, и движущей силой такой минерализации являются бактерии (Ископаемые бактерии, 2011). Со-

гласно экспериментам, бактерии вызывают осаждение арагонита и кальцита, показывая четкие морфологии, которые отражают бактериальное участие. Так как большинство бактерий за исключением цианобактерий независимы от света, бактериально контролируемое осаждение карбоната не ограничено мелководными обстановками и происходят также в глубоководных сублиторальных местах, различных криптовых средах обитания и в глубоких частях бассейнов.

Распространение таких обильных биологически индуцированных цементов в позднем палеозое было связано в большей степени с изменениями физико-химических параметров биосферы того времени. Изучение изотопного состава по арагониту аммоноидей Среднего Урала показало, что температура вод в мелководных морских бассейнах составляла 13.7–18.9 °С (гжель), достигая в сакмарское время 17.4–23.7 °С (Захаров и др., 2001), что характеризует прохладные воды умеренной зоны. Минеральный состав скелетных представителей биоцементолитов – мшанок, зеленых водорослей, фораминифер, гидрозой, тубифитесов, кальциспонгий – имеет в основном арагонитовый, кальцит-арагонитовый и высокомагнезиально-кальцитовый состав, что свидетельствует о насыщенности океанских вод арагонитом (Stanley, Hardie, 1998; Flügel, 2004). Известно, что обилие скелетных каркасов соответствует распространению олиготрофных вод. Повышение питательных веществ вызывает эвтрофику и аноксию в мелководных условиях, что и обеспечило мезотрофные условия в каменноугольных и пермских морях (Martin, 1995, 1996). В мелководных бассейнах наблюдалось обилие разнообразных бентосных сообществ крупных скелетных метазой и водорослевых ассоциаций, что свидетельствует о высоком питательном балансе морских вод. Этим возможно и объясняется широкое распространение радиально-лучистых крустификационных корок в биоцементолитах позднего палеозоя (рис. 4). Биоцементолиты с микрокристаллическим цементом, образовавшимся в результате метаболической продукции микробов и водорослей, колонизировавших скелетный дебрис и не образывавших крустификационные цементы, также являются важными компонентами верхнепалеозойских органогенных сооружений (рис. 1).

Позднее были даны четкие обоснования вековых вариаций в фанерозое несkeletalной карбонатной минералогии, основанные на строении ооидов и карбонатного цемента (Sandberg, 1983, 1985). После многочисленных дискуссий большинство исследователей согласились с существованием, так называемых кальцитовых и арагонитовых морей. Кальцитовые моря определяются по преобладанию кальцитовой минералогии в течение парниковых периодов, а арагонитовые – по преобладанию арагонитовой и высокомагнезиальной минералогии в течение ледниковых периодов.

Большинство работ, посвященных исследованию кальцитовых и арагонитовых морей в фанерозое, были сфокусированы, главным образом, на мо-

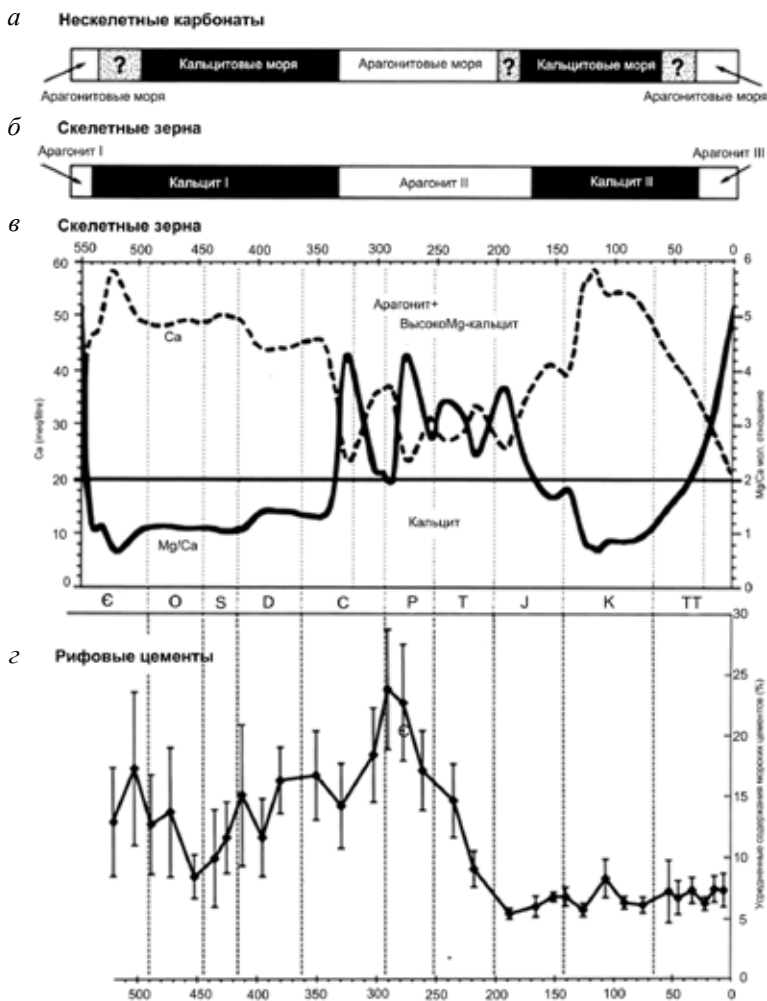


Рис. 4. Соотношение между вариациями карбонатной минералогии морских групп, минералогией морских эвапоритов и нескелетных карбонатов, соотношением Mg/Ca и абсолютной концентрацией Ca в морской воде, с частотой рифовых каркасов во времени: *а* – вековые изменения минералогического состава нескелетных карбонатов, *б*, *в* – скелетных зерен, *г* – количество рифовых цементов, изменяющихся во времени; интервалы, характеризующиеся обильными рифовыми цементами, соответствуют приблизительно фазам биоцементных рифов (по: Flugel, 2004).

левом соотношении Mg/Ca в морской воде как на первично стимулирующем факторе. В работе (Vots et al., 2011) показано, что повышение содержания растворенного  $SO_4$  понижает соотношение Mg/Ca, при котором кальцит дестабилизируется и арагонит становится доминантным полиморфом  $CaCO_3$ . Большинство организмов использовали для себя преимущественно ту минералогическую форму, которая была характерна для вод того времени. Со-

впадающие с изменениями в  $\text{CaCO}_3$  минералогии эвапориты, которые осаждались из морской воды в течение тех же самых периодов, колебались между  $\text{KCl}$  (кальцитовые моря) и  $\text{MgSO}_4$  (арагонитовые моря) типами, включающими соответственно высокие концентрации растворенных  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{MgSO}_4$ . Исследования галийных флюидных включений, показавших совместное изменение  $\text{SO}_4$  и  $\text{Mg}/\text{Ca}$  с изменением  $\text{CaCO}_3$  минералогии, позволили авторам утверждать, что помимо соотношения  $\text{Mg}/\text{Ca}$  в качестве главного влияния на осаждение разных модификаций  $\text{CaCO}_3$  имели ионы  $\text{SO}_4$ .

Установлено, что срединно-океанические хребты работают как гигантский породный флюид системы ионного обмена для  $\text{Ca}^{2+}$  (флюидный) и  $\text{Mg}^{2+}$  (породный) и контролируют мольное соотношение  $\text{Mg}/\text{Ca}$  в морской воде открытых океанов (Stanley, Hardie, 1999) – рис. 5,б. При низкой скорости спрединга, соответствующей низкому гидротермальному потоку рассола, если это соотношение  $\sim 2$  для теплых поверхностных морских вод, тогда вместо низко-Mg кальцита, как это отмечается в современных океанах, осаждался арагонит  $\pm$  высоко-Mg кальцит. Напротив, высокие скорости спрединга (=высокому гидротермальному потоку рассолов) отражают низкое мольное соотношение в морской воде. Если это соотношение опускается ниже  $\sim 2$ , тогда низко-Mg кальцит будет осаждаться вместо арагонита  $\pm$  высоко-Mg кальцита, как это было характерно, например, для мелового периода (Ries et al., 2009). Л. Харди (Hardie, 1996) использовал кривые уровня моря первого порядка как отражающие продукцию океанической коры в течение фанерозоя и модель Спенсера-Харди (Spencer, Hardie, 1990) для прогнозирования минералогии несkeletalных морских карбонатных ооидов и цементов как функций вековых изменений соотношения  $\text{Mg}/\text{Ca}$  в морской воде. В результате он получил полное соответствие с периодами смены арагонитовых и кальцитовых морей.

Глобальное распространение биоцементолитов в рифогенных образованиях в позднем карбоне и ранней перми, несомненно, контролировалось изменениями физико-химических параметров. Минеральный состав скелетных представителей – мшанок, зеленых водорослей, фораминифер, гидрозой, кальциспонгий – имеет в основном арагонитовый, кальцит-арагонитовый и высокомагнезиально-кальцитовый состав, что свидетельствует о насыщенности океанских вод арагонитом. Начиная с раннего карбона, соотношение  $\text{Mg}/\text{Ca}$  в морской воде сместилось в арагонитовый режим, стали преобладать новые рифостроящие сообщества из водорослей (дазикадиевые, филлоидные), гидридов и губок (хаetidные, кальциспонгии, сфинктозойные) (Stanley, 2006). Этим, возможно, и объясняется широкое распространение радиально-лучистых крустификационных корок – индикаторов биоцементолитов. Для арагонитовых морей этого этапа характерно резкое понижение роли кораллов в рифообразовании, так как они имели кальцитовый скелет (Kiesseling et al., 2008).

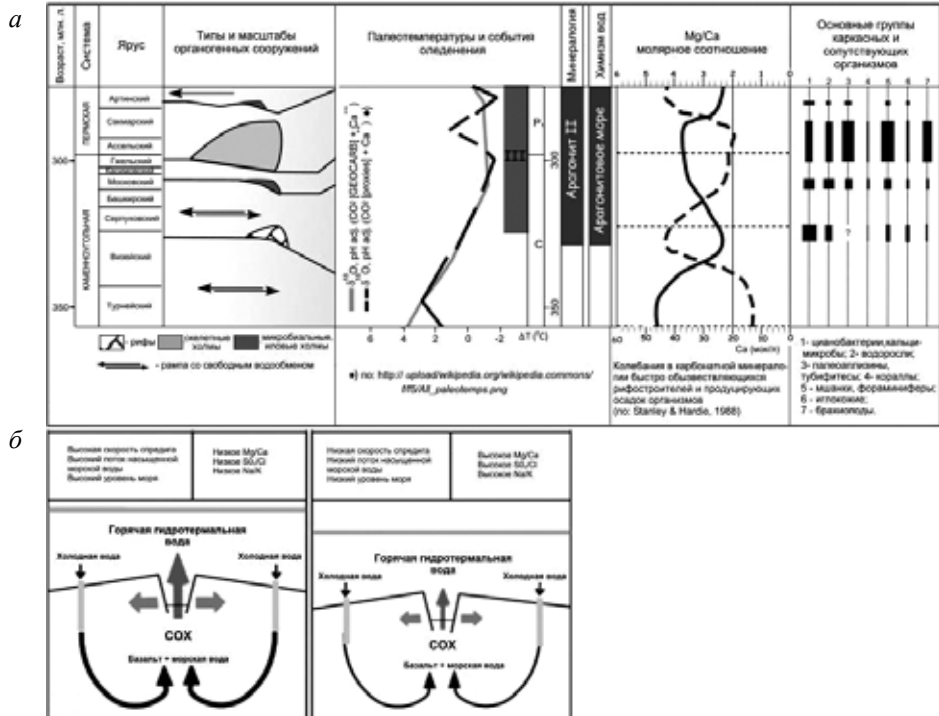


Рис. 5. *а* – взаимосвязь каменноугольно-раннепермского рифообразования с глобальными гео-биосферными событиями; *б* – характеристика влияния скорости спрединга в срединно-океанических хребтах – COX – на глобальный уровень моря, привнос гидротермальных вод и химический состав морской воды (по: Stanley et al., 1999), слева – при высоких, справа – при низких скоростях спрединга; широкие стрелки (не в масштабе) – вертикальные (интенсивность поступления притоков гидротермальных флюидов COX), горизонтальные (сопоставляются с скоростями спрединга).

Эвстатическое понижение уровня моря, связанное с оледенением на Гондване, а также с проявлением мощной пермской фазы герцинского тектогенеза, привело к возникновению обширных областей эрозии. Это, в свою очередь, повлекло за собой изменение палеоландшафтных обстановок, палеоэкологических условий, повышение континентального сноса и, соответственно, увеличение трофических уровней, усиление биохимической деятельности микробных сообществ и формирование своеобразных биоидуцированных цементов, широко представленных в скелетных холмах исследуемого региона (рис. 5,а).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В разрезах севера Урала и Предуральяского краевого прогиба в верхне-каменноугольно-нижнепермских органогенных сооружениях, представляющих собой скелетные холмы, широко распространены биоцементолиты,



для которых наиболее характерной особенностью является развитие крустификационного биологически индуцированного кальцита.

По данным изучения ископаемых и современных рифов максимально содержания (до 30 %) такие цементы достигают только в позднекаменноугольно-раннепермский интервал (Kießling, 2002).

Для того времени был характерен холодный климат (фаменско-поздне-триасовый период фанерозойского “icehouse”). Глобальное понижение уровня моря, связанное с оледенением на Гондване, а также с проявлением судетской и астурийской фазами герцинского тектогенеза, привело к возникновению обширных областей эрозии. Это в свою очередь повлекло за собой изменение палеоландшафтных обстановок, палеоэкологических условий, повышение континентального сноса и, соответственно, увеличение трофических уровней, усиление биохимической деятельности микробиальных сообществ и создание эвтрофных и аноксических условий в мелководных морях.

На широкое распространение разнообразных крустификационных цементов биоцементолитов в скелетных холмах в позднем карбоне и ранней перми влияло сочетание холодного климата, глобального понижения уровня моря, повышения континентального сноса и соответственно увеличения питательных веществ, а также арагонитового состава океанских вод в условиях низких скоростей спрединга.

Работа проводилась в рамках программы Президиума РАН 28/2, по проекту № 12-П-5-1006.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Антошкина А.И.* 2003. Рифообразование в палеозое: север Урала и сопредельные области. Екатеринбург: УрО РАН. 303 с.
- Антошкина А.И.* 2008. Эволюция рифообразования и биогенных каркасов в палеозое северо-востока Европейской платформы // *Вестн. ИГ Коми НЦ УрО РАН.* № 5. С. 10–13.
- Антошкина А.И.* 2009. Биоцементолиты – важный компонент органогенных построек позднего карбона-ранней перми (на примере севера Урала) // *Мат-лы 2 всерос. конф. «Верхний палеозой России: стратиграфия и фациальный анализ», 27–30 сентября 2009 г. Казань: КГУ.* С. 42–43.
- Батулин Г. Н.* 1978. Фосфориты на дне океанов. М.: Наука. 232 с.
- Захаров Ю.Д., Борискина Н.Г., Попов А.М.* 2001. Реконструкция условий морской среды позднего палеозоя и мезозоя по изотопным данным (на примере севера Евразии). Владивосток: Дальнаука. 112 с.
- Лютюев В.П., Антошкина А.И., Пономаренко Е.С.* 2010. Парамагнитные маркеры стадийности отложения карбонатов палеоаплизиновых биоцементолитов // *Мат-лы всерос. литол. совещ. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН.* С. 205–207.

- Пономаренко Е.С.* 2011. Литолого-палеоэкологическая характеристика нижнепермской органогенной постройки роза Кырта Испередский, Северный Урал // Литосфера. № 3. С. 50–63.
- Пономаренко Е.С., Иванова Р.М.* 2010. Генезис «червячковых известняков» в нижнепермской органогенной постройке Писаный Камень на р. Унья (Северный Урал) // Мат-лы всерос. литол. совещ. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН. С. 142–144.
- Равикович А.И.* 1956. К характеристике биогермных фаций верхнего палеозоя бассейна Печоры (р. Унья) // Бюл. МОИП. Отд. геол. Т. 31(2). С. 37–59.
- Чувашиов Б.И., Мизенс Г.А., Черных В.В.* 1999. Верхний палеозой бассейна р. Щугор // Мат-лы по стратиграфии и палеонтологии Урала. Вып. 2. Екатеринбург: УрО РАН. С. 39–80.
- Юдович Я.Э.* 2006. Семь генотипов фосфатогенеза // Вестн. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. № 6 (13). С. 2–6.
- Юдович Я.Э., Майдль Т.В., Иванова Т.И.* 1980. Геохимия стронция в карбонатных отложениях (в связи с проблемой геохимической диагностики рифов). Л.: Наука. 152 с.
- Bots P., Benning L.G., Rickaby R.E.M., Shaw S.* 2011. The role of SO<sub>4</sub> in the switch from calcite to aragonite seas // *Geology*. V. 39. № 4. P. 331–334.
- Chuvashov B.I.* 1983. Permian reefs of the Urals // *Facies*. V. 8. P. 191–212.
- Flügel E.* 2004. *Microfacies of carbonate rocks: analysis, interpretation and application*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 976 p.
- Flügel E., Flügel-Kalher E.* 1992. Phanerozoic reef evolution: basic question and data base // *Facies*. V. 26. P. 167–278.
- Hardie L.A.* 1996. Secular variation in seawater chemistry: An explanation for the coupled secular variation in the mineralogies of marine limestones and potash evaporites over the past 600 m.y. // *Geology*. V. 24. P. 279–283.
- James N.P., Bourque P.A.* 1992. Reefs and Mounds / Eds R.G. Walker, N.P. James. *Facies models –response to sea-level change*. Geol. ass. Canada. P. 323–347.
- Kiessling W.* 2002. Secular variations in the Phanerozoic reef systems / Eds W. Kiessling, E. Flügel, J. Golonka. *Phanerozoic reef patterns*. SEPM, spec. publ. V. 72. P. 625–690.
- Martin R.E.* 1995. Cyclical and secular variation in microfossil biomineralization: Clues to the biogeochemical evolution of Phanerozoic oceans // *Global and planetary change*. V. 11. P. 1–23.
- Martin R.E.* 1996. Secular increase in nutrient levels through the Phanerozoic: implications for productivity, biomass, and diversity of the marine biosphere // *Palaios*. V. 11. P. 209–219.
- Riding R.* 2002. Structure and composition of organic reef and carbonate mud mounds: concepts and categories // *Earth-science rev.* V. 58. P. 163–231.
- Sandberg P.A.* 1983. An oscillating trend in Phanerozoic nonskeletal carbonate mineralogy // *Nature*. V. 305. P. 19–22.
- Sandberg P.A.* 1985. Nonskeletal aragonite and pCO<sub>2</sub> in the Phanerozoic and Proterozoic / Eds E.T. Sundquist, W.S. Broecker. *The carbon cycle and atmospheric CO<sub>2</sub>: Natural variations Archean to present* // *Amer. geophys. union*. 32. P. 585–594.

- Senowbari-Daryan B., Flügel E.* 1993. *Tubiphytes* Maslov, an enigmatic fossil: classification, fossil record and significance through time. Pt I: discussion of Late Paleozoic material / Eds F. Barattolo et. al. Boll. soc. paleont. Ital., spec. vol. 1. Mucchi, Modena. P. 353–382.
- Spencer R.J., Hardie L.A.* 1990. Control of seawater composition by mixing of river waters and midocean ridge hydrothermal brines / Eds R.J. Spencer, I.-M. Chou. Fluid-mineral interactions: A tribute to H.P. Eugster. geoch. soc., spec. publ. V. 19. P. 409–419.
- Stanley S.M.* 2006. Influence of seawater chemistry on biomineralization throughout Phanerozoic time: paleontological and experimental evidence // *Palaeogeogr., palaeoclimatol., palaeoecol.* V. 232. P. 214–236.
- Stanley S.M., Hardie L.A.* 1998. Secular oscillations in the carbonate mineralogy of reef-building and sediment-producing organisms driven by tectonically forced shifts in seawater chemistry // *Palaeogeogr., palaeoclimatol., palaeoecol.* V. 144. P. 3–19.
- Ries J.B.* 2009. Effects of secular variation in seawater Mg/Ca ratio (calcite–aragonite seas) on CaCO<sub>3</sub> sediment production by the calcareous algae *Halimeda*, *Penicillus* and *Udotea* – evidence from recent experiments and the geological record // *Terra Nova.* V. 21. P. 323–339.
- Ries J.B., Stanley S.M., Hardie L.A.* 2006. Scleractinian corals produce calcite, and grow more slowly, in artificial Cretaceous seawater // *Geology.* V. 34. № 7. P. 525–528.
- Weber J.N.* 1964. Chloride ion concentration in Liquid inclusions of carbonate rocks as a possible environment indicator // *J. sediment. petrol.* V. 34. № 3. P. 677–679.
- Weber J.N.* Temperature dependence of magnesium in Echinoid and Asteroid skeletal calcite: a reinterpretation of its significance // *J. geol.* 1973. V. 81. № 5. P. 543–556.

## **BIOINDUCED CRUSTIFICATION AS A REACTION OF THE LATE CARBONIFEROUS – EARLY PERMIAN REEF ECOSYSTEMS ON BIOSPHERE CHANGES**

**A.I. Antoshkina, E.S. Ponomarenko**

Syn-sedimentary incrustate cements played an important role in the Upper Carboniferous-Lower Permian reef-like formations structure of skeletal mounds in the northern part of the Urals. Small or thin organisms covered with biofilms served as a substratum for firm cement crusts construction in the reef ecosystems structure. Probably such sessile organisms couldn't form any frame constructions. However extensive and fast post-humous biologically induced incrustate cements of soft skeletons settled on heterogeneous bioclastic material promoted of high topography firm frameworks on a sea-bottom in slope conditions.

*Keywords:* sessile organisms, biologically induced cement, biocementstones, skeletal mounds, Late Carboniferous – Early Permian, northern part of the Urals, biospheric changes.