

УДК 551

## С–ИЗОТОПНЫЕ СВИДЕТЕЛЬСТВА МЕТАНОГЕНЕЗА В ОСАДКАХ ДАЛЬНЕТАЙГИНСКОЙ СЕРИИ (НИЖНИЙ ВЕНД ПАТОМСКОГО БАССЕЙНА СИБИРИ)

© 2020 г. П. Ю. Петров<sup>a</sup>, \*, Б. Г. Покровский<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Геологический институт РАН, Пыжевский пер., 7, Москва, 119017 Россия

\*e-mail: petrov-geo-home@rambler.ru

Поступила в редакцию 29.05.2019 г.

После доработки 29.05.2019 г.

Принята к публикации 30.10.2019 г.

Представлены результаты литолого-петрографических и С–О-изотопных исследований различных типов диа- и постдиагенетического карбонатного цемента алевро-аргиллитов, а также одновозрастных осадочных известняков из постледниковых отложений дальнетайгинской серии Патомского бассейна Сибири. Получены свидетельства генерации метана, но не процессов его анаэробного окисления. Высокие (до 14.9‰) значения  $\delta^{13}\text{C}$  наиболее ранних генераций карбонатного цемента в аргиллитах баракунской и уринской свит являются следствием глубокого изотопного фракционирования в процессе биогенного метаногенеза. Отсутствие изотопных признаков анаэробного окисления метана свидетельствует о его изоляции в последующей цепи реакций, что предполагает накопление газогидратных соединений внутри осадочных слоев. Анализ распределения и корреляции величин  $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta^{13}\text{C}$  в аутигенных и осадочных карбонатах представляет новые доводы в пользу связи глобального  $\delta^{13}\text{C}$ -тренда эдиакария с эпохами преимущественного накопления газогидратных углеводородных соединений внутри глубоководных осадочных толщ и их последующего анаэробного окисления.

**Ключевые слова:** С–О-изотопы, эдиакарий, венд, дальнетайгинская серия, Патомский бассейн.

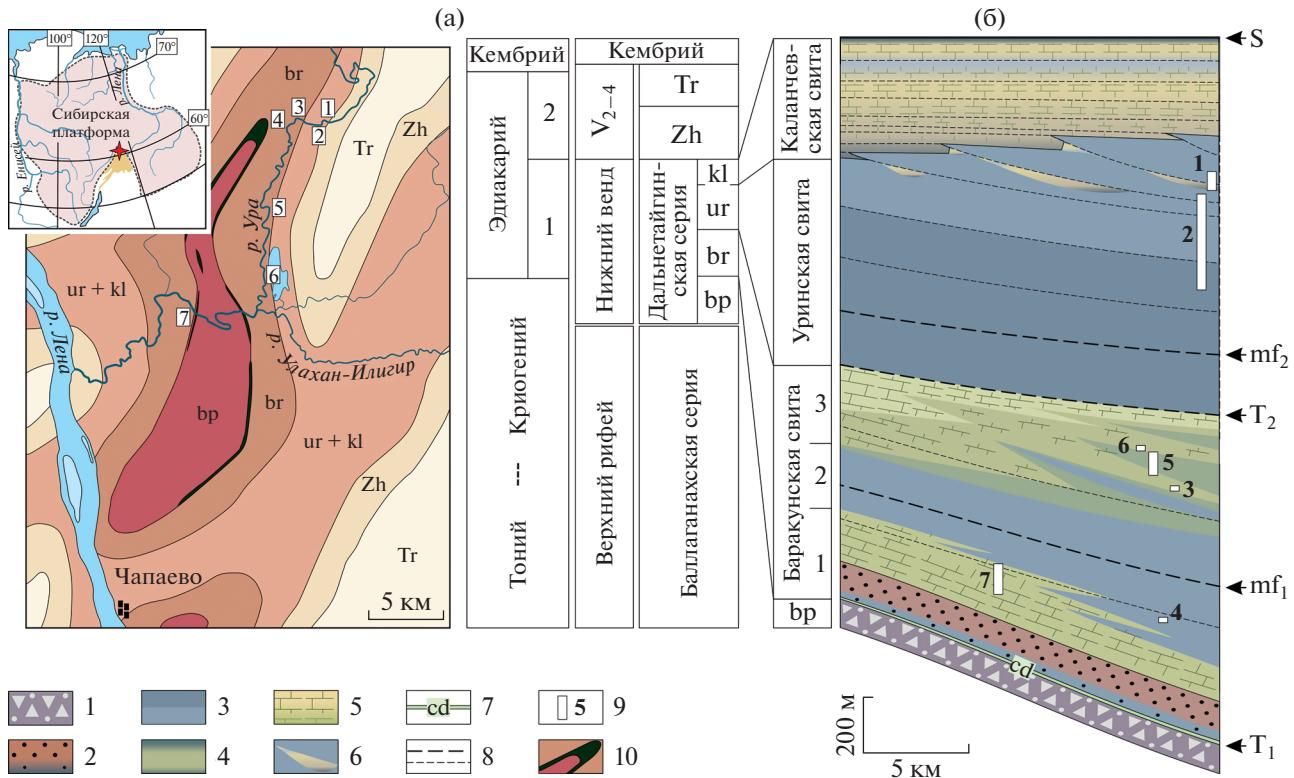
**DOI:** 10.31857/S0024497X20020068

При рассмотрении высокоамплитудных флюктуаций глобального карбонатного цикла позднего неопротерозоя основное внимание исследователей, как правило, сосредоточено на выяснении природы и оценке стратиграфического значения резко выраженных отрицательных аномалий  $\delta^{13}\text{C}$ , а также их связи с событиями масштабных оледнений этого времени [Hoffman et al., 1998; Melezhik et al., 2005, 2009; Покровский и др., 2006а, 2006б; Покровский, Буякайте, 2015; Halverson et al., 2010; Grotzinger et al., 2011; Husson et al., 2015; Cui et al., 2017]. Распределение значений  $\delta^{13}\text{C}$  в пределах этих аномалий также характеризуется заметными флюктуациями, обусловленными как фациальными [Wang et al., 2016; Xiao et al., 2016; Zhou et al., 2016], так и литолого-генетическими [Furyama et al., 2016; Cui et al., 2017] различиями отложений, в которых эти значения были измерены, что породило различные гипотезы о природе отрицательных аномалий. Несколько меньшее внимание уделяется рассмотрению длительных интервалов с устойчивыми положительными значениями  $\delta^{13}\text{C}$ , которые разделяют отрицательные экскурсии  $\delta^{13}\text{C}$  в геологической летописи

этого времени. Отдельные горизонты некоторых таких интервалов характеризуются значениями  $\delta^{13}\text{C}$  более +10‰. К таким объектам, известным на сегодняшний день, относятся: баракунская свита в Локатыкском блоке Патомского комплекса [Покровский, Буякайте, 2015], а также формации Tayshir в Монголии (криогений), Sete Lagoas в Бразилии и Hüttenberg в Намибии эдиакарского возраста (см. [Cui et al., 2018]). В настоящей статье представлены результаты литолого-петрографических и С–О-изотопных исследований аутигенных диа- и постдиагенетических и осадочных карбонатов в постледниковых нижне-эдиакарских (нижневенденских) отложениях дальнетайгинской серии Патомского бассейна Сибири.

### ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ, СТРАТИГРАФИЯ И ФАЦИАЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДАЛЬНЕТАЙГИНСКОГО БАССЕЙНА

Терригенно-карбонатные отложения дальнетайгинской серии накапливались в бассейне активной окраины Сибирского кратона, сформиро-



**Рис. 1.** Геологическое строение района, стратиграфическая схема отложений Патомского бассейна, по [Чумаков и др., 2013], и расположение изученных разрезов в пределах Уринской антиклинали (а); последовательность постледниковых отложений дальнетайгинской серии, по [Петров, 2018б], и стратиграфическое положение изученных разрезов на профиле бассейна (б).

1 – диамитты; 2 – песчаники; 3 – аргиллиты; 4 – известковистые аргиллиты, мергели и глинистые известняки; 5 – известняки и доломиты; 6 – крупные тела известняковой брекции; 7 – горизонт венчающих доломитов (cap dolomites); 8 – изозоны; 9 – положение изученных разрезов на профиле бассейна; 10 – габбро-долериты (силлы). Серии: Zh – жуинская, Tr – трехверстная. Свity: bp – большепатомская, br – баракунская, ur – уринская, kl – каланчевская. Секвентная стратиграфия: S – стратиграфический перерыв в основании жуинской серии (граница секвенций), mf – поверхности максимального подъема уровня моря, Т – трансгрессивные границы.

ванной после распада суперконтинента Родиния в конце неопротерозоя [Sovetov, 2002; Kuzmichev et al., 2001; Метелкин и др., 2012; Powerman et al., 2015]. Временной интервал этого палеобассейна ограничен большепатомским гляциогоризонтом, коррелируемым с оледенением Марино (635 млн лет), и отрицательной аномалией Шурам-Вонока (около 560 млн лет), согласно [Melezlik et al., 2005, 2009; Покровский, Буякайтэ, 2006а; Покровский, Буякайтэ, 2015; Чумаков и др., 2007, 2013] (рис. 1а). Ранневендский (раннеэдиакарский) возраст дальнетайгинских отложений подтверждается также и микропалеонтологическими данными [Голубкова и др., 2010; Sergeev et al., 2011; Moczydlowska, Nagovitsin, 2012; Воробьева, Сергеев, 2018], однако стратиграфический объем дальнетайгинской серии в пределах нижневендского интервала пока остается дискуссионным [Рудько и др., 2017; Петров, 2018а].

Постледниковые отложения дальнетайгинской серии на Уринском поднятии представлены

последовательностью трех свит: баракунской, уринской и каланчевской, которые образуют стратиграфически непрерывный терригенно-карбонатный трансгрессивно-регрессивный цикл мощностью до 2.5 км [Чумаков и др., 2007; Петров, 2018б] (см. рис. 1б). Большая часть глинисто-карбонатных осадков баракунской и уринской свит, содержащих значительное (до 5%) количество рассеянного органического вещества (ОВ), накапливавась в глубоководных обстановках очень пологих (около 1°) гомоклинальных рампов. Несмотря на столь незначительные углы наклона подводных равнин, в отложениях широко распространены признаки поверхностных (до нескольких десятков сантиметров глубиной) и короткодистанционных (десятки и первые сотни метров) течений разжиженных осадочных масс. Необычно текущее состояние осадков могло быть связано с анаэробной деструкцией значительного количества захороненного ОВ, процессами брожения и метаногенеза. С учетом этих условий в

глубоководных обстановках дальнетайгинского бассейна не исключено формирование газогидратных соединений, также способных влиять на тиксотропные свойства поверхностных слоев осадка при сейсмических воздействиях [Петров, 2018б].

Преимущественно глинистые отложения уринской свиты содержат различные формы выделения карбонатного вещества: зоны рассеянной цементации, обособленные и пластовые конкреции, горизонтально ориентированные трубообразные и крупные дайкоподобные тела. Почти все они были образованы в раннем диагенезе, в результате дистальной миграции и разгрузки флюида [Петров, 2018б].

## МАТЕРИАЛ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Материал для изотопных анализов был отобран из разреза баракунской и уринской свит, вскрытого в серии естественных обнажений, протягивающихся на 15 км вдоль долины р. Ура выше устья р. Улахан-Илигир, на восточном крыле Уринской антиклинали (GPS: от N 60.40280°, E 117.35112° до N 60.31040°, E 117.28547°). Кроме того, разрез известняков (108 м) нижней подсвиты баракунской свиты был опробован на западном крыле Уринской антиклинали, ниже устья р. Улахан-Илигир (GPS: N 60.30553°, E 117.17425°). Все образцы предварительно были изучены петрографически с целью определения первоначальной структуры осадка и генетических типов карбонатного цемента. Микропробы на изотопный анализ были отобраны из петрографически однородных зон изученных образцов.

В общей последовательности баракунской и уринской свит были выбраны семь интервалов, которые представляют различные временные уровни и фациальные обстановки палеобассейна (см. рис. 1б). Полученные изотопные данные анализировались отдельно для каждого из семи выбранных интервалов разреза с целью разделения внешних вековых и внутренних постседиментационных сигналов фракционирования изотопных систем.

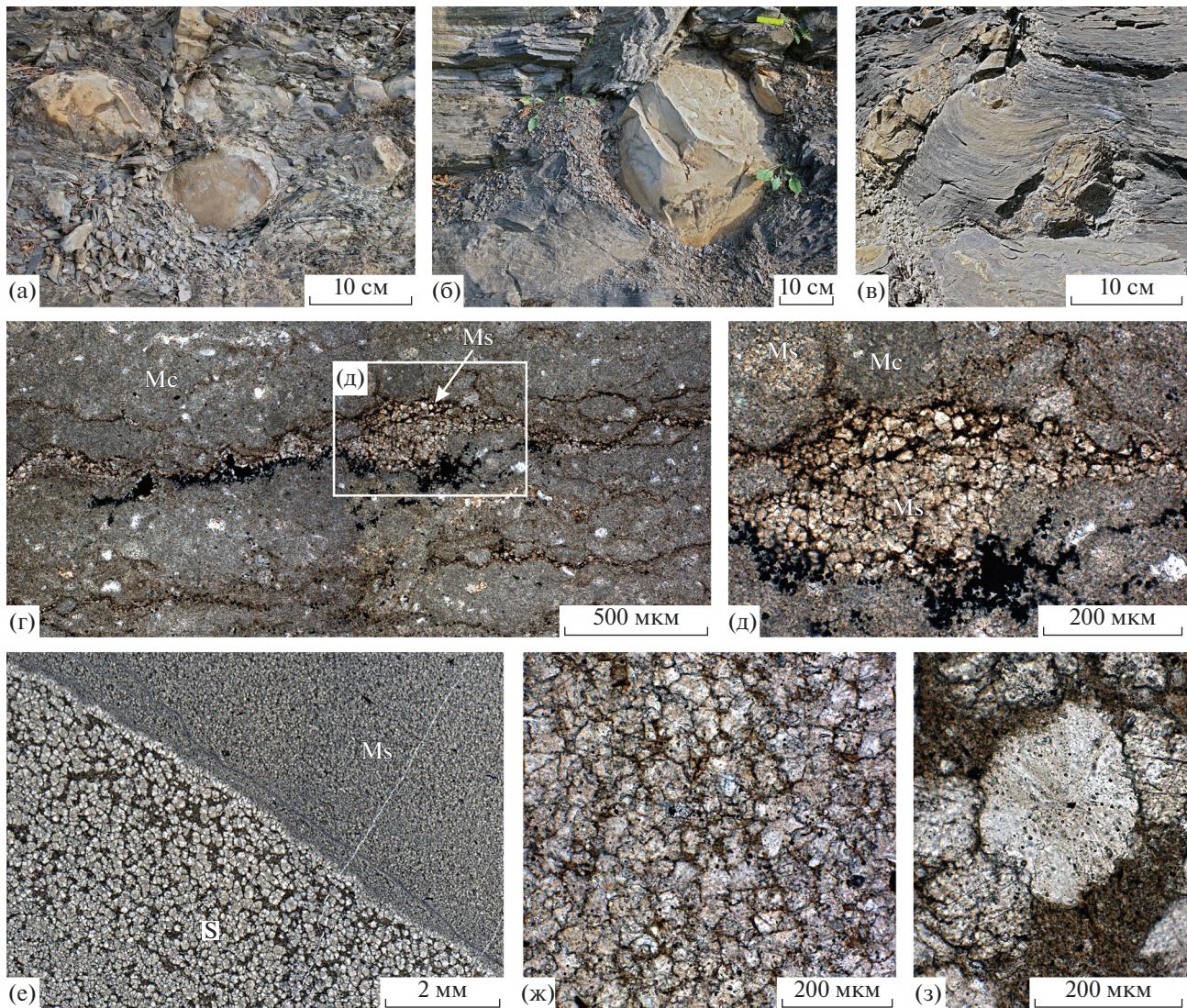
Для определения изотопного состава углерода и кислорода в карбонатах был использован масс-спектрометр Delta V Advantage и установка Gas-Bench-II. Разложение проб и стандартов КН-2, C-O-1 проводилось с помощью  $H_3PO_4$  при 50°C. Значения  $\delta^{13}C$  приводятся в промилле ( $\text{‰}$ ) относительно стандарта V-PDB, значения  $\delta^{18}O$  в промилле относительно стандарта V-SMOW. Точность определения  $\delta^{18}O$  и  $\delta^{13}C$  составляет  $\pm 0.2$  и  $\pm 0.1 \text{‰}$  соответственно.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

**Характеристика пород и типы карбонатного цемента.** Проанализированный материал представлен двумя основными петрографическими классами пород – известняками с низким (менее 2%) содержанием силикокластики и алевритистыми аргиллитами с переменным содержанием разнообразных типов карбонатного цемента. Известняки включают широкий спектр текстурно-структурных типов первично осадочного происхождения: от пелитоморфных кальциолитов до оoidных вакстоунов и интракластитов. Некоторым исключением является брекчия, происходящая из крупного олистострома, сползшего с края карбонатной платформы в конце уринского времени (см. [Петров, 2018б]). Однако в обломках этой брекчии представлены аналогичные текстурно-структурные типы карбонатных осадков.

Карбонатный цемент характеризуется почти исключительно кальцитовым составом, практически постоянно в небольшом количестве присутствует в тонкозернистых алевритово-глинистых породах баракунской и уринской свит и подразделяется на три генетических типа. Наиболее ранний диагенетический цемент нередко формирует обособленные конкреции (рис. 2а, б), а также пластовые и дайкообразные тела с очень большими (до 10) значениями коэффициента дифференциальной компакции (см. рис. 2в и работу [Петров, 2018б]). В результате неравномерного уплотнения некоторые конкреционные тела повернуты относительно слоистости внутри слоя, при этом в них наблюдается отдельность, которая развивалась вдоль слоистости первоначальных неуплотненных глинистых осадков во время их цементации (см. рис. 2б). Этот тип цемента представлен скоплениями микритовых агрегатов, которые неравномерно рассеяны в глинистом матриксе. Распределение цемента подчинено седиментационной слоистости. В мергелистых породах с относительно высоким (до 30%) содержанием карбонатного цемента, микритовый кальцит в основном образует микростяжения диаметром от 50 мкм до 1–2 мм (см. рис. 2г, д), которые, в свою очередь, являются основным структурным компонентом крупных конкреций.

Второй, более поздний тип диагенетического цемента, образован микроспаритом различных размерных генераций (см. рис. 2г, д): мелкокристаллическим эвгедральным спаритом или скоплениями радиально-лучистых агрегатов (см. рис. 2е–з). Последние образуют микроконкремции диаметром 0.1–1 мм, которые на поздних стадиях диагенеза были изоморфно замещены монокристаллами кальцита. Этот тип цемента показывает текстуры “наложенные” на более ранние генерации цемента. Обычно это небольшие (0.5–5 мм) разобщенные зоны, наблюдаемые в преде-



**Рис. 2.** Формы тел и структуры диагенетического карбонатного цемента в аргиллитах баракунской и уринской свит. а, б – эллипсоидальные и шаровидные конкреции в аргиллитах верхней подсвиты баракунской свиты, в 220–230 м ниже кровли свиты; в – дайкообразные конкреции, деформирующие слоистость вмещающих аргиллитов уринской свиты, в 120 м ниже кровли свиты; г, д – плотные скопления микрита (Mc), включающие зоны с более поздним микроспаритом (Ms) в алевритистых аргиллитах уринской свиты, в 560 м ниже кровли свиты (черные скопления – тонкодисперсная смесь ОВ и фрамбоидального пирита); е – зоны микроспарита (Ms) и спарита (S) внутри крупной (10–20 см) линзовидно-пластовой конкреции, залегающей в алевритистых аргиллитах уринской свиты, в 530 м ниже кровли свиты; ж – разноразмерные (30–80 мкм) генерации микроспарита; з – монокристаллы кальцита (50–250 мкм) в спаритово-агрегате, изоморфно замещающем радиально-лучистые микроконкремции.

лах зон ранней цементации, в том числе внутри крупных конкреций. Обычно позднедиагенетический кальцит слагает небольшие (диаметром 0.5–5 мм) разобщенные зоны в пределах кальцитовых агрегатов ранней цементации, в том числе внутри крупных конкреций. Микроспарит нередко развивался вдоль локальных микрослоев растворения (dissolution seams) на стадии уплотнения осадка. Таким образом, эти более поздние генерации цемента не формировали каких-либо крупных самостоятельных тел. Однако для наиболее крупных и наиболее плотных зон цемента-

ции при наблюдении в шлифах заметны признаки неравномерного уплотнения между этими зонами и вмещающим осадком. Эти признаки указывают на рост кристаллических агрегатов в еще не уплотненных осадочных слоях.

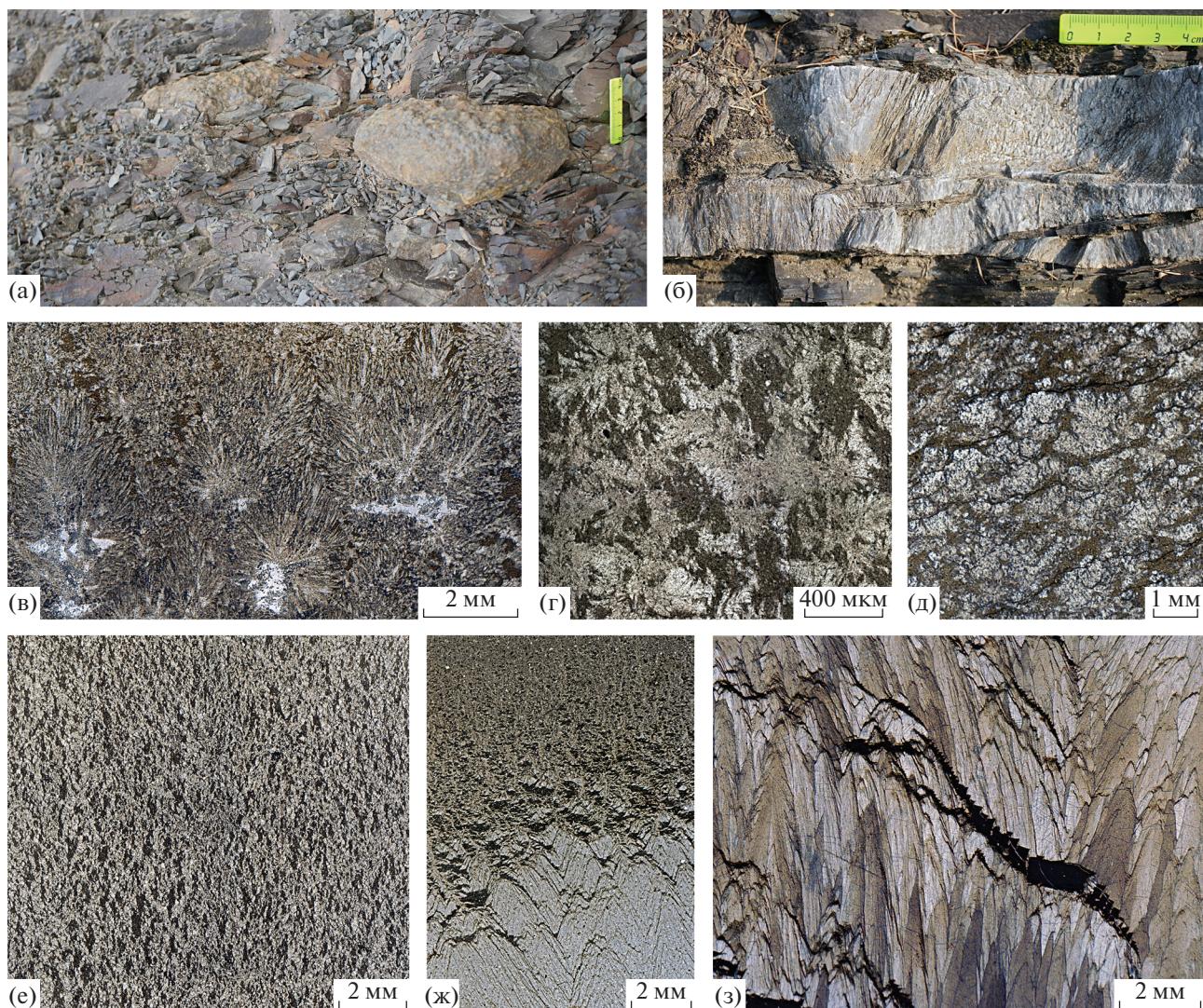
Третий, наиболее поздний тип цемента, имеет явные признаки постдиагенетического происхождения. Кальцит этого типа образует отчетливо обособленные в глинистом матриксе морфологически разнообразные тела, среди которых выделяются: эллиптические и караваеобразные кон-

креции (рис. 3а), протяженные линзовидные тела, а также кальцитовые жилы толщиной от 0.3 до 20 см (см. рис. 3б). Все они не имеют признаков дифференциальной компакции, то есть заметных различий в степени уплотнения между ними и вмещающими отложениями. Структуры этого типа цемента также разнообразны. В некоторых карбонатных конкрециях присутствуют звездчатые агрегаты, образованные игольчатыми кристаллами кальцита (см. рис. 3в) или более сложными дендривидными сростками (см. рис. 3г). В глинистом матриксе встречаются рассеянные агрегаты короткопризматических кристаллов (см. рис. 3д), которые не формируют отчетливо обособленных тел. Иногда подобные кристаллы образуют вытянутые скопления, ориентированные перпендикулярно слоистости (см. рис. 3е). Кальцитовые жилы, а также сильно уплощенные дисковидные и линзовидные конкреции сложены агрегатами вытянутых кристаллов кальцита, которые образуют параллельно-волокнистые селенитоподобные структуры или слагают текстуры cone-in-cone (см. рис. 3ж, з). На границах этих тел с вмещающими аргиллитами наблюдаются признаки диффузного метасоматического замещения аргиллитового матрикса карбонатным цементом. Характерным элементом строения этих приконтактовых зон является тенденция кристаллических агрегатов кальцита объединяться в цепочки, ориентированные перпендикулярно поверхности кальцитовых тел и плавно “угасающие” в глинистом матриксе на удалении в 0.5–2 см от поверхности (см. рис. 3ж). В таких текстурах, очевидно, зафиксирован процесс просачивания и разгрузки флюида в направлении от межслойевой плоскости в поровое пространство слоя консолидированного осадка. Внутри кальцитовых тел присутствуют реликты незамещенного карбонатом аргиллитового матрикса с резко выраженным ступенчатыми или зубчатыми границами (см. рис. 3з). Внутри некоторых cone-in-cone кальцит чередуется с обильными выделениями кремнезема, приуроченного к поверхностям вложенных друг в друга конусов. Наши наблюдения и интерпретации хорошо согласуются с современной моделью “избыточного давления флюида”, объясняющей формирование текстур cone-in-cone, а также образование волокнистых разновидностей кальцита (beef calcite) в обстановках катагенеза (burial diagenesis) [Cobbold, Rodriguez, 2007; Cobbold et al., 2013; Meinholt et al., 2019]. Происхождение флюида связывают с процессами дегазации в содержащих ОВ илах на ранних стадиях катагенеза (early burial) [Osborne, Swarbrick, 1997; Flemings et al., 2003; Meng et al., 2017]. Рассматриваемые текстуры, а также некоторые текстуры деформаций в консолидированных осадках баракунской свиты [Петров, 2018а] позволяют

предполагать формирование флюида в результате диссоциации газогидратных соединений.

**Вариации изотопного состава  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  и закономерности его распределения.** Вариации изотопного состава углерода и кислорода в осадочных карбонатах и в трех генетических типах карбонатного цемента из алевритово-глинистых отложений баракунской и уринской свит Уринской антиклинали представлены в табл. 1. Полученные данные показывают большие (более 7‰) и закономерные вариации значений  $\delta^{13}\text{C}$  между различными типами карбонатного цемента в алевритистых аргиллитах, отобранных из одних и тех же стратиграфических горизонтов разреза (рис. 4а–г). Наиболее обогащенными тяжелым изотопом ( $\delta^{13}\text{C}$  до 14.9‰) являются самые ранние генерации микритового цемента. По мере перекристаллизации ранних фаз в диагенезе осадков, наблюдается последовательное уменьшение значений  $\delta^{13}\text{C}$ . Такая закономерность отмечается в кальцитовом цементе разных генераций, присутствующих в одних и тех же слоях и в отдельно взятых конкрециях. Так, локальные зоны относительно более крупнокристаллического и, очевидно, более позднего микроспарита и спарита внутри некоторых конкреций показывают незначительное (менее 1‰), но систематическое уменьшение значений  $\delta^{13}\text{C}$  относительно вмещающего тонкокристаллического микрите-микроспаритового матрикса (см. рис. 4б). С другой стороны, наиболее легкий (6–8‰) изотопный состав углерода наблюдается в постдиагенетических генерациях цемента – кальцитовых жилах и конкрециях волокнистого кальцита, слагающего текстуры cone-in-cone (см. рис. 4б, в). Такой изотопный состав остается выдержаным (в пределах 1‰) на протяжении значительных (сотни метров) интервалов разреза и оказывается наиболее близким к изотопному составу углерода одновозрастных осадочных известняков.

Другой наблюдаемой закономерностью является систематическое смещение  $\delta^{13}\text{C}$  в сторону более низких значений в осадочных карбонатах по отношению к раннему карбонатному цементу в синхронных аргиллитовых слоях. Показательным примером является оползневая брекчия и перекрывающие ее аргиллиты в верхней части разреза уринской свиты. Карбонатные обломки брекчии характеризуются однообразными (5.3–5.6‰) значениями  $\delta^{13}\text{C}$ . Внутри аргиллитовых слоев, напротив, величина  $\delta^{13}\text{C}$  в карбонатном цементе быстро возрастает по мере уменьшения тонкообломочной карбонатной компоненты осадка от 6.6–7 в тонкообломочных вакстоунах до 9‰ в наименее карбонатных мадстоунах (см. рис. 4а). Подобная закономерность распределения значений  $\delta^{13}\text{C}$  наблюдается также между осадочными известняками и карбонатным цементом



**Рис. 3.** Формы тел и структуры постдиагенетического кальцитового цемента в аргиллитах баракунской и уринской свит.

а – конкреции эллиптической и караваеобразной формы в аргиллитах уринской свиты, в 450 м ниже кровли свиты; б – кальцитовая жила с текстурой cone-in-cone в аргиллитах верхней подсвиты баракунской свиты, в 240 м ниже кровли свиты; в – агрегаты игольчатых кристаллов кальцита, слагающих караваеобразную конкрецию (см. рис. 3а), светлые зоны в центральных частях розеток – выделения халцедона; г – дендривидные сростки кристаллов кальцита в алевритистых аргиллитах уринской свиты, в 60 м ниже кровли свиты; д – агрегаты короткопризматических кристаллов кальцита в алевритистых аргиллитах уринской свиты, в 450 м ниже кровли уринской свиты; е – спутанноволокнистая микротекстура кальцитового цемента в глинистом матриксе, которая образована цепочками спарита, ориентированными субвертикально по отношению к слоистости пород, верхняя подсвита баракунской свиты, в 370 м ниже кровли свиты; ж – приконтактовая зона крупной эллиптической конкреции с текстурой cone-in-cone и флюидальной текстурой просачивания в алевритистых аргиллитах уринской свиты, в 60 м ниже кровли свиты; з – внутренняя зона конкреции с текстурой cone-in-cone и реликтами аргиллитового матрикса (там же).

конкреций в отложениях нижней подсвиты баракунской свиты (см. рис. 4г).

Наиболее существенное различие между осадочными известняками и карбонатным цементом в глинистых отложениях отражено в корреляции изотопных отношений  $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta^{13}\text{C}$ . Так, в осадочных известняках практически отсутствует корреляция  $\delta^{18}\text{O}-\delta^{13}\text{C}$ , коэффициент корреляции находится в пределах нулевых значений, варьируя

от  $-0.37$  до  $0.22$  (см. рис. 4д), тогда как различные типы карбонатного цемента в аргиллитах показывают четкую положительную зависимость между этими параметрами – коэффициент корреляции приближается к единице, составляя  $0.86-0.97$  (см. рис. 4а–г). Такая зависимость наиболее близка к логарифмическому распределению  $\delta^{18}\text{O} = a \ln(\delta^{13}\text{C}) - b$ , где  $a = 31.5-16.6$  и  $b = 38.5-13.4$  с достоверностью  $R^2 = 0.82-0.93$  (см. рис. 4а, б).

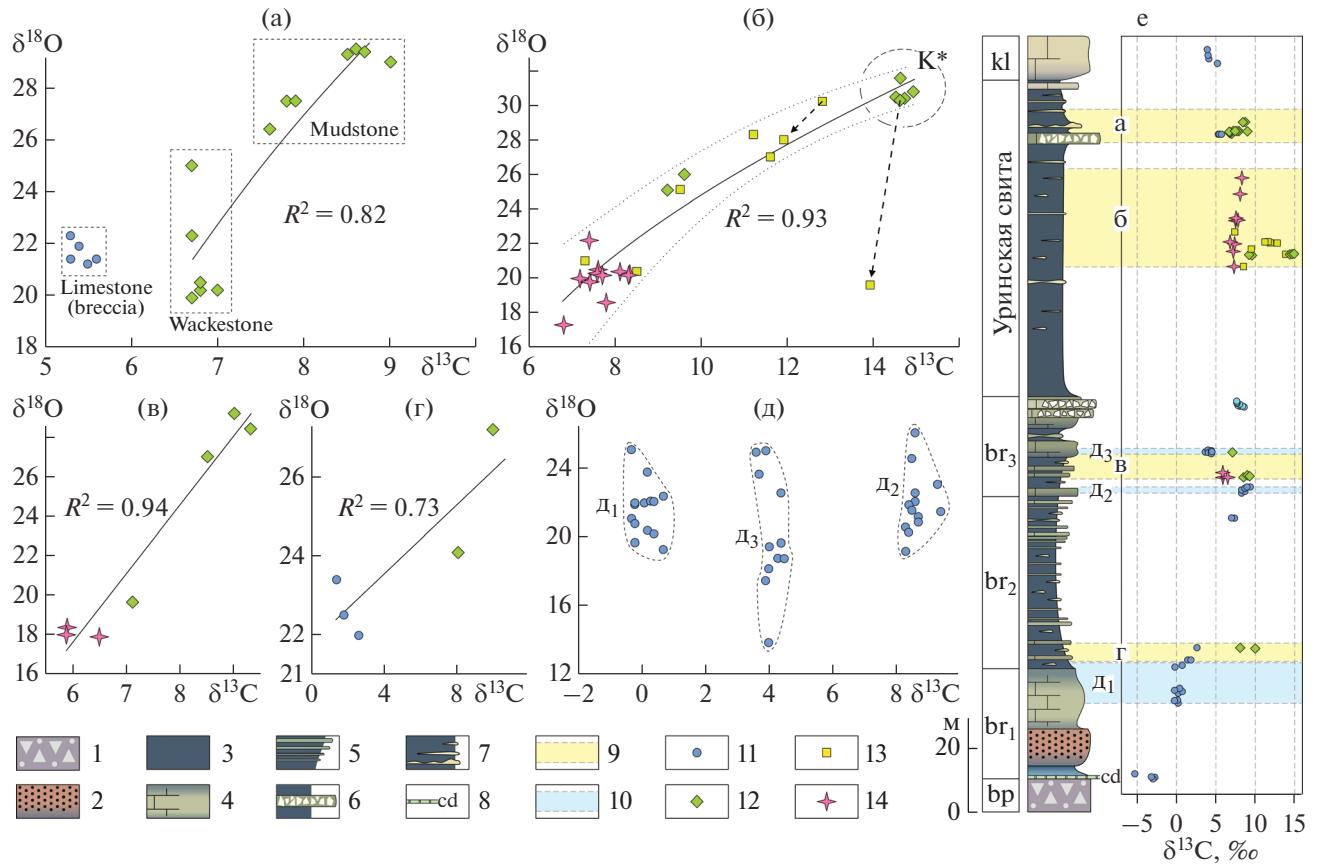
**Таблица 1.** Изотопный состав углерода и кислорода в известняках и различных типах карбонатного цемента алевро-аргиллитов баракунской и уринской свит Уринской антиклинали

№ пробы	Мощность*, м	Свита, пачка	Тип породы**	CaCO <sub>3</sub> , вес. %	δ <sup>13</sup> C, ‰	δ <sup>18</sup> O, ‰
17286	200.1	br1	О	80	0.2	23.7
17287	205.5	br1	О	80	-0.2	20.7
17288	206.5	br1	О	70	-0.2	19.6
17290	208.3	br1	О	90	0.1	21.9
17289	208.5	br1	О	80	-0.3	25
17291	227	br1	О	75	0.2	20.3
17292	230	br1	О	70	0.3	22
17293	233	br1	О	90	0.7	19.2
17294	234	br1	О	85	0.4	20.1
17295	236	br1	О	90	-0.3	21
17296	237	br1	О	90	-0.2	21.9
17297	243	br1	О	90	0.4	22
17298	305	br1	О	90	-0.2	21.8
17299	308	br1	О	90	0.7	22.3
17173	373.5	br2	О	90	1.8	22.5
17174	374	br2	О	85	1.4	23.4
17175	410	br2	Ц1	60	10	27.2
17176	412	br2	Ц1	50	8.1	24.1
17177	413	br2	О	90	2.6	22
17160	900.2	br3	О	90	8.3	19.1
17161	901.3	br3	О	90	8.5	24.5
17162	901.9	br3	О	90	8.5	21.5
17163	903.4	br3	О	90	8.6	26
17164	904.2	br3	О	90	8.4	20.2
17172	904.2	br3	О	95	8.7	20.8
17165	905.1	br3	О	85	8.4	21.8
17166	907.5	br3	О	75	8.6	22.5
17167	910	br3	О	70	8.3	20.5
17168	912	br3	О	80	8.6	22
17169	914.5	br3	О	90	8.7	21.1
17170	917	br3	О	90	9.3	23
17171	919.5	br3	О	90	9.4	21.4
17202	949.5	br3	Ц1	70	8.5	27
17203	949.8	br3	Ц3	100	6.5	17.9
17204	949.9	br3	Ц3	100	5.9	18.4
17206	952.5	br3	Ц1	70	9.3	28.4
17210	955.3	br3	Ц1	50	9	29.2
17211	957.6	br3	Ц3	100	5.9	18
17253	1025.9	br3	О	90	4.4	22.5
17254	1026.8	br3	О	90	4.4	19.6
17255	1027.5	br3	О	85	3.7	23.6
17238	1028	br3	Ц1	70	7.1	19.7
17256.1	1029.2	br3	О	70	3.6	24.9
17256.2	1029.2	br3	О	70	3.9	25
17257	1029.6	br3	О	85	4.5	18.7
17258	1029.7	br3	О	80	4.5	18.7
17259	1030	br3	О	85	4.3	18.7
17260	1030.6	br3	О	80	4	19.4

Таблица 1. Окончание

№ пробы	Мощность*, м	Свита, пачка	Тип породы**	CaCO <sub>3</sub> , вес. %	$\delta^{13}\text{C}$ , ‰	$\delta^{18}\text{O}$ , ‰
17261	1031.2	br3	O	70	4	18.1
17262.1	1031.4	br3	O	70	3.9	17.4
17268.1	1035.8	br3	O	65	4	13.8
17130	1613	ur	Ц2	10	8.5	20.4
17130	1613	ur	Ц2	20	7.3	21
17133	1648	ur	Ц1	15	9.6	26
17134	1649	ur	Ц1	30	9.2	25.1
17135	1651	ur	Ц1	30	14.9	30.8
17135	1651	ur	Ц1	30	14.6	30.3
17135	1651	ur	Ц2	30	13.9	19.6
17135	1651	ur	Ц2	30	14.7	30.4
17136 S	1652	ur	Ц1	15	14.6	31.6
17136	1661	ur	Ц3	25	7.2	20
17137	1668	ur	Ц2	10	9.5	25.1
17142	1684	ur	Ц3	40	7.4	19.8
17144	1687	ur	Ц1	20	12.8	30.2
17144	1687	ur	Ц2	20	11.9	28
17145	1690	ur	Ц1	35	11.2	28.3
17145	1690	ur	Ц1	15	11.6	27
17147	1691	ur	Ц3	5	6.8	17.3
17149	1722	ur	Ц3	20	7.4	22.2
17150.1	1759	ur	Ц3	30	7.6	20.5
17150.2	1759	ur	Ц3	70	7.8	18.6
17151	1760	ur	Ц3	65	7.7	20.2
17152	1767	ur	Ц3	60	7.6	20.3
17155	1842	ur	Ц3	8	8.1	20.4
17156	1893	ur	Ц3	50	8.3	20.2
17157	1893	ur	Ц3	50	8.3	20.2
17116	2030	ur	O	80	5.5	21.2
17117	2030	ur	O	80	5.3	21.4
17118	2030	ur	O	90	5.3	22.3
17121	2030	ur	O	90	5.6	21.4
17124	2030	ur	O	80	5.4	21.9
17093	2030.7	ur	Ц1	70	7	20.2
17094	2032.2	ur	Ц1	85	6.8	20.2
17095	2033.4	ur	Ц1	85	6.7	19.9
17096	2033.8	ur	Ц1	80	6.7	22.3
17097	2034	ur	Ц1	60	6.8	20.5
17099	2039	ur	Ц1	30	7.8	27.5
17100	2039.3	ur	Ц1	10	9	29
17101.2	2039.4	ur	Ц1	60	7.9	27.5
17101.4	2039.5	ur	Ц1	80	6.7	25
17101.5	2039.5	ur	Ц1	70	7.6	26.4
17109.1	2068	ur	Ц1	40	8.7	29.4
17109.2	2068	ur	Ц1	40	8.6	29.5
17109.4	2068	ur	Ц1	40	8.5	29.3

Примечание. \*Мощность указана от подошвы баракунской свиты; \*\*O – известняки (карбонатные осадки), Ц1 – ранний диагенетический цемент, Ц2 – генерации более позднего диагенетического цемента, Ц3 – постдиагенетический цемент.



**Рис. 4.** Ковариации величин  $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta^{13}\text{C}$  в различных типах карбонатного цемента и осадочных известняках (а–д) и распределение  $\delta^{13}\text{C}$  в опробованных интервалах разреза баракунской и уринской свит (е).  
1–8 – литологический состав и фациальные особенности отложений: 1 – диамикиты, 2 – песчаники и алевролиты, 3 – алевритистые аргиллиты, 4 – карбонаты, глинистые карбонаты и мергели, 5 – переслаивание аргиллитов и мергелей, 6 – оползневые тела известняковой брекции, 7 – горизонты карбонатной цементации в алевро-аргиллитах, 8 – горизонт “венчающих доломитов”; 9, 10 – выделенные интервалы разреза: 9 – осадочных карбонатов, 10 – аргиллитов с горизонтами карбонатных конкреций и рассеянной цементации; 11–14 – опробованные петрографические классы пород: 11 – первично осадочные известняки, 12 – раннедиагенетический цемент в аргиллитах, 13 – диагенетический цемент более поздних генераций, 14 – постдиагенетический цемент.  $K^*$  (б) – кайнозойские ранне-диагенетические конкреции Северной Пацифики [Покровский, 1980; Покровский, Гладенков, 2017].

Кроме того, вдоль тренда  $\delta^{13}\text{C}$ – $\delta^{18}\text{O}$  при переходе от ранних генераций карбонатного цемента к более поздним наблюдается увеличение разброса значений  $\Delta(\delta^{18}\text{O})$  по мере уменьшения значений  $\delta^{13}\text{C}$ .

## ОБСУЖДЕНИЕ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ПОЛУЧЕННЫХ ДАННЫХ

Значительные (более 7%) флуктуации изотопного состава углерода в карбонатном цементе, наблюдавшиеся в одновозрастных тонкозернистых силикокластических осадках баракунской и уринской свит, свидетельствуют о фракционировании С-изотопной системы на ранних стадиях диагенеза. Высокие (вплоть до 14.9‰) значения  $\delta^{13}\text{C}$  предполагают, что такое фракционирование было связано с процессами биогенного метаногене-

заза, где некоторая часть “тяжелой” остаточной углекислоты принимала участие в формировании аутигенных карбонатных фаз. Метаногенез, сопровождаемый кристаллизацией ранних фаз карбоната с очень высокими (до +25‰) значениями  $\delta^{13}\text{C}$ , установлен в современных и относительно молодых кайнозойских морских и озерных осадках [Покровский, 1980; Покровский, Гладенков, 2017; Talbot, Kelts, 1986; Meister et al., 2007; Pierre et al., 2016]. Предполагается, что осаждение карбоната происходило в обогащенных  $\delta^{13}\text{C}$  поровых водах осадка ниже сульфат-метан транзитной зоны (SMTZ) на глубинах ниже поверхности осадка, обычно от нескольких сантиметров до 30 м, в условиях замкнутой системы [Barnes, Goldberg, 1976; Martens et al., 1999; Boetius et al., 2000]. Вместе с тем, глубина формирования карбонатного цемента в толще глубоководных осадков Берин-

гова моря достигает первых сотен метров [Wehrmann et al., 2011]. В этой толще был зафиксирован устойчивый рост  $\delta^{13}\text{C}$  (от 0 до +11.9‰) растворенного в поровых водах карбоната (DIC) с уменьшением глубины от 300–400 до 100 м. Далее, вплоть до подошвы SMTZ, значения  $\delta^{13}\text{C}$  быстро уменьшались до 0‰, а выше подошвы SMTZ, в приповерхностных слоях осадка, значения  $\delta^{13}\text{C}$  DIC катастрофически уменьшались до отрицательных значений в результате процессов анаэробного окисления метана (AOM). Процессы окисления сопровождались увеличением карбонатной щелочности и отложением карбонатного цемента с очень низкими (до –40‰) значениями  $\delta^{13}\text{C}$ , что является диагностическим признаком таких процессов [Judd, Hovland, 2007; Bristow, Grotzinger, 2013].

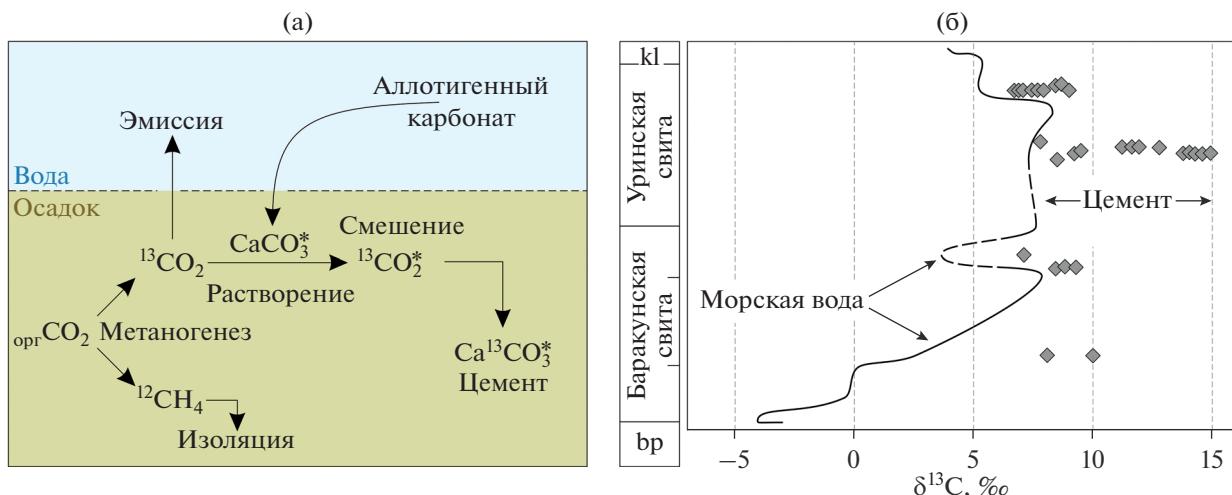
Распределение  $\delta^{13}\text{C}$  среди различных типов диагенетического кальцитового цемента в мощной толще баракунско-уринских отложений согласуется с трендом возрастания положительных значений  $\delta^{13}\text{C}$  с увеличением глубины погружения, известным для современных осадочных толщ. Однако ни в одной пробе различных выделений раннедиагенетического цемента в дальнетайгинских отложениях так и не было зафиксировано смещения  $\delta^{13}\text{C}$  в сторону отрицательных значений (см. рис. 4e), характерных для аутогенных SMTZ-карбонатов. Учитывая очень высокую вероятность осаждения карбоната в пределах SMTZ [Judd, Hovland, 2007; Regnier et al., 2011], следует заключить, что процессы анаэробного окисления метана не были характерны для обстановок раннего диагенеза баракун-уринских осадков. В таком случае, метан (вместе с другими углеводородами) либо связывался в газогидратные комплексы, как предполагалось ранее [Петров, 2018b], либо свободно мигрировал из осадка в придонную толщу вод. Причину свободной миграции метана через раздел осадок/вода обычно связывают с низкой концентрацией сульфата в поровом пространстве осадка. Например, такой механизм фракционирования наблюдался в современных строматолитах лагуны Lagoa Salgada в Бразилии, со значениями  $\delta^{13}\text{C}$  до +16‰ в карбонатных осадках и высокой концентрацией метана в водной толще лагуны [Birgel et al., 2015]. Однако в открыто-морских обстановках Дальнетайгинского палеобассейна и при предполагаемой достаточно высокой концентрации сульфата в океанской воде того времени [Zhou et al., 2016; Cui et al., 2017], подобный механизм фракционирования кажется маловероятным. В любом случае, результат такого фракционирования являлся следствием “изоляции” метана и накопления в поровом пространстве осадка остаточной углекислоты.

Фракционирование изотопов кислорода в системе метангидрат – вода не превышает 2–3‰, вследствие чего образование метангидратов не оказывает сильного влияния на изотопный состав кислорода. Однако в замкнутой системе одновременное разделение C–O-изотопных пар различных атомных масс могло стать причиной столь отчетливо наблюдаемой положительной корреляции между значениями  $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta^{13}\text{C}$  карбоната в различных генерациях цемента (см. рис. 4a–г). Примечательно, что в осадочных известняках такая корреляция отсутствует (см. рис. 4d), поскольку компоненты осадка формировались в свободно сообщавшейся с внешней средой системе. Логарифмическая зависимость распределения  $\delta^{18}\text{O}$ – $\delta^{13}\text{C}$  и тенденция к уменьшению  $\Delta(\delta^{18}\text{O})$  по мере роста значений  $\delta^{13}\text{C}$  указывает на процесс “разбавления” фракционированного аутогенного карбоната не фракционированным осадочным. Такое предположение косвенно подтверждают петрографические данные: наиболее высокие значения  $\delta^{13}\text{C}$  приурочены к глинистым осадкам с наименьшим содержанием аллотигенной (обломочной) карбонатной компоненты. В этом случае изотопный состав карбоната, наиболее близкий к составу растворенного карбоната морской воды, будет минимальным для отдельно взятого стратиграфического интервала, что в целом наблюдается между близко одновозрастными группами осадочных известняков и карбонатных цементов в пределах изученных интервалов разреза (см. рис. 4e). По изотопному составу к осадочным карбонатам наиболее близок постдиагенетический цемент карбонатных жил и конкреций cone-in-cone, поскольку состав флюида, дренировавшего стратиграфически смежные горизонты, находился в равновесии с кальцитом осадочных известняков, которые резко преобладали в разрезе по отношению к ранним аутогенным карбонатам.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Высокие (до 14.9‰) значения  $\delta^{13}\text{C}$  карбонатного цемента в алевритово-глинистых отложениях баракунской и уринской свит являются следствием биогенного метаногенеза, в процессе которого углекислота, обогащенная тяжелым изотопом, принимала участие в кристаллизации раннедиагенетических карбонатных фаз. В изученной последовательности отложений отсутствуют признаки анаэробного окисления метана, который мог либо беспрепятственно проникать из осадка в водную толщу, либо складироваться в газогидратных соединениях внутри осадочных слоев. Последнее представляется более вероятным.

Характер корреляции  $\delta^{18}\text{O}$ – $\delta^{13}\text{C}$  и закономерное распределение значений  $\delta^{13}\text{C}$  между различ-



**Рис. 5.** Схема смешения изотопных составов углерода аутигенной и аллотигеной компоненты при формировании раннедиагенетического карбонатного цемента (а) и тренд  $\delta^{13}\text{C}$ , отражающий изменения изотопного состава морской воды во время накопления осадков изученной последовательности (б), bp – большепатомская свита, kl – каланчевская свита.

ными генетическими типами аутигенного карбонатного цемента являются результатом “разбавления” тяжелой “метаногенной” углекислоты более легкой, выделявшейся при растворении обломочной карбонатной компоненты осадка (рис. 5а). Неравномерное смешение этих двух пульпов выражено в очень больших (более 7‰) вариациях значений  $\delta^{13}\text{C}$ , наблюдаемых в карбонатном цементе в пределах одних и тех же стратиграфических горизонтов. В этих горизонтах наименьшие значения  $\delta^{13}\text{C}$  показывают осадочные известняки, по изотопному составу максимально близкие к морской воде соответствующего временного интервала (см. рис. 5б).

Положительный тренд  $\delta^{13}\text{C}$  морской воды, наблюдавшийся в последовательности постледниковых отложений дальнетайгинской серии, очевидно, был связан с изоляцией аномально легкого углерода (главным образом, в составе метана) внутри мощных глубоководных терригенных и терригенно-карбонатных толщ. Очевидно, такой характер седиментогенеза являлся характерной чертой большей части геологической истории межледниковых периодов эдиакария. Эти периоды отмечены длительными положительными экскурсами  $\delta^{13}\text{C}$  и изотопными метками метаногенных процессов, которые зафиксированы в локальных зонах карбонатной цементации. Напротив, отрицательные экскурсии  $\delta^{13}\text{C}$ , в частности крупнейшая в геологической истории поздневендинская отрицательная аномалия, известная под названием “Событие Шурам-Вонока”, по-видимому, связаны с деструкцией метангидратов и окислением метана [Покровский и др., 2006б]. Локально, процессы анаэробного окисления ме-

тана выражены в очень низких (до  $-33\text{\textperthousand}$ ) значениях  $\delta^{13}\text{C}$  аутигенного карбоната [Furiyama et al., 2016; Cui et al., 2017]. Экстремальные значения  $\delta^{13}\text{C}$  карбонатных цементов в эти эпохи отклоняются в разные стороны относительно  $\delta^{13}\text{C}$ -тренда морской воды и являются результатом глобально синхронизированных событий раннего диагенеза как в периоды отрицательных [Cui et al., 2017], так и положительных  $\delta^{13}\text{C}$ -аномалий. Весьма показательным является феномен “фациальной асимметрии” в распределении аутигенного цемента и связанных с ним экстремальных значений  $\delta^{13}\text{C}$ . В эпоху положительного тренда процессы карбонатного аутигенеза смещаются в глубоководные зоны бассейна, в эпохи отрицательных значений – в мелководные фации карбонатных платформ. В полной мере такой феномен выражен в формировании Доушаньтуо Южного Китая [McFadden et al., 2008; Li et al., 2010; Tahata et al., 2013; Furiyama et al., 2016; Cui et al., 2017]. Накопление аутигенного карбоната на различных стадиях диагенеза осадков, судя по современным данным [Sun, Turchyn, 2014], могло вносить некоторые корректировки в глобальный цикл углерода. Такие корректировки могли иметь определяющее значение для глобального карбонатного цикла протерозоя [Schrag et al., 2013]. Однако вполне очевидно, что карбонатный аутигенез не менял общей направленности ни положительных, ни отрицательных  $\delta^{13}\text{C}$ -трендов в пределах этих эпох.

В современных океанах почти весь генерируемый в осадках метан окисляется анаэробно в пределах SMTZ различных фациально-климатических зон [Borowski et al., 1996; Lein, 2004; Jørgensen, Kasten, 2006; Regnier et al., 2011]. При этом

около 10% фракционированного углерода в процессе окисления связывается в аутигенный карбонат, а 90% – поступает во внешнюю среду. Вероятно, такой же порядок соотношений в распределении продуктов фракционирования имел место и в древние “метаногенные эпохи”. Таким образом, глобально коррелируемые  $\delta^{13}\text{C}$ -аномалии неопротерозоя были во многом связаны с соответствующими эпохами доминирования в накоплении газогидратных углеводородных соединений и их последующего анаэробного окисления. В предложенной схеме рассматриваются не абсолютные векторы того или иного процесса, а относительное смещение динамического равновесия глобального углеродного цикла в ту или противоположную сторону.

#### ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты № 19-05-00155 и № 19-05-00427.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Воробьева Н.Г., Сергеев В.Н. Stellarossica gen. nov. и инфрагруппа Keltmiides infragr.nov.: аномально крупные акантоморфные акритархи венда Сибири и Восточно-Европейской платформы // Палеонтологический журнал. 2018. № 5. С. 91–100.*
- Голубкова Е.Ю., Раевская Е.Г., Кузнецов А.Б. Нижневендские комплексы микрофоссилий Восточной Сибири в решении стратиграфических проблем региона // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2010. Т. 18. № 4. С. 3–27.*
- Метелкин Д.В., Верниковский В.А., Казанский А.Ю. Тектоническая эволюция Сибирского палеоконтинента от неопротерозоя до позднего мезозоя: палеомагнитная запись и реконструкции // Геология и геофизика. 2012. Т. 53. № 7. С. 883–899.*
- Петров П.Ю. Постследниковые отложения дальнетайгинской серии: ранний венд Уринского поднятия Сибири. Сообщение 1. Баракунская свита // Литология и полез. ископаемые. 2018а. № 5. С. 459–472.*
- Петров П.Ю. Постследниковые отложения дальнетайгинской серии: ранний венд Уринского поднятия Сибири. Сообщение 2. Уринская и каланчевская свиты и история бассейна // Литология и полез. ископаемые. 2018б. № 6. С. 521–538.*
- Покровский Б.Г. Условия образования диагенетических карбонатов кайнозойских отложений о. Карагинского (Восточная Камчатка). // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1980. № 12. С. 88–98.*
- Покровский Б.Г., Мележик В.А., Буякайте М.И. Изотопный состав С, О, Sr и S в позднедокембрийских отложениях патомского комплекса, Центральная Сибирь. Сообщение 1. Результаты, изотопная стратиграфия и проблемы датирования // Литология и полез. ископаемые. 2006а. № 5. С. 505–530.*
- Покровский Б.Г., Мележик В.А., Буякайте М.И. Изотопный состав С, О, Sr и S в позднедокембрийских отложениях патомского комплекса, Центральная Сибирь. Сообщение 2. Природа карбонатов с ультранизкими и ультравысокими значениями  $\delta^{13}\text{C}$  // Литология и полез. ископаемые. 2006б. № 6. С. 642–654.*
- Покровский Б.Г., Буякайте М.И. Геохимия изотопов С, О и Sr в неопротерозойских карбонатах юго-западной части Патомского палеобассейна, юг Средней Сибири // Литология и полез. ископаемые. 2015. № 2. С. 159–186.*
- Покровский Б.Г., Гладенков Ю.Б. Условия диагенетического карбонатообразования в кайнозойских отложениях Западной Камчатки по изотопным (С и О) данным // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 2017. № 4. Выпуск № 36. С. 5–12.*
- Рудько С.В., Петров П.Ю., Кузнецов А.Б. и др. Уточненный тренд  $\delta^{13}\text{C}$  в дальнетайгинской серии Уринского поднятия (венд, юг Средней Сибири) // ДАН. 2017. Т. 477. № 5. С. 590–594.*
- Чумаков Н.М., Покровский Б.Г., Мележик В.А. Геологическая история патомского комплекса, поздний до-кембрий, Средняя Сибирь // ДАН. 2007. Т. 413. № 3. С. 379–383.*
- Чумаков Н.М., Семихатов М.А., Сергеев В.Н. Опорный разрез вендских отложений юга Средней Сибири // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2013. Т. 21. № 4. С. 26–51.*
- Barnes R.O., Goldberg E.D. Methane production and consumption in anoxic marine sediments // Geology. 1976. V. 4. P. 297–300.*
- Birgel D., Meister P., Lundberg R. et al. Methanogenesis produces strong  $^{13}\text{C}$  enrichment in stromatolites of Lagoa Salgada, Brazil: a modern analogue for Palaeo-/Neoproterozoic stromatolites? // Geobiology. 2015. V. 13. P. 245–266.*
- Boetius A., Ravenschlag K., Schubert C.J. et al. A marine consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane // Nature. 2000. V. 407. P. 623–626.*
- Borowski W.S., Paull C.K., Ussler W. III. Marine pore fluid sulfate profiles indicate in situ methane flux from underlying gas hydrate // Geology. 1996. V. 24. P. 655–658.*
- Bristow T.F., Grotzinger J.P. Sulfate availability and the geological record of cold-seep deposits // Geology. 2013. V. 41. P. 811–814.*
- Cobbold P.R., Rodriguez N. Seepage forces, important factors in the formation of horizontal hydraulic fractures and bedding-parallel fibrous veins (“beef” and “cone-in-cone”) // Geofluids. 2007. V. 7. P. 313–322.*
- Cobbold P.R., Zanella A., Rodrigues N., Løseth H. Bedding-parallel fibrous veins (beef and cone-in-cone): Worldwide occurrence and possible significance in terms of fluid overpressure, hydrocarbon generation and mineralization // Mar. Petrol. Geol. 2013. V. 43. P. 1–20.*
- Cui H., Kaufman A.J., Peng Y. et al. The Neoproterozoic Hüttenberg  $\delta^{13}\text{C}$  anomaly: Genesis and global implications // Precambrian Res. 2018. V. 313. P. 242–262.*
- Cui H., Kaufman A.J., Xiao S. et al. Was the Ediacaran Shuram Excursion a globally synchronized early diagenetic event? Insights from methane-derived authigenic carbonates in the uppermost Doushantuo Formation, South China // Chem. Geol. 2017. V. 450. P. 59–80.*
- Grotzinger J.P., Fike D.A., Fischer W.W. Enigmatic origin of the largest-known carbon isotope excursion in Earth’s history // Nature Geosci. 2011. V. 4. P. 285–292.*

- Flemings P.B., Liu X., Winters W.J. Critical pressure and multiphase flow in Blake Ridge gas hydrates // *Geology*. 2003. V. 31. P. 1057–1060.
- Furuyama S., Kano A., Kunimitsu Y. et al. Diagenetic overprint to a negative carbon isotope anomaly associated with the Gaskiers glaciation of the Ediacaran Doushantuo Formation in South China // *Precambrian Res.* 2016. V. 276. P. 110–122.
- Halverson G.P., Wade B.P., Hurtgen M.T., Barovich K.M. Neoproterozoic chemostratigraphy // *Precambrian Res.* 2010. V. 182. P. 337–350.
- Hoffman P.F., Kaufman A.J., Halverson G.P., Schrag D.P. Neoproterozoic snowball Earth // *Science*. 1998. V. 281. P. 1342–1346.
- Husson J. M., Maloof A.C., Schoene B. et al. Stratigraphic expression of Earth's deepest  $d^{13}C$  excursion in the Wonoka Formation of South Australia // *Amer. J. Sci.* 2015. V. 315. P. 1–45.
- Jørgensen B.B., Kasten S. Sulfur cycling and methane oxidation // *Marine Geochemistry* / Eds H.D. Schulz, M. Zabel. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2006. P. 271–309.
- Judd A.G., Hovland M. Seabed Fluid Flow: The Impact on Geology, Biology and the Marine Environment. Cambridge: Cambridge University Press, 2007. 475 p.
- Kuzmichev A.B., Bibikova E.V., Zhuravlev D.Z. Neoproterozoic (~ 800 Ma) orogeny in the Tuva-Mongolia Massif (Siberia): island arc – continent collision at the northeast Rodinia margin // *Precambrian Res.* 2001. V. 110. P. 109–126.
- Lein A.Yu. Authigenic carbonate formation in the ocean // *Lithology and Mineral Resources*. 2004. V. 39. P. 1–30.
- Li C., Love G.D., Lyons T.W. et al. A stratified redox model for the Ediacaran ocean // *Science*. 2010. V. 328. P. 80–83.
- Martens C.S., Albert D.B., Alperin M.J. Stable isotope tracing of anaerobic methane oxidation in the gassy sediments of Eckernförde Bay, German Baltic Sea // *Amer. J. Sci.* 1999. V. 299. P. 589–610.
- McFadden K.A., Huang J., Chu X. et al. Pulsed oxidation and biological evolution in the Ediacaran Doushantuo Formation // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*. 2008. V. 105(9). P. 3197–3202.
- Meinholt G., Jensen S., Høyberget M. et al. First record of carbonates with spherulites and cone-in-cone structures from the Precambrian of Arctic Norway, and their palaeoenvironmental significance // *Precambrian Res.* 2019. V. 328. P. 99–110.
- Meister P., McKenzie J.A., Vasconcelos C. et al. Dolomite formation in the dynamic deep biosphere: results from the Peru Margin // *Sedimentology*. 2007. V. 54. P. 1007–1032.
- Melezhik V.A., Fallick A.E., Pokrovsky B.G. Enigmatic nature of thick sedimentary carbonates depleted in  $^{13}C$  beyond the canonical mantle value: the challenges to our understanding of the terrestrial carbon cycle // *Precambrian Res.* 2005. V. 137. P. 131–165.
- Melezhik V.A., Pokrovsky B.G., Fallick A.E. et al. Constraints on  $^{87}Sr/^{86}Sr$  of Late Ediacaran seawater: insight from Siberian high-Sr limestones // *J. Geol. Soc.* 2009. V. 166. P. 183–191.
- Meng Q., Hooker J., Cartwright J. Early overpressuring in organic-rich shales during burial: evidence from fibrous calcite veins in the Lower Jurassic Shales-with-Beef Member in the Wessex Basin, UK // *J. Geol. Soc.* 2017. V. 147. P. 869–882.
- Moczydlowska M., Nagovitsin K. Eriacaran radiation of organic-walled microbiota recorded in the Ura Formation, Patom Uplift, East Siberia // *Precambrian Res.* 2012. V. 198–199. P. 1–24.
- Osborne M.J., Swarbrick R.E. Mechanisms for generating overpressure in sedimentary basins: a reevaluation // *AAPG Bulletin*. 1997. V. 81. P. 1023–1041.
- Pierre C., Blanc-Valleron M.M., Caquineau S. et al. Mineralogical, geochemical and isotopic characterization of authigenic carbonates from the methane-bearing sediments of the Bering Sea continental margin (IODP Expedition 323, Sites U1343–U1345) // *Deep Sea Res.* 2016. Part II. V. 125–126. P. 133–144.
- Powerman V., Shatsillo A., Chumakov N. et al. Interaction between the Central Asian Orogenic Belt (CAOB) and the Siberian craton as recorded by detrital zircon suites from Transbaikalia // *Precambrian Res.* 2015. V. 267. P. 39–71.
- Regnier P., Dale A.W., Arndt S. et al. Quantitative analysis of anaerobic oxidation of methane (AOM) in marine sediments: A modeling perspective // *Earth Sci. Rev.* 2011. V. 106. P. 105–130.
- Schrag D.P., Higgins J.A., Macdonald F.A., Johnston D.T. Authigenic carbonate and the history of the global carbon cycle // *Science*. 2013. V. 339. P. 540–543.
- Sergeev V.N., Knoll A.H., Vorob'eva N.G. Ediacaran microfossils from the Ura Formation, Baikal\_Patom Uplift, Siberia: taxonomy and biostratigraphic significance // *Paleontol. J.* 2011. V. 85(5). P. 987–1011.
- Sovetov J.K. Vendian foreland basin of the Siberian cratonic margin: Paleopangean accretionary phases // *Rus. J. Earth Sci.* 2002. V. 4. P. 363–387.
- Sun X., Turchyn A.V. Significant contribution of authigenic carbonate to marine carbon burial // *Nat. Geosci.* 2014. V. 7. P. 201–204.
- Tahata M., Ueno Y., Ishikawa T. et al. Carbon and oxygen isotope chemostratigraphies of the Yangtze platform, South China: decoding temperature and environmental changes through the Ediacaran // *Gondwana Res.* 2013. V. 23. P. 333–353.
- Talbot M., Kelts K. Primary and diagenetic carbonates in the anoxic sediments of Lake Bosumtwi, Ghana // *Geology*. 1986. V. 14. P. 912–916.
- Wang X., Jiang G., Shi X., Xiao S. Paired carbonate and organic carbon isotope variations of the Ediacaran Doushantuo Formation from an upper slope section at Siduping, South China // *Precambrian Res.* 2016. V. 273. P. 53–66.
- Wehrmann L.M., Risgaard-Petersen N., Schrum H.N. et al. Coupled organic and inorganic carbon cycling in the deep subseafloor sediment of the northeastern Bering Sea Slope (IODP Exp. 323) // *Chem. Geol.* 2011. V. 284. P. 251–261.
- Xiao S., Narbonne G.M., Zhou C. et al. Towards an Ediacaran Time Scale: Problems, Protocols, and Prospects // *Episodes*. 2016. V. 39(4). P. 540–555.
- Zhou C., Guan C., Cui H. et al. Methane-derived authigenic carbonate from the lower Doushantuo Formation of South China: Implications for seawater sulfate concentration and global carbon cycle in the early Ediacaran ocean // *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 2016. V. 461. P. 145–155.

## C–Isotopic Evidence of Methanogenesis in the Sediments of the Dal’nyaya Taiga Group (Lower Vendian of the Patom Basin, Siberia)

P. Yu. Petrov<sup>1, #</sup>, B. G. Pokrovsky<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Geological Institute of the Russian Academy of Sciences, Pyzhevsky per., 7, Moscow, 119017 Russia*

<sup>#</sup>*e-mail: petrov-geo-home@rambler.ru*

Received May 29, 2019; Revised May 29, 2019; Accepted October 30, 2019

The results of lithological, petrographic, and C–O isotope studies of various types of diagenetic and post-diagenetic carbonate cements in silty mudstones, as well as coeval limestones from postglacial deposits of the Dal’nyaya Taiga Group of the Patom Basin of Siberia are presented. Evidence of methane generation has been obtained, but not of its anaerobic oxidation. High (up to 14.9 ‰)  $\delta^{13}\text{C}$  values of the earliest carbonate cement generations in the mudstones of the Barakun and Ura formations are the result of extreme isotopic fractionation during biogenic methanogenesis. The absence of isotopic signatures of anaerobic oxidation of methane indicates its isolation in the subsequent reaction pathways, which suggests the accumulation of gas hydrate compounds inside the sedimentary layers. An analysis of the distribution and correlation of  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  in authigenic and sedimentary carbonates provides new arguments in favor of the connection of the global  $\delta^{13}\text{C}$  trend of the Ediacaran with the epochs of predominant accumulation of gas hydrate hydrocarbon compounds inside deep-sea sedimentary strata and their subsequent anaerobic oxidation.

*Keywords:* C–O-isotopes, Ediacaran, Vendian, Dal’nyaya Taiga Group, Patom Basin.