

Тематический семинар «Литология палеокарста» Thematic seminar «Lithology of paleocarst»



УДК: 551.733.33[282.247.42], 552.541; 551.314

DOI: 10.19110/geov.2022.7.3

# Происхождение цементолитов в верхнесилурийских лагунных отложениях Северного Урала

## Е.С. Пономаренко

Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; esponomarenko@geo.komisc.ru

Отложения верхнесилурийской проксимальной зарифовой лагуны, широко развитые в бассейне р. Илыч, были детально изучены ранее. Одними из удивительных образований в них являются крупные (до 1.0 м в поперечнике) участки с зональными цементами (цементолиты), на происхождение которых имеются различные точки зрения. Образцы цементолитов, которые были изучены микроскопическим и изотопным методами, имеют сложную морфологию, характеризующуюся чередованием горизонтальных и вертикальных элементов. Внутреннее их строение обусловлено ростом (от стенок к центру) зонального радиально-фибрового кальцита с тонкими прослоями мелко- и тонкозернистых доломитов. Большинство предлагаемых трактовок (перекристаллизованные строматопороидеи, структуры строматактис или каналы метановых источников) были отброшены, так как одна или несколько характеристик цементолитов противоречили им. Палеокарстовая интерпретация по крайней мере не имеет противоречий по всем трем рассмотренным характеристикам: морфологической, литологической и геохимической. В общих чертах проведена реконструкция формирования палеокарста.

Ключевые слова: верхний силур, цементолиты, палеокарст, изотопия С и О.

# Cementstones origin in the Upper Silurian lagoon deposits of the Northern Urals

### E. S. Ponomarenko

Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar

The Upper Silurian proximal lagoon deposits, widely developed in the Ilych River basin, were previously studied in detail. One of the surprising fabrics in them is large (up to 1.0 m in diameter) areas with zonal cements (cementstones), there are different points of view on their origin. The samples of these cementstones investigated by microscopic and isotopic methods, have a complex morphology characterized by horizontal and vertical element alterations. This internal texture is conditioned by centripetal zonal radial-fibrous calcite growth with thin layers of fine-grained dolomites. Most of the proposed interpretations (recrystallized stromatoporoids, stromatactis fabric, or methane spring cannels) were rejected because one or more cementstone features contradicted them. The paleokarst interpretation at least has no contradictions in all three characteristics considered: morphological, lithological, and geochemical. The  $\delta^{13}$ C values of cementstones (and the host rocks at the boundary with them) vary within 0.9–1.95 ‰ (PDB), while the  $\delta^{18}$ O values have narrower variations (25.51–25.88 ‰ SMOW in one case and 25.11–25.48 ‰ SMOW in the other case). In addition, these  $\delta^{18}$ O values are higher than those in the host rocks.

Keywords: Upper Silurian, cementstones, paleokarst, C and O isotopes.

#### Введение

Отложения проксимальной позднесилурийской зарифовой лагуны широко развиты в бассейне р. Илыч, где образуют полосу около 10 км шириной (рис. 1). Краткие данные об их составе, строении и условиях образования были представлены ранее [1, 2, 4]. Одним из удивительных образований в строении этих толщ являются крупные (до 1.0 м) участки с зональными цементами (цементолиты), вскрытые в обн. 109 (рис. 1), о генезисе которых исследователями высказывались разные мнения. Так, например, В. А. Варсанофьева [3, с. 63–64] писала: «... в верхних частях толщи появляется характерная структура, которую мы назвали "псевдостроматопоровой". В известняках, характеризующихся такой структурой, можно различить участки различной величины и формы, охваченные более или менее широкой каймой сероватого цвета. Кайма слагается из однообразно ориентированных шестоватых кристаллов кальцита, расположенных параллельно друг другу и перпендикулярно краю полос. Кроме того, в такой

**Для цитирования:** Пономаренко Е. С. Происхождение цементолитов в верхнесилурийских лагунных отложениях Северного Урала // Вестник геонаук. 2022. 7(331). С. 20–31. DOI: 10.19110/geov.2022.7.3.

**For citation:** Ponomarenko E. S. Cementstones origin in the Upper Silurian lagoon deposits of the Northern Urals. Vestnik of Geosciences, 2022, 7(331), pp. 20–31, doi: 10.19110/geov.2022.7.3.



**Рис. 1.** Расположение изученных разрезов: а — географическое расположение района на р. Илыч; b — схематическая карта расположения обн. 109

Fig. 1. Location of the studied section: a – geographical location of the area on the Ilych River; b – schematic map of the location of the outcrop 109

кайме часто наблюдается тонкая продольная полосчатость. Это придает полосам сходство со структурой перекристаллизованных колоний строматопор, за которые их первоначально и принимали. Изучение многочисленных шлифов В. Н. Рябининым обнаружило такую сильную перекристаллизацию, при которой трудно решить вопрос о том, образовались ли эти структуры по каким-либо органическим остаткам и не были ли такими остатками строматопоры. Такая возможность не исключена...». А. И. Антошкина [1, 2] относила их к строматактисам, а саму толщу, вскрытую в этом обнажении, — к иловому холму. Позднее происхождение пород, вскрытых в обн. 109, было пересмотрено [4] и они были переинтерпретированы как образования ближней зарифовой лагуны, а участки цементолитов были предположительно отнесены к заполнениям палеокарста.

Цель настоящей работы — представить детальную литологическую и изотопную характеристику участ-

ков цементолитов в верхнесилурийских зарифовых отложениях, а также рассмотреть различные варианты их образования.

#### Материал и методы

Материалом для работы послужили два образца цементолитов из обн. 109 на р. Илыч (детальное описание разреза дано в работе [4]). Из образцов были сделаны шлифы, изучавшиеся под поляризационным микроскопом ЛОМО ПОЛАМ РП-1. Из различных частей образцов ручной микродрелью Skil высверливались порошки для анализа изотопов углерода и кислорода (13 шт.; табл. 1). Диаметр высверленных участков составлял 1.0-1.5 мм. Для изотопного анализа использовался метод проточной масс-спектрометрии в режиме постоянного потока гелия (CF-IRMS) на аналитическом комплексе фирмы ThermoFisher Scientific (Бремен, Германия) с системой подготовки и ввода проб GasBench II, соединенной с масс-спектрометром DELTA V Advantage (аналитик И. В. Смолева). Значения  $\delta^{13}$ С даны в промилле относительно стандарта PDB, δ<sup>18</sup>О — стандарта SMOW. При калибровке использованы международные стандарты NBS 18 и NBS 19. Ошибка определения оставляет ± 0.15 ‰. Анализы проводились в ЦКП «Геонаука» ИГ Коми НЦ УрО РАН.

#### Результаты

Цементолиты встречаются в разрезе верхнесилурийских зарифовых отложений на нескольких уровнях [4]. Два из этих уровней были изучены детально (рис. 2).

**Морфология** цементолитов может быть достаточно сложной (рис. 3). В общих чертах можно выделить два основных элемента: горизонтальные и вертикальные, которые, сочетаясь, могут создавать сложные конфигурации (рис. 3, a–d). Самые простые формы в целом имеют удлинение вдоль поверхностей напластования (горизонтальные), иногда совпадая с границами плитчатых отдельностей вмещающих известняков. Более сложные формы характеризуются наличием нескольких уровней горизонтально удлиненных элементов, соединенных вертикальными «перемычками».

Цементолиты, как уже упоминалось [4], сложены зональным радиально-фибровым кальцитом (рис. 3; 4, a, e; 5, c, d). Зональность подчеркивается тонкими прослоями мелко- и тонкозернистых доломитов. Здесь важно также отметить, что в зональной последовательности наблюдаются несогласия, выраженные в виде неправильных (волнистых или карманообразных) границ между двумя разными зонами (рис. 5, c), или угловые несогласия, хорошо проявляемые при обрисовке зональности (рис. 3, b, d). Однако в общем границы зон ровные и гладкие. Рост кристаллов происходил от краевых областей цементолитов к их центру.

Вмещающие породы на границе с цементолитами имеют некоторые особенности. Так, например, в некоторых случаях отмечается срезание осадочных зерен (рис. 4, е). Кроме того, в слое 6 (рис. 2) осадочные зерна сцементированы кальцитом со специфическим волнистым погасанием. Причем на промежутке от границы с цементолитами на глубину до 3 мм во вмеща-



Рис. 2. Литологическая колонка верхнесилурийских отложений в обн. 109 на р. Илыч. Черные квадраты в изотопной кривой — данные для вмещающих пород; желтые квадраты — цементолиты; желтые ромбы — доломит. Условные обозначения: 1 — известняки, 2 — известняковые песчаники, 3 — доломиты; а — ооиды, b — обломки известняков (закрашенные серым — с рифовым дебрисом), с — сгустки, d — фенестры, е — раковины гастропод, f — створки брахиопод, g дазикладовые водоросли, h — раковины остракод, i — онколиты, j — колонии строматопороидей, k — стилолитовые швы, l — крустификационные корки, т — цементолиты, n — микробиальные ламиниты, о — пелитоморфный кальцит

**Fig. 2.** Lithological column of the Upper Silurian deposits in outcrop 19 on the Ilych River. Black squares in the isotope curve are data for host rocks, yellow square – cementstones, yellow diamonds – dolomite. Symbols, 1 – limestones, 2 – lime sand-stones, 3 – dolostones; a – ooids, b – limestone clasts (shared in gray – with reef debris), c – clots, d – fenestrae, e – gastropod shells, f – brachiopod valves, g – dasyclade algae, h – ostracode shells, i – oncoids, j – stromatoporoid colonies, k – stylolites, l – coniatolites, m – cementstones, n – microbial laminites, o – micrites





Рис. 3. Морфология цементолитов в верхнесилурийских породах разреза обн. 109 на р. Илыч: а — крупный цементолит, сложенный зональным кальцитом (полевое фото, слой 16); b — то же, что и а. Зарисовка по фотографии, чтобы подчеркнуть распространение основных типов пород (серое — вмещающие известняки; голубое — вторичная доломитизация) и характер стратиграфии зональности кальцита; с — цементолит сложной морфологии (полевое фото, слой 16); d — то же, что и с. Зарисовка по фотографии, чтобы подчеркнуть распространение основных типов пород (серое — вмещающие известняки; голубое — вторичная доломитизация) и характер стратиграфии зональности кальцита; е — цементолит, развитый вдоль поверхности напластования известняков (полевое фото, слой 10)

**Fig 3.** Morphology of cementstones in the Upper Silurian rocks of the outcrop-109 section on the Ilych River: a — large cementstone composed of zoned calcite (field photo, layer 16); b — same as a. Sketching from photograph to emphasize the main rock types distribution (gray – host limestones; blue — secondary dolostones) and stratigraphy of calcite zoning; c — cementstone of complex morphology (field photo, layer 16); d — same as c. Sketching from a photograph to emphasize the main rock types distribution (gray – host limestones; blue — secondary dolostones) and the stratigraphy of calcite zoning; e — cementstone developed along the limestone bedding surface (field photo, layer 10)

ющую породу кристаллы кальцита в основном столбчатые, а в интервале 3–8 мм кальцит с волнистым погасанием имеет столбчатую и изометричную формы кристаллов (рис. 4, d). Последняя форма, впрочем, может быть просто поперечным сечением этих столбчатых кристаллов. В интервале 8–30 мм от границы с цементолитами вокруг осадочных зерен развиты корки, состоящие из кальцита типа «собачьи зубы» с более поздним друзовым спаритовым цементом (рис. 4, с). Первый из них также имеет волнистое погасание, тогда как второй тип показывает прямое погасание кристаллов, что характерно для остальной части вмещающих пород. Непосредственно на границе с вмещающими породами также развита тонкая (0.10–0.15 мм) оторочка из кальцита с волокнистым погасанием, на которой в дальнейшем начинается рост радиально-фибрового кальцита цементолитов (рис. 4, е).

В цементолитах слоя 16 (рис. 2) мы видим несколько иную картину. Здесь вокруг осадочных зерен цементации кальцитом с волнистым погасанием практически не наблюдается; зерна сцементированы более крупным (0.25–0.40 мм) блоковым спаритовым **Таблица 1.** Значения  $\delta^{13}$ С и  $\delta^{18}$ О цементолитов и вмещающих пород в обн. 109 р. Илыч, Северный Урал (места отбора проб см. рис. 4, а и рис. 5, а, d)

**Table 1.** The  $\delta^{13}$ C and  $\delta^{18}$ O values of cemntstones and host rock in the outcrop 109, Ilych River, Northern Urals<br/>(for the sampling location see fig. 4, a and fig. 5, a, d)

№ слоя Bed No.	№ обр. Sample No.	Характеристика Characteristics	$\delta^{13}$ C, ‰ PDB	δ <sup>18</sup> O, ‰ SMOW
СЛОЙ 6 ВЕD 6	П-Ил109/6	Вмещающая порода Host rock	1.03	24.49
	П-Ил109/6-1	Доломит из цементолита Dolomite from cementstone	0.45	24.89
	П-Ил109/6-2	Радиально-фибровый кальцит Radial-fibrous calcite	1.95	25.51
	П-Ил109/6-3	Радиально-фибровый кальцит Radial-fibrous calcite	1.30	25.55
	П-Ил109/6-4	Вмещающая порода, зона 0–3 мм Host rock, 0–3 mm from cementstone	1.24	25.85
	П-Ил109/6-5	Вмещающая порода, зона 3–8 мм Host rock, 3–8 mm from cementstone	1.17	25.88
	П-Ил109/6-6	Вмещающая порода, зона 8 мм – 3 см Host rock, 8 mm – 3 cm from cementstone	0.9	24.77
СЛОЙ 16 ВЕD 16	П-Ил109/16	Вмещающая порода Host rock	2.03	24.17
	П-Ил109/16d	Участки доломитизации Dolomitization areas	1.7	24.40
	П-Ил109/16b	Радиально-фибровый кальцит Radial-fibrous calcite	2.28	25.11
	П-Ил109/16с	Радиально-фибровый кальцит Radial-fibrous calcite	2.34	25.46
	П-Ил109/17-1	Кальцит на стенке Calcite on the wall	-0.11	24.47
	П-Ил109/17-2	Кальцитовый «силт» Calcite silt	2.45	27.89

кальцитом (рис. 5, с, d). На границе цементолитов и вмещающей породы также имеется зона неравной толщины (0.1–0.5 мм), сложенная очень тонкозернистым (0.01–0.05 мм) кальцитом (рис. 5, d).

**Значения** δ<sup>13</sup>С и δ<sup>18</sup>О (рис. 4, b и 5, b) цементолитов показывают одну интересную закономерность, а именно более высокие значения δ<sup>18</sup>О. Если для вмещающих пород этого разреза характерны значения δ<sup>18</sup>О в основном 24.0...24.5 ‰ (вариации — от 23.5 до 24.8 ‰) [4], то для цементолитов  $\delta^{18}$ O > 25 ‰ (табл. 1). Важно отметить, что значения δ<sup>18</sup>О радиально-фибровых кальцитов в цементолитах и на границах с ними вмещающих известняков почти одинаковые (25.51... 25.88 ‰; табл. 1). Однако внутри вмещающей породы, на удалении от границы с цементолитом, где появляются уже друзовые спаритовые цементы, характерные для вмещающих пород, изотопные значения  $\delta^{18}$ O смещаются в диапазон значений 24.77 ‰, в целом для них характерный [4; табл. 1]. Изотопный состав углерода в разных частях изученных образований варьирует в большем диапазоне (0.90...1.95 ‰), при значениях  $\delta^{13}$ С вмещающей породы 1.03 ‰.

#### Обсуждение

Как упоминалось выше, эти цементолиты разными исследователями относились к возможным перекристаллизованным строматопороидеям [3], строматактисам [1, 2] или палеокарсту [4]. Кроме того, они имеют определенное сходство с каналами подводных метановых источников [15]. В этом разделе будут обсуждаться данные интерпретации.

Цементолиты как перекристаллизованные строматопороидеи. Действительно, при диа- и эпигенезе ценостеумы строматопороидей могут претерпевать сильные изменения [16], вплоть до формирования структур, напоминающих изученные здесь образования. Как правило, кальцит, замещающий ценостеумы строматопороидей, отражает направление их роста (то есть снизу вверх). Однако рост радиальнофибровых кристаллов цементолитов в обн. 109 происходил от их границ с вмещающими породами к центру. Это, с одной стороны, не поддерживает предположение о происхождении изученных образований как перекристаллизованных строматопороидей. С другой стороны, озвученный факт четко свидетельствует о том, что цементолиты представляют собой продукт заполнения былых пустот.

Цементолиты как строматактисы. Строматактисы — это один из типов фенестрового строения (fenestral fabric) — текстур заполнения пустот, характеризующихся удлиненной формой, неправильным потолком и плоским основанием. Большинство исследователей сейчас соглашаются с тем, что название «строматактис» может относиться к заполненным спаритом образованиям, которые включены в микритовые известняки и формируются при направленной от стенок полостей к их центру цементацией радиальнофибровыми цементами [10]. Плоское дно, как правило, является результатом осаждения микрозернистых



**Рис. 4.** Особенности цементолита, слой 6: а — взаимоотношение цементолита и вмещающей породы. Цифры обозначают места отбора проб на изотопный анализ. Шлиф П-Ил109/6-2015; b — график значений  $\delta^{13}$ С и  $\delta^{18}$ О цементолита. Черный квадрат — вмещающая порода, желтые квадраты — цементолит и вмещающая порода на границе с нею, желтый ромб — доломит из цементолита; с — вмещающая порода на глубине 0.8–3.0 см от границы с цементолитом. Отмечается цементация «гранулярным» («собачьи зубы»?) вокруг зерен и друзовым (межзерновое пространство) кальцитами. Шлиф П-Ил109/6-2015; d — вмещающая порода на глубине 3.0–8.0 мм от границы с цементолитом. Цементом служат крустификационный (фасцикулярно-оптический?) и «гранулярный» кальциты. Шлиф П-Ил109/6-2015; е — граница цементолита и вмещающей породы. Отмечается усечение осадочных зерен во вмещающей породе. Они сцементированы исключительно фасцикулярно-оптическим кальцитом. Сам цементолит сложен радиально-фибровым кальцитом. Шлиф П-Ил109/6-2015

**Fig 4.** The cementstone features, layer 6: a – relationship between cementston and host rock. The numbers indicate the sampling sites for isotopic analysis. Thin section P-II109/6-2015; b – plot of  $\delta^{13}$ C and  $\delta^{18}$ O values of cementstone. Black square – host rock; yellow squares – cementstones and host rock on the border with it; yellow diamonds – dolomite from cementstone; c – wall rock at a depth of 0.8–3.0 cm from the interface with cementstone. Cementation is noted with «granular» («dog teeth»?) around the grains, and with druzy (intergranular space) calcite. Thin section P-II109/6-2015; d – wall rock at a depth of 3.0 to 8.0 mm from the boundary with the cementstone. Crustifying (fascicular-optical?) and «granular» calcite serve as cement. Thin section P-II109/6-2015; e – boundary between cementstone and host rock. There is a truncation of sedimentary grains in the host rock. They are cemented exclusively by fascicular-optical calcite. The cementstone itself is composed of radial-fibrous calcite. Thin section P-II109/6-2015



Рис. 5. Особенности цементолитов, слой 16: а — известняковый песчаник с мелкими участками цементолитов, сложенными радиаксиально-фибровым кальцитом. Значки с цифровыми обозначениями — точки отбора проб на изотопный анализ. Шлиф П-Ил109/16-2015; b — график значений  $\delta^{13}$ С и  $\delta^{18}$ О цементолитов и вмещающих пород в слое 16. Черный квадрат — вмещающая порода; голубой ромб — пятна доломитизации; желтые квадраты – цементолиты; серый квадрат — перекристаллизованная порода на границе с цементолитом; желтый ромб — кальцитовый силт на границе растворенной породы и цементолита; с — зональный цементолит. Белые стрелки показывают несогласную границу двух кальцитовых зон, указывающих на событие эрозии/растворения. Красный квадрат — участок шлифа, изображенный на d. Шлиф П-Ил109/17-2015. d — граница перекристаллизованной / частично растворенной вмещающей породы и цементолита. Значки с цифровыми обозначениями — точки отбора проб на изотопный анализ. Шлиф П-Ил109/17-2015

**Fig. 5.** The cementstone features, layer 16: a – lime sandstone with small areas of cementstones composed of radial-fibrous calcite. Icons with numerical designations – sampling points for isotopic analysis. Thin section P-Il109/16-2015; b – plot of  $\delta^{13}$ C and  $\delta^{18}$ O values for cementstones and host rocks in layer 16. Black square is the host rock; blue diamonds – spots of dolostones; yellow squares – cementstones; gray square – recrystallized rock at the boundary with cementstone; yellow diamonds – calcite silt at the boundary of dissolved rock and cementstone; c – zonal cementstone. White arrows show a discordant boundary between two calcite zones indicating an erosion/dissolution event. The red square is the section of the section shown in d. Thin section P-Il109/17-2015; d – boundary of recrystallized / partially dissolved wall rock and cementstone. Icons with numerical designations – sampling points for isotope analysis. Thin section P-Il109/17-2015

внутренних осадков. Строматактисы впервые были описаны в нижнекаменноугольных отложениях Бельгии и являются одним из диагностических признаков иловых холмов [10, 23]. В настоящее время приняты две модели их образования: модель губок (за счет разложения мягких тканей губок и последующей внутренней эрозии [6]) и микробиальная модель [9, 20].

Единственное сходство изученных в обн. 109 цементолитов со строматактисами — это цементация от стенок полости к её центру. В остальном цементолиты не имеют плоского основания, обусловленного наличием внутренних осадков (рис. 4, с, d). Кроме того, изученный разрез содержит большое количество обломочных известняков [4] и никоим образом не напоминает по своему строению иловые холмы. Поэтому строматактисовое происхождение данных цементолитов также не находит подтверждения.

Цементолиты как каналы метановых источников. Морфологически описанные здесь образования имеют определенное сходство с каналами метановых источников, показанных на примере верхнемеловых Тепи Бьюттс (Tepee Buttes) [15]. Кроме того, в пользу этого предположения говорят такие элементы, как развитие зональных цементов, нахождение глобулярных цементов (кальцит с волнистым погасанием) и проявления гигантизма у фаунистических остатков, связанных с метановыми источниками (некоторые раковины гастропод в обн. 109 превышают 10 см). Однако отложения, образованные под влиянием метановых высачиваний, имеют очень низкие значения δ<sup>13</sup>С, достигающие -40...-45 ‰ (например, 15, 18, 19, 22). Изотопные значения  $\delta^{13}$ С цементолитов ( $\delta^{13}$ С > 0 ‰; табл. 1) не поддерживают такую интерпретацию.

Цементолиты как палеокарст. Как показано выше, цементолиты имеют в своем строении отдельные элементы, характерные для различных образований совершенно разного генезиса. Однако в каждом из них имелись особенности, противоречащие тем или иным трактовкам. Палеокарстовая интерпретация по крайней мере не имеет противоречий по всем трем рассмотренным характеристикам: морфологической, литологической и геохимической. Поэтому в этом разделе цементолиты будут рассмотрены с позиций развития карста.

1. Сложная морфология цементолитов может быть связана с эволюцией пустот в изменяющихся условиях (многофазные системы пустот [11]). Так, например, идеальное поперечное сечение фреатических каверн округлое (форма минимального трения). В изученном обнажении такие элементы морфологии цементолитов заметны на рис. 3, b и d. Кроме того, для поперечных разрезов фреатических форм пустот [11] характерно удлинение вдоль трещин, причем часто проводящими каналами могут быть поверхности напластования пород, как это ясно видно на рис. 3, е. В случаях, когда полости покидают фреатическую зону (вследствие изменения уровня грунтовых вод) и попадают в вадозную зону, меняется и конфигурация гидрологических потоков. В этом случае важным направлением движения вод вследствие силы гравитации становится вертикальное. Поэтому часто поперечные сечения вадозных форм карста представляют собой траншеи или колодцы. В случаях, когда вадозный дренаж наследует фреатические проходы, получаются Т-образные проходы или проходы в виде замочной скважины [11]. Сходные элементы морфологии изученных цементолитов заметны на рис. 3, а и b. С этих позиций на рис. 3, с и d (нижняя правая часть) вертикальная «перемычка» может быть интерпретирована как вадозное растворение и эрозия вмещающей породы и соединение двух былых уровней фреатического палеокарста. Более гладкие очертания горизонтальных элементов в морфологии цементолитов (интерпретируемых как фреатические по происхождению), которые ассоциируются с наложенным вадозным карстованием, можно связать (вслед за [11]) с более высокой скоростью вадозных потоков. В целом морфологически изученные цементолиты похожи на палеокарст из эдиакарской свиты Dengying Южного Китая [7].

2. Цементы, как упоминалось выше, представлены зональным радиально-фибровым кальцитом, включающими тонкие зоны, сложенные доломитом. Форма кальцита называемого ещё столбчатым (columnar) или палисадным (palisade) кальцитом, является обычной для спелеотем [11, 12, 21]. Гладкие поверхности кальцитовых корок и рост от стенок к центру свидетельствуют в данном случае об осаждении карбоната в пленке воды на стенках палеопустот [12, 14], что характерно, в частности, для вадозных сред. Кальцитдоломитовую зональность можно объяснить двумя способами: 1) осаждение кальцита приводит к уменьшению содержания Ca<sup>2+</sup> в растворе. При неизменных концентрациях Mg<sup>2+</sup> этот раствор становится пересыщенным по отношению к доломиту, что соответственно приводит к его садке [12]; 2) подсыхание пленки воды будет приводить к остановке роста кальцитов и вторичной доломитизации их поверхности. В любом случае важно отметить, что в последовательности зонального роста цементов ясно видны несогласия (рис. 3, b, d; рис. 5, c), которые свидетельствуют о перерывах в осаждении, связанных, по всей видимости, с событиями растворения и/или эрозии.

3. Кальцит на границе с вмещающими породами. Кроме срезания осадочных зерен (рис. 4, е), что является одним из диагностических признаков наличия в этом разрезе палеокарста [4], интересными оказываются цементы.

Характерное волнистое погасание, возможно, указывает на первично арагонитовую минералогию кальцита [10, 21]. Вместе с изопахитовыми корками они указывают на цементацию в морской фреатической зоне [10, 14]. В то же время они напоминают так называемые глобулярные (botryoidal) цементы [10], но отличаются от них отсутствием характерной формы. Важно отметить, что эти фреатические цементы находятся вокруг цементолитов, но не являются их частью. Скорее всего, это связано с дискретностью проявления разных этапов цементации. Здесь, вероятно, важно упомянуть об исследованиях диагенеза не острове Андрос [25], где среди прочего была описана цементация осадков в самой верхней части фреатической зоны. Она связана с тем, что вадозная зона на о-ве Андрос имеет малую мощность (до 0.8 м) и процессы эвапотранспирации, таким образом, затрагивают и верхнюю часть фреатической зоны. Это приводит к испарению вод на поверхности последней, резкому их пересыщению карбонатом кальция и, как следствие, к цементации.

В слое 16 мы видим несколько иную картину. Здесь вокруг остатков осадочных зерен на границе с цементолитами нет цементации агрегатами кальцита с волнистым погасанием; зерна сцементированы более крупным спаритовым кальцитом (размеры зерен 0.25-0.4 мм), который напоминает блоковый кальцитовый цемент, характерный для метеорных (фреатических и вадозных) сред, и осаждается после растворения арагонитовых цементов и/или рекристаллизации более мелких зерен [10]. На границе «рекристаллизованной» вмещающей породы и цементолитов из радиальнофибрового кальцита есть зона неравной толщины (от 0.1 до 0.5 мм), сложенная очень тонкозернистым кальцитом (0.01-0.05 мм), или «кальцитовым микритом» (рис. 5, d). Эта зона, вероятно, также имеет вадозное происхождение, так как микрокристаллический кальцит упоминается как один из типов вадозных цементов [10]. По данным [12], субмикроскопические кальциты являются обычными компонентами натечных и омываемых брызгами воды образований современных пещер.

4. Значения  $\delta^{13}C u \delta^{18}O$ . Некоторый разброс значений  $\delta^{13}C$  в изученных цементолитах является, по всей видимости, результатом смешения метеорных вод (с облегченным изотопным составом) и растворяемых карбонатов (с тяжелым изотопным составом). Это обычная особенность новообразованных в вадозной зоне карбонатов [12, 13, 17, 24].

Другой вопрос — причина разницы значений δ<sup>18</sup>О (в некоторых случаях на 1 ‰) цементолитов и вмещающих их пород. В современных осадках такая разница часто объясняется разной минералогией карбонатов. Так, например, значения  $\delta^{18}$ О арагонита обычно на ~1 ‰ больше значений низкомагнезиальных кальцитов [24]. Однако на примере древних карбонатов к такой интерпретации следует относиться с большой осторожностью, так как преобразование арагонита в низкомагнезиальный кальцит обычно происходит через растворение первого с осаждением второго в виде цемента [10, 14]. Даже если кальцит с волнистым погасанием был первично арагонитовым и каким-то образом сохранил свои изотопные сигнатуры через все постседиментационные преобразования, то разница δ<sup>18</sup>О между ними и радиально-фибровыми кальцитами цементолитов (которые, согласно [21], имеют первично-низкомагнезиальный состав) составляет не более 0.3 ‰ (см. табл. 1), что делает такую интерпретацию маловероятной.

Одним из самых главных факторов фракционирования изотопов, меняющих отношение <sup>18</sup>О/<sup>16</sup>О, является температура. В этом случае цементолиты формировались при температурах на 2-4 °С ниже, чем температуры формирования вмещающих пород. Теоретически такое возможно. Интерпретация осаждения радиально-фибровых кальцитов цементолитов в пленке воды на стенках палеопустот (см. выше) означает, что формирование цементолитов происходило во время перерывов в осадконакоплении, связанных с падениями уровня моря. Так, например, западнее, в обн. 101 (см. рис. 1), микробиальные ламиниты с трещинами усыхания, также являющиеся индикатором регрессии, имеют значения  $\delta^{18}O = 25.26 \%$  [4]. Кроме того, известен факт, что происходит улавливание <sup>16</sup>О в континентальных ледниковых массах, что приводит к сдви-

гу отношения <sup>18</sup>О/<sup>16</sup>О в Мировом океане. В этом случае утяжеляется изотопный состав кислорода дождей [5, 8], являющихся одним из важных источников кислорода в карбонатах спелеотем [17]. Однако решение вопроса, связаны ли эти незначительные колебания уровня моря с вековыми колебаниями климата и могли ли они быть настолько сильными (по данным [8],  $\delta^{18}$ О морской воды увеличивается на 0.11 ‰ на каждые 10 м отступающего уровня моря во время наступления ледников), выходит далеко за рамки настоящей работы. Кроме того, испарение на суше могло удалять более легкие изотопы кислорода, а оставшийся рассол будет иметь более тяжелый изотопный состав кислорода. Этот сценарий мог быть связан с образованием каличеподобных известняков [4], известных в отложениях верхнесилурийской зарифовой лагуны. Однако они не имеют таких высоких значений  $\delta^{18}$ O.

Таким образом, вариации  $\delta^{13}$ С, по всей видимости, являются отражением смешения метеорных вод с облегченным изотопным составом углерода и растворяемых карбонатов с тяжелым изотопным составом. Значения  $\delta^{18}$ О, скорее всего, были связаны с температурным фактором. Однако сценарии реализации этого фактора могут быть столь разными, что на настоящем этапе исследований у нас не хватает данных, чтобы определить, какой именно из них являлся решающим. В любом случае, утяжеление  $\delta^{18}$ О скорее соответствует падениям (по крайней мере, некоторым) относительного уровня моря, так как похожие значения  $\delta^{18}$ О регистрируются и в некоторых микробиальных ламинитах с трещинами усыхания в других обнажениях.

#### История формирования и развития палеокарста в позднесилурийской зарифовой лагуне

Реконструкция истории палеокарста в общих чертах показана на рис. 6.

Основные черты формирования осадочных последовательностей в проксимальной зарифовой лагуне (рис. 6, а), по которым развивался палеокарст, были уже рассмотрены ранее [4]. Лагуна представляла собой осадочную систему сложного строения, характеризующуюся мозаичным распределением фаций, в составе которых выделяются области островного мелководья, разделенные участками со спокойным гидродинамическим режимом. В последних формировались сгустковые карбонаты. Область островного мелководья характеризовалась широким распространением известняковых песков, с которыми, как правило, ассоциируются изученные цементолиты.

Падение относительного уровня моря привело к субаэральному воздействию на сформировавшиеся осадки (рис. 6, b). Вероятная быстрая цементация привела к диагенетическому «созреванию» осадка и превращению его в породу, что сформировало области, которые могли легко растворяться (рис. 4, d, e). Во время дождей пресные воды просачивались сквозь проницаемый осадок и быстро достигали поверхности фреатической зоны, уменьшая насыщение грунтовых вод к карбонатным минералам. Это приводило к развитию первичного и ещё слабого подземного карста, следы которого мы можем наблюдать в слое 10 (рис. 3, e).



**Рис. 6.** Реконструкция общих черт эволюции палеокарста в позднесилурийской зарифовой лагуне

d

Phreatic zone

**Fig. 6.** Reconstruction of the general features of the paleokarst evolution in the Late Silurian backreef lagoon По всей видимости, все эти процессы также ассоциировались с доломитизацией, так как пятнистая доломитизация в целом также совпадает с уровнями палеокарстования.

По мере продолжающегося падения относительного уровня моря формируются новые границы раздела сред (вадозной и фреатической зон), что приводит к развитию новых карстующихся уровней (рис. 6, с). В то же время увеличение мощности вадозной зоны расширяет путь просачивающихся пресных и не насыщенных к карбонатам кальция вод и, следовательно, приводил к большим масштабам вадозного растворения. Так как осадки уже были в достаточной степени сцементированы, вадозные воды использовали для стока «покинутые» фреатическими водами карстовые элементы, с одной стороны расширяя их, а с другой создавая вертикальные каналы вадозного карста, соединяющие различные уровни фреатического карста [11].

Постепенное увеличение мощности вадозной зоны приводило к продолжающемуся растворению осадков и пород не насыщенными в отношении карбонатов пресными водами в верхней её части. Но по мере проникновения этих вод в карбонатную толщу происходило насыщение и пересыщение их карбонатом кальция. Дегазация СО2 пленки воды на стенах палеокарста (рис. 6, d) приводила к осаждению зональных кальцитов, постепенно залечивавших палеополости. Эти новообразованные кальциты имеют хотя и повышенные, но в то же время достаточно однообразные значения  $\delta^{18}$ О. Важно отметить, что значения  $\delta^{18}$ О ранних фреатических цементов и спелеотем достаточно сходны, что свидетельствует о незначительном временном лаге между осаждением первых и вторых, при условии, что между этими событиями происходило ещё и растворение.

Несогласное залегание некоторых кальцитовых корок спелеотем друг на друге свидетельствует о том, что осаждение иногда сменялось растворением/эрозией и обратно. Это говорит о том, что этапы, по крайней мере развития карста (рис. 6, с, d), могли как сменять друг друга, так и, возможно, протекать одновременно. К сожалению, чтобы попытаться рассчитать и оценить баланс растворения к осаждению в этой диагенетической системе, необходимы такие параметры, как пористость/проницаемость осадка, характер стока и количество дождей [25], которые для позднесилурийского времени отсутствуют.

#### Заключение

Таким образом, в результате исследований цементолитов в лудловско-нижнелудфордских зарифовых отложениях установлено следующее.

Изученные цементолиты имеют сложную морфологию, описываемую как чередование горизонтальных и вертикальных элементов. Внутренняя структура их характеризуется ростом зонального радиальнофибрового кальцита от стенок полостей к их центру. Зональность подчеркивается тонкими прослоями мелко- и тонкозернистых доломитов. Кроме того, в зональной последовательности наблюдаются несогласия, выраженные в виде неправильных границ между зонами, а также угловые несогласия. Вмещающие породы на границах с цементолитами имеют кальциты со специфическим волнистым погасанием или блоковые спаритовые кальциты.

Цементолиты по одному или нескольким элементам своего строения имеют сходство с перекристаллизованными строматопороидеями, структурами строматактис или каналами метановых источников. Однако для каждой из этих трактовок имеются особенности, противоречащие им. Палеокарстовая интерпретация по крайней мере не имеет противоречий по всем трем рассмотренным характеристикам: морфологической, литологической и геохимической.

Значения  $\delta^{13}$ С и  $\delta^{18}$ О цементолитов и пород на границе с ними оказываются более высокие в отношении  $\delta^{18}$ О (>25 ‰). Однако на удалении от границы с цементолитами значения  $\delta^{18}$ О смещаются в диапазон 24.77 ‰, характерный в целом для отложений зарифовой лагуны. Разброс значений  $\delta^{13}$ С цементолитов интерпретируется как результат смешения отношений  $^{13}$ С/ $^{12}$ С облегченного СО<sub>2</sub> метеорных вод с более тяжелым изотопным составом растворяемых карбонатов. Вопрос о причинах разницы значений  $\delta^{18}$ О цементолитов и вмещающих пород на настоящий момент не имеет решения и должен стать предметом будущих исследований.

Реконструкция формирования палеокарста в общих чертах представлена в виде последовательности из четырех стадий: А — осаждение верхнесилурийских карбонатов зарифовой лагуны; В — падение относительного уровня моря, которое привело к субаэральному воздействию, ранняя цементация осадков и растворение на границе вадозной и фреатической зон; С — формирование новых границ вадозной и фреатической зон по мере продолжающегося падения уровня моря, формирование новых карстующихся уровней; D — образование радиально-фибровых кальцитов в плен-

ке воды на стенках палеокарстовых полостей. Несогласное залегание некоторых кальцитовых корок спелеотем друг на друге свидетельствует о том, что осаждение иногда сменялось растворением/эрозией и обратно.

Работа выполнена в рамках темы НИР «Осадочные формации: вещество, седиментация, литогенез, геохимия, индикаторы литогенеза, реконструкция осадконакопления». Автор выражает благодарность д. г.-м. н. А. И. Антошкиной, к. г.-м. н. Т. В. Майдль, к. г.-м. н. А. Н. Сандуле и к. г.-м. н. Т. П. Митюшевой за обсуждение материала, а также замечания и редакционные правки к тексту статьи.

#### Литература

1. *Антошкина А. И*. Рифы в палеозое Печорского Урала. СПб.: Наука, 1994. 154 с.

2. *Антошкина А. И*. Рифообразование в палеозое (север Урала и сопредельные области). Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 303 с.

3. *Варсанофьева В. А.* Геологическое строение территории Печоро-Илычского государственного заповедника // Тр. Печоро-Илычского гос. заповедника, 1. М., 1940. С. 5–214.

4. Пономаренко Е. С. Литологические и изотопные (δ<sup>13</sup>C, δ<sup>18</sup>O) особенности верхнесилурийских отложений зарифовой лагуны бассейна р. Илыч (Северный Урал) // Вестник геонаук. 2021.№ 11(323). С. 43–54. DOI: 10.19110/geov.2021. 11.4

5. *Allan J. R., Matthews R. K.* Isotope signatures associated with early meteoric diagenesis // Sedimentology, 1982. V. 29. P. 797–817.

6. *Bourque P. A., Boulvain F.* A model for the origin and petrogenesis of Red Stromatactis Limestone of Paleozoic mud mounds // J. Sed. Petrol., 1993. V. 63. P. 607–619.

7. *Ding Y., Chen D., Zhou X., Guo C., Huang T., Zhang G.* Cavity-filling dolomite speleothems and submarine cements in the Ediacaran Dengying microbialites, South China: Responses to high-frequency sea-level fluctuations in an 'aragonite-dolomite sea' // Sedimentology, 2019. V. 66. P. 2511–2537. doi: 10.1111/sed.12605

8. *Fairbanks R.G., Matthews R.K.* The marine oxygen isotope record in Pleistocene coral, Barbados, West Indies // Quat. Res., 1978. V. 1. P. 181–196.

9. *Flajs G.*, *Hüssner H.* A microbial model for the Lower Devonian Stromatactis mud mounds of the Montagle Noire (France) // Facies, 1993. V. 29. P. 179–194.

10. *Flügel E.* Microfacies of Carbonate Rocks, analysis, interpretation and application. Berlin: Springer Publisher, 2010. 984 p.

11. *Ford D*. Characteristic of Dissolutional Cave Systems in Carbonate Rocks // In: Paleokarst (Eds by N. P. James, P. W. Choquette). Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong: Springer-Verlag, 1988. P. 25–57.

12. *Gonzalez L.A., Lohmann K.C.* Controls on mineralogy and composition of spelean carbonates: Carlsbad Caverns, New Mexico // In: Paleokarst (Eds by N.P. James, P.W. Choquette). Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong: Springer-Verlag, 1988. P. 81–101.

13. *Immenhauser A*. On the delimitation of the carbonate burial realm // The Depositional Record, 2021. (в печати). DOI: https://doi.org/10.1002/dep2.173.

14. *James N. P., Choquette P. W.* Limestones — the meteoric diagenesis environment // Diagenesis (Ed. by i. A. Mcillreath, D. W. Morrow) / Geosci. Canada Reprint Ser., 1990. V. 11, No. 4. P. 161–194.

15. *Kauffman E. G., Arthur M. A., Howe B., Scholle P. A.* Widespread venting of methane-rich fluids in Late Cretaceous (Campanian) submarine springs (Tepee Buttes), Western Interior seaway, U.S.A. // Geology, 1996. V. 24. No. 9. P. 799–802.

16. Kershaw S., Munnecke A., Jarochowska E., Young G. Paleozoic stromatoporoid diagenesis: a synthesis // Facies, 2021. V. 67. 43 p. DOI: https://doi.org/10.1007/s10347-021-00628-x

17. Lohmann K. C. Geochemical Patterns of Meteoric Diagenesis System and their Application to studies of Paleokarst // In: Paleokarst (Eds by N.P. James, P.W. Choquette). Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong: Springer-Verlag, 1988. P. 58–80.

18. Lu Y., Yang X., Lin Z., Sun X., Yang Y., Peckmann J. Reducing microenvironments promote incorporation of magnesium ions into authigenic carbonate forming at methane seeps: Constraints for dolomite formation // Sedimentology, 2021. v. 66. P. 2945-2964. doi: 10.1111/sed.12919.

19. Paull C. K., Chanton J. P., Neumann A. C., Costos J. A., Martens C. S., Showers W. Indicators of methane-derived carbonates and chemosynthetic organic carbon deposits: Examples fron the Florida Escarpment // Palaios, 1992. V. 7. No. 4. P. 361–375.

20. *Pratt B*. R. Stromatolitic framework of carbonate mud mounds // J. Sed. Petrol., 1982. V. 52. P. 1203–1227.

21. *Railsback L. B.* A Atlas of Speleothem Microfabrics, 2000. http://railsback.org/speleoatlas/SAindex1.html. (04.04.2022)

22. *Rio M., Roux M., Renard M., Schein E.* Chemical and isotopic features of present day bivalve shells fron hydrothermal vents or cold seeps // Palaios, 1992. V. 7. P. 351–360.

23. *Rodriguez-Martinez M*. Mud Mounds // In: Encyclopedia of Geobiology (Eds by J. Reitner, V. Thiel). Encyclopedia of Earth Science Series, Springer, Heidelberg, 2011. P. 667–675.

24. *Swart P. K.* The geochemistry of carbonate diagenesis: The past, present and future // Sedimentology, 2015. V. 62. P. 1233–1304. doi: 10.1111/sed.12205.

25. *Whitaker F. F., Smart P. L.* Geochemistry of meteoric diagenesis in carbonate islands of the northern Bahamas: 2. Geochemical modeling and budgeting of diagenesis // Hdrological processes, 2007. V. 21. P. 967–982. DOI: 10.1002/hyp.6533.

#### References

1. Antoshkina A. I. *Rify v paleozoye Pechorskogo Urala* (Reefs in the Paleozoic in the Petchorian Urals). St. Petersburg: Nauka, 1994, 154 pp.

2. Antoshkina A. I. *Rifoobrazovaniye v paleozoe (sever Urala i sopredel'nyje oblasti)* (Reef formation in the Paleozoic (northern part of the Urals and adjacent areas)). Ekaterinburg: UB RAS, 2003, 303 p.

3. Varsanofyeva V. A. *Geologicheskoye stroeniye territorii Pechoro-Ilychskogo gosudarstvennogo zapovednika* (Geological structure of the Pechora-Ilych State Reserve territory). Proceedings of the Pechora-Ilych State Reserve, 1, Moscow, 1940, pp. 5–214.

4. Ponomarenko E.S. *Litologicheskiye i izotopnyye* ( $\delta^{13}C$ ,  $\delta^{18}O$ ) osobennosti verkhnesiluriyskikh otlozheniy zarifovoy laguny basseyna r. Ilych (Severnyy Ural) (Lithological and isotopic ( $\delta^{13}C$  and  $\delta^{18}O$ ) features of the Upper Silurian back-reef lagoon deposits of the Ilych River Basin, the Northern Urals). Vestnik of Geosciences, 2021, No. 11(323), pp. 43–54. DOI: 10.19110/ geov.2021.11.4

5. Allan J. R., Matthews R. K. Isotope signatures associated with early meteoric diagenesis. Sedimentology, 1982, V. 29, pp. 797–817.

6. Bourque P. A., Boulvain F. A model for the origin and petrogenesis of Red Stromatactis Limestone of Paleozoic mud mounds, J. Sed. Petrol., 1993, V. 63, pp. 607–-619.

7. Ding Y., Chen D., Zhou X., Guo C., Huang T., Zhang G. Cavity-filling dolomite speleothems and submarine cements in the Ediacaran Dengying microbialites, South China: Responses to high-frequency sea-level fluctuations in an 'aragonite-dolomite sea'. Sedimentology, 2019, V. 66, pp. 2511–2537. doi: 10.1111/sed.12605

8. Fairbanks R. G., Matthews R. K. The marine oxygen isotope recor in Pleistocene coral, Barbados, West Indies. Quat. Res., 1978, V. 1, pp. 181–196.

9. Flajs G., Hüssner H. A microbial model for the Lower Devonian Stromatactis mud mounds of the Montagle Noire (France). Facies, 1993, V. 29, pp. 179–194.

10. Flügel E. Microfacies of Carbonate Rocks, analysis, interpretation and application. Berlin: Springer Publisher, 2010, 984 p. 11. Ford D. Characteristic of Dissolutional Cave Systems in Carbonate Rocks. In: Paleokarst (Eds by N. P. James, P.W. Choquette). Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong: Springer-Verlag, 1988, pp. 25–57.

12. Gonzalez L. A., Lohmann K. C. Controls on mineralogy and composition of spelean carbonates: Carlsbad Caverns, New Mexico. In: Paleokarst (Eds by N.P. James, P.W. Choquette). Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong: Springer-Verlag, 1988, pp. 81–101.

13. Immenhauser A. On the delimitation of the carbonate burial realm. The Depositional Record, 2021, (in print). DOI: https://doi.org/10.1002/dep2.173.

14. *James N. P., Choquette P. W.* Limestones — the meteoric diagenesis environment. Diagenesis (Ed. by i. A. Mcillreath, D. W. Morrow). Geosci. Canada Reprint Ser., 1990, V. 11, No. 4, pp. 161–194.

15. Kauffman E. G., Arthur M. A., Howe B., Scholle P. A. Widespread venting of methane-ric fluids in Late Cretaceous (Campanian) submarine springs (Tepee Buttes), Western Interior seaway, U.S.A., Geology, 1996, V. 24, No. 9, pp. 799–802.

16. Kershaw S., Munnecke A., Jarochowska E., Young G. Paleozoic stromatoporoid diagenesis: a synthesis. Facies, 2021, V. 67, 43 p. DOI: https://doi.org/10.1007/s10347-021-00628-x

17. Lohmann K. C. Geochemical Patterns of Meteoric Diagenesis System and their Application to studies of Paleokarst. In: Paleokarst (Eds by N.P. James, P.W. Choquette). Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong: Springer-Verlag, 1988, pp. 58–80.

18. Lu Y., Yang X., Lin Z., Sun X., Yang Y., Peckmann J. Reducing microenvironments promote incorporation of magnesium ions into authigenic carbonate forming at methane seeps: Constraints for dolomite formation. Sedimentology, 2021, V. 66, pp. 2945–2964. doi: 10.1111/sed.12919.

19. Paull C. K., Chanton J. P., Neumann A. C., Costos J. A., Martens C. S., Showers W. Indicators of methane-derived carbonates and chemosynthetic organic carbon deposits: Examples fron the Florida Escarpment. Palaios, 1992. V. 7, No. 4, pp. 361–375.

20. Pratt B. R. Stromatolitic framework of carbonate mud mounds. J. Sed. Petrol., 1982, V. 52, pp. 1203–1227.

21. *Railsback L*. B. A Atlas of Speleothem Microfabrics, 2000. http://railsback.org/speleoatlas/SAindex1.html. (04.04.2022)

22. Rio M., Roux M., Renard M., Schein E. Chemical and isotopic features of present day bivalve shells fron hydrothermal vents or cold seeps. Palaios, 1992, V. 7, pp. 351–360.

23. Rodriguez-Martinez M. Mud Mounds. In: Encyclopedia of Geobiology (Eds by J. Reitner, V. Thiel). Encyclopedia of Earth Science Series, Springer, Heidelberg, 2011, pp. 667–675.

24. Swart P. K. The geochemistry of carbonate diagenesis: The past, present and future. Sedimentology, 2015, V. 62, pp. 1233–1304. doi: 10.1111/sed.12205.

25. Whitaker F. F., Smart P. L. Geochemistry of meteoric diagenesis in carbonate islands of the northern Bahamas: 2. Geochemical modeling and budgeting of diagenesis. Hdrological processes, 2007, V. 21, pp. 967–982. DOI: 10.1002/hyp.6533.

Поступила в редакцию / Received 28.03.2022

31