

Vestnik of Geosciences
Вестник геонаук

Ноябрь
November
2023,
№ 11 (347)

Журнал издается под научно-методическим руководством Отделения наук о Земле РАН
The journal is published under the research and methodological guidance of the RAS Department of Earth Sciences

Главный редактор *А. М. Асхабов*

Зам. главного редактора *И. Н. Бурцев*

Зам. главного редактора *О. Б. Котова*

Ответственный секретарь *И. В. Козырева*

Редакционный совет

Л. Н. Андреичева, Сыктывкар, Россия
А. И. Антошкина, Сыктывкар, Россия
Т. М. Безносова, Сыктывкар, Россия
М. А. Богдасаров, Брест, Беларусь
М. А. Т. М. Брокманс, Тронхейм, Норвегия
Д. А. Бушнев, Сыктывкар, Россия
Ю. Л. Войтеховский, Апатиты, Россия
А. Д. Гвишиани, Москва, Россия
В. А. Жемчугова, Москва, Россия
А. В. Журавлев, Сыктывкар, Россия
В. А. Каширцев, Новосибирск, Россия
М. Комак, Любляна, Словения
С. В. Кривовичев, Санкт-Петербург, Россия
С. К. Кузнецов, Сыктывкар, Россия
М. Мартинс, Ору-Прету, Бразилия
Т. П. Майорова, Сыктывкар, Россия
П. Мянник, Таллин, Эстония
А. И. Николаев, Апатиты, Россия
Б. М. Осовецкий, Пермь, Россия
Ю. Ф. Патраков, Кемерово, Россия
И. В. Пеков, Москва, Россия
Д. В. Пономарев, Сыктывкар, Россия
В. Н. Пучков, Екатеринбург, Россия
Д. Ю. Пущаровский, Москва, Россия
А. М. Пыстин, Сыктывкар, Россия
Ш. Сан, Мяньян, Китай
К. М. Соджа, Гамильтон, Нью-Йорк, США
О. В. Удоратина, Сыктывкар, Россия
М. А. Федонкин, Москва, Россия
А. Г. Шеломенцев, Владивосток, Россия

Технический редактор *Г. Н. Каблис*

Заведующий редакцией *Т. А. Некучаева*

Chief Editor *A. M. Askhabov*

Deputy Chief Editor *I. N. Burtsev*

Deputy Chief Editor *O. B. Kotova*

Executive Secretary *I. V. Kozyreva*

Editorial Board

L. N. Andreicheva, Syktyvkar, Russia
A. I. Antoshkina, Syktyvkar, Russia
T. M. Beznosova, Syktyvkar, Russia
M. A. Bogdasarov, Brest, Belarus
M. A. T. M. Broeckmans, Trondheim, Norway
D. A. Bushnev, Syktyvkar, Russia
Yu. L. Voytekhovsky, Apatity, Russia
A. D. Gvishiani, Moscow, Russia
V. A. Zhemchugova, Moscow, Russia
A. V. Zhuravlev, Syktyvkar, Russia
V. A. Kashirtcev, Novosibirsk, Russia
M. Komac, Ljubljana, Slovenia
S. V. Krivovichev, St. Petersburg, Russia
S. K. Kuznetsov, Syktyvkar, Russia
M. Martins, Ouro Preto, Brazil
T. P. Mayorova, Syktyvkar, Russia
P. Männik, Tallinn, Estonia
A. I. Nikolaev, Apatity, Russia
B. V. Osovetsky, Perm, Russia
Yu. F. Patrakov, Kemerovo, Russia
I. V. Pekov, Moscow, Russia
D. V. Ponomarev, Syktyvkar, Russia
V. N. Puchkov, Yekaterinburg, Russia
D. Yu. Pushcharovsky, Moscow, Russia
A. M. Pystin, Syktyvkar, Russia
Sh. Sun, Mianyang, China
C. M. Soja, Hamilton, NY, USA
O. V. Udoratina, Syktyvkar, Russia
M. A. Fedonkin, Moscow, Russia
A. G. Shelomentsev, Vladivostok, Russia

Technical Editor *G. N. Kablis*

Managing Editor *T. A. Nekuchaeva*

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

Выходит ежемесячно. Основан в 1995 году академиком Н. П. Юшкиным.
Предыдущее название:
Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН

Пятилетний импакт-фактор РИНЦ журнала (2022) – **0.324**

SCIENTIFIC JOURNAL

Monthly issued. Founded in 1995 by Academician N. P. Yushkin.
Former title:
Vestnik of Institute of Geology of Komi SC UB RAS

Five-year RSCI impact factor (2022) — **0.324**

geo.komisc.ru/vestnik

Содержание

Научные статьи

Геохимия редкоземельных элементов и цериевая аномалия в морских осадочных карбонатах: современные представления
С. А. Дуб, Г. А. Мизенс 3

Палеопочвы кровли протерозойского фундамента территории Курской магнитной аномалии
Т. В. Алексеева, А. П. Любарова, А. О. Алексеев..... 18

Микросферолиты в биогенно-абиогенной системе карбонатообразования (на примере нижнемэотических карбонатов, мыс Казантип, Керченский п-ов)
А. И. Антошкина 26

Изотопный состав и условия образования фаменских карбонатолитов Центрально-Хорейверского вала (Хорейверская впадина, Печорская плита)
Н. А. Матвеева 37

Некоторые детали строения северной центриклинали Косью-Уньинской синклинали (р. Илыч, Северный Урал)
Л. А. Шмелёва, Е. С. Пономаренко 48

Хроника, события, факты. История науки

50 лет лаборатории литологии и геохимии осадочных формаций Института геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН..... 59

Content

Scientific articles

Geochemistry of rare earth elements and cerium anomaly in sedimentary marine carbonates: modern concepts
S. A. Dub, G. A. Mizens..... 3

Paleosols of the Proterozoic basement roof of the Kursk magnetic anomaly area
T. V. Alekseeva, A. P. Lubarova, A. O. Alekseev 18

Microspherulites in a biogenic-abiogenic carbonate formation (the Lower Maeotian carbonates, Cape Kazantip, the Kerch Peninsula)
A. I. Antoshkina 26

Isotopic composition and conditions of formation of Famennian carbonatolites of the Central-Khoreyver arch (Khoreyver Depression, Pechora Plate)
N. A. Matveeva..... 37

Some details of the structure of the northern centricline of the Kos'yu-Un'ya syncline (Ilych River, Northern Urals)
L. A. Shmeleva, E. S. Ponomarenko 48

Chronicle, events, facts. History of Science

The 50th anniversary of the laboratory of lithology and geochemistry of sedimentary formations of the Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS 59

Правила оформления статей

Vestnik article Formatting

geo.komisc.ru/vestnik/authors

Литолого-геохимическая школа | Lithological-geochemical school

Обзорная статья / Review article

УДК 550.42+550.46 DOI: 10.19110/geov.2023.11.1

Геохимия редкоземельных элементов и цериевая аномалия в морских осадочных карбонатах: современные представления

С. А. Дуб, Г. А. Мизенс

Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург
sapurins@gmail.com, mizens@igg.uran.ru

В статье дан обзор публикаций, посвящённых геохимии редкоземельных элементов (РЗЭ) и Y в морских осадочных карбонатах (известняках и доломитах) в контексте использования цериевой аномалии ($Ce_{аном}$) для определения окислительно-восстановительных условий в древней морской воде. Рассмотрены физико-химические свойства РЗЭ и Y, проблема нормализации их содержаний в экзогенных образованиях, поведение в Мировом океане и в хемогенных отложениях, происхождение аномалий La, Ce, Eu, Gd и способы их расчёта, методические аспекты работы с образцами, вопросы контаминации и влияния разных компонентов карбонатных пород на результаты анализа валовых проб и кислотных вытяжек, а также критерии определения гидрогенных спектров РЗЭ и Y.

Ключевые слова: *РЗЭ и Y, фракционирование, нормализация, морская вода, гидрогенные спектры, контаминация, аномалии Ce, Eu, La, Gd, редокс-обстановки.*

Geochemistry of rare earth elements and cerium anomaly in sedimentary marine carbonates: modern concepts

S. A. Dub, G. A. Mizens

Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, UB RAS, Yekaterinburg

The article review the geochemistry of rare earth elements (REE) in sedimentary marine carbonates (limestones and dolostones) with respect to using the cerium anomaly as a proxy for redox conditions in ancient seawater. The physicochemical properties of REE and Y, the problem of normalizing their contents in sediments, behavior in the World Ocean and in chemogenic deposits, the origin of La, Ce, Eu, Gd anomalies and their calculations, sample preparation techniques, contamination problem and the influence of non-carbonate REE+Y-hosting phases to whole rock and acidic leachate compositions, as well as criteria for determining seawater-like pattern are considered.

Keywords: *REE and Y, fractionation, normalization, seawater, seawater-like pattern, contamination, anomalies of Ce, Eu, La, Gd, redox conditions.*

Введение

Величина цериевой аномалии[1] (Ce/Ce*) в морских осадочных карбонатах широко используется для оценки окислительно-восстановительных (redox) обстановок в древних бассейнах седиментации (German, Elderfield, 1990; Tostevin et al., 2016; Liu et al., 2021; Cao et al., 2022). По сравнению с рядом других геохимических индикаторов, учитывающих относительные концентрации редокс-чувствительных элементов в объектах исследований, данный параметр — один из самых надёжных, поскольку обладает наибольшей устойчивостью к постседиментационным преобразованиям (Webb, Kamber, 2000; Bau, Alexander, 2006; Liu et al., 2019; Lau, Hardisty, 2022). В конечном счете достоверность реконструкций среды седиментации на основе микроэлементного состава карбонатных пород зависит от многих факторов, к числу которых относятся состав и генезис отложений, пробоподготовка и аналитическая методика, способ расчёта аномалий и интерпретация полученных данных. В настоящей публикации представлен обзор современных представлений

[1] Следует различать цериевую аномалию ($Ce_{аном}$) как явление и её численные значения — величину Ce/Ce*. Системы расчёта аномалии в ранних работах (Elderfield, Greaves, 1982; Wright et al., 1984) действительно позволяли получать отрицательные и положительные значения этой величины (тогда как отсутствию $Ce_{аном}$ соответствовало значение Ce/Ce* = 0), но они не стали широко использоваться. В современных способах расчёта аномалии (они рассмотрены в тексте статьи) низкие значения Ce/Ce* (> 0, менее 1) свойственны отрицательной $Ce_{аном}$, положительной $Ce_{аном}$ соответствуют значения Ce/Ce* > 1, тогда как значения Ce/Ce* = 1 свидетельствуют об отсутствии $Ce_{аном}$.

Для цитирования: Дуб С. А., Мизенс Г. А. Геохимия редкоземельных элементов и цериевая аномалия в морских осадочных карбонатах: современные представления // Вестник геонаук. 2023. 11(347). С. 3–17. DOI: 10.19110/geov.2023.11.1

For citation: Dub S. A., Mizens G. A. Geochemistry of rare earth elements and cerium anomaly in sedimentary marine carbonates: modern concepts. Vestnik of Geosciences, 2023, 11(347), pp. 3–17, doi: 10.19110/geov.2023.11.1

о влиянии обозначенных факторов на диагностику редокс-статуса палеобассейнов.

Помимо хемогенных и биохемогенных карбонатов в качестве архивов информации о древней морской воде могут рассматриваться также силициты (Murray et al., 1990; Bau, Dulski, 1996; Alexander et al., 2008) и фосфаты (фосфориты), однако последние только в некоторых случаях сохраняют «сигнал» морской воды, так как их состав во многом определяется средой диагенеза (Jarvis et al., 1994; Shields, Webb, 2004; Ильин, 2008; Маслов, 2017).

Физико-химические свойства РЗЭ

Поведение Ce невозможно рассматривать в отрыве от геохимии РЗЭ в целом. К последним обычно относят семейство из пятнадцати элементов от La до Lu с атомными номерами 57–71. Они достаточно широко распространены в природе (кларки в земной коре варьируют от 9×10^{-5} мас. % у Lu до 6.1×10^{-3} мас. % у Ce), кроме Pm, который не имеет стабильных изотопов (Овчинников, 1990; Макрыгина, 2011 и др.).

В этом семействе наблюдается эффект уменьшения ионного радиуса по мере увеличения заряда ядра атомов и заполнения электронами 4f-орбитали, известный как «лантаноидное сжатие» (Shannon, 1976; Wedepohl, 1996). Уникальность данной группы элементов заключается в их близких химических свойствах (так как заполнение 4f-орбитали слабо влияет на внешнюю «валентную» оболочку атома) и в то же время фракционировании (разделении) в природных процессах. В зависимости от атомной массы можно подразделять их на лёгкие (ЛРЗЭ: La–Nd), средние (СРЗЭ: Sm–Dy) и тяжёлые (ТРЗЭ: Ho–Lu) (Hannigan, Sholkovitz, 2001; Bodin et al., 2013; Tostevin et al., 2016; Li et al., 2019; Zhang, Shields, 2022). Выделение трёх категорий позволяет точнее (по сравнению с делением только на лёгкие и тяжёлые) характеризовать спектры РЗЭ в объектах исследований (под «спектром» здесь и далее подразумевается распределение, полученное в результате нормализации концентраций элементов, а также специальный график, иллюстрирующий это распределение). В частности, для осадочных пород нередко характерны спектры, в которых проявлено обогащение именно СРЗЭ (Shields, Webb, 2004; Haley et al., 2004; Bolhar, Van Kranendonk, 2007; Hood et al., 2018; Zhao et al., 2021; Страховенко, Овдина, 2021).

Стоит отметить, что исторически понятие «редкоземельные элементы» несколько шире, чем «лантаноиды»: согласно номенклатуре ИЮПАК (Connelly et al., 2005), сейчас к РЗЭ относятся лантаноиды, а также Y и Sc. Тем не менее и в отечественной, и в зарубежной геохимии сложилась практика отождествления РЗЭ с лантаноидами (элементами ряда La–Lu)[2] и обособления от них Y и Sc. В последние десятилетия многие авторы включают Y в спектры РЗЭ (с подписью «РЗЭ+Y»), помещая его перед Ho по причине сходных свойств Y и Ho (радиус и заряд ионов) (Bau, 1996; Bolhar, Van Kranendonk, 2007; Franchi et al., 2015; Zhang, Shields, 2022 и многие другие).

Поведение РЗЭ и Y в природных растворах определяется способностью к формированию ими в разной степени устойчивых комплексов с неорганическими и органическими лигандами. В морской воде широко распространены их комплексы с карбонат- и бикарбонат-ионами (Гурвич и др., 1980; Elderfield et al., 1988; Schijf et al., 2015). Комплексы, образуемые ТРЗЭ, наиболее устойчивы, тогда как ЛРЗЭ быстрее удаляются из морской воды, сорбируясь на поверхности взвешенных и коллоидных частиц — Fe-Mn-оксигидроксидов и частиц органической природы (Sholkovitz et al., 1994; Byrne, Sholkovitz, 1996; Дубинин, 2004; Schijf et al., 2015). По этой причине для морской воды характерно деплетирование ЛРЗЭ относительно СРЗЭ и ТРЗЭ (Балашов, 1976; Webb, Kamber, 2000; Li et al., 2019 и др.). Более того, относительное обогащение вод ТРЗЭ возрастает при повышении pH среды (Sholkovitz, 1995; Hannigan, Sholkovitz, 2001; Lawrence et al., 2006). Известно также, что РЗЭ активно сорбируются из водной среды глинистым веществом (Coppin et al., 2002; Саттарова, Аксентов, 2019; Abbot et al., 2019; Wu et al., 2023).

В химических реакциях РЗЭ проявляют валентность, равную трём. Однако Ce и Eu способны менять валентность (Ce — на IV, Eu — на II), реагируя на изменения редокс-параметров среды. Строго говоря, менять валентность на IV могут также Pr, Nd, Tb и Dy, а на II — Nd, Sm, Dy, Tm и Yb, но, по-видимому, не в экзогенных процессах (Гурвич и др., 1980; Харитонова, Вах, 2015; Johnson, Nelson, 2017). Особое поведение Ce и Eu при определённых физико-химических условиях приводит к возникновению соответствующих аномалий (см. раздел «Геохимия РЗЭ и Y в Мировом океане и происхождение аномалий»), хорошо проявляющихся при нормализации содержаний РЗЭ в тех или иных объектах.

Нормализация содержаний РЗЭ

Нормализация (нормирование) концентраций РЗЭ заключается в вычислении содержаний этих элементов относительно какого-либо референтного объекта. Она позволяет получить информацию об относительной распространённости элементов, а также устранить эффект различия в распространённости чётных и нечётных элементов в природных объектах, заменяя «пилообразный» график абсолютных содержаний на «сглаженную» кривую. Начиная с 60-х гг. прошлого века (Masuda, 1962; Coryell et al., 1963) эта процедура применяется практически во всех исследованиях, предполагающих построение спектров РЗЭ (спайдер-диаграмм). Для анализа мантийных процессов наиболее целесообразна нормализация по хондриту, для коровых — по глинистому сланцу (Балашов, 1976, с. 45) или верхней коре.

В связи с тем, что карбонатные отложения (как и многие другие (био)хемогенные образования) в подавляющем большинстве случаев являются типичными экзолитами, т. е. продуктами взаимодействия внеш-

[2] Некоторые исследователи начинают этот ряд с Ce, т. е. не относят La к лантаноидам, но такое разделение не имеет практического смысла.
Стоит отметить также, что один из основоположников геохимии В. М. Гольдшмидт относил к РЗЭ (REE) все элементы от La до Lu («lanthanide family»), а также Y (Goldschmidt, 1937, с. 662). Данный подход кажется сейчас наиболее рациональным.

них оболочек Земли, то их корректнее всего сравнивать с образованиями, отражающими средний состав верхней континентальной коры, т. е. с глинами и аргиллитами / глинистыми сланцами платформенных областей (Тейлор, Мак-Леннан, 1988; Byrne, Sholkovitz, 1996; Bau et al., 2018), а не с хондритом. Последний отражает состав протопланетного вещества, соответственно, в отношении осадочных пород сравнение с ним эффективно при интерпретации геохимических данных по алюмосиликокластическим отложениям и, возможно, отчасти по породам, подвергшимся метасоматическим изменениям. Использование хондритового стандарта для всех остальных осадочных пород обычно затушёвывает важные особенности спектров РЗЭ вследствие значительных различий между составом пород верхней коры и хондрита (Балашов, 1976). В то же время нормализация по сланцу наглядно демонстрирует разницу между гидрогенными спектрами с деплетированными ЛРЗЭ относительно ТРЗЭ (у морской воды и хемогенных образований) и спектрами тонкозернистой алюмосиликокластики (как наиболее распространённых отложений в стратисфере) без выраженного фракционирования РЗЭ. В целом спектры с заметным общим наклоном в сторону ЛРЗЭ (ЛРЗЭ << СРЗЭ << ТРЗЭ при нормировании по сланцу) можно условно считать «гидрогенными» («хемогенными»), а плоские спектры — «сланцевыми» («терригенными»).

К настоящему моменту получены данные о составе РЗЭ в глинистых сланцах многих древних платформ или крупных регионов (Gromet et al., 1984; Тейлор, Мак-Леннан, 1988; McLennan, 1989; Мигдисов и др., 1994; Pourmand et al., 2012; Bau et al., 2018 и др.). Наиболее известными референтными объектами такого рода являются PAAS (Post-Archean Australian Average Shale) и NASC (North American Shale Composite), реже используются RPSC (Russian Platform Shale Composite) и EUS/ES (European Shale) (табл. 1). Для их создания применялись разные подходы, соответственно, каждый из них имеет свои достоинства и недостатки. Так, PAAS разработан на основе анализа всего 23 образцов (Тейлор, Мак-Леннан, 1988; McLennan, 1989). NASC характеризуется большой неоднородностью; концентрации элементов измерены разными методами; из 40 образцов, использованных при получении набора данных о составе РЗЭ, более трети имеют неизвестное происхождение (при этом часть проб отобрана за пределами Североамериканского континента) (Gromet et al., 1984). В этом отношении Генеральная проба глин Русской платформы (RPSC) гораздо более представительна, однако содержания четырех элементов в ней вычислены посредством интерполяции (Мигдисов и др., 1994).

Принципиальной разницы в составе указанных сланцев не наблюдается (вследствие гомогенизирующего эффекта процессов седиментогенеза), поэтому

Таблица 1. Содержания РЗЭ и Y (г/т) в референтных глинистых сланцах (PAAS, RPSC, NASC, EUS), во взвеси рек мира (WRAS), в верхней континентальной коре (UCC)

Table 1. REE+Y contents (ppm) in reference shales (PAAS, RPSC, NASC, EUS), suspension of the world rivers (WRAS), upper continental crust (UCC)

	PAAS	RPSC	NASC	EUS	WRAS	UCC
La	38.20	37.50	31.10	44.30	37.80	31.00
Ce	79.60	74.77	67.03	88.50	77.70	63.00
Pr	8.83	8.60	–	10.60	8.77	7.10
Nd	33.90	32.19	30.40	39.50	32.69	27.00
Sm	5.55	6.20	5.98	7.30	6.15	4.70
Eu	1.08	1.30	1.25	1.48	1.19	1.00
Gd	4.66	5.21	5.50	6.34	5.19	4.00
Tb	0.77	0.79	0.85	0.94	0.82	0.70
Dy	4.68	4.88	5.54	5.86	4.95	3.90
Ho	0.99	0.96	-	1.17	1.02	0.83
Er	2.85	2.78	3.28	3.43	2.97	2.30
Tm	0.41	0.41	–	0.49	-	0.30
Yb	2.82	2.73	3.11	3.26	3.01	2.00
Lu	0.43	0.41	0.46	0.49	0.46	0.31
Y	27.00	30.00	–	31.90	29.40	21.00
Источник Source	McLennan, 1989	Мигдисов и др., 1994 (Y — Балашов, 1976, табл. 48)	Gromet et al., 1984 (tab. 2, col. 5, 6, 7; La, Tb, Lu — tab. 3, col. 12)	Bau et al., 2018	Bayon et al., 2015	Rudnick, Gao, 2003

Примечание. В синих ячейках — расчётные значения; для NASC: зелёные ячейки — измеренные инструментальным нейтронно-активационным методом (ИНАА) концентрации, остальные значения — средние содержания по трём пробам, в двух из которых концентрации определены методом масс-спектрометрии (MS-ID) и в одной — ИНАА.

Note. Blue cells contain calculated values; for NASC: green cells — concentrations measured by the instrumental neutron activation analysis (INAA), the remaining values are the average concentrations for three samples, in two of which the concentrations were determined by mass spectrometry (MS-ID) and in one — by INAA.

каждый из них можно рассматривать в качестве индикатора среднего состава верхней континентальной коры и применять независимо от региона исследований (Condie, 1991; Bau et al., 2018; Маслов, Шевченко, 2019).

В последние десятилетия наибольшей популярностью пользуется математически модифицированный PAAS, спектр РЗЭ в котором при нормировании по хондриту искусственно сглажен («рафинирован») (McLennan, 1989). Более точные и полные данные о составе PAAS по сравнению с данными С. Р. Тейлора и С. М. Мак-Леннана (1988 и более ранние работы) были получены А. Пурмандом с коллегами (Pourmand et al., 2012).

Наряду с отмеченными глинистыми сланцами для нормализации могут быть использованы такие референтные объекты, как состав взвешенного вещества крупных речных систем, например WRAS (World River Average Silt) (Bayon et al., 2015), а также непосредственно состав верхней континентальной коры UCC (Тейлор, Мак-Леннан, 1988; Rudnick, Gao, 2003) (см. табл. 1).

Именно нормализация позволяет говорить об аномалиях в относительном содержании отдельных элементов. Под аномалией элемента понимается отношение измеренного (реального) значения к ожидаемому при «нормальном» поведении (в случае «гладкого» спектра) значению. Она определяется величиной Ln/Ln*, где Ln — нормированное содержание какого-либо элемента из группы лантаноидов, Ln* — гипотетическое содержание элемента, рассчитанное с привлечением нормированных содержаний других элементов. В осадочном процессе аномалии могут быть свойственны La, Ce, Eu и Gd, но не исключается появление аномалий и других элементов (Bau et al., 2018; Zhao et al., 2021).

Как правило, гипотетические содержания рассчитываются исходя из концентраций элементов, непосредственно соседствующих с ведущим себя аномально элементом (т. е. линейной интерполяцией — как среднее арифметическое или среднее геометрическое), что чаще всего применимо для магматических пород. Как будет показано ниже, аномальное поведение соседних элементов (в ряду лантаноидов) в природных растворах заставляет принимать в расчёт содержания других лантаноидов, в т. ч. производить экстраполяцию с использованием более сложных методик расчёта.

Величина Ln/Ln* больше 1 соответствует положительной аномалии, меньше 1 — отрицательной. На отсутствие аномалии указывают значения Ln/Ln* порядка 1 (возможно использование интервала 0.95–1.05). Чем сильнее величина Ln/Ln* отличается от 1, тем больше аномалия (например, наиболее «глубокая» $Ce_{аном}$ будет соответствовать значениям Ce/Ce* порядка 0.1–0.3, т. е. << 1).

Геохимия РЗЭ и Y в Мировом океане и происхождение аномалий

Основными поставщиками РЗЭ и Y в океан служат реки, переносящие материал во взвешенном или растворённом состоянии. Второстепенными источниками являются эоловый привнос, ледниковый разнос, абразия берегов, гидротермальная активность, вулканизм, гальмиролиз и выщелачивание компонентов накопившихся отложений поровыми водами (Гурвич и др., 1980; Elderfield et al., 1990; Douville et al., 1999; Greaves et al., 1999; Дубинин, 2004). Распределение РЗЭ в осадках на периферии океанов определяется главным образом твёрдым стоком и отражает состав питающих провинций (Стрекопытов, Дубинин, 1996; Саттарова, Аксентов, 2019).

Как правило, континентальные и океанские воды отличаются составом растворённых РЗЭ и Y. В зоне смешения речных и морских вод происходит сорбция лантаноидов на поверхности взвешенных частиц (наиболее интенсивно сорбируются ЛРЗЭ вследствие их меньшей способности к образованию устойчивых комплексных соединений в щелочной среде), сопровождаемая трансформацией спектра растворённых РЗЭ по мере удаления от берегов (Elderfield et al., 1988, 1990; Sholkovitz et al., 1994; Schijf et al., 2015). С глубиной концентрация РЗЭ в морской воде возрастает, именно раствор становится важнейшим источником этих элементов для океанских осадков, в том числе карбонатных (Волков, Фомина, 1973; Zhang, Nozaki, 1996; Alibo, Nozaki, 1999; Deng et al., 2017).

Концентрации РЗЭ и Y в морской воде ничтожны: для отдельных лантаноидов они измеряются в пределах ~$(0.5\div70)\times10^{-12}$ моль/кг (или ~$(1\div25)\times10^{-6}$ мг/л) (Балашов, 1976; Elderfield, Greaves, 1982; Byrne, Sholkovitz, 1996; Alibo, Nozaki, 1999; Schijf et al., 2015). Тем не менее эти элементы способны аккумулироваться (преимущественно за счёт сорбции) в таких минеральных фазах, как глины, железомарганцевые оксигидроксиды, осадочные фосфаты (в т. ч. костные остатки), цеолиты, барит. Различия в составе РЗЭ перечисленных фаз являются следствием фракционирования данной группы элементов в океане (Волков, Фомина, 1973; Дубинин, 2004). Карбонатные и кремнистые осадки, по сути, играют роль разбавителей.

Распределение РЗЭ и Y в Мировом океане существенно варьирует (Elderfield, Greaves, 1982; De Baar et al., 1985; Zhang, Nozaki, 1996; Alibo, Nozaki, 1999, 2004; Osborne et al., 2017; Li et al., 2019). Тем не менее для современной морской воды при нормировании состава РЗЭ и Y по глинистому сланцу (ниже для нормализованных содержаний используется индекс «sn» — shale normalized) можно выделить следующие особенности спектров (Балашов, 1976; DeBaar et al., 1985; Elderfield et al., 1988; Bau, 1996; Alibo, Nozaki, 1999; Webb, Kamber, 2000; Tostevin et al., 2016; Zhao et al., 2021 и др.): 1) заметное обогащение ТРЗЭ и в меньшей степени СРЗЭ относительно ЛРЗЭ; 2) аномально высокие содержания Y; 3) положительные аномалии La и Gd; 4) часто слабая положительная аномалия Eu; 5) отрицательная аномалия Ce (с редкими исключениями).

Установлено, что осаждающиеся в равновесии с морской водой (т. е. при кристаллизации с аналогичными коэффициентами распределения элементов) карбонатные отложения наследуют сходный с ней спектр РЗЭ за счёт способности этих элементов встраиваться в кристаллическую решётку карбонатных минералов (Palmer, 1985; Terakado, Masuda, 1988; Zhong, Mucci, 1995; Tanaka, Kawabe, 2006). В качестве материалов для сравнения (но не для нормирования) при изучении распределения РЗЭ и Y в биохемогенных карбонатах часто используются данные о содержаниях этих элементов в водах Тихого океана (Zhang, Nozaki,

Таблица 2. Содержания РЗЭ и Y в поверхностных (0–100 м) водах Атлантического и Тихого океанов
Table 2. REE+Y contents in surface (0–100 m) waters of Atlantic and Pacific oceans

Объект Object	Багамская банка, содержание $\times 10^6$, г/т Bahama Bank, content $\times 10^6$, ppm	Северо-запад Тихого океана (вблизи Японии), пикомоль/кг Pacific Northwest (near Japan), pmol/kg			Юго-запад Тихого океана (Коралловое море), пикомоль/кг Southwest Pacific (Coral Sea), pmol/kg				
Глубина отбора, м Sampling depth, m	15	5	49	99	0	2	30	50	99
La	2.05	7.29	8.44	10.57	3.15	4.93	3.56	3.50	3.39
Ce	1.68	5.55	6.31	6.11	4.09	2.60	4.21	3.75	9.45
Pr	0.44	1.27	1.39	1.54	0.70	1.18	0.74	0.71	0.68
Nd	2.04	6.64	7.12	7.65	3.40	4.89	3.67	3.62	3.40
Sm	0.48	1.49	1.56	1.69	0.75	0.86	0.78	0.71	0.46
Eu	0.14	0.42	0.41	0.47	0.23	0.25	0.24	0.23	0.13
Gd	0.76	2.09	2.17	2.51	1.13	1.32	1.18	1.12	0.88
Tb	0.13	0.39	0.39	0.42	0.22	0.23	0.23	0.21	0.17
Dy	0.96	2.54	2.80	2.96	1.67	1.71	1.68	1.61	1.35
Ho	0.25	0.69	0.71	0.76	0.46	0.46	0.45	0.44	0.40
Er	0.8	2.07	2.23	2.37	1.44	1.46	1.44	1.41	1.26
Tm	0.12	0.31	0.31	0.34	0.19	0.20	0.18	0.19	0.17
Yb	0.72	1.75	1.81	2.09	1.03	1.02	1.02	0.96	0.91
Lu	0.12	0.27	0.27	0.33	0.17	0.15	0.16	0.15	0.15
Y	1.15	71.40	76.20	83.30	65.20	67.80	65.60	65.80	63.90
Источник / Source	Li et al., 2019 (tab. 1)	Alibo, Nozaki, 1999			Zhang, Nozaki, 1996				

1996; Alibo, Nozaki, 1999) или же концентрации лантаноидов и Y в пробе поверхностных вод, отобранной с глубины 15 м в Западной Атлантике, вблизи Багамской банки — наиболее хорошо изученной области современного карбонатного осадконакопления (Li et al., 2019) (табл. 2). Специальными исследованиями показано, что перечисленные выше особенности спектров с теми или иными вариациями были типичны для морской воды на всём протяжении геологической истории начиная с позднего архея (Webb, Kamber, 2000; Shields, Webb, 2004; Alexander et al., 2008; Guo et al., 2013; Савко и др., 2020; Zhao et al., 2021). Подобные признаки могут быть характерны и для целого ряда вод континентального генезиса (Goldstein, Jacobsen, 1988; Johannesson et al., 2006; Johannesson, 2012). Более того, фракционирование РЗЭ в водах некоторых рек и озёр бывает выражено сильнее, чем в поверхностном слое океана (Möller, Bau, 1993; Elderfield et al., 1990; Страховенко, Овдина, 2021). Рассмотрим эти признаки подробнее.

1. Наклон спектра РЗЭ как следствие фракционирования элементов позволяют оценить такие индикаторные отношения, как Nd_{sn}/Yb_{sn} (Webb, Kamber, 2000; Nothdurft et al., 2004; Wallace et al., 2017) или Pr_{sn}/Yb_{sn}, (Franchi et al., 2015; Franchi, 2018; Li et al., 2019), а также ряд им подобных (характеризующих соотношение между $ЛРЗЭ_{sn}$ и $ТРЗЭ_{sn}$). Поскольку морская вода представляет собой минерализованный раствор со слабощелочной реакцией (pH 7.5–8.4), в связи с чем в её составе большую роль играют комплексы с ТРЗЭ, то для неё и для наследующих её состав карбонатных фаз указанные параметры в основном варьируют в пределах 0.15–0.5 (Тейлор, Мак-Леннан, 1988; Tostevin et al., 2016; Wallace et al., 2017; Li et al., 2019)[3]. Более высокие значения $ЛРЗЭ_{sn}/ТРЗЭ_{sn}$ предполагают достаточно плоский характер спектра, сходный со «сланцевым» типом распределения РЗЭ (или даже с обогащением ЛРЗЭ), и могут указывать на примесь глинистого вещества или диагенетических Fe-Mn-образований (не гидрогенных и гидротермальных), а также присущи отложениям опреснённых лагун и эстуариев (Elderfield et al., 1990; Летникова, 2003; Брусницын и др., 2020; Zhao et al., 2021).

2. Считается, что время пребывания Y в океане значительно больше, нежели у его «геохимического двойника» Ho (гольмий), за счёт чего индикаторное отношение Y/Ho в морской воде составляет 44–74 (Bau, 1996; Nozaki et al., 1997). Соответственно, хемогенные образования наследуют такое «суперхондритовое» отношение (как правило, оно несколько ниже, чем в рас-

[3] Во многих докембрийских морских карбонатных породах фиксируется деплетирование ТРЗЭ относительно СРЗЭ, что, возможно, связано с высвобождением последних из взвешенных Fe-Mn-оксигидроксидов на границе субоксидной и аноксидной сред (в том числе в поровых водах) и обогащением ими придонных вод (Haley et al., 2004; Shuster et al., 2018; Zhao et al., 2021). Данную особенность спектров в совокупности с отсутствующей $Ce_{аном}$ можно рассматривать как индикатор умеренно бескислородных обстановок. В таких случаях стоит говорить о деплетировании ЛРЗЭ лишь относительно СРЗЭ и использовать для оценки этого явления отношение Pr_{sn}/Dy_{sn} и т. п. В целом не исключается также применение таких отношений, как Yb_{sn}/Nd_{sn} или Dy_{sn}/Pr_{sn} и т. п., как показателей обогащённости ТРЗЭ или СРЗЭ относительно ЛРЗЭ (для этой цели лучше использовать чётные элементы без выраженных аномалий).

творе). Для палеоредокс-реконструкций обычно используются образцы, в которых данный показатель выше 36 (Ling et al., 2013; Tostevin et al., 2016; Li et al., 2019; Zhang, Shields, 2022), однако высокие значения этой величины иногда присущи и континентальным карбонатам (Zhang et al., 2017). Более низкие значения могут быть обусловлены контаминацией терригенным материалом (см. значения Y/Ho в сланцах), в т. ч. присутствием зёрен циркона, вторичными преобразованиями (Nothdurft et al., 2004; Wallace et al., 2017), а также влиянием пресных вод (Bolhar, Van Kranendonk, 2007; Zhao et al., 2021) или, в меньшей степени, гидротермальных эксгаляций (последние нередко также характеризуются слабой положительной аномалией Y) (Klinkhammer et al., 1994; Franchi et al., 2015) на распределение РЗЭ и Y в древней морской воде.

3. Положительные аномалии La и Gd в морской воде обычно объясняются «эффектом тетрад»: 4f-орбиталь электронной оболочки у атома La не содержит электронов, а у Gd заполнена наполовину, поэтому они более устойчивы в морской воде по сравнению с соседними элементами и медленнее из неё удаляются (при этом аномалии, связанные с заполнением 4f-орбитали электронами на четверть, три четверти и полным заполнением, обычно не проявлены или малозаметны) (Masuda, Ikeuchi, 1979; DeBaar et al., 1985; Alibo, Nozaki, 1999; Zhang, Shields, 2022). Следствием значительной положительной аномалии лантана может стать появление кажущейся отрицательной аномалии Ce в случае расчёта последней интерполяцией концентраций соседних элементов (Bau, Dulski, 1996; Webb, Kamber, 2000; Lawrence et al., 2006).

4. Как и в ситуации с аномалиями La и Ce, характерная для морской воды положительная аномалия Gd иногда создаёт эффект наличия отрицательной аномалии Eu. Без учёта концентрации Gd величина европиевой аномалии может быть рассчитана по формуле: $Eu/Eu^* = Eu_{sn}/(Sm_{sn}^2 \times Tb_{sn})^{1/3}$ (Lawrence et al., 2006, формула 8a).

Известно, что возникновение положительных аномалий Eu может быть связано с интерференцией в масс-спектрах Eu и соединений Ba (согласно (Jarvis et al., 1989; Dulski, 1994; Ling et al., 2013)), о которой могут свидетельствовать значения отношения Ba/Nd более 20. Слабая положительная аномалия Eu в спектрах РЗЭ при нормировании по сланцам может быть обусловлена дефицитом этого элемента в постархейской верхней коре, хорошо выраженном в виде отрицательной аномалии в нормированных по хондриту составах РЗЭ коровых образований (в том числе и глинистых сланцев) (Тейлор, Мак-Леннан, 1988; Condie, 1991; Rudnick, Gao, 2003). Кроме того, аномально высокие содержания этого элемента характерны для гидротерм, поступающих в бассейны преимущественно в зонах срединно-океанических хребтов (Klinkhammer et al., 1994; Douville et al., 1999; Дубинин, 2004 и др.). Как правило, влияние обогащённых Eu гидротермальных флюидов заметно ослабевает при удалении от их источника (Bau, Dulski, 1996; Sverjensky, 1984), однако в ряде случаев нельзя исключать возможность формирования карбонатных отложений, наследующих такую аномалию (Huang et al., 2011; Meyer et al., 2012; Zhao et al., 2021). Известно также, что выраженная положительная аномалия Eu может быть связана с резко восстановительной средой седиментации (?) или диагенеза (Sverjensky, 1984; McRae et al., 1992; Юдович, Кетрис, 2011; Маслов, 2017). Кроме того, она может являться результатом метасоматических преобразований пород, связанных с миграцией глубинных флюидов (Bau, Möller, 1992; Крупенин, 2005; Шатров, Войцеховский, 2013; Hood et al., 2018). И наконец, избыточное содержание Eu зафиксировано в некоторых известняках континентального генезиса (Zhang et al., 2017) (вероятно, в связи с присутствием в них полевошпатовой кластики), а также в известняках и доломитах, ассоциирующих с бокситами (Abedini, Calagari, 2015).

Цериевая аномалия в морской воде и осадочных карбонатах

В богатой кислородом среде Ce переходит из растворённого трёхвалентного состояния в нерастворимое четырёхвалентное, осаждаясь на оксигидроксидах Fe и Mn (Wright et al., 1984; German, Elderfield, 1990; Ohta, Kawabe, 2001; Дубинин, 2004; Cao et al., 2022). Известно, что данный процесс начинается ещё в речных водах (Elderfield et al., 1990; Харитонова, Вах, 2015), но наиболее интенсивно он протекает на периферии и в поверхностном слое океанов, в том числе при участии микроорганизмов (Moffett, 1990; Alibo, Nozaki, 1999; Tanaka et al., 2010). За счёт интенсивного удаления Ce в морской воде образуется его дефицит по отношению к другим элементам ($Ce_{аном}$), а кристаллизующиеся из неё карбонатные осадки наследуют эту аномалию, как и распределение РЗЭ в целом (Webb, Kamber, 2000; Tanaka, Kawabe, 2006; Voigt et al., 2017; Liu et al., 2019). В восстановительных условиях Ce в твёрдую фазу не переходит, соответственно, аномалия не будет проявлена или будет слабой отрицательной — как в морской воде, так и в карбонатных образованиях. Считается, что Ce/Ce* в пределах 0.4–0.5 указывает на достаточно богатую кислородом среду, а 0.9–1.0 — на аноксидную обстановку (German, Elderfield, 1990; Li et al., 2019). Положительная $Ce_{аном}$ в бассейне возникает вследствие восстановления Fe-Mn-оксигидроксидов ниже редоксклина и возвращения Ce в растворённую форму (Wright et al., 1984; Tostevin et al., 2016; Cao et al., 2022).

Предполагается, что по величине $Ce_{аном}$ в (био)хемогенных карбонатах можно судить о степени насыщенности вод палеобассейна кислородом: чем меньше значение Ce/Ce*, тем выше было содержание O_2 в воде (Tostevin et al., 2016; Wallace et al., 2017). Однако не так давно было показано, что на самом деле такая строгая линейная зависимость отсутствует: изменения $Ce_{аном}$ хорошо отражают переход к бескислородным обстановкам, но не очень чувствительны к вариациям концентраций O_2 в кислородной среде в целом (Ling et al., 2013; Cao et al., 2022). Тем не менее вариации значений Ce/Ce* в карбонатных последовательностях позволяют отслеживать интервалы глобальных аноксидных событий, имеющих высокий корреляционный потенциал (Schröder, Grotzinger, 2007; Azmy et al., 2012; Bodin et al., 2013; Мизенс и др., 2014 и др.).

При интерпретации данных по $Ce_{аном}$ важен и следующий нюанс: поведение Ce в природных водах во многом зависит и от pH среды. В богатых органическим веществом щелочных (пересыщенных по бикар-

бонат-ионам) водах $Ce_{аном}$ может отсутствовать или быть слабой положительной (Möller, Bau, 1993; Pourret et al., 2008; Cao et al., 2022; Zhang, Shields, 2022). Кроме того, в современном океане вариации $Ce_{аном}$ тесно связаны с геохимическими циклами Fe и Mn, концентрациями фосфора, а также определяются интенсивностью поступления обломочного материала (часто эолового генезиса) с суши, который может влиять на состав растворённых РЗЭ (Elderfield et al., 1990; Zhao et al., 2021; Cao et al., 2022).

Время пребывания РЗЭ в морской воде варьирует примерно от нескольких десятков до нескольких тысяч лет, при этом оно заметно меньше в зоне смешения пресных и морских вод (у берегов) и в целом более короткое у ЛРЗЭ (и особенно у Ce) по сравнению с ТРЗЭ (Goldberg et al., 1963; Тейлор, Мак-Леннан, 1988; Alibo, Nozaki, 1999; Yu et al., 2017). Из относительно непродолжительного времени пребывания РЗЭ в океане, сопоставимого с временем его перемешивания (1000–2000 лет), вытекает следствие, что спектры РЗЭ в целом и $Ce_{аном}$ в частности имеют исключительно локальную или региональную специфику (Zhao et al., 2021). Существует точка зрения, что $Ce_{аном}$ отражает усреднённый редокс-статус определённой водной массы, состоящей из перемешивающихся поверхностных, глубинных и промежуточных вод, то есть характеризует конкретный бассейн осадконакопления в целом (German, Elderfield, 1990; Wallace et al., 2017). Но если бассейн предрасположен к длительной стагнации (что особенно широко было распространено в геологическом прошлом), то в нём наблюдаются заметные вариации $Ce_{аном}$ в вертикальном разрезе толщи воды (German et al., 1991; Ling et al., 2013; Rodler et al., 2016; Bellefroid et al., 2018).

С другой стороны, вековые вариации $Ce_{аном}$ в осадочных последовательностях нередко используются для глобальных обобщений, в том числе для реконструкции эволюции кислородной атмосферы (Wallace et al., 2017; Bellefroid et al., 2018; Liu et al., 2021). Полученные результаты, как правило, хорошо согласуются с данными по другим редокс-индикаторам (см. ссылки в указанных работах).

Учитывая вероятное наличие положительной аномалии La в природных растворах и во избежание её влияния, величину $Ce_{аном}$ в карбонатных породах (и в других (био)хемогенных осадках) корректно[4] рассчитывать без учёта содержания La. В последнее время чаще всего (Ling et al., 2013; Tostevin et al., 2016; Wallace et al., 2017; Franchi, 2018; Li et al., 2019; Zhao et al., 2021; Zhang, Shields, 2022; Cao et al., 2022 и многие другие) используется формула: $Ce/Ce^* = Ce_{sn}/(Pr_{sn}^2/Nd_{sn})$ (Lawrence et al., 2006, формула 7).

РЗЭ в различных компонентах карбонатных пород. Методы получения гидрогенных спектров

К карбонатным относятся породы, состоящие более чем наполовину из карбонатных минералов — солей угольной кислоты; соответственно, количество некарбонатных примесей в известняках или доломитах может достигать 50 % (Кузнецов, 2007; Юдович, Кетрис, 2016). В состав некарбонатных компонентов – носителей РЗЭ могут входить глинистый (и более грубый терригенный) материал, рассеянные зёрна акцессорных минералов (резистаты), фосфаты, тонкодисперсные оксигидроксиды железа и марганца, органическое вещество (Летникова, 2003; Bolhar, Van Kranendonk, 2007; Юдович, Кетрис, 2011; Ling et al., 2013; Tostevin et al., 2016; Li et al., 2019; Cao et al., 2020). Содержание РЗЭ в указанных фазах (за исключением последней группы компонентов), как правило, на несколько порядков превышает таковое в карбонатах. Наличие различных минералов-концентраторов РЗЭ создаёт значительные трудности при исследованиях, связанных с выделением «сигнала» морской воды из спектров РЗЭ валовых проб карбонатных пород (рис. 1). В последние десятилетия для определения содержаний редких и рассеянных (в том числе РЗЭ и Y) элементов в природных объектах (породах и водах) используется метод ICP-MS. Тем не менее даже в этом случае концентрации лантаноидов в карбонатных фазах иногда могут оказаться ниже пределов чувствительности приборов.

Изменения в поведении РЗЭ в океане приводят к контрастному распределению этих элементов в донных осадках (Волков, Фомина, 1973; Дубинин, 2004). Соответственно, анализ поликомпонентных смесей часто не позволяет получить адекватное представление о каком-либо одном из компонентов, даже если он составляет основной объём породы (и особенно если концентрации РЗЭ в нём ниже, чем в других компонентах — что как раз справедливо для карбонатных отложений).

Так, например, отрицательная $Ce_{аном}$ в карбонатах комплементарна положительной аномалии этого элемента в Fe-Mn-оксигидроксидах. При определённом балансе между названными компонентами в какой-либо пробе её валовый спектр может показать отсутствие $Ce_{аном}$. Близкие к 1 значения Ce/Ce* характерны для глинистых сланцев (Gromet et al., 1984; McLennan, 1989; Мигдисов и др., 1994; Pourmand et al., 2012; Bau et al., 2018 и др.), поэтому даже относительно небольшая примесь тонкозернистой алюмосиликокластики способна полностью затушевать характеристические черты гидрогенного спектра РЗЭ вмещающих отложений. Присутствие значимого количества зёрен циркона или других акцессорных минералов-концентраторов РЗЭ в породах приводит к появлению спектра с обогащением ТРЗЭ (Мигдисов и др., 1994; Bayon et al., 2015), напоминающего спектр РЗЭ морской воды (Дуб и др., 2019).

Таким образом, реконструкцию редокс-обстановок в конкретном палеобассейне можно провести только тогда, когда с высокой степенью вероятности установлено, что полученный при анализе карбонатных отложений спектр РЗЭ отражает именно распределение этих элементов в древней морской воде. Существует несколько путей достижения этой цели: 1) анализировать валовый состав только «ультрачистых» (содержащих < 1 % примесей) карбонатов определённых литотипов/микрофаций, 2) проводить локальный анализ микроэлементного состава (био)хемогенных компонентов или 3) использовать методы получения кислотных вытяжек, отражающих состав морской воды (т. н.

[4] Впрочем, специальная работа не показала существенных различий между значениями Ce/Ce*, рассчитанными разными способами (Bodin et al., 2013).

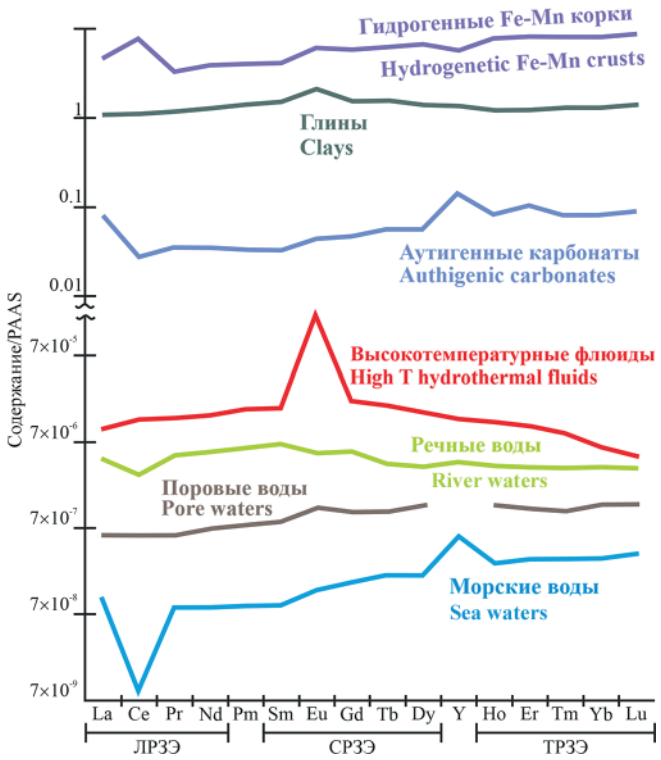


Рис. 1. Спектры РЗЭ+Y в некоторых компонентах осадочных пород и природных средах при нормировании по PAAS (Tostevin et al., 2016 и ссылки в этой работе)

Fig. 1. PAAS-normalized REE+Y patterns in sedimentary rocks components and natural environments (Tostevin et al., 2016 and references there)

селективное растворение). Рассмотрим обозначенные подходы подробнее.

1. Для того, чтобы исключить влияние некарбонатных минералов-носителей РЗЭ на реконструируемую картину, можно использовать геохимические критерии отбора наиболее чистых проб, например следующие: ΣРЗЭ < 12 г/т (желательно < 5 г/т), Zr < 1 г/т, Rb < 0.5 г/т, Th < 0.1 г/т. Высокие концентрации Rb свидетельствуют о контаминации материала глинистым веществом, а Zr и Th — минералами тяжёлой фракции, при этом Th может также входить в состав оксигидроксидов Mn и Fe (Дубинин, 2004; Nothdurft et al., 2004; Bolhar, Van Kranendonk, 2007; Юдович, Кетрис, 2011; Ling et al., 2013). Как отмечалось выше, на наличие терригенных примесей также могут указывать низкие (до 36) значения параметра Y/Ho. Таким образом, для реконструкций пригодны микрозернистые однородные известняки без значимого количества Fe и Mn (условно не более 300 и 100 г/т соответственно (Zaky et al., 2015)) и Al_2O_3.

2. Локальный анализ компонентов имеет свои преимущества и недостатки. Считается, что для получения гидрогенных спектров лучше всего подходят карбонаты микробного генезиса (микробиалиты), кристаллы морского цемента и оолиты[5] (Webb, Kamber, 2000; Wallace et al., 2017; Li et al., 2019; Xiong et al., 2023), в меньшей степени однородный микрит (Zaky et al., 2015). Такие (био)хемогенные компоненты хранят информацию о составе древней морской воды, являясь своего рода посредником (proxy) между ней и исследователем. Установлено, что в чистых карбонатах микробного генезиса (в цианобактериальных корках, кальцимикробных тромболитах и пелоидных известняках) суммарное содержание РЗЭ может на порядок превышать таковое в скелетных компонентах осадка, что делает микробиалиты наиболее подходящим объектом для изучения (Webb, Kamber, 2000; Nothdurft et al., 2004). В свою очередь, скелеты кораллов и раковины моллюсков, а также остатки красных кораллиновых водорослей малопригодны для таких реконструкций вследствие низких и часто неравновесных с морской водой содержаний РЗЭ[6] (Webb, Kamber, 2000; Akagi, Edanami, 2017). Напротив, равновесное с морской водой распределение РЗЭ имеют раковины фораминифер (особенно планктонных) (Palmer, 1985; Haley et al., 2005; Osborne et al., 2017), удовлетворяющие определённым условиям: без плёнок Fe-Mn-оксигидроксидов и не подвергшиеся влиянию бескислородных поровых вод в диагенезе (о котором можно судить по обогащению спектров РЗЭ средними лантаноидами). Что касается брахиопод, то специальные исследования показали, что только должным образом очищенные и подготовленные раковины могут быть использованы в качестве «прокси» (Zaky et al., 2015).

3. В последнее время в мировом научном сообществе большой популярностью пользуется метод кислотных вытяжек, пригодный для изучения карбонатных пород с большим количеством примесей. Целый ряд методик ориентирован на получение вытяжек, несущих «сигнал морской воды» (Ling et al., 2013; Zaky et al., 2015; Zang et al., 2015; Tostevin et al., 2016; Cao et al., 2020). Главным образом процедуры нацелены на избавление от вторичных карбонатных фаз и недопущение контаминации некарбонатным материалом при обработке проб (селективном растворении). Поэтому получение вытяжки, лучше всего отражающей состав древней морской воды, является многоступенчатым процессом. Традиционно применяются слабые реагенты (уксусная и соляная кислоты низкой концентрации, ацетат аммония), так как при использовании сильных кислот в раствор легко переходят элементы из некарбонатных компонентов (например, азотная кислота растворяет соединения четырёхвалентного Ce, что при-

[5] Даже при таком подходе необходимо учитывать специфические факторы. Например, в единичных микрослойках отдельных оолитов Большой Багамской банки, формировавшихся в мелководной кислородной среде, обнаружены отсутствующие или слабые положительные $Ce_{аном}$, которые объясняются неоднородностью геохимических параметров этих форменных элементов, обусловленной существованием очень локальных анаэробных обстановок, возникших в результате метаболизма микроорганизмов оолитовых биоплёнок (Li et al., 2019). Не все ископаемые остатки в микробиалитах пригодны для реконструкций: так, например, кальцимикробы Renalcis характеризуются гидрогенным спектром РЗЭ, а Rothpletzella – нет (Nothdurft et al., 2004).

[6] Данные по составу РЗЭ в скелетах кораллов слишком противоречивы (Sholkovitz, Shen, 1995; Webb, Kamber, 2000; Akagi et al., 2004; Wyndham et al., 2004; Webb et al., 2009; Saha et al., 2019). По-видимому, имеют значение их таксономическая принадлежность и минералогия скелета (арагонит или кальцит).

водит к возникновению положительной $Ce_{аном}$ в вытяжке) (Cao et al., 2020). Перспективами обладают методики, хорошо зарекомендовавшие себя в изотопной хемостратиграфии (Кузнецов и др., 2003; Горохов и др., 2023).

Независимо от применяемой методики, утверждать, что $Ce_{аном}$ в конкретных карбонатных отложениях отражает редокс-статус палеобассейнов, можно только на основании анализа спектров РЗЭ, обладающих сходством со спектрами РЗЭ морской воды (Балашов, 1976; De Baar et al., 1985; Elderfield et al., 1988; Bau, 1996; Alibo, Nozaki, 1999; Webb, Kamber, 2000; Tostevin et al., 2016; Zhao et al., 2021 и др.), типичные признаки которых перечислены выше.

Особого внимания заслуживает также проблема влияния постседиментационных преобразований на распределение РЗЭ и Y в карбонатных отложениях. Однако рассмотреть её подробно не позволяет ограниченный объём этой публикаций. Данному вопросу посвящен целый ряд работ (Webb, Kamber, 2000; Bau, Alexander, 2006; Webb et al., 2009; Liu et al., 2019; Lau, Hardisty, 2022 и др.). Отметим лишь то, что первичное распределение РЗЭ в известняках может быть существенно искажено при метасоматической доломитизации (Qing, Mountjoy, 1994; Nothdurft et al., 2004; Hood et al., 2018; Дуб и др., 2019) в условиях достаточно высокого соотношения «флюид/порода» (Banner et al., 1988).

Публикации отечественных специалистов по геохимии РЗЭ в карбонатах осадочных толщ пока, к сожалению, не слишком многочисленны. В первом приближении их можно разделить на две большие группы: посвящённые реконструкциям среды седиментации, редокс-условий и геодинамических обстановок (Летникова, 2003; Маслов и др., 2018; Маслов, Дуб, 2019; Brynko, Vedernikov, 2019; Савко и др., 2020; Брусницын и др., 2021; Мизенс, Дуб, 2022 и др.) и касающиеся установления генезиса вторичных карбонатных образований (в т. ч. руд) на основании изучения их РЗЭ-систематики (Крупенин, 2005; Лаврушин и др., 2019; Брусницын и др., 2021; Козлов и др., 2021; Знаменский и др., 2022; Кулешов и др., 2022 и др.).

Заключение

Завершая обзор, посвящённый распределению РЗЭ и, в частности, величине $Ce_{аном}$ в карбонатных отложениях, остановимся на следующих наиболее важных положениях.

Разделение семейства лантаноидов на три категории (ЛРЗЭ, СРЗЭ и ТРЗЭ) позволяет точнее характеризовать спектры РЗЭ в объектах исследований. Y как элемент, имеющий наибольшее сродство с лантаноидами, может включаться в спектр РЗЭ («РЗЭ+Y») между Dy и Ho (между СРЗЭ и ТРЗЭ) и использоваться для расчёта индикаторных отношений.

Для осадочных карбонатов наиболее информативные результаты даёт нормирование состава РЗЭ по глинистым сланцам или верхней коре, так как оно позволяет отличать гидрогенные спектры от всех остальных (спектров РЗЭ терригенного материала («сланцевых»), различных аутигенных/диагенетических образований, неравновесных с морской водой отложений).

Для редокс-реконструкций на основе спектров РЗЭ валовых проб подходят только ультрачистые (с незначительным содержанием некарбонатных составляющих) микрозернистые однородные карбонаты. По причине крайне низких концентраций РЗЭ и Y в седиментогенных карбонатных фазах (обычно менее ~10 г/т), присутствие в породах значимого количества примесей-концентраторов РЗЭ — глинистого вещества, минералов тяжёлой фракции, фосфатов, оксигидроксидов Fe и Mn (с суммарными концентрациями РЗЭ в сотни и тысячи г/т) — способно затушевать или полностью исказить особенности унаследованного от морской воды спектра РЗЭ. В таких случаях применяются методы получения кислотных («карбонатных») вытяжек или локального анализа (био)хемогенных компонентов (например, LA-ICP-MS).

Спектры РЗЭ в карбонатных породах, унаследованные от морской воды, при нормировании по глинистым сланцам или UCC характеризуются обогащением ТРЗЭ относительно ЛРЗЭ (величины Nd_{sn}/Yb_{sn} или Pr_{sn}/Yb_{sn} в пределах 0.15–0.5), аномально высокими содержаниями Y (Y/Ho > 36), положительными аномалиями La и Gd, часто слабыми положительными аномалиями Eu. Образцы именно с такими спектрами можно использовать для расчёта величины $Ce_{аном}$ с целью оценки редокс-статуса бассейнов. Обозначенные критерии для выявления гидрогенных спектров РЗЭ подходят для карбонатных отложений с возрастом от позднего архея.

Во избежание влияния положительной аномалии La, присущей морской воде и (био)хемогенным осадкам, величину $Ce_{аном}$ в карбонатных отложениях рекомендуется рассчитывать по формуле: $Ce/Ce^* = Ce_{sn}/(Pr_{sn}^2/Nd_{sn})$ (Lawrence et al., 2006) или иным не учитывающим концентрации La способом. Аналогично, величину аномалии Eu корректно рассчитывать без учёта концентраций Gd.

Авторы глубоко признательны двум анонимным рецензентам за тщательный анализ рукописи и комплекс весьма полезных замечаний, которые позволили существенно улучшить текст.

Исследования проведены в соответствии с темой госзадания ИГТ УрО РАН (№ госрегистрации 1230118 00013-6).

Литература / References

Балашов Ю. А. Геохимия редкоземельных элементов. М.: Наука, 1976. 268 с.
Balashov Yu. A. Rare earth elements geochemistry. Moscow: Science, 1976, 268 pp. (in Russian)

Брусницын А. И., Жуков И. Г., Летникова Е. Ф. Геохимия редких и редкоземельных элементов в марганценосных отложениях Полярного Урала и Пай-Хоя // Литология и полезные ископаемые. 2020. № 1. С. 43–64.
Brusnitsyn A. I., Zhukov I. G., Letnikova E. F. Geochemistry of rare and rare-earth elements in manganiferous sediments of the Polar Urals and Pay-Khoy. Lithol. Miner. Res., 2020, V. 55, pp. 36–54.

Брусницын А. И., Перова Е. Н., Верещагин О. С., Ветрова М. Н. Геохимические особенности и условия накопления марганценосных отложений комплексного (Fe–Mn и $BaSO_4$–Pb) месторождения Ушкатын-III, Центральный Казахстан // Геохимия. 2021. Т. 66. № 7. С. 818–850.

Brusnitsyn A. I., Perova E. N., Vetrova M. N., Vereshchagin O.S. Geochemical features and accumulation conditions of Mn-bearing sediments in the complex (Fe-Mn and $BaSO_4$-Pb) Ushkatyn-III deposit, Central Kazakhstan. Geochemistry International, 2021, V. 59, No. 9, pp. 858–888.

Волков И. И., Фомина Л. С. Новые данные по геохимии редкоземельных элементов в осадках Тихого океана // Геохимия. 1973. № 11. С. 1603–1615.
Volkov I. I., Fomina L. S. New data on the rare earth elements geochemistry in Pacific sediments. Geochemistry, 1973, No. 11, pp. 1603–1615. (in Russian)

Горохов И. М., Васильева И. М., Кузнецов А. Б., Ризванова Н. Г., Константинова Г. В. Метод ступенчатого растворения в изучении изотопной хемостратиграфии и геохронологии рифейских карбонатных пород Байкитского поднятия // Геохимия. 2023. Т. 68. № 7. С. 669–686.
Gorokhov I. M., Vasilyeva I. M., Kuznetsov A. B., Rizvanova N. G., Konstantinova G. V. Stepwise dissolution method in the study of isotope chemostratigraphy and geochronology of Riphean carbonate rocks of the Baikit uplift. Geochemistry International, 2023. V. 61, No. 7, pp. 687–702.

Гурвич Е. Г., Лукашин В. Н., Лисицын А. П., Куринов А. Д. Редкоземельные элементы и иттрий // Геохимия элементов-гидролизатов / Ред. А.Б. Ронов. М.: Наука, 1980. С. 71–116.
Gurvich Ye.G., Lukashin V.N., Lisitsyn A.P., Kurinov A.D. Rare earth elements and yttrium. Geochemistry of hydrolyzed elements. Ed. A.B. Ronov. Moscow: Science, 1980, pp. 71–116. (in Russian)

Дуб С. А., Чередниченко Н. В., Киселева Д. В., Горбунова Н. П., Гуляева Т. Я., Дерюгина Л.К. Поведение микроэлементов в кислотных вытяжках (уксусной, азотной и соляной) из терригенно-карбонатных пород укской свиты верхнего рифея Южного Урала // Литосфера. 2019. № 6. С. 919–944.
Dub S. A., Cherednichenko N. V., Kiseleva D. V., Gorbunova N. P., Gulyayeva T. Ya., Deryugina L.K. Trace element behaviour in acidic leachates (acetic, nitric and hydrochloric) from siliciclastic-carbonate rocks of the Upper Riphean Uk formation in the Southern Urals. Litosphere, 2019, No. 6, pp. 919–944. (in Russian)

Дубинин А. В. Геохимия редкоземельных элементов в океане // Литология и полезные ископаемые. 2004. № 4. С. 339–358.
Dubinin A.V. Geochemistry of rare earth elements in the ocean. Lithol. Miner. Res., 2004. V. 39, pp. 289–307.

Ильин А. В. Древние (эдиакарские) фосфориты. М.: ГЕОС, 2008. 160 с.
Il'in A.V. Ancient (Ediacaran) phosphorites. Moscow: GEOS, 2008, 160 p. (in Russian)

Знаменский С. Е., Артемьев Д. А., Анкушева Н. Н. Редкоземельные элементы в кальците Au-Cu-порфировой минерализации Кутуевского рудопроявления (Южный Урал) по данным LA-ICP-MS // Геохимия. 2022. № 9. С. 830–841.
Znamensky S. E., Artemyev D. A., Ankusheva N. N. REE in the calcite of Au–Cu porphyry mineralization at the Kutuevsky occurrence, South Urals: LA-ICP-MS data. Geochemistry International, 2022, V. 60, No. 9, pp. 830–840.

Козлов Г. А., Гузев В. Е., Молчанов А. В., Терехов А. В. Литолого-геохимические особенности раннекембрийских карбонатных отложений юго-восточной части Анабаро-Синской структурно-формационной области Республики Саха (Якутия) и их связь со стратиформным свинцово-цинковым оруденением // Региональная геология и металлогения. 2021. Т. 86. С. 31–44.
Kozlov G. A., Guzev V. Ye., Molchanov A. V., Terekhov A. V. Lithology and geochemistry of the Early Cambrian carbonate deposits in the SE Anabar-Sin region, the Republic of Sakha (Yakutia), and their implication to stratiform Pb-Zn mineralization. Regional Geology and Metallogeny, 2021, V. 86, pp. 31–44. (in Russian)

Крупенин М. Т. Геолого-геохимические типы и систематика РЗЭ месторождений Южно-Уральской магнезитовой провинции // Докл. РАН. 2005. Т. 405. № 5. С. 243–246.
Krupenin M. T. Geological and geochemical types and systematics of REE deposits of the Southern Ural magnesite province. Doklady Earth Sciences, 2005, V. 405, No. 5, pp. 243–246. (in Russian)

Кузнецов А. Б., Семихатов М. А., Горохов И. М., Мельников Н. Н., Константинова Г. В., Кутявин Э. П. Изотопный состав Sr в карбонатных породах каратавской серии Южного Урала и стандартная кривая вариаций отношения $^{87}Sr/^{86}Sr$ в позднерифейском океане // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2003. Т. 11. № 5. С. 3–39.
Kuznetsov A. B., Gorokhov I. M., Mel'nikov N. N., Konstantinova G. V., Kutyavin E. P., Semikhatov M. A. Sr isotope composition in carbonates of the Karatau Group, Southern Urals, and standard curve of $^{87}Sr/^{86}Sr$ variations in the Late Riphean ocean. Stratigraphy and Geological Correlation, 2003, V. 11, No. 5, pp. 415-449.

Кузнецов В. Г. Литология. Осадочные горные породы и их изучение. М.: Недра-Бизнесцентр, 2007. 511 с.
Kuznetsov V.G. Litologiya. Lithology. Sedimentary rocks and their study. Moscow: «Nedra-BusinessCenter», 2007, 511 p. (in Russian)

Кулешов В. Н., Бычков А. Ю., Свиридов Л. И. Особенности распределения редкоземельных элементов в породах и рудах Порожинского месторождения марганца (Енисейский кряж, Красноярский край) // Литология и полезные ископаемые. 2022. № 4. С. 344–361.
Kuleshov V.N., Bychkov A.Y., Sviridov L.I. Specific features of the rare earth element distribution in rocks and ores of the Porozhinsk manganese deposit (Yenisei ridge, Krasnoyarsk region). Lithol. Miner. Res., 2022, V. 57, No. 4, pp. 299–314.

Лаврушин В. Ю., Алиев Ад. А., Покровский Б. Г., Козьменко О. А., Киквадзе О. Е., Сокол Э.В. Изотопно-геохимические характеристики карбонатов из выбросов грязевых вулканов Куринской впадины (Азербайджан) // Литология и полезные ископаемые. 2019. № 3. С. 211–233.
Lavrushin V. Y., Pokrovsky B. G., Kikvadze O. E., Aliev A. A., Kozmenko O. A., Sokol E. V. Geochemical and isotope characteristics of carbonates from ejecta of mud volcanoes of the Kura basin, Azerbaijan. Lithol. Miner. Res., 2019, V. 54, No. 3, pp. 200–220.

Летникова Е. Ф. Распределение РЗЭ в карбонатных отложениях различных геодинамических типов (на примере южного складчатого обрамления Сибирской платформы) // Докл. АН. 2003. Т. 393. № 2. С. 235–241.

Letnikova Ye. F. Distribution of REE in carbonate sediments of various geodynamic types (in the case of the southern folded framing of the Siberian Platform). Doklady Earth Sciences, 2003, V. 393, No. 2, pp. 235–241. (in Russian)

Макрыгина В. А. Геохимия отдельных элементов. Новосибирск: Гео, 2011. 195 с.
Makrygina V. A. Geochemistry of individual elements. Novosibirsk: Geo, 2011, 195 p. (in Russian)

Маслов А. В. Доордовикские фосфориты и палеоокеанография: краткий геохимический экскурс в систематику редкоземельных элементов // Литосфера. 2017. № 1. С. 5–30.
Maslov A. V. Pre-Ordovician phosphorites and paleooceanography: a brief excursus into geochemical systematics of rare earth elements. Litosphere, 2017, No. 1, pp. 5–30. (in Russian)

Маслов А .В., Дуб С. А. Распределение редкоземельных элементов и иттрия в карбонатных породах укской свиты (верхней рифей, Южный Урал) // Ежегодник-2018. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2019. С. 114–121.
Maslov A. V., Dub S. A. Distribution of rare earth elements and yttrium in carbonate rocks of the Uk Formation (Upper Riphean, Southern Urals). Yearbook-2018. Yekaterinburg: IGG UB RAS, 2019, pp. 114–121.

Маслов А. В., Шевченко В. П. Систематика редких земель и Th во взвеси и донных осадках устьевых зон разных категорий/классов рек мира и ряда крупных рек Российской Арктики // Геохимия. 2019. Т. 64. № 1. С. 59–78.
Maslov A. V., Shevchenko V. P. REE–Th systematics of the suspended particulate matter and bottom sediments from the mouth zones of the world rivers of different categories/classes and some large Russian arctic rivers. Geochemistry international, 2019, V. 57, pp. 56–73.

Маслов А. В., Школьник С. И., Летникова Е. Ф., Вишневская И. А., Иванов А. В., Страховенко В. Д., Черкашина Т. Ю. Ограничения и возможности литогеохимических и изотопных методов при изучении осадочных толщ. Новосибирск: ИГМ СО РАН, 2018. 382 с.
Maslov A. V., Shkol'nik S. I., Letnikova Ye. F., Vishnevskaya I. A., Ivanov A. V., Strakhovenko V. D., Cherkashina T. Yu. Limitations and possibilities of lithogeochemical and isotopic methods in the sedimentary strata investigations. Novosibirsk: IGM SB RAS, 2018, 383 p. (in Russian)

Мигдисов А. А., Балашов Ю. А., Шарков И. В., Шерстенников О. Г., Ронов А. Б. Распространенность редкоземельных элементов в главных литологических типах пород осадочного чехла Русской платформы // Геохимия. 1994. № 6. С. 789–803.
Migdisov A. A., Balashov Yu. A., Sharkov I. V., Sherstennikov O. G., Ronov A. B. Occurrence of rare earth elements in the main lithological types of rocks of the Russian Platform sedimentary cover. Geochemistry, 1994, No. 6, pp. 789–803. (in Russian)

Мизенс Г. А., Дуб С. А. Геохимия известняков пограничного интервала нижнего-среднего карбона на Южном и Среднем Урале // Литосфера. 2022. Т. 22. № 3. С. 300–326.
Mizens G. A., Dub S. A. Geochemistry of limestones of the Mid-Carboniferous boundary interval in the Southern and Middle Urals. Litosphere, 2022, V. 22, No. 3, pp. 300–326. (in Russian)

Мизенс Г. А., Степанова Т. И., Кучева Н. А., Сапурин С. А. Геохимические особенности известняков и условия осадконакопления на изолированной карбонатной платформе в позднем девоне и начале карбона на восточной окраине Урала // Литосфера. 2014. № 6. С. 53–76.
Mizens G. A., Stepanova T. I., Kucheva N. A., Sapurin S. A. Geochemical features of limestones and depositional environment on the isolated carbonate platform on the eastern Urals margin during Late Devonian and Early Carboniferous. Litosphere, 2014, No. 6, pp. 53–76. (in Russian)

Овчинников Л. Н. Прикладная геохимия. М.: Недра, 1990. 248 с.
Ovchinnikov L.N. Applied geochemistry. Moscow: Nedra, 1990, 248 p. (in Russian)

Савко К. А., Кузнецов А. Б., Овчинникова М. Ю. Карбонатные отложения Восточной Сарматии (раннедокембрийская игнатеевская свита, Курский блок): условия образования и палеоконтинентальные корреляции // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2020. № 3. С. 3–26.
Savko K. A., Kuznetsov A. B., Ovchinnikova M. Yu. Carbonate deposits of Eastern Sarmatia (Early Precambrian Ignateevo Formation, Kursk block): sedimentation conditions and paleocontinental correlations. Stratigraphy and geological correlation, 2020, V. 28, pp. 343–364.

Саттарова В. В., Аксентов К. И. Геохимия редкоземельных элементов в поверхностном слое донных осадков Северо-Западной Пацифики // Геология и геофизика. 2019. Т. 60. № 2. С. 179–193.
Sattarova V. V., Aksentov K. I. Geochemistry of rare-earth elements in the surface bottom sediments of the Northwestern Pacific. Russian geology and geophysics, 2019, V. 60, No. 2, pp. 150–162.

Страховенко В. Д., Овдина Е. А. Особенности распределения редкоземельных элементов в водах и донных отложениях малых озер Барабинской низменности и Кулундинской равнины // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2021. № 10. С. 171–179.
Strakhovenko V. D., Ovdina Ye. A. Features of distribution of rare earth elements in the waters and bottom sediments of small lakes of the Barabinsk lowland and the Kulundinsky plain. Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering, 2021, No. 10, pp. 171–179. (in Russian)

Стрекопытов С. В., Дубинин А. В. Редкоземельные элементы как индикатор состава питающих провинций океана (на примере транстихоокеанского профиля) // Литология и полезные ископаемые. 1996. № 4. С. 438–444.
Strekopytov C. B., Dubinin A. V. Rare earth elements as an indicator of ocean feeding provinces composition (in the case of the trans-Pacific profile). Lithol. Miner. Res., 1996, No. 4, pp. 438–444. (in Russian)

Тейлор С. Р., Мак-Леннан С. М. Континентальная кора: ее состав и эволюция / Пер. с англ. Р. Н. Соболева, Л. Т. Соболевой, ред. Л. С. Бородин. М.: Мир, 1988. 381 с.
Taylor S. R., McLennan S. M. Continental crust: its composition and evolution. Trans. From Eng. R. N. Sobolev, L. T. Soboleva, ed. L. S. Borodin. Moscow: World, 1988, 381 p. (in Russian)

Харитонова Н. А., Вах Е. А. Редкоземельные элементы в поверхностных водах Амурской области. Особенности накопления и фракционирования // Вестник Томского государственного университета. 2015. № 396. С. 232–244.
Kharitonova N. A., Vakh Ye. A. Rare earth elements in surface waters of the Amur Region. Features of accumulation and fractionation. Bulletin of Tomsk State University, 2015, No. 396, pp. 232–244. (In Russian)

Шатров В. А., Войцеховский Г. В. Лантаноиды и высокоподвижные элементы в осадочных и метаосадочных образованиях как показатели тектонической активности фундамента в платформенных условиях // Геохимия. 2013. № 3. С. 245–255.
Shatrov V. A., Voitsekhovskii G. V. Lanthanides and highly mobile elements in sedimentary and metasedimentary rocks as indicators of the tectonic activity in the platform basement: an example of the Voronezh crystalline massif. Geochemistry international, 2013, V. 51, No. 3, pp. 221–230.

Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Геохимические индикаторы литогенеза (литологическая геохимия). Сыктывкар: Геопринт, 2011. 742 с.
Yudovich Ya. E., Ketris M. P. Geochemical indicators of lithogenesis (lithological geochemistry). Syktyvkar: Geoprint, 2011, 742 p. (in Russian)

Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Как называть карбонатсодержащую породу? (Из опыта практической работы) // Вестн. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. 2016. № 3. С. 33–36.
Yudovich Ya. E., Ketris M. P. What do you call carbonate-containing rock? (From practical experience)). Vestnik IG Komi SC UB RAS, 2016, No. 3, pp. 33–36. (in Russian)

Abedini A., Calagari A. A. Rare earth element geochemistry of the Upper Permian limestone: the Kanigorgeh mining district, NW Iran // Turkish J. Earth Sci. 2015. V. 24. P. 365–382.

Abbott A. N., Löhr S., Trethewy M. Are clay minerals the primary control on the oceanic rare earth element budget? // Front. Mar. Sci. 2019. V. 6. 504.

Alexander B. W., Bau M., Andersson P., Dulski P. Continentally-derived solutes in shallow Archean seawater: Rare earth element and Nd isotope evidence in iron formation from the 2.9Ga Pongola Supergroup, South Africa // Geochim. Cosmochim. Acta. 2008. V. 72. P. 378–394.

Alibo D. S., Nozaki Y. Dissolved rare earth elements in the eastern Indian Ocean: chemical tracers of the water masses // Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers. 2004. V. 51. P. 559–576.

Alibo D. S., Nozaki Y. Rare earth elements in seawater: particle association, shalenormalization, and Ce oxidation // Geochim. Cosmochim. Acta. 1999. V. 63. P. 363–372.

Akagi T., Edanami K. Sources of rare earth elements in shells and soft-tissues of bivalves from Tokyo Bay // Mar. Chem. 2017. V. 194. P. 55–62.

Akagi T., Hashimoto Y., F-F F., Tsuno H., Tao H., Nakano Y. Variation of the distribution coefficients of rare earth elements in modern coral-lattices: species and site dependencies // Geochim. Cosmochim. Acta. 2004. V. 68. P. 2265–2273.

Azmy K., Poty E., Mottequin B. Biochemostratigraphy of the Upper Frasnian in the Namur–Dinant Basin, Belgium: Implications for a global Frasnian–Famennian pre-event // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. 2012. V. 313–314. P. 93–106.

Banner J. L., Hanson G. N., Meyers W. J. Rare earth element and Nd isotopic variations in regionally extensive dolomites from the Burlington-Keokuk Formation (Mississippian): Implications for REE mobility during carbonate diagenesis // J. Sed. Petrol. 1988. V. 58. P. 415–432.

Bau M., Alexander B. Preservation of primary REE patterns without Ce anomaly during dolomitization of Mid-Paleoproterozoic limestone and the potential reestablishment of marine anoxia immediately after the «Great Oxidation Event» // South African J. Geol. 2006. V. 109. P. 81–86.

Bau M., Dulski P. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa // Prec. Res. 1996. V. 79. P. 37–55.

Bau M., Möller P. Rare-earth element fractionation in metamorphogenic hydrothermal calcite, magnesite and siderite // Mineral. Petrol. 1992. V. 45. P. 231–246.

Bau M., Schmidt K., Pack A., Bendel V., Kraemer D. The European Shale: An improved data set for normalisation of rare earth element and yttrium concentrations in environmental and biological samples from Europe // Applied Geochemistry. 2018. V. 90. P. 142–149.

Bayon G., Toucanne S., Skonieczny C., Andre L., Bermell S., Cheron S., Dennielou B., Etoubleau J., Freslon N., Gauchery T., Germain Y., Jorry S.J., Menot G., Monin L., Ponzevera E., Rouget M.-L., Tachikawa K., Barrat J. A. Rare earth elements and neodymium isotopes in world river sediments revisited // Geochim. Cosmochim. Acta. 2015. V. 170. P. 17–38.

Bellefroid E. J., Hood A. V. S., Hoffman P. F., Thomas M. D., Reinhard C. T., Planavsky N . J. Constraints on Paleoproterozoic atmospheric oxygen levels // PNAS. 2018 V. 115. № 32. P. 8104–8109.

Bodin S., Godet A., Westerman, S., Föllmi K.B. Secular change in northwestern Tethyan water-mass oxygenation during the late Hauterivian–early Aptian // Earth Planet. Sci. Lett. 2013. V. 374. P. 121–131.

Bolhar R., Van Kranendonk M. J. A non-marine depositional setting for the northern Fortescue Group, Pilbara Craton, inferred from trace element geochemistry of stromatolitic carbonates // Prec. Res. 2007. V. 155. P. 229–250.

Brynko I., Vedernikov I. Geochemical Characteristics of the Middle Permian «Kolymic» Limestones of the Omolon Massif // Proceedings Kazan Golovkinsky Stratigraphic Meeting, 2019. Sedimentary Earth Systems: stratigraphy, geochronology, petroleum resources (Kazan, Russian Federation, 24–28 September 2019). Milano: Filodiritto Editore, 2019. P. 45–50.

Byrne R.H., Sholkovitz E.R. Marine chemistry and geochemistry of the lanthanides // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / Eds. K.A. Gschneidner Jr., L. Eyring. Elsevier, Amsterdam, 1996. P. 497–593.

Cao C., Liu X.-M., Bataille C. P., Liu C. What do Ce anomalies in marine carbonates really mean? A perspective from leaching experiments // Chem. Geol. 2020. V. 532. 119413.

Cao C., Liu X.-M., Chen J. Cerium anomaly as a tracer for paleooceanic redox conditions: A thermodynamics-based Ce oxidation modeling approach // Front. Earth Sci. 2022. 10:927826.

Condie K.C. Another look at rare earth elements in shales // Geochim. Cosmochim. Acta. 1991. V. 55. P. 2527–2531.

Connelly N. G., Damhus T., Hartshorn R. M., Hutton A. T. Nomenclature of Inorganic Chemistry // IUPAC Recommendations 2005. The Royal Society of Chemistry, 2005. 367 p.

Coppin F., Berger G., Bauer A., Castet S., Loubet M. Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite // Chem. Geol., 2002. V. 182. P. 57–68.

Coryell C. D., Chase J. W., Winchester J. W. A procedure for geochemical interpretation of terrestrial rare — earth abundance patterns // J. Geophys. Res. 1963. V. 68. P. 559–566.

DeBaar H. J. W., Brewer P. G., Bacon M. P. Anomalies in rare earth distributions in seawater: Gd and Tb // Geochim. Cosmochim. Acta. 1985. V. 49. P. 1961–1969.

Douville E., Bienvenu P., Charlou J.L., Donval J. P., Fouquet Y., Appriou P., Gamo T. Yttrium and rare earth elements in fluids from various deep-sea hydrothermal systems // Geochim. Cosmochim. Acta. 1999. V. 63. P. 627–643.

Dulski P. Interferences of oxide, hydroxide and chloride analyte species in the determination of rare earth elements in geological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry // Fresenius´ J. Anal. Chem. 1994. V. 350. P. 194–203.

Elderfield H., Greaves M. J. The rare earth elements in seawater // Nature. 1982. V. 296. P. 214–219.

Elderfield H., Upstill-Goddard R., Sholkovitz E.R. The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters // Geochim. Cosmochim. Acta. 1990. V. 54. P. 971–991.

Elderfield H., Whitfield M., Burton J. D., Bacon M. P., Liss P. S. The Oceanic Chemistry of the Rare-Earth Elements // Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 1988. V. 325 № 1583. P. 105–126.

Franchi F. Petrographic and geochemical characterization of the Lower Transvaal Supergroup stromatolitic dolostones (Kanye Basin, Botswana) // Prec. Res. 2018. V. 310. P. 93–113.

Franchi F., Hofmann A., Cavalazzi B., Wilson A., Barbieri R. Differentiating marine vs hydrothermal processes in Devonian carbonate mounds using rare earth elements (Kess Kess mounds, Anti-Atlas, Morocco) // Chem. Geol. 2015. V. 409. P. 69–86.

German C. R., Elderfield H. Application of the Ce anomaly as a paleoredox indicator: the ground rules // Paleooceanography. 1990. V. 5. P. 823–833.

German C. R., Holliday B. P., Elderfield H. Redox cycling of rare earth elements in the suboxic zone of the Black Sea // Geochimica Cosmochimica Acta, 1991, 55, 3553–3558.

Goldberg E. D., Koide M., Schmitt R., Smith R. Rare-earth distributions in the marine environment // J. Geophys. Res., 1963, 68: 4209-4217.

Goldschmidt V. M. The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. The seventh Hugo Müller Lecture, delivered before the Chemical Society on 17 Mar 1937 // Journal of the Chemical Society. 1937. P. 655–673.

Goldstein S. J., Jacobsen S. B. Rare earth elements in river waters // Earth and Planetary Science Letters. 1988. V. 89. № 1. P. 35–47.

Greaves M. J., Elderfield H., Sholkovitz E.R. Aeolian sources of rare earth elements to the Western Pacific Ocean // Mar. Chem. 1999. V. 68. P. 31–38.

Gromet L. P., Dymek R. F., Haskin L. A., Korotev R. L. The «North American shale composite»: Its compilation, major and trace element characteristics // Geochim. Cosmochim. Acta. 1984. V. 48. P. 2469–2482.

Guo H., Du Y., Zhou L., Yang J., Huang H., Liu M., Wang Y. Trace and rare earth elemental geochemistry of carbonate succession in the Middle Gaoyuzhuang Formation, Pingquan Section: implications for early Mesoproterozoic Ocean redox conditions // J. Palaeogeogr. 2013. V. 2. P. 209–221.

Haley B. A., Klinkhammer G. P., McManus J. Rare earth elements in pore waters of marine sediments // Geochim. Cosmochim. Acta. 2004. V. 68. P. 1265–1279.

Haley B. A., Klinkhammer G. P., Mix A. C. Revisiting the rare earth elements in foraminiferal tests // Earth Planet. Sci. Lett. 2005. V. 239. P. 79–97.

Hannigan R. E., Sholkovitz E. R. The development of middle rare earth element enrichments in freshwaters: Weathering of phosphate minerals // Chem. Geol. 2001. V. 175. P. 495–508.

Hood A. V. S., Planavsky N. J., Wallace M. W., Wang X. The effects of diagenesis on geochemical paleoredox proxies in sedimentary carbonates // Geochim. Cosmochim. Acta. 2018. V. 232. P. 265–287.

Huang J., Chu X., Jiang G., Feng L., Chang H. Hydrothermal origin of elevated iron, manganese and redox-sensitive trace elements in the c. 635 Ma Doushantuo cap carbonate // Journal of the Geological Society. 2011. V. 168. P. 805–816.

Jarvis I., Burnett W., Nathan Y., Almbaydin F. S. M., Attia A. K. M., Castro L.N., Flicoteaux R., Hilmy M. E., Husain V., Qutawnah A. A., Serjani A., Zanin Y. N. Phosphorite geochemistry: state-of-the-art and environmental concerns // Eclogae Geol. Helv. 1994. V. 87. P. 643–700.

Jarvis K. E., Gray A. L., McCurdy E. Avoidance of spectral interference on europium in inductively coupled plasma mass spectrometry by sensitive measurement of the doubly charged ion // J. Anal. At. Spectrom. 1989. V. 4. P. 743–747.

Johannesson K.H. "Rare earth element geochemistry of scleractinian coral skeleton during meteoric diagenesis: a sequence through neomorphism of aragonite to calcite" by Webb et al., Sedimentology, 2009; 56, 1433-1463: Discussion // Sedimentology. 2012. V. 59. P. 729–732.

Johannesson K. H., Hawkins D.L. Jr, Corte´s A. Do Archean chemical sediments record ancient seawater rare earth elements? // Geochim. Cosmochim. Acta. 2006. V. 70. P. 871–890.

Johnson D. A., Nelson P. G. Valencies of the lanthanides // Foundations of Chemistry. 2017. V. 20. P. 15–27.

Klinkhammer G. P., Elderfield H., Edmond J. M., Mitra A. Geochemical implications of rare earth element patterns in hydrothermal fluids from mid-ocean ridges // Geochim. Cosmochim. Acta. 1994. V. 58. P. 5105–5113.

Lau K. V., Hardisty D. S. Modeling the impacts of diagenesis on carbonate paleoredox proxies // Geochim. Cosmochim. Acta. 2022. V. 337. P. 123–139.

Lawrence M. G., Greig A., Collerson K. D., Kamber B. S. Rare earth element and yttrium variability in South East Queensland waterways // Aquat. Geochem. 2006. № 12. P. 39–72.

Li F., Webb G. E., Algeo T. J., Kershaw S., Lu C., Oehlert A. M., Gong Q., Pourmand A., Tan X. Modern carbonate ooids preserve ambient aqueous REE signatures // Chem. Geol. 2019. V. 509. P. 163–177.

Ling H.-F., Chen X., Li D., Wang D., Shields-Zhou G. A., Zhu M. Cerium anomaly variations in Ediacaran — earliest

Cambrian carbonates from the Yangtze Gorges area, South China: implications for oxygenation of coeval shallow seawater // Prec. Res. 2013. V. 225. P. 110–127.

Liu X.M., Hardisty D.S., Lyons T.W., Swart P.K. Evaluating the fidelity of the cerium paleoredox tracer during variable carbonate diagenesis on the Great Bahamas Bank // Geochim. Cosmochim. Acta. 2019. V. 248. P. 25–42.

Liu X. M., Kah L.C., Knoll A. H., Cui H., Wang C., Bekker A., Hazen R. M. A persistently low level of atmospheric oxygen in Earth's middle age // Nature Commun. 2021. V. 12. P. 1–7.

Masuda A. Regularities in variation of relative abundances of lanthanide elements and an attemnpt to analyse separation-index patterns of some minerals // The Journal of Earth Sciences, Nagoya University. 1962. V. 10. P. 173–187.

Masuda A., Ikeuchi Y. Lanthanide tetrad effect observed in marine environment // Geochem. J. 1979. V. 13. P. 19–22.

McLennan S. M. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes // Geochemistry and mineralogy of rare earth elements / Eds. B.R. Lipin, G.A. McKay. Mineral. Soc. Am., 1989. P. 169–200.

McRae N. D., Nesbitt H. W., Kronberg B. I. Development of a positive Eu anomaly during diagenesis // Earth Planet. Sci. Lett. 1992. V. 109. P. 585–591.

Meyer E. E., Quicksall A. N., Landis J. D., Link P. K., Bostick B. C. Trace and rare earth elemental investigation of a Sturtian cap carbonate, Pocatello, Idaho: Evidence for ocean redox conditions before and during carbonate deposition // Prec. Res. 2012. V. 192–195. P. 89–106.

Moffett J.W. Microbially mediated cerium oxidation in sea water // Nature. 1990. V. 345. P. 421–423.

Möller P., Bau M. Rare-earth patterns with positive cerium anomaly in alkaline waters from Lake Van, Turkey // Earth Planet. Sci. Lett. 1993. V. 117. P. 671–676.

Murray R. W., Buchholtz ten Brink M. R., Jones D. L., Gerlach D. C., Russ III G. P. Rare earth elements as indicators of different marine depositional environments in chert and shale // Geology. 1990. V. 18. P. 268–271.

Nothdurft L. D., Webb G. E., Kamber B. S. Rare earth element geochemistry of Late Devonian reefal carbonates, Canning Basin Western Australia: confirmation of a seawater REE proxy in ancient limestones // Geochim.Cosmochim. Acta. 2004. V. 68. P. 263–283.

Nozaki Y., Zhang J., Amakawa H. The fractionation between Y and Ho in the marine environment // Earth Planet. Sci. Lett. 1997. V. 148. P. 329–340.

Ohta A., Kawabe I. REE(III) adsorption onto Mn dioxide and Fe oxyhydroxide: Ce(III) oxidation by Mn dioxide // Geochim.Cosmochim. Acta. 2001. V. 65. P. 695–703.

Osborne A. H., Hathorne E. C., Schijf J., Plancherel Y., Böning P., Frank M. The potential of sedimentary foraminiferal rare earth element patterns to trace water masses in the past // Geochem. Geophys. Geosyst. 2017. V. 18. P. 1550–1568.

Palmer M. R. Rare earth elements in foraminifera tests // Earth Planet. Sci. Lett. 1985. V. 73. P. 285–298.

Pourmand A., Dauphas N., Ireland T. J. A novel extraction chromatography and MC-ICP-MS technique for rapid analysis of REE, Sc and Y: revising CI-chondrite and Post-Archean Australian Shale (PAAS) abundances // Chem. Geol. 2012. V. 291. P. 38–54.

Pourret O., Davranche M., Gruau G., Dia A. New insights into cerium anomalies in organic-rich alkaline waters // Chem. Geol. 2008. V. 251. P. 120–127.

Qing H., Mountjoy E. W. Rare earth element geochemistry of dolomites in the Middle Devonian Presqu'ile barrier, Western Canada Sedimentary Basin: implications for fluid-rock ratios during dolomitization // Sedimentology. 1994. V. 41. P. 787–804.

Rodler A. S., Frei R., Gaucher C., Germs G. J. B. Chromium isotope, REE and redox-sensitive trace element chemostratigraphy across the late Neoproterozoic Ghaub glaciation, Otavi Group. Namibia // Prec. Res. 2016. V. 286. P. 234–249.

Rudnick R. L., Gao S. Composition of the Continental Crust // Treatise on Geochemistry, 2003. V. 3. P. 1–64.

Saha N., Webb G. E., Zhao J.-X., Nguyen A. D., Lewis S. E., Lough J. M. Coralbased high-resolution rare earth element proxy for terrestrial sediment discharge affecting coastal seawater quality. Great Barrier Reef // Geochim. Cosmochim. Acta. 2019. V. 254. P. 173–191.

Schijf J., Christenson E. A., Byrne R.H. YREE scavenging in seawater: a new look at an old model // Mar. Chem. 2015. V. 177. P. 460–471.

Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of intemtomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallogr. Sect. A. 1976. V. 32. P. 751–767.

Shields G. A., Webb G. E. Has the REE composition of seawater changed over geological time? // Chem. Geol. 2004. V. 204. P. 103–107.

Sholkovitz E. R. The aquatic chemistry of rare earth elements in river and estuaries // Aquatic geochemistry. 1995. №. 1. P. 1–34.

Sholkovitz E. R., Landing W. M., Lewis B. L. Ocean particle chemistry: The fractionation of rare earth elements between suspended particles and seawater // Geochim. Cosmochim. Acta. 1994. V. 58. P. 1567–1579.

Sholkovitz E., Shen G. T. The incorporation of rare earth elements in modern coral // Geochim. Cosmochim. Acta. 1995. V. 59. P. 2749–2756.

Shuster A. M., Wallace M. W., Hood A. V. S., Jiang G. The Tonian Beck Spring Dolomite: Marine dolomitization in a shallow, anoxic sea // Sed. Geol. 2018. V. 368. P. 83–104.

Schröder S., Grotzinger J. P. Evidence for anoxia at the Ediacaran-Cambrian boundary: the record of redox-sensitive trace elements and rare earth elements in Oman // J. Geol. Soc. 2007. V. 164. P. 175–187.

Sverjensky D.A. Europium redox equilibria in aqueous solution // Earth Planet. Sci. Lett. 1984. V. 67. P. 70–78.

Tanaka K., Kawabe I. REE abundances in ancient seawater inferred from marine limestone and experimental REE partition coefficients between calcite and aqueous solution // Geochem. J. 2006. V. 40. P. 425–435.

Tanaka K., Tani Y., Takahashi Y., Tanimizu M., Suzuki Y., Kozai N., Ohnuki T. A specific Ce oxidation process during sorption of rare earth elements on biogenic Mn oxide produced by Acremonium sp. strain KR21-2 // Geochim. Cosmochim. Acta. 2010, V. 74. P. 5463–5477.

Terakado Y., Masuda A. The coprecipitation of rare-earth elements with calcite and aragonite // Chem. Geol. 1988. V. 69. P. 103–110.

Tostevin R., Shields G. A., Tarbuck G. M., He T., Clarkson M. O., Wood R. A. Effective use of cerium anomalies as a redox proxy in carbonate-dominated marine settings // Chem. Geol. 2016. V. 438. P. 146–162.

Voigt M., Mavromatis V., Oelkers E.H. The experimental determination of REE partition coefficients in the water-calcite system // Chem. Geol. 2017. V. 462. P. 30–43.

Wallace M. W., Hood A. V. S., Shuster A., Greig A., Planavsky N.J., Reed C.P. Oxygenation history of the Neoproterozoic to early Phanerozoic and the rise of land plants // Earth Planet. Sci. Lett. 2017. V. 466. P. 12–19.

Webb G. E., Kamber B. S. Rare earth elements in Holocene reefal microbialites: a new shallow seawater proxy // Geochim. Cosmochim. Acta. 2000. V. 64. P. 1557–1565.

Webb G. E., Nothdurft L. D., Kamber B. S., Kloprogge J. T., Zhao J.-X. Rare earth element geochemistry of scleractinian coral skeleton during meteoric diagenesis: a sequence through neomorphism of aragonite to calcite // Sedimentology. 2009. V. 56. P. 1433–1463.

Wedepohl K. H. The Importance of the Pioneering Work by V.M. Goldschmidt for Modern Geochemistry // Naturwissenschaften. 1996. V. 83. P. 165–171.

Wright J. D., Seymour R. S., Shaw H. F. REE and Nd isotopes in conodont apatite: Variations with geological age and depositional environment // GSA Special Paper. 1984. V. 196. P. 325–340.

Wu Z., Chen Y., Wang Y., Xu Y., Lin Z., Liang X., Cheng H. Review of rare earth element (REE) adsorption on and desorption from clay minerals: Application to formation and mining of ion-adsorption REE deposits // Ore Geology Reviews. 2023. V. 157. 105446.

Wyndham T., McCulloch M., Fallon S., Alibert C. High-resolution coral records of rare earth elements in coastal seawater: biogeochemical cycling and a new environmental proxy // Geochim. Cosmochim. Acta. 2004. V. 68. P. 2067–2080.

Xiong Y., Wood R., Pichevin L. The record of sea water chemistry evolution during the Ediacaran–Cambrian from early marine cements // The Depositional Record. 2023. V. 9. P. 508–525.

Zaky A. H., Brand U., Azmy K. A new sample processing protocol for procuring seawater REE signatures in biogenic and abiogenic carbonates // Chem. Geol. 2015. V. 416. P. 36–50.

Zhang J., Nozaki Y. Rare earth elements and yttrium in seawater: ICP-MS determinations in the East Caroline, Coral Sea, and South Fiji basins of the western South Pacific Ocean // Geochim. Cosmochim. Acta. 1996. V. 60. P. 4631–4644.

Zhang K., Shields G. A. Sedimentary Ce anomalies: Secular change and implications for paleoenvironmental evolution // Earth-Sci. Rev. 2022. V. 229. 104015.

Zhang K., Zhu X. K., Yan B. A refined dissolution method for rare earth element studies of bulk carbonate rocks // Chem. Geol. 2015. V. 412. P. 82–91.

Zhang K.-J., Li Q.-H., Yan L.-L., Zeng L., Lu L., Zhang Y.-X., Hui J., Jin X., Tang X.-C. Geochemistry of limestones deposited in various plate tectonic settings // Earth-Science Reviews. 2017. V. 167. P. 27–46.

Zhao Y., Wei W., Li S., Yang T., Zhang R., Somerville I., Santosh M., Wei H., Wu J., Yang J., Chen W., Tang Z. Rare earth element geochemistry of carbonates as a proxy for deep-time environmental reconstruction // Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 2021. V. 574. 110443.

Zhong S., Mucci A. Partitioning of rare earth elements (REEs) between calcite and seawater solutions at 25 °C and 1 atm, and high dissolved REE concentrations // Geochim. Cosmochim. Acta. 1995. V. 59. P. 443–453.

Поступила в редакцию / Received 15.09.2023

Литолого-геохимическая школа | Lithological-geochemical school

УДК 631.48:551.72(553.31) DOI: 10.19110/geov.2023.11.2

Палеопочвы кровли протерозойского фундамента территории Курской магнитной аномалии

Т. В. Алексеева[1], А. П. Любарова[2], А. О. Алексеев[1]

[1] Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН, Пущино
alekseeva@issp.serpukhov.su
[2] Ботанический институт им. В. Л. Комарова РАН, Санкт-Петербург

Данная работа посвящена мультидисциплинарному исследованию палеопочв, развитых в кровле докембрийского фундамента в районе г. Старый Оскол (Белгородская область). Маломощные палеопочвы сформированы на коре выветривания (КВ) железистых сланцев и диагенетически преобразованной КВ железистых кварцитов, что стало причиной их сидеритизации. Обе породы пиритизированы. В районе проведения работ (карьер Стойленского ГОКа) КВ имеет додевонский возраст. Палеопочвы сформированы под одинаковой литофитной примитивной бескорневой растительностью. Изученные палеопочвы отнесены к инситным, биотичным, литоэкстремальным. В качестве триггера для их развития выступала пиритизация почвообразующих пород. Как следствие, процессы химического преобразования преобладали над физическими. Обе палеопочвы отнесены к кислым сульфатным. Они не формировали сплошного почвенного покрова, который охарактеризован как пятнистый. Изученная ранее на данной территории палеопочва, образованная на КВ железистых кварцитов, имеет такой же генезис. Видится, что в прошлые геологические эпохи почвы этого типа имели широкое распространение.

Ключевые слова: *кора выветривания, сульфиды, сульфатно-кислые палеопочвы, бертьерин, гипс, железосодержащие минералы.*

Paleosols of the Proterozoic basement roof of the Kursk magnetic anomaly area

T. V. Alekseeva[1], A. P. Lubarova[2], A. O. Alekseev[1]

[1] Institute of Physicochemical and Biological Problems in Soil Science RAS, Pushchino
[2] Komarov Botanical Institute RAS, Saint Petersburg

This work represents the results of multidisciplinary study of paleosols from the weathered roof of Precambrian basement (Stary Oskol, Belgorod region). Shallow paleosols were developed from ferruginous shale and diagenetically modified weathering crust of ferruginous quartzite which led to its sideritization. At the studied location (quarry of the Stoilensky mining and processing plant) the age of weathering crust is pre-Devonian. Both rocks contain pyrite. Paleosols developed under similar primitive lithophytic vegetation. The studied paleosols are identified as in situ, biotic, of extreme pedogenesis. The trigger for their development was the pyritization. As a result, the chemical weathering prevailed under physical and biological ones. Both soils were attributed to acid-sulfate. Paleosols have not developed the continuous cover. The paleosols previously discovered in this area were developed from ferruginous quartzite and are also attributed to the acid-sulfate type. It seems that this soil type was widely distributed in the past.

Keywords: *weathering crust, sulfides, acid-sulfate paleosol, berthierine, gypsum, Fe-minerals.*

Введение

Ископаемые почвы (палеопочвы) маркируют стратиграфические несогласия и являются важнейшими палеоархивами, сохраняющими информацию о континентальных этапах развития территории. Будучи биокосным телом, палеопочвы, как и современные почвы, — это сложные для изучения природные объекты, еще более усложненные «вуалью времени»; они требуют комплексного и во многом индивидуального подхода к изучению и пониманию условий и процессов их формирования.

Данная работа посвящена мультидисциплинарному исследованию двух профилей палеопочв, обнаруженных в ходе полевых работ 2021 г. на территории Стойленского ГОКа (Старый Оскол, Белгородская обл.) в кровле докембрийского фундамента (СШ — 51° 15`; ВД — 37° 44`) (рис. 1). Палеопочвы характеризуются очень хорошей сохранностью. Они развиты на коре выветривания (КВ) железистых сланцев и диагенетически преобразованной КВ железистых кварцитов, приведшей к их сидеритизации. В районе проведения работ КВ имеет додевонский возраст (Савко, 2002).

Для цитирования: Алексеева Т. В., Любарова А. П., Алексеев А. О. Палеопочвы кровли протерозойского фундамента территории Курской магнитной аномалии // Вестник геонаук. 2023. 11(347). С. 18–25. DOI: 10.19110/geov.2023.11.2

For citation: Alekseeva T. V. , Lubarova A. P. , Alekseev A. O. Paleosols of the Proterozoic basement roof of the Kursk magnetic anomaly area. Vestnik of Geosciences, 2023, 11(347), pp. 18–25, doi: 10.19110/geov.2023.11.2

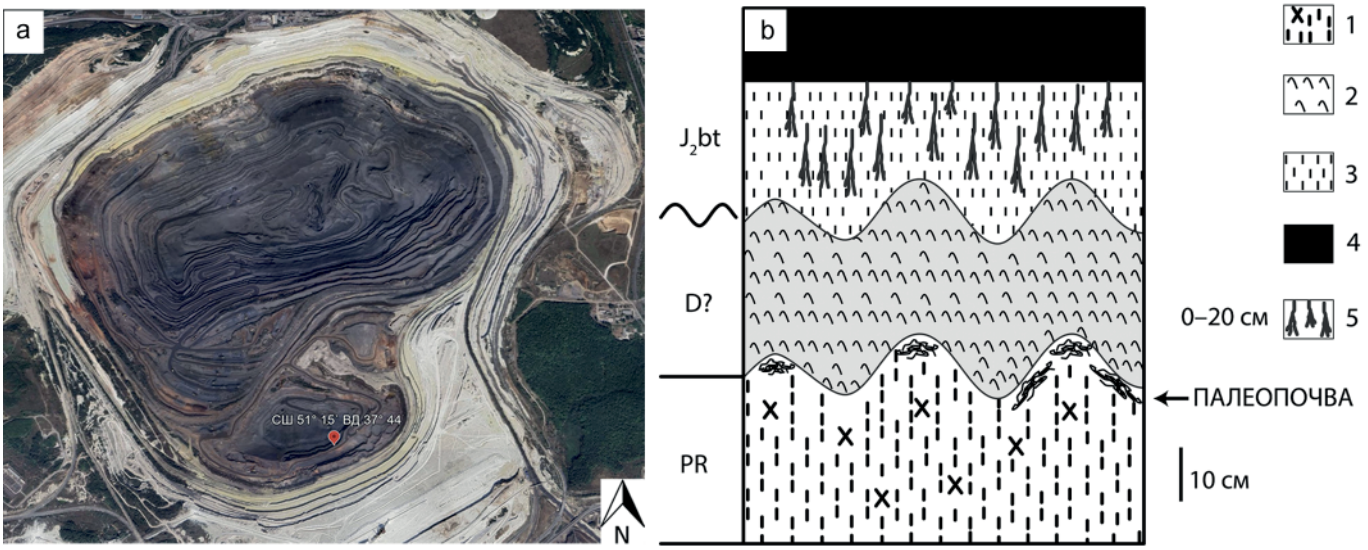


Рис. 1. Схема карьера с обозначением объектов исследования (a); схематическая колонка разреза (b): 1 — породы фундамента; 2 — оглиненные породы; 3 — пески; 4 — углисто-глинистые породы; 5 — густая сеть корневых вертикальных образований

Fig. 1. The scheme of quarry with paleosols location (a); schematic stratigraphic column (b): 1 — rocks of Proterozoic basement; 2 — mudstone; 3 — sand; 4 — organic-rich mudstone; 5 — dense network of vertically oriented rhizoliths

Ее диагенетические преобразования начались в первой половине позднедевонского времени (Меркушова, Никулин, 2015; Савко, 2002). КВ перекрывается породами осадочного чехла, образованного отложениями девона, юры, мела и плейстоцена/голоцена.

Работа является продолжением исследований обнаруженной в этом карьере ранее в непосредственной близости палеопочвы, сформированной на КВ железистых кварцитов (Алексеева и др., 2021). Было показано, что изученная палеопочва является аналогом современной кислой сульфатной почвы.

Методы исследования

Минеральный состав валовых образцов палеопочв был изучен методом рентгеновской дифрактометрии (ДРОН-3, CuKα-излучение, Ni-фильтр, шаг сканирования 0.1°, время сканирования 10 с). Элементный состав образцов изучали рентген-флюоресцентным методом (Bruker Jaguar, Германия). Магнитную восприимчивость определяли на приборе KLY-2 Kappabridge (Чехословакия). Структурное состояние железа исследовали методом мессбауэровской спектроскопии (MS-1104 Em-спектрометр, источник 60 mCi ^{57}Co в матрице Cr, Россия). Спектры получены при комнатной температуре (270K) и температуре жидкого азота (80K). Субмикроскопическое исследование морфологии минеральных зерен проводили методом сканирующей электронной микроскопии с микрозондом (SEM-EDX Tescan Vega 3, Чехия). Изучение строения растительных тканей проводилось методом оптической микроскопии в шлифах и методом СЭМ. Состав стабильных изотопов С растительных остатков изучен масс-спектрометрически (Thermo Scientific Delta V Isotope Ratio Mass Spectrometer, США). Цветовые индексы даны по шкале Манселла.

Для оценки степени преобразованности материала под воздействием выветривания и почвообразования использовали отношения химических элементов (геохимические индексы):

Al/Ti;

MIA=[(Al_2O_3+Fe_2O_3)/ (Al_2O_3+Fe_2O_3+MgO+CaO+Na_2O+K_2O)] × 100;

IOL=[(Al_2O_3+Fe_2O_3)/(SiO_2+Al_2O_3+Fe_2O_3)] × 100;

CIA=[Al_2O_3/(Al_2O_3+CaO+Na_2O+K_2O)] × 100 (Babechuk et al., 2014).

Результаты исследований

Морфологическое описание палеопочв

Палеопочва в кровле сидеритолита развита фрагментарно (СШ — 51° 15`12.8``; ВД — 37° 44`06.9``). Морфологически почвообразование проявляется в виде пятен «выедания» (пятен растворения или каверн) на поверхности плотной породы (рис. 2, a–c). Площадь каверн составляет приблизительно 50 × 50 см. Почвообразующая порода (слой 1) красного цвета (10R 4/4), твердая, плотная, преимущественно массивная. Глубина проработки породы процессами почвообразования (мощность профиля) достигает 7–10 см. Материал почвенного профиля (слой 2) разбит трещинами, по которым на всю его глубину внедрены растительные остатки, формирующие участки скопления углистого вещества, частично пиритизированного. Кровля палеопочвы (слой 3) мелкобугристая. Высота бугорков составляет около 1 см. Цвет кровли неоднородный, пятнистый, изменяется от светло-красного (10R 7/3) до светло-серого (2.5Y 7/1) и углисто-черного. Каверны между бугорками заполнены углефицированной органикой, мягкой, чешуйчатой, плотно «прикипевшей» к поверхности породы. Мелкозем в кавернах отсутствует, но формируется пудровость (тонкая светлая присыпка). Наличие морфологически выраженных ризолитов не выявлено. Палеопочва перекрыта пачкой слоистых оглиненных пород.

Палеопочва на коре выветривания железистых сланцев также развита фрагментарно (СШ — 51° 15`13.4``; ВД — 37° 44`07.0``). Темно-красные (2.5 YR 3/6) массивные твердые сланцы в подошве палеопочвы (слой 1) (рис. 2, d) выше, в пределах профиля палеопочвы (слой 2), становятся неоднородно осветленными: имеет место чередование зон бледно-коричневых (2.5 Y 7/4) со светлыми коричневато-серыми (2.5 Y 6/2). Мощность этого слоя достигает 6–7 см. Кровля палеопочвы (слой 3) оглинена, осветлена до почти белого цвета (2.5Y 7/1). Она имеет выраженный кавернозно-мелкобугристый рельеф. Поверхность кровли покрывают углефицированные и частично пиритизированные растительные остатки, плотно прилегающие к поверхности. Мощность мата достигает 3 см. Присутствие морфологически выраженных ризолитов здесь также не выявлено.

Аналитические характеристики палеопочв

На рис. 3 представлены дифрактограммы сидеритолита и палеопочвы, на нем сформированной. Порода является практически мономинеральной, сидеритовой, с примесями гематита и пирита. Минеральный состав материала, слагающего почвенный профиль (слой 2), идентичен породе, несмотря на видимые морфологические различия, касающиеся в первую очередь твердости и цвета. Изучение материала кровли палеопочвы (бугры и заполнение каверн) выявило рост содержания пирита и наличие новообразованной фазы — водного сульфата Mn с изоморфной примесью Fe и Zn (илезит). Фаза характеризуется наличием следующих дифракционных рефлексов (в Å): 5.54, 4.53, 4.00, 3.47, 3.31, 3.00. Минерал является одним из продуктов окисления сульфидов.

В таблице 1 приведены данные по химическому составу палеопочвы и величины некоторых геохимических индексов. Все изученные образцы сильно ожелезнены. Содержание Fe_2O_3 составляет почти 60 %. Профиль палеопочвы химически дифференцирован. От подошвы к кровле падает содержание Fe_2O_3, SiO_2, Al_2O_3, CaO, MgO, MnO. Резко возрастает содержание серы: в кровле оно составляет почти 17 %. Источником ее, скорее всего, является пиритизированный растительный материал. Этим фактом можно объяснить и рост величины потерь при прокаливании. В кровле палеопочвы отмечен рост величины геохимических индексов MIA, IOL, Al/Ti, свидетельствующий о нарастании степени преобразованности материала. Поведение химических элементов и индексов согласуется с изменениями морфологических признаков материала, слагающего кровлю палеопочвы.

Судьба железа — типоморфного для этой палеопочвы элемента — дополнительно изучалась методом мессбауэровской спектроскопии. Полученные результаты приведены в таблице 2.

Почвообразующая порода помимо сидерита (72 %) содержит высокоокристаллизованный гематит (16 %)

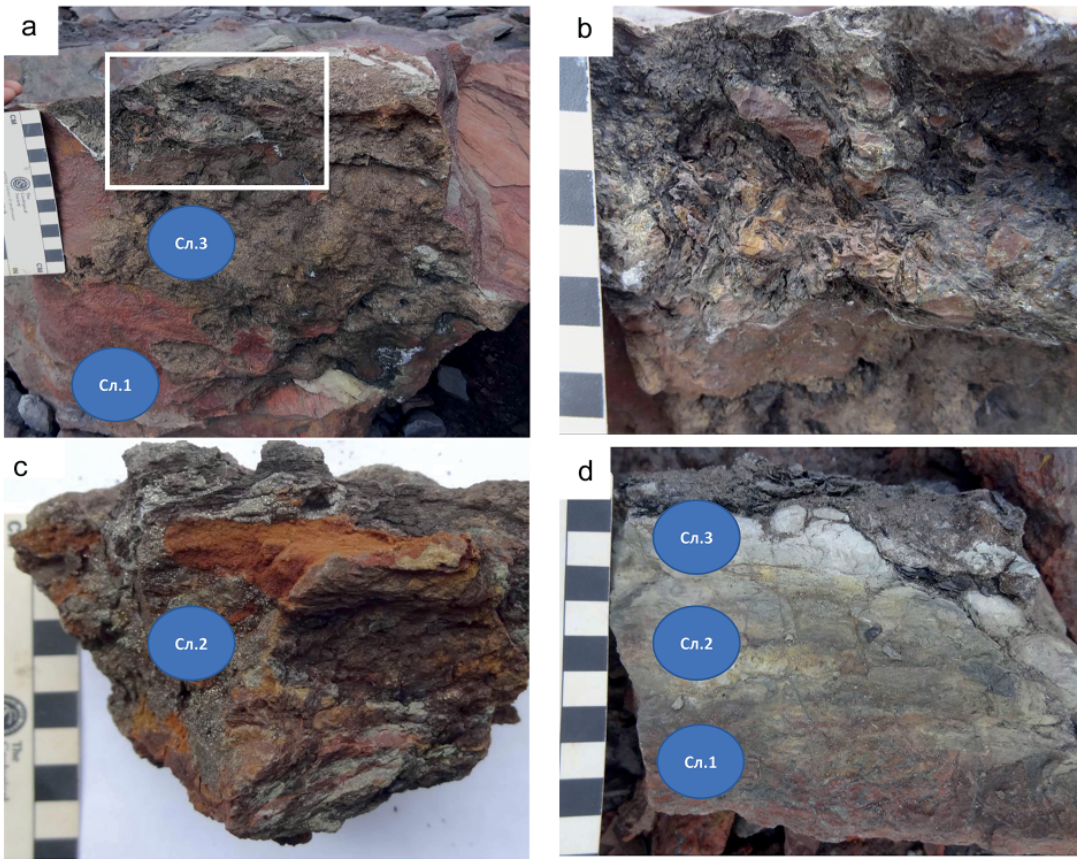


Рис. 2. Фото профилей палеопочв с обозначением слоев: a — палеопочва на сидеритолите, вид сверху; b — фрагмент рис. 1.1 с рельефом кровли палеопочвы и углефицированными остатками растительности; c — деталь строения профиля палеопочвы на сидеритолите с демонстрацией пиритизированных фрагментов растительных остатков; d — палеопочва на КВ железистых сланцев

Fig. 2. Photos of paleosol profiles: a — paleosol developed from sideritolite, top of the profile; b — fragment of Fig. 1.1 showing the surface of the top of the paleosol profile with coalified plant fragments; c — part of the paleosol profile developed from sideritolite showing the pyritized plant fragments; d — paleosol developed from the ferruginous shale

Таблица 1. Элементный состав и некоторые геохимические индексы палеопочв по данным XRF (%)

Table 1. Chemical composition and selected geochemical indexes of the studied paleosols, in % (XRF data)

Разрез, слой Section, layer	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	K_2O	MgO	MnO	S	ППП, %*	MIA**	IOL***	Al/Ti
ПП на сидеритолите / PS on sideritolite													
3	0.75	0.68	38.02	0.00	0.39	0.01	0.82	0.07	16.97	41.9	96.62	98.09	179.89
2	3.47	3.37	57.85	0.02	1.12	0.01	2.12	0.28	0.21	31.1	94.67	94.63	76.82
1	5.40	4.60	58.99	0.03	1.89	0.00	3.44	0.43	0.03	24.6	92.10	92.17	66.31
ПП на сланцах / PS on shales													
3	8.21	8.43	46.43	0.03	0.56	0.01	1.14	0.21	4.34	30.6	96.78	86.99	125.23
2	27.83	24.68	27.12	0.23	0.12	0.01	0.87	0.02	3.45	15.3	97.89	65.05	47.07
1	28.46	23.90	36.33	0.27	0.10	0.01	1.22	0.03	0.18	9.1	97.77	67.91	39.23

*Потери при прокаливании (loss on ignition)
**MIA — мафический индекс преобразованности (mafic index of alteration)
***IOL — индекс латеритизации (index of lateritization)

Таблица 2. Минералогия соединений железа в % от валового содержания железа (по данным мессбауэровской спектроскопии)

Table 2. Iron mineralogy of paleosols in % from bulk Fe content (Moessbauer spectroscopy)

Раздел, слой Section, layer	МВ 10^{-8} SI $м^3$ $кг^{-1}$	Секстет, % Sextette, %	Дублет, % Doublet, %	Цветовой индекс Color index
ПП на сидеритолите / PS on sideritolite				
Слой 3 Layer 3	45	нет	пирит / Pyrite 59.8 сидерит / Siderite 25.9 сульфат Fe / Sulphate Fe 15.4	10R 7/3 и 2.5Y 7/1
Слой 2 Layer 2	107	нет	сидерит / Siderite 100	не определяли not determined
Слой 1 Layer 1	176	гематит* / Hematite* 16.3	сидерит / Siderite 71.8 арсенопирит / Arsenopyrite 8.9 пирит / Pyrite 3.0	10R 4/4
ПП на сланцах / PS on shales				
Слой 3 Layer 3	83	нет	бертьерин Fe^{2+} 7.4 Bertierine Fe^{3+} 0.9 сидерит / Siderite 66.8 пирит / Pyrite 25.1	2.5Y 7/1
Слой 2 Layer 2	72	гематит* / Hematite* 2.0	бертьерин Fe^{2+} 41.8 Bertierine Fe^{3+} 29.9 пирит / Pyrite 17.7 сидерит / Siderite 8.5	2.5Y 7/4 и 2.5Y 6/2
Слой 1 Layer 1	79	гематит* / Hematite* 11.9 гематит** / Hematite** 3.3	бертьерин Fe^{2+} 47.5 Bertierine Fe^{3+} 9.6 пирит / Pyrite 17.7 сидерит / Siderite 8.5	2.5YR 3/6

МВ — магнитная восприимчивость
* высокоокристаллизованный гематит (H= 511 кЭ при 270 K и 535 кЭ при 80K)
** слабоокристаллизованный гематит (H= 495 кЭ при 270 K)
MB — magnetic susceptibility
* highly crystallized hematite (H= 511 kOe at 270 K and 535 kOe at 80 K)
** weakly crystallized hematite (H= 495 kOe at 270 K)

(H= 511кЭ при 270K и 535кЭ при 80K), также присутствуют сульфиды — пирит и арсенопирит (в сумме 12 %).

Материал кавернозной кровли профиля палеопочвы теряет значительную часть железа (табл. 1), которая сопровождается падением величины магнитного сигнала и изменением в соотношении Fe-содержащих фаз: почти в 3 раза сокращается доля сидерита, отсутствует гематит, резко возрастает доля пирита, появляется Fe-сульфат.

Результаты изучения материала кровли палеопочвы методом СЭМ с микрозондом свидетельствуют об имевших место процессах преобразования первичных минералов и формирования новых фаз (рис. 4). Пирит в этой части профиля формируется по биогенным структурам; новообразованный сидерит формирует своеобразные кристаллические сростки; сульфаты представлены гипсом и микрокристаллической формой Fe-содержащего сульфата.

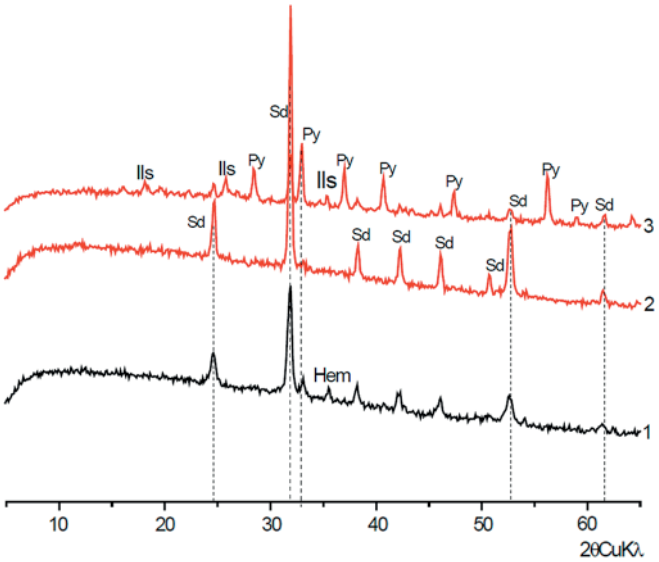


Рис. 3. Минеральный состав палеопочвы на сидеритолите: 1 — сидеритолит; 2 — материал почвенного профиля; 3 — кровля профиля. Обозначения: Sd — сидерит, Py — пирит, Ils — илезит, Hem — гематит

Fig. 3. Mineralogical composition of paleosol developed from sideritolite: 1 — parent material — sideritolite; 2 — paleosol profile, central part; 3 — topsoil. Abbreviations: Sd — siderite; Py — pyrite; Ils — ilesite; Hem — hematite

Таким образом, кровля этого почвенного микропрофиля несет комплекс признаков, свидетельствующих об имевших место преобразованиях сидеритолита в субаэральных окислительных обстановках. Наличие пирита в сидеритолите и его трансформационные преобразования, в том числе окисление с формированием гипса и промежуточных фаз, могут говорить о том, что изученная палеопочва является аналогом современной кислой сульфатной почвы. Свидетельством агрессивности среды, характерной для этого типа почв, являются, например, зерна К-полевого шпата, поверхность которых несет черты массового растворения по плоскостям спайности (рис. 4, а).

На рис. 5 представлены дифрактограммы железистого сланца и палеопочвы, на нем сформированной. Доминирующими фазами в составе сланца являются слоистые 7Å-минералы — бертьерин и каолинит, в качестве примесей содержатся сидерит и пирит. Такая минеральная ассоциация типична для железорудных кор выветривания КМА — продуктов фанерозойского выветривания докембрийский пород. Было показано, что бертьерин является главным силикатом в составе этих руд (Никулин, Савко, 2015). Бертьерин имеет схожие с каолинитом рентген-дифрактограммы, а также идентичное поведение кристаллической решетки после прокаливания при 550 °С: оба минерала при этом переходят в рентгеноаморфное состояние. Вместе с тем бертьерин, содержащий в решетке Fe^{2+} и Fe^{3+}, надежно диагностируется по мессбауэровским спектрам (см. ниже). Материал палеопочвенного профиля демонстрирует отличия от почвообразующей породы, которые проявляются в перераспределении содержания перечисленных выше фаз. В кровле палеопочвы резко возрастает доля сидерита на фоне снижения концентрации слоистых силикатов.

Данные мессбауэровской спектроскопии подтверждают и дополняют результаты рентгеновской дифрактометрии. В таблице 2 показано, что сланец содержит около 15 % гематита, который представлен двумя раз-

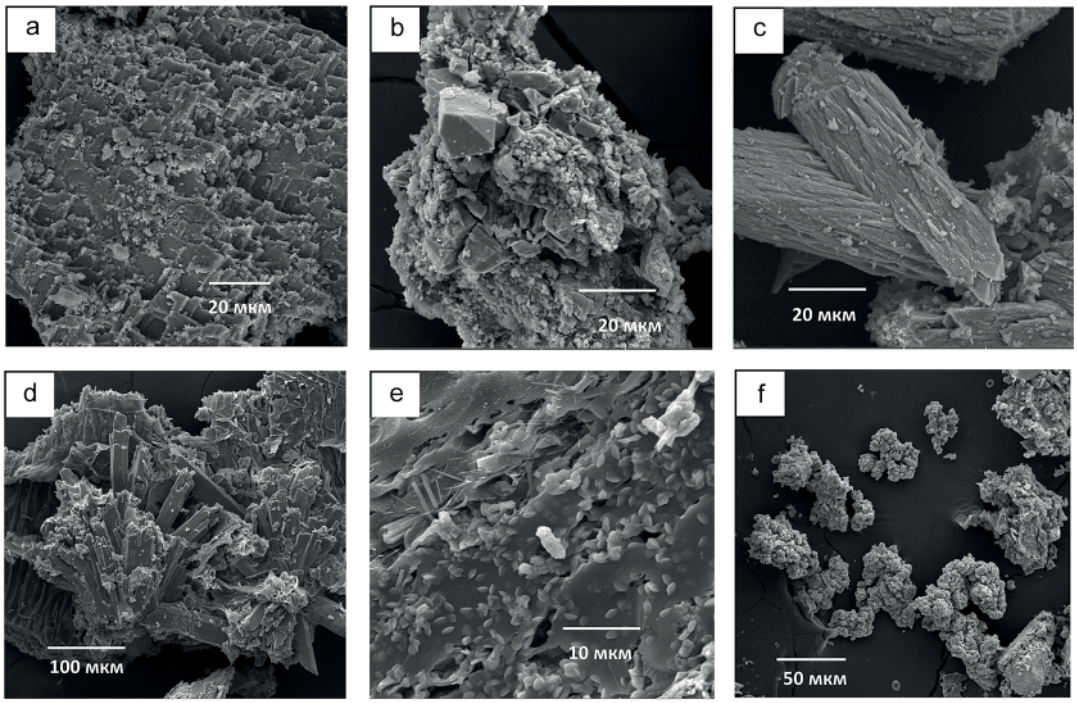


Рис. 4. Электронно-микроскопические фотографии преобразованных и новообразованных минеральных фаз в кровле палеопочвы на сидеритолите: a — выветривание зерна К-полевого шпата; b — пиритизация растительных остатков; c — морфология кристаллов новообразованного сидерита; d — гипсовая роза; e — микрокристаллы Fe-сульфата; f — пиритизированные биогенные структуры

Fig. 4. SEM photographs of transformed and new-formed minerals from the topsoil on sideritolite: a — weathering of K-feldspar; b — pyritized plat fragments; c — crystals of new-formed siderite; d — gypsum «rose»; e — microcrystals of Fe-sulphate; f — pyritized biogenic structures

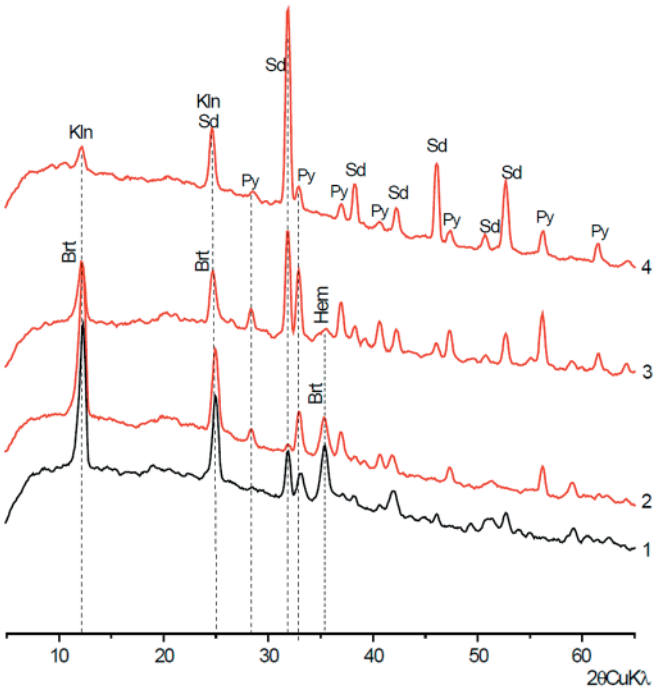


Рис. 5. Минеральный состав палеопочвы на КВ железистых сланцев: 1 — железистый сланец; 2 — материал почвенного профиля; 3 — пудровый материал из каверн кровли палеопочвы; 4 — материал бугров на поверхности палеопочвы. Обозначения: Brt — бертьерин, Kln — каолинит, Sd — сидерит, Py — пирит, Hem — гематит

Fig. 5. Mineralogical composition of paleosol developed from shale: 1 — parent material — ferruginous shale; 2 — paleosol profile, central part; 3 — powder material from microdepressions in the top of the paleosol; 4 — material of micromounds in the top of the paleosol. Abbreviations: Brt — berthierine; Kln — kaolinite; Sd — siderite; Py — pyrite; Hem — hematite

ностями — высоко- и слабоокристаллизованной при преобладании первой. В спектре выделены 2 дублета, отнесенные к бертьерину: для дублета Fe^{2+} — IS = 1.117 мм/сек и Qs = 2.45 мм/сек (47.5 %), для дублета Fe^{3+} — IS = 0.3 мм/сек и Qs = 1.1 мм/сек (9.6 %) (MacKenzie, Berezowski, 1984; Mössbauer Mineral Handbook..., 2002). Материал кавернозной кровли палеопочвы ожелезнен, в качестве основной фазы выступает сидерит. Гематит отсутствует, а доля Fe, принадлежащего бертьерину, сокращается с 57 до 8 %. Существенная пиритизация обусловлена органическим веществом подстилки.

Профиль палеопочвы дифференцирован по химическому составу (табл. 1). В материале кровли резко сокращается содержание SiO_2 и Al_2O_3. При этом возрастают концентрации Fe_2O_3, S, CaO и MnO. Заметен рост отношения Al/Ti и индекса IOL. Рост величины индекса IOL, снижение концентраций SiO_2 и Al_2O_3 и резкое падение интенсивности 7Å-пика на дифрактограммах говорят о глубоких преобразованиях материала кровли палеопочвы, о разрушении в первую очередь Fe^{2+}-содержащего бертьерина, неустойчивого к выветриванию.

Морфология растительных остатков

В кровлях обоих профилей ископаемых почв сохранилась органическая подстилка (рис. 2). Она представляет собой спрессованный маломощный органический мат толщиной 2–3 см, не содержащий минеральных включений (образец БИН 3214 /16). Как отмечалось выше, мат плотно прилегает к кровле палеопочв (прочно в нее внедрен). Сверху он перекрыт слоистыми глинистыми осадками. Результаты микроскопического изучения показали, что растительные маты сложены моновидовой бескорневой растительностью, идентичной для обоих изученных почвенных профилей. Ткани с поверхности палеопочв и из подповерхностных полостей (в палеопочве на сидеритолите) идентичны, т. е. ткани растения не были дифференцированы на стебли и корни. Изучение изотопного состава углерода растительных остатков показало значения $\delta^{13}C$ = (–23.90±0.05) ‰, что характерно для наземной растительности с С3-типом фотосинтеза. Попытки обнаружить споры с целью датирования палеопочв на настоящий момент результатов не дали. Систематическое положение растительности остается неопределенным.

Характерные фотографии растительных тканей приведены на рис. 6. Выявлено, что образцы представляют собой переплетения многочисленных слоевищ, неравномерно распределённых во вмещающем их матриксе. Хорошо выделяются отдельные линейные сегменты макромасштаба, имеющие цилиндрическую форму (рис. 6, a). Подобные «трубочки» состоят из вытянутых прямоугольных клеток с перегородками, формирующими отчетливые продольные ряды.

В шлифах образца мата различимы несколько типов клеток. Местами заметно, что разные типы клеток наслаиваются друг на друга (рис. 6, a):

1 — удлиненные, ориентированные прямоугольные тонкостенные клетки на рис. 6, b (стрелка 1). Скорее всего, данный тип клеток относится к цилиндрическим образованиям на рис. 6, a;

2 — клетки шириной 20–60 мкм, округло-квадратные и прямоугольные, на снимках СЭМ видны межклетники (рис. 6, b, стрелка 2; рис. 6, d);

3 — фрагменты клеток со спиральными утолщениями (рис. 6, b, стрелка 3; рис. 6, c), что указывает на их возможную трахеальную природу.

Интерес вызывают образования, обнаруженные в растительных остатках из подповерхностной части профиля палеопочвы на сидеритолите. На рис. 7, a видно, что тонкие растительные ткани с клетками первого типа массового повреждены (разорваны). В разрывах видны минеральные образования, сложенные микрокристаллическим материалом. В том же препарате широко присутствуют образования, сложенные идентичным материалом (по-видимому, высвободившимся на этапе приготовления препарата) (рис. 7, c, d). Образования представляют собой причудливой формы сростки. Фрагменты этих сростков имеют идентичную удлиненную форму и размеры: 30–40 мкм в диаметре и 200–300 мкм в длину. Образования сложены оксидами Fe (доля Fe составляет 36–38 %), содержат примеси Ca (до 2 %) и S (1 %) (рис. 7, b). Объекты, скорее всего, изначально имели биологическую природу.

Обсуждение и выводы

Описанные в данной работе палеопочвы, развитые в кровле двух типов пород протерозойского фундамента, а также изученная ранее на территории этого карьера палеопочва в кровле железистых кварци-

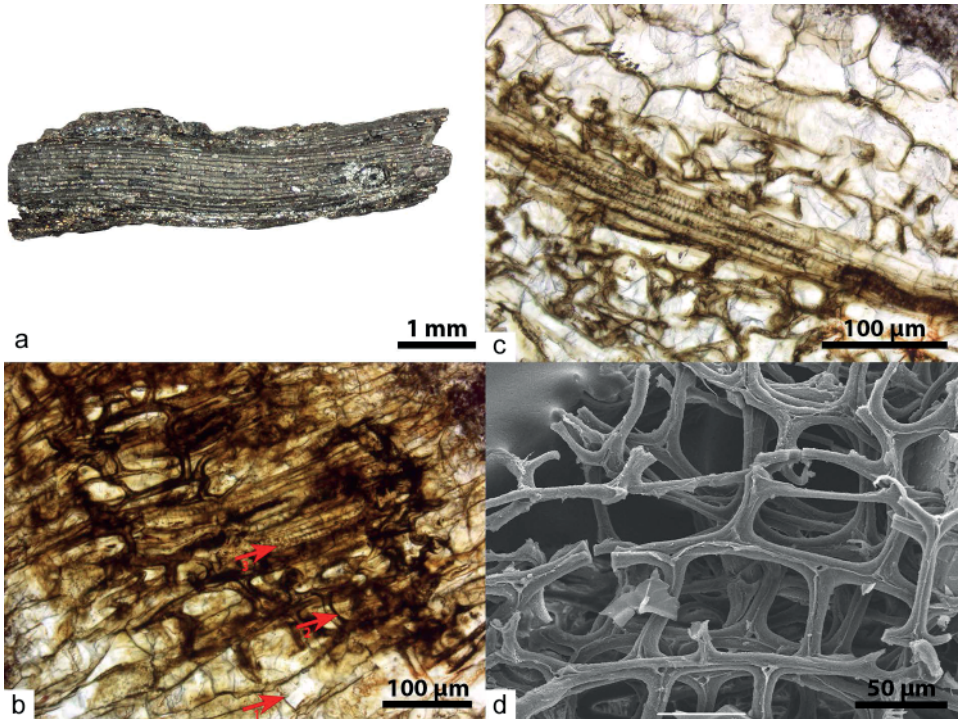


Рис. 6. Микростроение растительных тканей: a — фрагмент растительного остатка цилиндрической формы; b — различные типы тканей (отмечены стрелками) в шлифе; c — клетки со спиральными утолщениями в радиальном сечении в шлифе; d — снимок СЭМ клеток с межклетниками

Fig. 6. Microstructure of plant fragments: a — cylindrical-shaped plant fragment; b — various types of tissues (marked with the arrows) in thin section; c — cells with spiral thickenings in a radial section; d — SEM image of cells with intercellular spaces

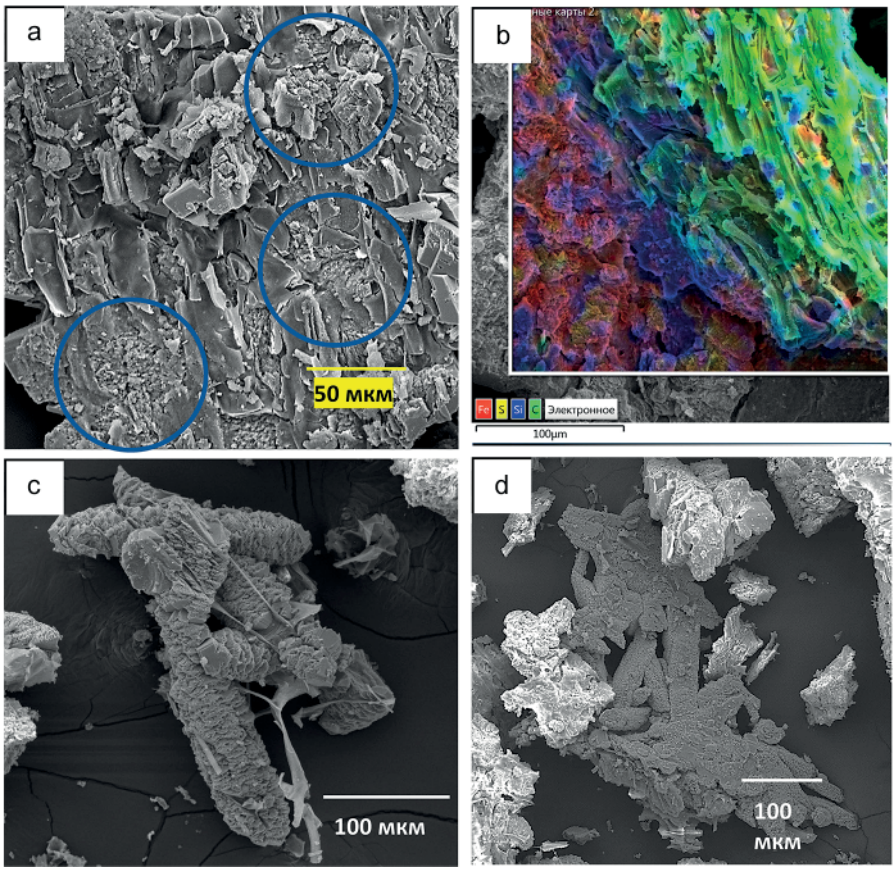


Рис. 7. Биогенные структуры в кровле палеопочвы на сидеритолите (данные СЭМ): a — массовые разрывы поверхности растительного фрагмента; b — распределение химических элементов по поверхности растительного фрагмента, указывающее на концентрирование железа в минеральных образованиях; c и d — формы биогенных новообразований

Fig. 7. Biogenic pedofeatures from the top of the paleosol profile developed from sideritolite (SEM data); a — multi destructions of the plant fragment surface; b — distribution of chemical elements over the surface of the plant fragment showing the concentration of Fe in pedofeatures; c and d — the shape of pedofeatures

тов (Alekseeva T. V. et al., 2021) имеют одинаковый возраст. Палеопочвы не формировали сплошного покрова, и он может быть охарактеризован как пятнистый. Палеопочвы имеют различный морфологический облик, при этом формировались под одним и тем же типом растительности — литофитной и, скорее всего, бескорневой. Изотопный состав С ($\delta^{13}C = -23.90 \pm \pm 0.05$ ‰), характерный для наземной растительности, свидетельствует, что палеопочвы формировались в субаэральных обстановках. Это также подтверждается присутствием продуктов окисления пирита (Mn- и Fe-сульфатов и гипса), окислением Fe в структуре бертьерина и его разрушением, другими минеральными преобразованиями. Наличие в составе всех трех исходных почвообразующих пород сульфидов (пирита и /или арсенопирита) и их окисление явилось триггером почвообразования. Дополнительным источником сульфидов были пиритизированные растительные остатки. Как следствие, процессы химического преобразования преобладали над физическими. В результате сформированные на массивных, лимитированных по содержанию биофильных элементов, потенциально токсичных породах без участия корневой растительности палеопочвы тем не менее имеют выраженный с точки зрения морфологии, дифференцированный по минеральному и химическому составу профиль. Необходимо подчеркнуть, что наличие ризолитов — безусловного признака почвообразования (Чалышев, 1978, Алексеева, 2020) — оказалось необязательным для их выявления. Этот факт подтверждает правомочность вывода о распространенности почв еще до появления корневой растительности (Retallack, 2022). Изученные палеопочвы отнесены к инситным, биотичным, литоэкстремальным (Горячкин, 2022). Независимо от типа почвообразующей породы и морфологических отличий, изученные палеопочвы имеют признаки кислых сульфатных почв современности. Видится, что в прошлые геологические эпохи почвы такого типа были широко распространены (Alekseeva et al., 2023, Retallack, 2022).

Исследования поддержаны Российским научным фондом, проект № 22-27-00370. Авторы выражают благодарность руководству и геологической службе карьера Стойленский ГОК (группа компаний НЛМК) за содействие экспедиционным исследованиям.

Литература / References

Алексеева Т. В. Ризолиты в палеопочвах девона и нижнего карбона и их палеоэкологическая интерпретация // Почвоведение. 2020. № 4. С. 1–16.
Alekseeva T. V. Rhizoliths in Devonian and Early Carboniferous paleosols and their paleoecological interpretation. Eurasian Soil Sci., 2020, V. 53 (4), pp. 405–419.

Горячкин С. В. География экстремальных почв и почвоподобных систем // Вестник РАН. 2022. Т. 92. № 6. С. 564–571.
Goryachkin S. V. Geography of extreme soils and soil-like systems. Vestnik of Russian Academy of Sciences, 2022, V. 92 (6), pp. 564–571.

Меркушова М. Ю., Никулин И. И. Сравнительный анализ богатых железных руд Белгородского и Старооскольского железорудных районов КМА // Вестн. Воронеж. гос. ун-та. Сер. Геология. 2015. № 4. С. 107–114.
Merkushova M. Yu., Nikulin, I. I. Comparative analysis of rich iron ores of the Belgorod and Starooskolsky iron ore regions of the KMA. Proc. Voronezh. state. Univ. Geol., 2015, No. 4, pp. 107–114. (in Russian)

Никулин И. И., Савко А. Д. Железорудные коры выветривания Белгородского района Курской магнитной аномалии // Труды НИИ геологии Воронеж. гос. ун-та. 2015. Вып. 85. 102 с.
Nikulin I. I., Savko A. D. Rich iron ores mantles of waste of the Belgorod district, the Kursk Magnetic Anomaly. Proceedings of the Science and Research Institute of Geology of the Voronezh State University. Voronezh state university, 2015, 85, 102 p. (in Russian).

Савко А. Д. Геология Воронежской антеклизы // Труды НИИ геологии Воронеж. гос. ун-та . 2002. Вып. 12. 165 с.
Savko A. D. Geology of the Voronezh Anteclise. Proceedings of the Science and Research Institute of Geology of the Voronezh state university, 2002, 12, 165 p. (in Russian)

Чалышев В. И. Методика изучения ископаемых почв. М.: Недра, 1978. 72 с.
Chalishev V.I. Metodika izucheniya iskopaemih pochv. Moscow: Nedra, 1978, 72 p. (in Russian).

Alekseeva T. V., Alekseev A. O., Mitenko G. V. A paleosol on a Pre-Cambrian ferruginous quartzite weathering crust (Stary Oskol, Belgorod Region, Russia) // Paleontological J. 2021. V.55. № 12. P. 1476–1490.

Alekseeva T., Kalinin P., Malishev V., Alekseev A. O. Sulfide oxidation as a trigger for rhyolite weathering and paleosol formation in Devonian (Voronezh High, South Russia) // Catena 2023. V. 220A. P. 106712.

Babechuk M. G., Widdowson M., Kamber B. S. Quantifying chemical weathering intensity and trace element release from two contrasting basalt profiles, Deccan Traps, India // Chemical Geology. 2014. V. 363. P. 56–75.

MacKenzie K. J. D., Berezowski R. M. Thermal and Mössbauer Studies of Iron-containing Hydrous Silicates // Thermochim. Acta 1984. V. 74. P. 291–312.

Mössbauer Mineral Handbook: In: Stevens, J. G., Khasanov, A. M., Miller, J. W., Pollak, H., Li, Z. (eds.) Mössbauer Effect Data Center. 2002.

Retallack G. J. Soil salt and microbiome diversification over the past 3700 million years // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. 2022. V. 598. P. 111016.

Поступила в редакцию / Received 14.09.2023

Литолого-геохимическая школа | Lithological-geochemical school

УДК 551.735.1:552.14 (234.86)
DOI: 10.19110/geov.2023.11.3

Микросферолиты в биогенно-абиогенной системе карбонатообразования (на примере нижнемэотических карбонатов, мыс Казантип, Керченский п-ов)

А. И. Антошкина

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

Представлены результаты изучения кальцитовых микросферолитов в известняковой брекчии, сформировавшейся на стыке биогермных и биокластовых известняков (нижний мэотис, мыс Казантип, Керченский п-ов), природа которых обсуждается до настоящего времени. Использовались следующие аналитические методы: химический карбонатный, газовой хроматографии, рамановской спектроскопии, электронной микроскопии с ЭДС, изотопный. В результате проведенных исследований установлено присутствие в фоссилизированных биопленках пелитоморфного матрикса и микросферолитов фрамбоидального пирита, галита, барита, целестина, доломит-кальцита, гематита и магнетита, отсутствующих в остальных структурных компонентах брекчии. Органическое вещество (ОВ) представлено водорослево-цианобактериальным веществом с большим вкладом микробной составляющей и примесью гумусового материала. Углеродистое вещество в кальците микросферолитов характеризуется фактически первичной неструктурированной органикой. Выявлены акцессорные минералы: циркон, олигоклаз, рутил, неодим-цериевый монацит и силицид ванадия. Образование микросферолитовых кальцитов, вероятнее всего, происходило в восстановительных условиях лагуны с повышенной соленостью в зоне контакта карбонатного и микробиального ила. Активизации аутигенного минералообразования способствовали газофлюидные высачивания активизировавшегося древнего грязевого вулкана.

Ключевые слова: *пелитоморфный матрикс, микросферолиты, минерализованные биопленки, аутигенное минералообразование, газофлюидные высачивания, палеовулкан Казантип.*

Microspherulites in a biogenic-abiogenic carbonate formation (the Lower Maeotian carbonates, Cape Kazantip, the Kerch Peninsula)

A. I. Antoshkina

Institute of Geology, FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar

The results of the study of calcite microspherulites in carbonate breccia formed at the junction of biohermal and bioclastic limestones (Lower Maeotian, Cape Kazantip, Kerch Peninsula), the nature of which is still being discussed, are presented. The following analytical methods were used: chemical carbonate, gas chromatography, Raman spectroscopy, electron microscopy with EDS, isotope. The studies resulted in the following: the presence in the fossilized biofilms of the pelitomorphic matrix and microspherulites of framboidal pyrite, halite, barite, celestine, dolomite-calcite, hematite and magnetite, which are absent in the other structural components of the breccia. Organic matter (OM) is represented by algal-cyanobacterial matter with a large contribution of the microbial component and an admixture of humic material. The carbonaceous matter in calcite microspherulites is actually characterized by primary unstructured organic matter. The accessory minerals zircon, oligoclase, rutile, neodymium-cerium monazite and vanadium silicide were identified. The formation of microspherulite calcites most likely occurred in the reducing conditions of the lagoon with high salinity in the contact zone of carbonate and microbial muds. The activation of authigenic mineral formation was facilitated by gas-fluid seeps from an active ancient mud volcano.

***Keywords*:** *pelitomorphic matrix, microspherulites, mineralized biofilms, authigenic mineral formation, gas-fluid seeps, Kazantip paleovolcano.*

Введение

При изучении в 2018 г. разнофациального комплекса отложений нижнего мэотиса мыса Казантип на Керченском п-ове в разрезе бухты Широкой были встречены известняковые средне- и мелкообломочные брекчии в зоне перехода массивных биогермных мшанковых известняков в их пластовые межбиогермные разности (рис. 1). Брекчии включали участки пелитоморфно-микробиального матрикса с необычными микросферолитами кальцита, как индивидуальными, так и объединенными в кластеры (Антошкина и др., 2022). Сферолиты, вероятно, являются одной из самых инте-

Для цитирования: Антошкина А. И. Микросферолиты в биогенно-абиогенной системе карбонатообразования (на примере нижнемэотических карбонатов, мыс Казантип, Керченский п-ов) // Вестник геонаук. 2023. 11(347). С. 26–36. DOI: 10.19110/geov.2023.11.3

For citation: Antoshkina A. I. Microspherulites in a biogenic-abiogenic carbonate formation (the Lower Maeotian carbonates, Cape Kazantip, the Kerch Peninsula). Vestnik of Geosciences, 2023, 11(347), pp. 26–36, doi: 10.19110/geov.2023.11.3

ресных морфологий, обнаруженных у природных образований, или биоминералов, и полимеров из-за их формирования как неорганического и биологического композита и радиальной ориентации кристаллов (Ogino et al., 1987; Granasy et al., 2005; Niederberger, Cölfen, 2006 и др.). Кроме того, формирование сферолитов относится к одной из важных проблем седиментологии о разграничении влияния абиотических процессов и воздействия биологических механизмов на стадиях сингенеза и раннего диагенеза. Одним из первых на это обратил внимание С. Н. Серебряков (Serebryakov, 1976) при изучении рифейских строматолитов Сибири, рассматривая биотические и абиотические факторы, влияющие на их морфологию. Затем появились работы Wilkinson, Given (1986), Kelts, Talbot (1990), Webb (1996), а в 2000-х годах эта проблема стала освещаться в большом количестве работ зарубежных седиментологов, изучавших формирование сферолитовых карбонатов в экспериментах и в современных соленых и содовых озерах (Bosak et al., 2004; Sánchez-Román et al., 2009; Chidsey et al., 2015; Tutolo, Tosca, 2018; Vennin et al., 2019 и др.). Опираясь на полученные данные, исследователи считают, что необходимо разработать критерии оценки образования неферментативных карбонатов в результате биогенного или полностью абиогенного процесса. Эта проблема остается одной из наиболее фундаментальных в седиментологии для установления модели того, как жизнь повлияла на формирование субстрата, литификацию и диагенез на Земле (Hodgson et al., 2018). Более того, решение этого вопроса влияет на признание доказательств ранней жизни на Земле и в Солнечной системе (Brasier et al., 2015; Chan et al., 2019).

Целью статьи является представление результатов изучения известняковой брекчии с микросферолитовыми кальцитами для рассмотрения и обоснования условий их образования в обстановке изменчивых биогенных механизмов и абиотических процессов в раннемэотическом морском бассейне на территории Керченско-Таманской грязевулканической области.

Геологическая позиция района исследований

Мыс Казантип расположен в азовском ограничении Керченского п-ова Крыма, скальная гряда которого сложена нижнемэотическими массивными и пластовыми мшанковыми известняками с подстилающей их толщей сульфатно-карбонатно-терригенных пород вокруг центральной котловины мыса (рис. 1, a, b). В тек-

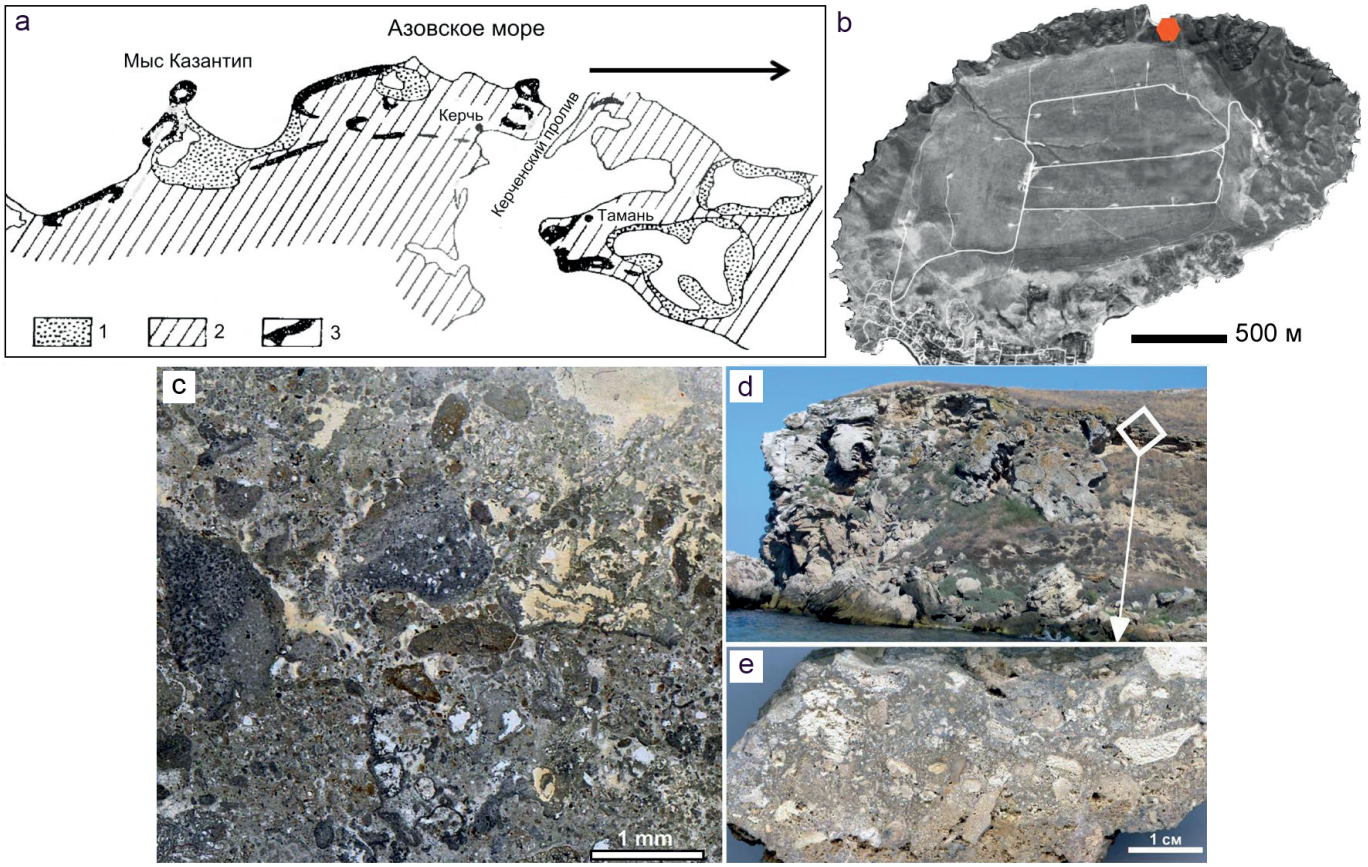


Рис. 1. Азовское побережье Керченского п-ова с положением мыса Казантип и кайнозойскими отложениями — a; мыс Казантип с указанием положения бухты Широкая (красный кружок) — b; шлиф, показывающий сложную по составу и строению карбонатную брекчию — c; прибрежный вид бухты с указанием местонахождения брекчии — d; изучаемая карбонатная брекчия — e. Условные обозначения: 1 — четвертичные отложения, 2 — плиоцен-верхнемиоценовые отложения, 3 — среднемиоценовые отложения, 4 — олигоцен-нижнемиоценовые отложения (по: Шнюков и др., 1986)

Fig. 1. The Azov coast of the Kerch Peninsula with the position of Cape Kazantip and Cenozoic deposits — a. Cape Kazantip indicating the position of Shirokaya Bay (red circle) — b. A thin section showing complex composition and structure of the study carbonate breccia — c. A coastal view of the bay indicating the location of the breccia — d. Carbonate breccia under study — e. Legend: 1 — Quaternary deposits, 2 — Pliocene-Upper Miocene deposits, 3 — Middle Miocene deposits, 4 — Oligocene-Lower Miocene deposits (after: Shnyukov et al., 1986)

тоническом плане мыс представляет собой Мысовую (Казантипскую) брахиантиклиналь, которая является криптодиапировой складкой с ядром нагнетания из сильно перемятых, раздробленных и перетертых глин майкопской серии. Материалы бурения подтверждают проявление глиняного диапиризма и активного продолжения формирования Мысовой антиклинали (Клюкин, 2006). В пониженной центральной части мыса, в основании 4.5–5.7 км разреза залегают мощные олигоцен-нижнемиоценовые перемятые глины майкопской серии, в средней части — среднемиоценовые глины с прослоями алевритов, песчаников и известняков. Верхнюю часть разреза слагают верхнесарматская толща глин с прослоями мергелей, известняков, песчаников и конгломератов и нижнемэотическая толща мергелей и глин с мшанковыми известняками. Перекрывают их несогласно залегающие маломощные морские и континентальные отложения четвертичной системы. Для неоген-современного интервала Керченско-Таманской области грязевой вулканизм был и есть типичным явлением (Шнюков и др., 1986). Грязевые вулканы характеризуются как очень динамичные водонапорные системы, особенностью которых является наличие преимущественно метановой газовой фазы (Крылов и др., 2008). Кроме того, они представляют собой сложную геохимическую систему со своеобразным перераспределением химических элементов фаз грязевулканического вещества в условиях реакции придонного слоя с морской водой при разгрузке на дне моря (Никитенко, Ершов, 2021).

Объект и методы исследования

Объектом исследования являлась легко разваливающаяся карбонатная среднемелкообломочная брекчия из разреза правого борта бухты Широкой (рис. 1, c, e). Обломочные разности отмечались также в разрезах других бухт. Так, резко несортированная (с обломками от 1 мм до 3 см) известняковая брекчия в виде линзы размером 80 × 30 × 60 см среди мшанковых биокластово-биогермных известняков встречена в хорошо отмытом береговом выступе правого борта бухты Кунушкай. Однако при изучении шлифов в ней не были найдены микросферолитовые кальциты. В бухте Широкой исследуемые карбонатные брекчии видимого размера 1.5 × 0.6 м и слабообозначенными контактами слагали полуразрушенный участок пород в переходной зоне от толстоплитчатых мшанковых литобиокластовых карбонатов к мшанковым биогермам массивного облика. Изучаемая брекчия характеризуется более светлым цветом несортированного и неокатанного обломочного материала разного состава на фоне рыже-желто-серого пористого цемента (рис. 1, e).

Для исследования образца брекчии использовался комплекс современных методов. Химический состав определялся количественным химическим анализом карбонатного материала породы (из солянокислой вытяжки) (аналитик Т. А. Трудова). Для петрографического изучения использовался бинокулярный микроскоп МЕС-9, поляризационный микроскоп «Полам-215» с цифровой камерой МС-20. Для микроскопических исследований шлифов и сколов применялись сканирующая электронная микроскопия (JSM-6390LV JEOL) с энергодисперсионным спектрометром (Inca Energy 450) (аналитик В. Н. Филиппов) и сканирующий электронный микроскоп (Axia ChemiSEM, Thermo Fisher Scientific) (аналитик В. А. Радаев). Для анализа углеводородной фракции битумоидов использовался метод газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) на газовом хроматографе «Кристалл-2000М» (аналитик О. В. Валяева). Изотопный состав углерода и кислорода в карбонатах определялся на масс-спектрометре DELTA V Advantage (Thermo Finnigan) с применением устройства пробоподготовки Gas Bench II. Значения $\delta^{13}C$ даны в промилле относительно стандарта PDB, $\delta^{18}O$ — относительно стандарта SMOW, калиброванного по международному стандарту NBS 19 (TS-limestone). Ошибка определений как $\delta^{13}C$, так и $\delta^{18}O$ не превышает ± 0.1‰ (1σ) (аналитик И. В. Смолева). Исследование ОВ методом рамановской спектроскопии проводилось на высокоразрешающем спектрометре LabRam HR800 (Horiba Jobin Yvon). Для проведения эксперимента были задействованы лазеры — He-Ne 633 нм (P = 2 мВт) и Ar^+ 514 нм (P = 1.2, 12 мВт). Регистрация спектров осуществлялась при комнатной температуре (аналитик С. И. Исаенко). Аналитические исследования проводились в Центре коллективного пользования «Геонаука» ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (Сыктывкар).

Результаты исследования

Химический карбонатный анализ. Полученные данные химического 8-компонентного анализа брекчии и вмещающих ее пород показали, что по нормативно-минеральному составу эти породы характеризуются как известняки доломитистые и доломитовые. В первом типе известняков содержание $CaMg(CO_3)_2$ составляет от 13.98 до 14.91 %, а во втором — от 19 до 22.70 %. Глинистость в известняках колеблется в пределах 1.41–5.14 %. В нерастворимой части микроскопически (по контурам, форме, размеру зерен и кристаллов с помощью бинокулярного микроскопа) установлены обломочный и аутигенный кварц, халцедон, полевые шпаты, мусковит, хлорит и оксигидроксиды железа. Постоянно отмечается примесь (0.2–1.2 %) слабоокристаллизованного апатита.

Петрографические исследования. Среди преимущественно неокатанных обломков размером от 1–2 мм до 1–2 см встречаются темно-серые известняки пелитоморфные с фрагментами мшанок, с неравномерно распределенным, плохо идентифицируемым мелко-и микробиокластовым раковинным материалом и пелоидами. Также присутствуют более крупные обломки мшанковых биогермных известняков коричнево-бурой окраски с темными каемками (рис. 1, d). В мелкокристаллическом кальцитовом цементе присутствуют оксигидроксиды железа. Особенностью брекчии является широко развитый вадозный цемент, обычно представляющий собой очень мелкие изометричные кристаллы кальцита. Можно отметить участки сохранившегося вадозного алеврита внутри выщелоченной полости (рис. 2, a, b), менискового цемента (рис. 2, c, d), вадозного выщелачивания (рис. 2, a, b, d) и крупную полость с пристеночной зоной вадозного цемента с более крупными (до 0.05–0.1 мм) неоморфными кристаллами кальцита и кварца в менисковом цементе (рис. 2, d) и (редко) сноповидного целестина и барита. Вадозная зона диагенеза, выщелачивания и неоморф-

ного минералообразования характерна для субаэральных обстановок. Отмечен обломок биогермного мшанкового известняка с кониатоидной коркой (рис. 2, f). Кониатоидная корка состоит из слоев первично-арагонитовых пластинок одинаковой толщины, которые могут развиваться на объектах и на поверхности грунта в надприливной зоне (Flügel, 2010). Такой обломок мог попасть в область накопления при разрушении мшанкового биогерма, выведенного в зону эрозии. Другой тип корки из радиально-лучистого кальцита, формировавшейся на пелитоморфном грунте, показан на рис. 2, e.

Важным компонентом исследуемой брекчии являются участки сохранившегося пелитоморфного матрикса (рис. 3), который включает микробиальные образования в виде сгустков разных форм и плотности, а также нитчатые формы, возможно остатки цианобактерий (рис. 3, c). Наряду с разрозненными микросферолитами кальцита размером до 0.01 мм присутствуют их кластеры (рис. 3, a, b). Максимальный размер кластеров колеблется от 0.7 до 1.4 мм.

Анализ органического вещества показал, что коэффициент битуминозности имеет значение в 2.31 %, отношение пристана к фитану (Pr/Ph) составляет 0.3, а исходное ОВ представлено водорослево-цианобактериальным веществом с большим вкладом микробной составляющей и примесью гумусового материала. По характеру рамановских спектров изученное углеродистое вещество в микросферолитах и пелитоморфном матриксе относится к первичному и малоизме-

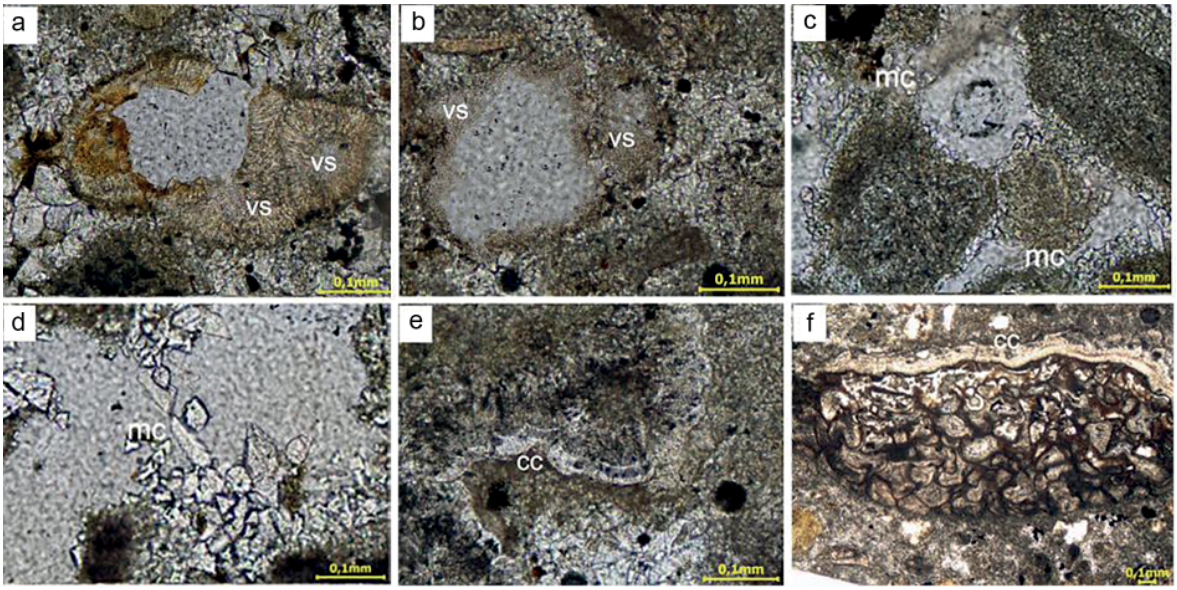


Рис. 2. Детали структурных компонентов карбонатной брекчии: a — полость вадозного выщелачивания микросферолитов с сохранившимся вадозным алевритом (vs) в центре более мелких; b — полость вадозного выщелачивания микросферолита с вадозным алевритом в пристеночной области; c — сгустково-комковатая структура с участками вадозного менискового цемента (mc); d — полость вадозного выщелачивания с менисковым вадозным цементом (mc) и более крупными неоморфными кристаллами кальцита и кварца; e — кониатоидная (?) корка (cc), формировавшаяся на пелитоморфном грунте; f — обломок биогермного мшанкового известняка

Fig. 2. Details of structural components of the carbonate breccia: a — cavity of vadose leaching of microspherulites, with preserved vadose silt (vs) in the center of smaller ones; b — cavity of vadose leaching of microspherulite with vadose silt in the wall area; c — clot-lumpy structure with areas of vadose meniscal cement (mc); d — vadose leaching cavity with meniscal vadose cement (mc) and larger neomorphic crystals of calcite and quartz; e — coniatoid(?) crust (cc) formed on pelitomorphic soil; f — fragment of biohermal bryozoan limestone

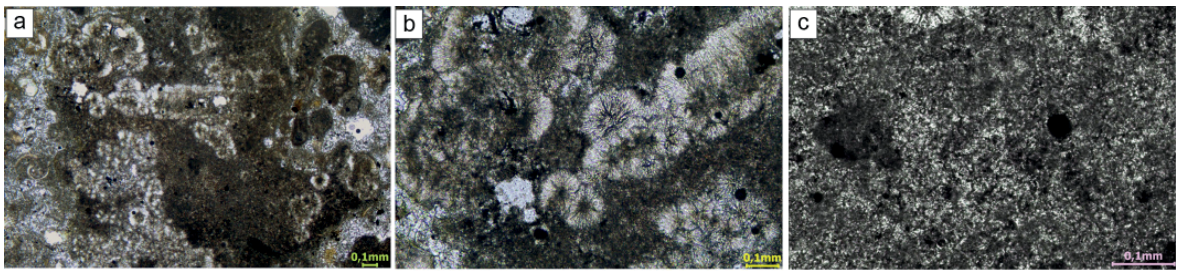


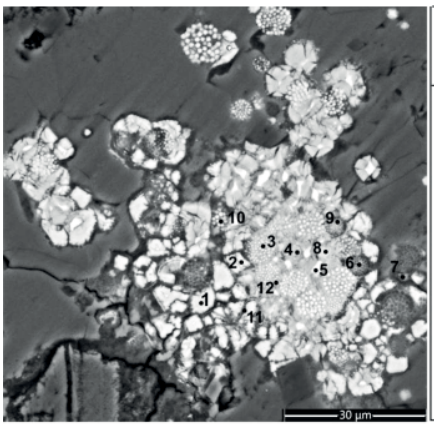
Рис. 3. Участки сохранившегося пелитоморфного матрикса с микросферолитами: a — общий вид наиболее крупного участка с разными типами кластеров; b — деталь (a) со своеобразием форм кластеров и размеров слагающих их микросферолитов; c — пелитоморфный матрикс с ясно различающимися в нем микробиальными образованиями в виде сгустков разных форм и плотности, а также нитчатые/трубчатые формы возможных цианобактерий

Fig. 3. Areas of preserved pelitomorphic matrix with microspherulites: a — a general view of the largest area with different types of clusters; b — detail of (a) with the originality of the clusters shapes and sizes of microspherulites composing them; c — pelitomorphic matrix with clearly distinguishable microbial formations of different shapes clots and densities, as well as filamentous forms, possible cyanobacteria

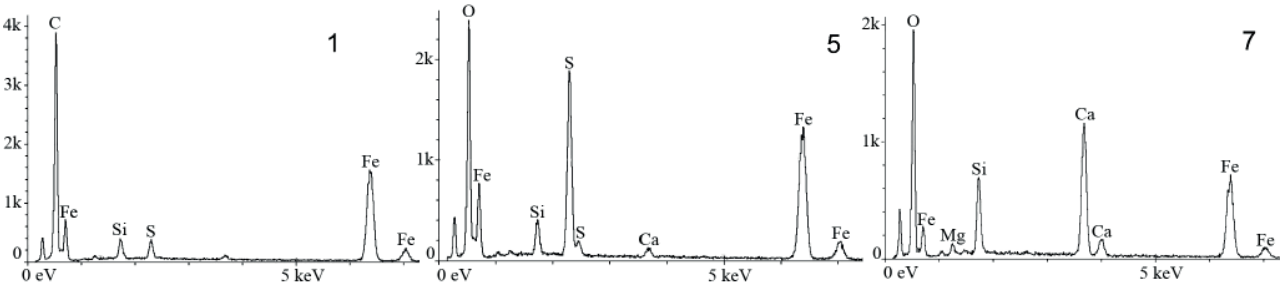
ненному ОВ, характеризующемуся люминесцентным типом спектров лишь с незначительным проявлением рамановских линий при полном отсутствии рамановских пиков. Аутигенные зерна кальцита имеют стандартные, но более слабо выраженные пики в спектрах. Однако было установлено, что распространенные в пелитоморфном матриксе нанозерна овальной формы с темной оторочкой или почти полностью темные характеризуются выраженными широкими пиками пирита, гематита и магнетита.

СЭМ- и ЭДС-исследования выявили фрамбоидальные пириты и оксиды железа по пиритам, распространенные как в пелитоморфно-микробиальном матриксе, так и в самих микросферолитах (рис. 4). В шлифе выделяются наиболее светлые зерна фрамбоидального пирита наряду с зернами оксида железа по нему.

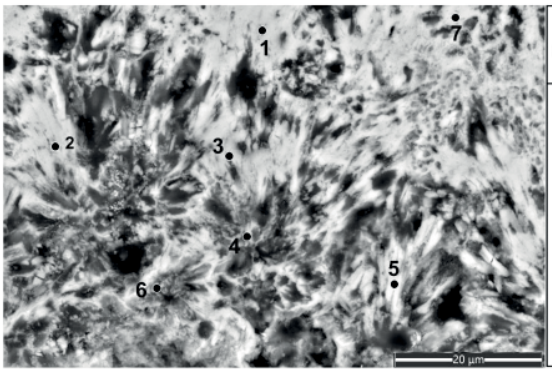
a



Element	Weight %											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
O	36.4	38.3	30.7	40.3	18.7	38.0	41.7	36.1	36.7	39.2	32.7	37.4
Mg	0.6	1.1	0.6	0.9	–	1.5	1.5	0.8	1.3	0.8	1.0	0.8
Si	3.1	3.8	3.0	4.5	0.8	7.9	6.8	3.0	6.5	4.8	5.7	3.4
S	2.9	1.5	17.0	4.5	36.0	–	–	6.7	0.6	–	0.4	8.2
Ca	0.8	0.9	1.1	1.2	0.8	1.9	18.4	0.9	1.7	1.1	1.6	1.4
Fe	56.1	53.6	46.8	47.6	43.8	48.8	30.2	51.8	51.7	44.6	57.8	47.3
Na	–	0.8	0.8	0.9	–	1.4	0.9	0.6	1.1	0.7	0.7	1.5
Al	–	–	–	0.1	–	0.3	0.3	–	0.2	0.3	0.3	–
Cl	–	–	–	–	–	0.3	0.2	–	0.3	0.2	–	–
C	–	–	–	–	–	–	–	–	–	8.4	–	–



b



Element	Weight %						
	1	2	3	4	5	6	7
O	51.5	50.7	53.8	53.3	52.5	46.0	51.2
Na	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	0.8	0.5
Mg	0.3	–	0.2	0.6	0.2	–	–
Si	0.7	–	0.5	1.2	0.4	1.1	–
Cl	0.3	0.3	1.1	1.3	0.6	1.2	0.6
Ca	46.7	47.2	43.9	42.9	44.7	45.0	46.5
Sr	–	1.2	–	–	–	–	1.2
Al	–	–	–	–	0.7	5.9	–

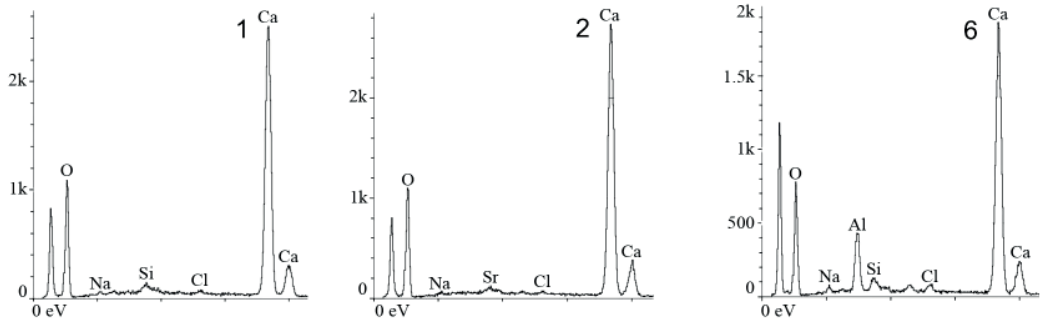


Рис. 4. СЭМ-изображения фрамбоидальных пиритов и оксигидроксидов железа по пиритам с точками анализов: a — во вторичных электронах в пелитоморфном матриксе с элементным составом в таблице и ЭД-спектрами; b — в отраженных электронах в микросферолите с элементным составом в таблице и ЭД-спектрами. Элементный состав по данным рентгеноспектрального микрозондового анализа для точек — на (a) и (b)

Fig. 4. SEM images of framboidal pyrites and iron oxyhydroxides based on pyrites with analysis points: a — in secondary electrons in a pelitomorphic matrix with elemental composition in the table and ED spectra; b — in reflected electrons in microspherulite with elemental composition in the table and ED spectra. The elemental composition according to X-ray spectral microprobe analysis for points in a and b

В этом скоплении фрамбоидных образований присутствуют темные остаточные микрополости от выпадения зерен пирита. В пиритах пелитоморфного матрикса ЭД-спектры регистрируют присутствие помимо элементов Fe, Ca и S также Si и Mg (рис. 4, a), а в самих микросферолитах наряду с элементом Si постоянно отмечаются Na и Cl, могут появляться Al или Sr (рис. 4, b).

Выявлено, что кластеры микросферолитов образуют плотную упаковку (рис. 5, a), и если обратить внимание на их ЭД-спектры, то по сравнению со спектрами, характеризующими радиальные зоны микросферолита (рис. 5, b), в них проявляется более сложный элементный состав. Кальцит, слагающий агрегаты микросферолитов, включает примесные элементы Sr и Mg, а также S, Fe в качестве постоянного компонента. Кроме того, отмечаются низко- и высокомагнезиальные кальциты, вплоть до доломита. Sr, как правило, присутствует преимущественно в низкомагнезиальном кальците.

Характерны многочисленные фоссилизированные биопленки на кристаллах Mg-кальцита в микросферолитах и в матриксе, в которых можно видеть отчетливые кокковые и трубчатые бактериоморфные структуры (рис. 6, a, b). В фоссилизированных биопленках с Si, Cl, Na, Mg, Fe, Al и реже Ti распространены скопления фрамбоидального пирита и галита (рис. 6, c, f). Аутигенные кристаллы барита и целестина образуют скопления в пелитомофном матриксе (рис. 6, d, e).

Важно присутствие в известняковой брекчии таких типичных акцессорных минералов, как циркон, олигоклаз, рутил, монацит, а также необычного для карбонатных пород силицида ванадия. Циркон присутствует в виде окатанных зерен размером до 20 мкр, и в его составе отмечается Hf (до 1.05 мас. %). Олигоклаз (плагиоклаз № 17) имеет следующий состав оксидов (мас. %): SiO_2 — 63.95; Al_2O_3 — 22.49; Fe_20_3 — 0.27; CaO — 3.6; Na_2O — 9.69. Рутил представлен оксидами (мас. %): MgO — 6.41; Al_2O_3 — 2.45; SiO_2 — 6.19; CaO — 8.63; K_2O — 0.20; TiO_2 — 56.18; V_2O_5 — 0.57; Fe_2O_3 — 2.03. Монацит (рис. 7, a) охарактеризован ксеноморфными зернами, образующими скопления неправильной формы с единичными удлиненно-шестоватыми выделениями, и по химическому составу относится к неодим-цериевой разновидности. Содержание оксидов в монаците в точках анализа варьируется в пределах 1–2.5 мас. % (P_2O_5 — 28.45–29.66; SiO_2 — 2.16–4.71; Al_2O_3 — 1.05–3.57; La_2O_3 — 7.69–8.14; Ce_2O_3 — 30.14–33.12; Pr_2O_3 — 3.31–4.15; Nd_2O_3 — 14.55–16.34; Sm_2O_3 — 1.61–1.91; ThO_2 — 1.15 в одной точке; Gd_2O_3 — 0.96–1.22; CaO — 2.33–2.72; K_2O — 0.46 в одной точке с ThO_2). Силицид ванадия (рис. 7, b), представляющий собой бинарное неорганическое соединение металла ванадия и кремния, встречен в виде сдвоенного зерна удлиненной формы с отсутствием четко ограненных кристаллов. Чрезвычайно интересным оказалось то, что зерно силицида ванадия заключено в минерализованной биоплёнке. Состав Si и V в силициде варьируется от 1 до 5 мас. % (Si — 34.15, 35.99, 36.06; V — 34.46, 34.59, 39.21; Ti — 7.18, 7.21, 8.15; Al — 1.08, 2.65, 2.69; Fe — 15.33, 18.15, 18.22; Ni — 1.40, 2.08).

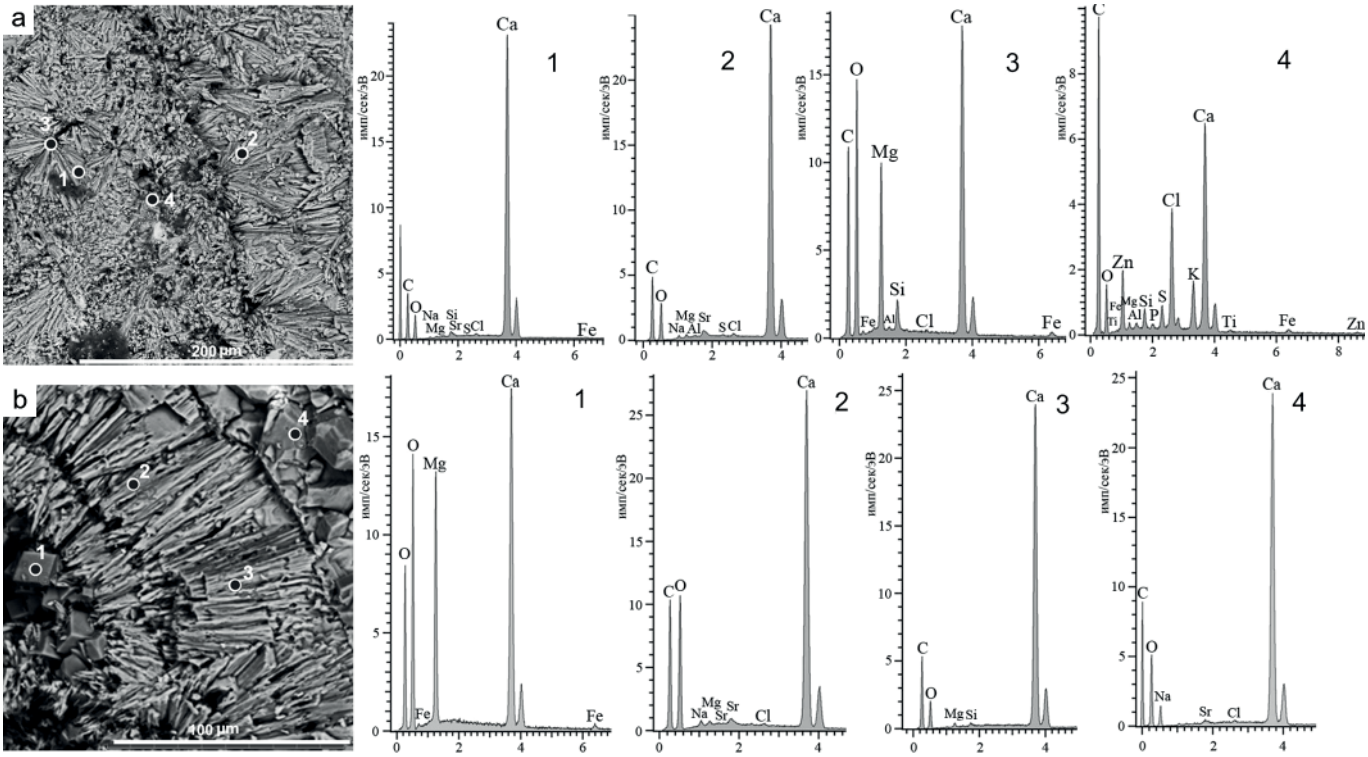


Рис. 5. СЭМ-изображения во вторичных (а) и отраженных (б) электронах и элементный состав по данным рентгеноспектрального микрозондового анализа для точек исследования: а — СЭМ-изображение плотноупакованных микросферолитов вдоль зоны пелитоморфного кальцита (в центре), включающей разрозненные агрегаты микросферолитов; б — фрагмент бизонального микросферолита параллельной столбчатой структуры с аутигенными кристаллами доломита в центральной части

Fig. 5. SEM images in secondary (a) and reflected (b) electrons and elemental composition data according to X-ray spectral microprobe analysis for research points: a — SEM image of close-packed microspherulites along a zone of pelitomorphic calcite (n the center) with disparate aggregates of microspherulites; b — a fragment of a bizonal microspherulite with a parallel columnar structure with authigenic dolomite crystals in the central part

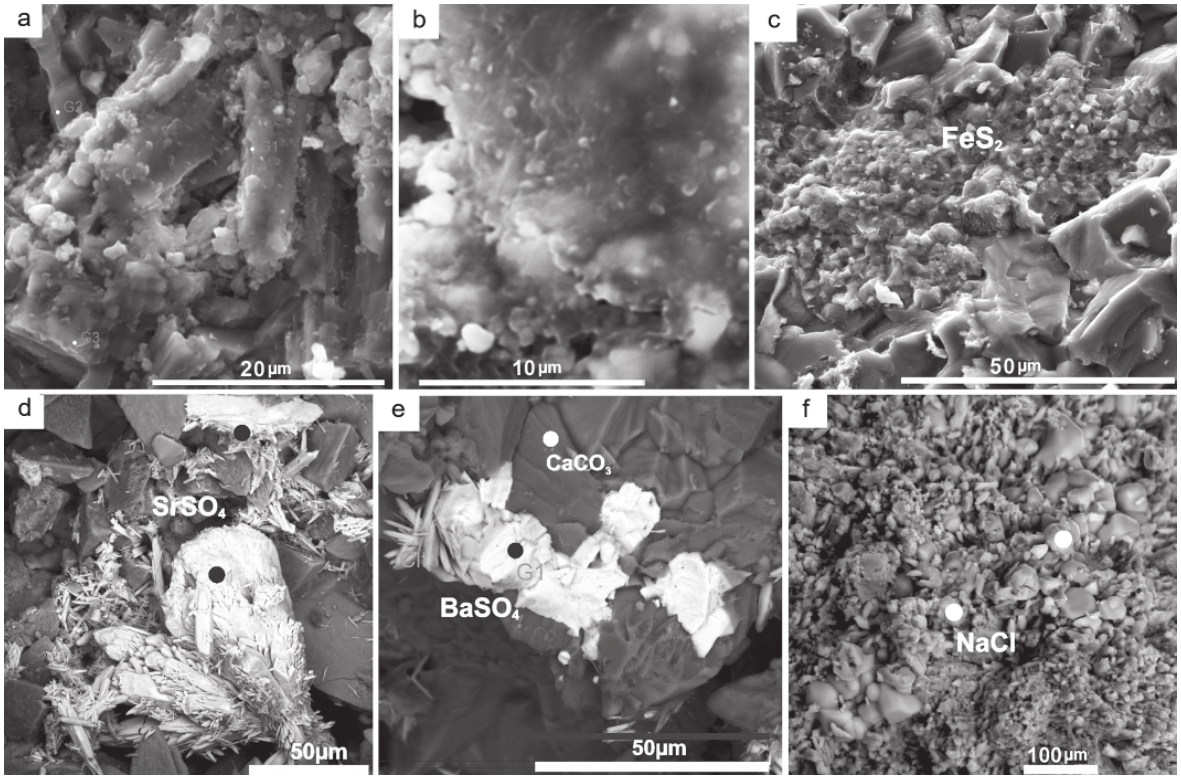


Рис. 6. СЭМ-изображения во вторичных (а–в, е) и отраженных (г, д) электронах: а — минерализованная биопленка на кристаллах Mg-кальцита в микросферолите; б — минерализованная биопленка на кристаллах Mg-кальцита в пелитоморфном матриксе, в которой отчетливо видны кокковые и трубчатые бактериоморфные структуры; в — скопления разрушенных нанозерен фрамбоидального пирита в минерализованной биопленке с галитом; г — скопления кристаллов целестина; д — скопления кристаллов барита и целестина в пелитоморфном матриксе; е — кристаллы аутигенного галита распределены в структуре кальцитовых микросферолитов неравномерно и образуют отдельную зону

Fig. 6. SEM images in secondary (a-c, f) and reflected (d, e) electrons: a — fossilized biofilm on Mg-calcite crystals in a microspherulite; b — fossilized biofilm on Mg-calcite crystals in the pelitomorphic matrix, in which coccal and tubular bacteriomorphic structures are clearly visible; c — accumulations of destroyed framboidal pyrite nanograins in a mineralized biofilm with halite; d — accumulations of celestine crystals; e accumulations of barite and celestine crystals in a pelitomorphic matrix; f — authigenic halite crystals are unevenly distributed in the structure of calcite microspherulites and form a separate zone

Изотопные исследования показали, что наиболее высокие величины изотопного состава углерода и кислорода ($^{13}C_{PDB}$ = +2.78 ‰ и $^{18}O_{SMOW}$ = +30.61 ‰) получены из пелитоморфного матрикса брекчии (табл. 1). Карбонатные породы, вмещающие брекчию, и ее обломочные компоненты имеют изотопный состав углерода, варьирующий в пределах отрицательных и положительных нормально-морских значений. В то же время изотопный состав кислорода вмещающих пород характеризуется понижением значений до 25.72–23.74 ‰, попадая в область возможного пресноводного стока.

Обсуждение результатов и заключение

Как показало петрографическое изучение карбонатной брекчии, составляющий ее обломочный материал имеет разнообразный состав, размер и преобладающую угловатость форм, что свидетельствует об отсутствии гидродинамического воздействия при его поступлении в осадок, т. е. об автохтонном характере компонентов брекчии. Сама порода показывает влияние вадозных процессов в виде менискового цемента, остаточного вадозного алеврита (силта) на стенках полостей выщелачивания и неоморфного минералообразования в них в результате выведения в зону супралиторали. Это подчеркивается формированием кониатоидных корок, как на обломках, так и в пелитоморфном матриксе. Известно, что при отсутствии биотурбации и активного волнового воздействия микробные маты и биопленки усиливают связующие свойства донного осадка, обеспечивая захоронение органического вещества (Krumbein et al., 1994).

По химическому и спектроскопическому анализам наблюдается фактически постоянное присутствие магния — как у первично-осадочных низко- и высокомагнезиальных кальцитов до доломитов, так и у бактериально-стимулированных новообразованных аутигенных. Известно, что осадок, изолированный микробным сообществом или микробным матом от водной среды, превращается в закрытую динамичную систему физических, химических и биологических процессов, а захороненный в этом осадке микробный компонент служит матрицей для раннедиагенетической минерализации.

Выявленные низкие значения коэффициента битуминозности в пелитоморфном известняке, равные 2.31 %, по данным В. Н. Вассоевич (1986), свидетельствуют об автохтонности и остаточном характере битумоидов. Согласно Дж. Хант (1982), Дорогочинской и др. (1993), преобладание н-C_{18} говорит об усилении бактериальной активности, а низкое значение соотношения пристана и фитана (0.30) указывает на восстановительные условия.

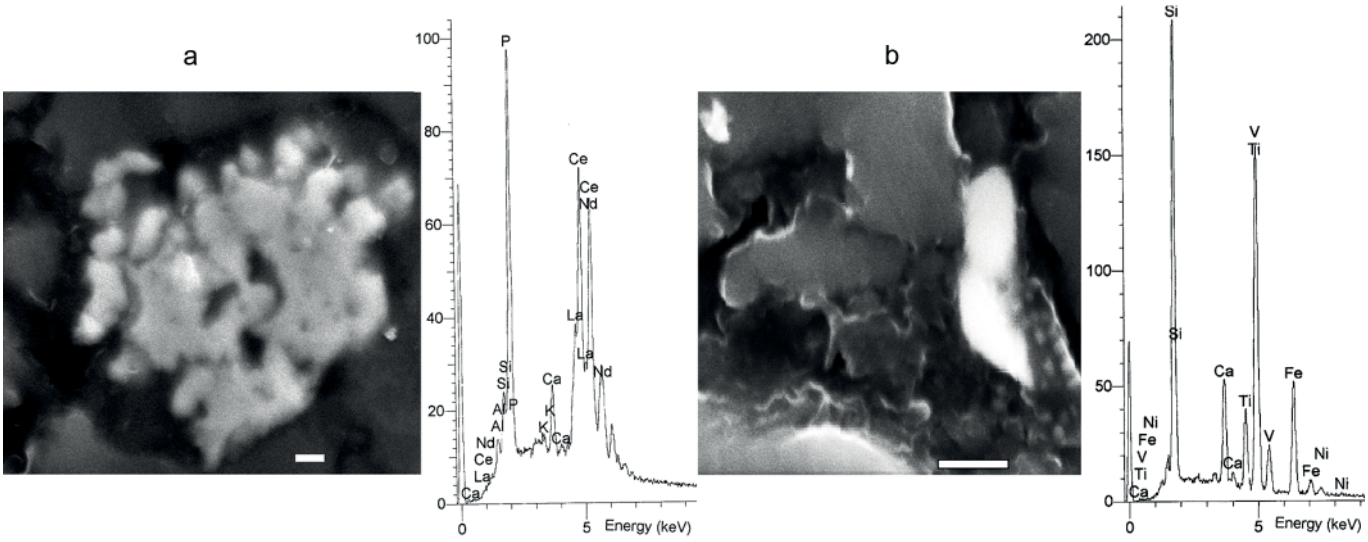


Рис. 7. СЭМ-изображения во вторичных электронах и ЭД-спектры к ним: a — неодим-цериевый монацит; b — силицид ванадия. Масштабная линейка — 1 микрон

Fig. 7. SEM images in secondary electrons and ED-spectra for them: a — neodymium-cerium monazite; b — vanadium silicide. Scale bar — 1 micron

Интенсивная люминесценция с плохо выраженными максимумами при полном отсутствии рамановских пиков ОВ в микросферолитах характеризует невысокую степень преобразованности, что говорит о фактически неструктурированной в них первичной органике (Wopenka, Pasteris, 1993; Силаев и др., 2013). Расширенные пики в спектрах комбинационного рассеивания говорят о слабой упорядоченности структуры таких биоминералов, как пирит, гематит и магнетит.

Исследования свежих сколов брекчии с помощью СЭМ предоставили важную для генетической интерпретации информацию по минеральному составу и структурам микросферолитов и пелитоморфного матрикса. Выявлено, что микросферолиты могут образовывать плотную упаковку. По данным Р. Мерседес-Мартин и др. (2021), развитие плотной упаковки микросферолитов является реакцией на присутствие жидкого минерального полимера, временно стабилизированного экзополимерной субстанцией (ЭПС), и может играть роль предшественника аморфного карбоната кальция, который потом трансформировался в кальцит или арагонит. Как можно видеть на ЭД-спектрах, кальцит, слагающий агрегаты микросферолитов плотной упаковки, постоянно включает элементы Sr и Mg, при этом содержание Mg характеризует низко- и высокомагнезиальный кальцит. Sr, как правило, присутствует в агрегатах низкомагнезиального кальцита. Высокомагнезиальный кальцит является нестабильным минералом и в процессе диагенеза превращается в низкомагнезиальный кальцит; по этой причине он плохо сохраняется в древних породах. Однако он может присутствовать в отложениях, образовавшихся в условиях высокой солености (Stanienda-Pilecki, 2018). В зоне аэрации менее устойчивый арагонит и низкомагнезиальный кальцит разрушаются и образуется стабильный высокомагнезиальный кальцит (Boggs, 2010). Важно отметить, что фоссилизированная биопленка (ЭПС), представленная иногда лишь участками в виде мутного налета серого цвета на некоторых агрегатах, показывает фактически постоянное присутствие галита (NaCl). Структуру и конструкцию EPS формировал гликокаликс (как естественный процесс жизнедеятельности бактерий), удерживавший клетки вместе. Его основные функции состояли в посредничестве исходного прикрепления клеток к различным субстратам и защите от экологического стресса и обезвоживания (Vu et al., 2009). Было установлено, что в современных соленых озерах и экспериментах микросферолитовый кальцит образуется из вод с умеренным и высоким соотношением кальция/щелочности. Кальцитовые микросферолиты, формирующие кластеры в микробных матах современного соленого озера (Bischoff et al., 2020; Mercedes-Martín et al., 2021), показывают морфологическое сходство с изученными кластерами микросферолитов кальцита в мелкообломочных брекчиях.

Для нормально-осадочного пелитоморфного матрикса является нетипичным присутствие сингенетичных аутигенных кристаллов фрамбоидального пирита, галита, барита, целестина, доломит-кальцита, отсутствующих в остальных структурных компонентах

Таблица 1. Изотопная характеристика углерода и кислорода

Table 1. Isotopic characteristics of carbon and oxygen

Проба / Sample	Литология / Lithology	$\delta^{13}C_{PDB}$, ‰	$\delta^{18}O_{SMOW}$, ‰
Шир-20-18	Биокластовый мшанковый известняк / Bioclastic bryozoan limestone	0.60	25.72
Шир-21б-18	Обломочные компоненты брекчии / Clastic components of breccia	–1.41	27.20
Шир-21а-18	Пелитоморфный матрикс брекчии / Pelitomorphic matrix of breccia	2.78	30.61
Шир-22-18	Мшанковый биогермный известняк / Bryozoan biohermic limestone	1.19	30.32
Шир-23-18	Гастроподовый известняк / Gastropod limestone	–2.29	23.74

брекчии. Аутигенные минералы фрамбоидального пирита, галита и доломита присутствуют и в фоссилизированных биопленках микросферолитов. Галит как минерал присущ осадочным породам, но не в таком количестве; кроме того, из-за растворимости водой сохраняется редко, в отличие от выявленных многочисленных кристаллов. Хлориды являются составной частью океанских и морских вод, но присутствие их в карбонатах в виде поликомпонентных твердых растворов с образованием аутигенных минералов говорит о дополнительном активном пополнении вод хлоридной составляющей.

Помимо этого, современные подводные грязевые вулканы выделяют флюиды, насыщенные солями хлора и натрия. Распространение аутигенных кристаллов фрамбоидального пирита, барита, целестина и стронцианита является свидетельством газофлюидного высачивания и активного участия в процессах раннедиагенетического минералообразования сульфатредуцирующих бактерий. При современном газофлюидном высачивании в морях и океанах этот процесс вызывает пересыщение и выпадение кристаллов.

Барит имеет гидротермальное происхождение. Встречается в осадочных породах в переотложенном пригидротермально-осадочном генезисе, маркируя зоны разгрузки газофлюидных высачиваний (Деркачев и др., 2015). Согласно B. Aloisi et al. (2004), при медленной скорости поступления газофлюидных растворов на дно (< 5 см/год) осаждение барита происходит в верхних нескольких метрах осадков с образованием микрокристаллических фаз и конкреций. При изучении пробы карбонатной корки грязевого вулкана Двуреченский в Черном море было установлено, что в ее составе наряду с преобладающим био- и хемогенным арагонитом, кальцитом, кремнеземом, а также фрамбоидальным пиритом большую роль играет барит, форма образования которого варьируется от микрокристаллической, призматической до игольчато-звездчатой (Шнюков, Лукин, 2011, рис. 13–14).

Сравнение полученных данных по изотопному составу пелитоморфного матрикса брекчии, показавшее самые высокие значения по углероду и кислороду (+2.78 и +30.61 ‰ соответственно), с изотопными величинами вмещающих пород и компонентов брекчии может свидетельствовать, вероятнее всего, о повышении биопродуктивности придонных вод и осадков. Это подтверждается распространением фоссилизированных биопленок, а также установленными характерными рамановскими пиками пирита, гематита и магнетита, расширенные линии которых говорят о слабой упорядоченности кристаллов, являющихся биоминералами (Ископаемые…, 2011). Изотопный состав кислорода (от +30.32 до +23.24 ‰) во вмещающих породах характеризуется диапазоном вариаций в 7 ‰, а изотопные величины углерода (1.19…–2.29 ‰) лежат в пределах интервала значений, отвечающих морским осадочным карбонатам. Такие вариации, вероятнее всего, отражают колебание солености. Отметим, что в фоссилизированных биопленках пелитоморфного матрикса и кальците микросферолитов присутствуют скопления раннедиагенетических минералов Mg-кальцита и галита, которые также были обнаружены в карбонатных корках на мшанковых биогермах (Антошкина и др., 2022). Приведенные данные наряду с имеющимися свидетельствами изменения обстановок при формировании брекчий свидетельствуют о кратковременном влиянии газофлюидных высачиваний, обеспечивающих локальное повышение солености при формировании осадка. Так, в Черном море вблизи грязевого вулкана Двуреченского были обнаружены кальцитовые микросферолиты под бактериальным слоем, покрывшим новообразованные карбонатные корки и мелкие трубчатые образования с одной стороны (Шнюков и др., 2006).

Акцессорные минералы, встреченные в брекчии, являются нерудными устойчивыми аллотигенными минералами, вынесенными из материнских магматических и метаморфических пород. Несмотря на ничтожно малое содержание, значение акцессориев важно для определения источников сноса. Олигоклаз, как все плагиоклазы, в карбонатных породах отмечается очень редко и только в виде терригенной примеси. Рутил весьма устойчив при процессах выветривания и может накапливаться в осадочных породах в виде россыпей; здесь он довольно редок и содержит ванадий. Монацит является основным минералом-концентратором и носителем редкоземельных элементов и тория. Будучи устойчивым и механически прочным минералом, при разрушении коренных пород он переходит в россыпи вместе с ильменитом, рутилом, цирконом и другими минералами, с которыми он генетически связан.

Что касается установленного силицида ванадия, можно указать следующее. Например, по мнению А. И. Тищенко и др. (2016), находка в сарматских темных известняках силицида железа вместе с самородным кремнием и другими минералами может быть подтверждением гипотезы об аномальном поступлении эндогенных углеводородов в морской бассейн седиментации в результате интенсивной тектонической перестройки Крыма в сарматское время.

Однако важной информацией для нашего исследования является свидетельство присутствия различных самородных металлов в эксплозивных и фумарольных образованиях грязевых вулканов Керченско-Таманской области (Шнюков, Лукин, 2011). Примером современных аналогов подобных образований являются разнообразные вулканические возгоны и те минеральные ассоциации, которые получены при каптировании газовых струй во время извержения некоторых камчатских и курильских вулканов. Так, например, в тефре Толбачинского трещинного извержения наряду с алмазами встречены самородные металлы, карбиды, силициды, галиды и многие другие минералы (Карпов и др., 2017). Можно предположить, что проявление тектонической перестройки отразилось и в раннемэотическое время, так как доказывается влияние активизировавшегося древнего вулкана, которым являлся Казантип (Антошкина и др., 2020, 2022). Проблема подобных акцессорных минералов в карбонатных и терригенных породах Казантипа требует дополнительного исследования.

Исходя из анализа полученных результатов исследования условий формирования кальцитовых микросферолитов в карбонатной брекчии можно констатировать следующее. Формирование их происходило в зоне контакта карбонатного ила и микробного вещества пелитоморфного матрикса в затишных участках

в присутствии газофлюидных высачиваний, насыщенных солями. В таких обстановках микроорганизмы биопленки и микробного мата могут создавать аноксичную среду в слоях толщиной в миллиметр, а метаболическая активность микроорганизмов способствует созданию условий для активной биоминерализации. Вполне вероятно, что при понижении уровня вод в морском бассейне в период усиливающегося похолодания со среднего миоцена в условиях аридизации в области перехода мшанковых биогермов в окружающие биокластовые накопления образовывались небольшие лагуны с осадками, формировавшимися в восстановительной среде и повышенной солености, способствовавшей образованию специфических кальцитовых микросферолитов. Осадки, возможно, неоднократно выводились в область субаэральных процессов, подвергались вадозному диагенезу, а породы — вадозному выщелачиванию.

Таким образом, катализатором активности микроорганизмов, повышения солености вод и аутигенного минералообразования в виде кальцитовых микросферолитов, сульфидов и сульфатов являлись газофлюидные высачивания. Такая специфическая придонная обстановка была связана с проявлением зон разгрузки газофлюидных высачиваний по разломам или грифонам активизировавшегося в раннем мэотисе древнего грязевого вулкана Казантип во время неогенового орогенеза Керченско-Таманской области.

Автор выражает большую благодарность сотрудникам ЦКП «Геонаука» О. В. Валяевой, С. И. Исаенко, И. В. Смолевой, В. Н. Филиппову, В. А. Радаеву за аналитические исследования, которые внесли важный вклад в работу по данной теме, Ю. В. Ростовцевой за полезные замечания и рекомендации при подготовке рукописи к печати, а также В. Г. Кузнецову за рекомендации по иллюстрациям в рукописи.

Работа выполнялась в рамках государственного задания ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (ГР № 122040600013-9) и Соглашения о научном сотрудничестве между Институтом геологии им. академика Н. П. Юшкина Коми НЦ УрО РАН и ФГБУ «Объединенная дирекция ООПТ «Заповедный Крым».

Литература / References

Антошкина А. И., Леонова Л. В., Симакова Ю. С. Новый взгляд на формирование миоценовых мшанковых биогермных известняков мыса Казантип, Крым // Доклады Российской академии наук. Науки о Земле, 2020. Т. 491. № 2. С. 1–5.
Antoshkina A. I., Leonova L. V., Simakova Yu. S. The Development of Miocene Biohermal Bryozoan Limestones of Kazantip Cape (Crimea): A New Insight. Doklady Earth Sciences, 2020, V. 49, Part 2, pp. 195–198.

Антошкина А. И., Леонова Л. В., Симакова Ю. С. Нижнемэотические мшанковые биогермы мыса Казантип, Крым: новая концепция палеоэкологической обстановки их природы // Литология и полезные ископаемые. 2022. № 6. С. 597–624.
Antoshkina A. I., Leonova L. V., Simakova Yu. S. Lower Meotian Bryozoan Bioherms of Cape Kazantip, Crimea: A New Concept of the Paleoecological Environment of Their Origin. Lithology and Mineral Resources, 2022, V. 57, No. 6, pp. 543–567.

Вассоевич Н. Б. Геохимия органического вещества и происхождение нефти: Избранные труды. М.: Наука, 1986. 386 с.
Vassoevich N. B. Geochemistry of organic matter and the origin of oil: selected works. Moscow: Nauka, 1986, 386 p. (in Russian)

Деркачев А. Н., Николаева Н. А., Баранов Б. В. и др. Проявление карбонатно-баритовой минерализации в районе метановых сипов в Охотском море на западном склоне Курильской котловины // Океанология. 2015. Т. 55. № 3. С. 432–443.
Derkachev A. N., Nikolaeva N. A., Baranov B. V. and others. Manifestation of carbonate-barite mineralization in the area of methane seeps in the Sea of Okhotsk on the western slope of the Kuril Basin. Oceanology, 2015, V. 55, No. 3, pp. 432–443. (in Russian)

Дорогочинская В. А., Степанов А. Н., Фадеев В. С. Геохимические факторы, влияющие на формирование состава реликтовых алканов C_{17}–C_{20} в каустобиолитах // Нефтехимия. 1993. Т. 33. № 1. С. 7–16.
Dorogochinskaya V. A., Stepanov A. N., Fadeev V. S. Geochemical factors influencing the formation of the composition of relict C17-C20 alkanes in caustobiolites. Petrochemistry, 1993, V. 33, No. 1, pp. 7–16. (in Russian)

Ископаемые бактерии и другие микроорганизмы в земных породах и астроматериалах / Науч. ред. А. Ю. Розанов, Г. Т. Ушатинская. М.: ПИН РАН, 2011. 172 с.
Fossil bacteria and other microorganisms in terrestrial rocks and astromaterials. Scientific editors Rozanov A. Yu., Ushatinskaya G. T. Moscow: PIN RAS, 2011, 172 p.

Карпов Г. А., Силаев В. И., Аникин Л. П. и др. Эксплозивная минерализация ТТИ-50 // Толбачинское трещинное извержение 2012–2013 гг. (ТГИ-50) / Отв. ред. Е. И. Гордеев, Н. Л. Добрецов. Новосибирск: СО РАН, 2017. С. 241–255.
Karpov G. A., Silaev V. I., Anikin L. P. et al. Explosive mineralization TTI-50. Eds. E. I. Gordeev, N. L. Dobretsov. Tolbachik fissure eruption 2012–2013 (TGI-50). Novosibirsk: SB RAS, 2017, pp. 241–255. (in Russian)

Клюкин А. А. Факторы, определяющие биоразнообразие Казантипского природного заповедника // Тр. Никитского ботанич. сада — Нац. науч. центра. 2006. Т. 126. С. 133–148.
Klyukin A.A. Factors determining the biodiversity of the Kazantip Natural Reserve. Proc. Nikitsky botanic garden. National scientific center, 2006, V. 126, pp. 133–148. (in Russian)

Крылов А. А., Хлыстов О. М., Земская Т. И., Минами Х., Хачикубо А., Шоджи Х., Кида М., Погодаева Т. П., Наудтс Л., Поорт Д. Формирование аутигенных карбонатов в грязевых вулканах озера Байкал // Геохимия. 2008. Т. 46. № 10. С. 1051–1062.
Krylov A. A., Minami H., Hachikubo A., Shoji H., Khlystov O. M., Zemskaya T. I., Pogodaeva T. P., Kida M., Naudts L., Poort J. Crystallization of autigenic carbonates in mud volcanoes at lake Baikal. Geochem. Int., 2008, V. 46, No. 10, pp. 985–995.

Никитенко О. А., Ершов В. В. Глобальные закономерности формирования химического состава грязевулканических вод // Геохимия. 2021. Т. 66. № 10. С. 887–903.
Nikitenko O. A., Ershov V. V. Geochemical patterns of mud volcanic waters: reviewed worldwide data. Geochem. Int., 2021, V. 59, No 10, pp. 922–937.

Силаев В. И., Лютоев В. П., Петровский В. А. и др. Опыт исследований природных углеродистых веществ и не-

которых их синтетических аналогов методом рамановской спектроскопии // Мінерал. журн. 2013. Т. 35. № 3. С. 33–47.
Silaev V. I., Lyutoev V. P., Petrovsky V. A. et al. Experience in studying natural carbonaceous substances and some of their synthetics using Raman spectroscopy. Mineral. Magazine, 2013, V. 35, No. 3, pp. 33–47. (in Russian)

Тищенко А. И., Касаткин А., Шкода Р. Силициды (нагчуит, линьчжиит, лобусаит и цангпоит) в сарматских известняках Крыма // Новые данные о минералах. 2016. Вып. 51, С. 30–37.
Tishchenko A. I., Kasatkin A., Skoda R. Silicides (nagchuite, linchzhiite, lobusaite and tsangpoite) in Sarmatian limestones of Crimea. New data on minerals, 2016, 51, pp. 30–37. (in Russian)

Шнюков Е. Ф., Соболевский Ю. В., Гнатенко Г. И. и др. Грязевые вулканы Керченско-Таманской области: Атлас. Киев: Наукова думка, 1986. 152 с.
Shnyukov E. F., Sobolevsky Yu. V., Gnatenko G. I. et al. Mud volcanoes of the Kerch-Taman region. Atlas. Kyiv: Naukova dumka, 1986, 152 p. (in Russian)

Шнюков Е. Ф., Шереметьев В. М., Маслаков Н. А. и др. Грязевые вулканы Керченско-Таманского региона. Краснодар: ГлавМедиа, 2006. 176 с.
Shnyukov E. F., Sheremetyev V. M., Maslakov N. A. et al. Mud volcanoes of the Kerch-Taman region. Krasnodar: GlavMedia, 2006, 176 p. (in Russian)

Шнюков Е. Ф., Лукин А. Е. О самородных элементах в различных геоформациях Крыма и сопредельных регионов // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. Металлогения. 2011. № 2. С. 3–30.
Shnyukov E. F., Lukin A. E. On native elements in various geoformations of Crimea and adjacent regions. Geology and minerals of the World Ocean. Metallogeny, 2011, No. 2, pp. 3–30. (in Russian)

Хант Дж. Геохимия и геология нефти и газа. М.: Мир, 1982. 704 с.
Hunt J. Geochemistry and geology of oil and gas. Moscow: Mir, 1982, 704 p. (in Russian)

Aloisi G., Wallmann K., Drews M. et al. Evidence for the submarine weathering of silicate minerals in Black Sea sediments: Possible implications for the marine Li and B cycles. Geochem. Geophys. Geosyst., 2004. V. 5. Q04007

Bischoff K., Sirantoine E., Wilson M. E. J. et al. Spherulitic microbialites from modern hypersaline lakes, Rottnest Island, Western Australia // Geobiology 2020. 00:1–17. DOI: 10.1111/gbi.12400

Boggs S. Petrology of sedimentary rocks. 2nd edn. Cambridge University Press, Cambridge, UK. 2010. 600 pp.

Bosak T., Souza-Egipsy V., Newman D. K. A laboratory model of abiotic peloid formation // Geobiology, 2004. V. 2. no. 3, pp. 189–198.

Brasier A. T., Rogerson M. R., Mercedes-Martin R. et al. A test of the biogenicity criteria established for microfossils and stromatolites on Quaternary tufa and speleothem materials formed in the «Twilight Zone» at Caerwys, UK. // Astrobiology, 2015. V. 15. no 10. pp. 883–900;

Chan M. A., Hinman N. W., Potter-McIntyre S.L. et al. Deciphering biosignatures in planetary contexts // Astrobiology, 2019. V. 19. no. 9, pp. 1075–1102.

Chidsey T. C., Berg M. D. V., Eby D. E. Petrography and characterization of microbial carbonates and associated facies from modern Great Salt Lake and Uinta Basin's Eocene Green River Formation in Utah, USA // Geological Society, London, Special Publications, 2015. V. 418, no 1, pp. 261–286.

Flügel E. Microfacies of carbonate rocks: analysis, interpretation and application. Berlin: Heidelberg-Springer-Verlag. 2010. 976 p.

Granasy., Pusztai T., Tegze G. et al. Growth and form of spherulites // Phys. Rev. E, 2005. V. 72. 011605.

Hodgson D. M., Bernhardt A., Clare M. A. et al. Grand challenges (and great opportunities) in sedimentology, stratigraphy, and diagenesis research. Frontiers in Earth Science, 2018. V. 6. Article 173. doi: 10.3389/feart.2018.00173

Kelts K, Talbot M. Lacustrine Carbonates as Geochemical Archives of Environmental Change and Biotic/Abiotic Interactions. In: M.M. Tilzer, C. Serruya (eds) Large Lakes. Brock / Springer Series in Contemporary Bioscience. Springer, Berlin, Heidelberg. 1990.

Krumbein W. E., Paterson D. M., Stal L. J. (Eds.) Biostabilization of Sediments. BIS Univ. of Oldenburg. 1994. 526 pp.

Mercedes-Martín R., Rao A., Rogerson M. et al. Effects of salinity, organic acids and alkalinity on the growth of calcite spherulites: Implications for evaporitic lacustrine sedimentation // Depositional Rec., 2021. P. 00:1–22.

Ogino T., Suzuki T.; Sawada K. The formation and transformation mechanism of calcium carbonate in water // Geochim. Cosmochim. Acta, 1987. V. 51. P. 2757–2767.

Sánchez-Román M., Vasconcelos C., Warthmann R. et al. Microbial dolomite precipitation under aerobic conditions: Results from Brejo do Espinho Lagoon (Brazil) and culture experiments. In: Swart P. K., Eberli G. P., McKenzie J. A., Jarvis I., Stevens, T. (Eds.) Perspectives in carbonate geology: A tribute to the career of Robert Nathan Ginsburg. Sedimentology, 2009 (IAS Special Publication No. 40), pp. 167–178.

Serebryakov S. N. Biotic and Abiotic Factors Controlling the Morphology of Riphean Stromatolites. *In:* M.R. Walter (Ed) Stromatolites. Chapter 6.4 // Developments in Sedimentology, 1976. V. 20. pp. 321–336.

Stanienda-Pilecki K. J. Magnesium calcite in Muschelkalk limestones of the Polish part of the Germanic Basin. Carbonates and Evaporites, 2018. V. 33, pp. 801–821.

Tutolo B. M., Tosca N. J. Experimental examination of the Mg-silicate-carbonate system at ambient temperature: Implications for alkaline chemical sedimentation and lacustrine carbonate formation // Geochimica et Cosmochimica Acta, 2018. V. 225, pp. 80–101.

Vennin E., Bouton A., Bourillot R. et al. The lacustrine microbial carbonate factory of the successive Lake Bonneville and Great Salt Lake, Utah, USA. // Sedimentology, 2019. V.66. no 1, pp. 165–204.

Vu B., Chen M., Crawford R. J., Ivanova E. P. Bacterial extracellular polysaccharides involved in biofilm formation // Molecules. 2009. V. 14. no. 7. pp. 2535–2554.

Webb G. E. Was Phanerozoic reef history controlled by the distribution of non-enzymatically secreted reef carbonates (microbial carbonate and biologically induced cement)? // Sedimentology, 1996. V. 43. no 6, pp. 947–971.

Wilkinson B. H., Given R. K. Secular variation in abiotic marine carbonates: Constraints on Phanerozoic atmospheric carbon dioxide contents and oceanic Mg/Ca ratios // The Journal of Geology, 1986. V. 9. no. 3, pp. 321–333.

Wopenka B., Pasteris J. D. Structural characterization of kerogens to granulite-facies graphite: Applicability of Raman microprobe spectroscopy // American Mineralogist, 1993. V. 78. P. 533–557.

Поступила в редакцию / Received 3.10.2023

Литолого-геохимическая школа | Lithological-geochemical school

УДК 551.83:551.734.5:552.54 (470.111+470.13) DOI: 10.19110/geov.2023.11.4

Изотопный состав и условия образования фаменских карбонатолитов Центрально-Хорейверского вала (Хорейверская впадина, Печорская плита)

Н. А. Матвеева

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

Актуальность работы определяется необходимостью уточнения условий образования верхнедевонских рифогенных пород, являющихся коллекторами углеводородов в Тимано-Печорской провинции. С этой целью было проанализировано распределение изотопного состава углерода и кислорода (определение осуществлялось на масс-спектрометре Delta V Advantage) фаменских карбонатных пород по фациальным зонам в пределах Центрально-Хорейверского вала. Показано, что образование нижнефаменских известняков отмельной зоны происходило в мелководном морском бассейне в условиях испарительного режима аридного климата. Вариации значений $\delta^{13}C$ и $\delta^{18}O$ в нижнефаменских известняках зоны микробиальных холмов отражают увеличение биопродуктивности и колебание солености вод. Изменение изотопного состава углерода в известняках фациальной зоны, переходной к депрессионной впадине, характерной для всего разреза фамена, указывает на усиление испарительных процессов при аридизации климата от раннего к среднему фамену и опреснение вод при гумидизации в позднем фамене. Образование верхнефаменских карбонатолитов фациальной зоны склона карбонатной банки в сторону мелководного шельфа в целом происходило в мелководном морском бассейне с нормальной соленостью, но с незначительным усилением испарительного режима при аридизации климата. Полученные результаты показывают, что фаменский бассейн седиментации характеризовался колебаниями уровня моря, фаций, гидрохимии вод и климата.

Ключевые слова: *Хорейверская впадина, карбонатная банка, фамен, фации, парагенетические ассоциации, изотопный состав углерода и кислорода.*

Isotopic composition and conditions of formation of Famennian carbonatolites of the Central-Khoreyver arch (Khoreyver Depression, Pechora Plate)

N. A. Matveeva

Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar, Russia

The article presents results of the distribution of the isotopic composition of ^{13}C and ^{18}O (119 samples) across four facies zones to substantiate the conditions of Famennian carbonation accumulation. The Lower Famennian carbonates of the *shoal zone* showed values of $\delta^{13}C$ (1.5 ± 0.15 %), $\delta^{18}O$ (25.01 ± 0.29 %) reflecting evaporative processes in a shallow basin in a warm and dry climate. For the rocks of the *microbial mounds zone*, the values of $\delta^{13}C$ (2.47 ± 1.12 %) and $\delta^{18}O$ (23.51 ± 1.12 %) reflect an increase in bioproductivity and some fluctuation in water salinity. In the limestones of the *zone of transition to depression*, the variations of isotopic composition are more distinct in the section. Thus, the Early Famennian is characterized by the average values of $\delta^{13}C$ (0.94 ± 0.59 %) and $\delta^{18}O$ (23.73 ± 2.18 %) for marine carbonates. The transition to the Middle Famennian is accompanied by isotopic weighting of ^{13}C (1.30 ± 0.47%) and ^{18}O (24.52 ± 1.45%), which shows an increase in evaporation processes under aridization conditions. In the Late Famennian, the isotopic composition abruptly lightens by ^{13}C (–1.05 ± 0.66 %), which is associated with desalination under conditions of climate humidification. At the same time, the value of $\delta^{18}O$ (25.75 ± 0.31 %) corresponds to the average values for carbonates of the Devonian. The values of $\delta^{13}C$ (1.04 ± 0.89 %) and $\delta^{18}O$ (26.01 ± 0.99 %) in the carbonates of the *zone slope of the carbonate bank towards the shallow shelf* reflect the conditions of the normal sea basin with a slight increase in the evaporation regime during climate aridization. The obtained results indicate that the Famennian sedimentation basin characterized by fluctuations in sea level, facies, water hydrochemistry and climate.

Keywords: *Khoreyver Depression, carbonate bank, Famennian, facies zones, paragenetic association carbonate rocks, carbon isotope, oxygen isotope.*

Для цитирования: Матвеева Н. А. Изотопный состав и условия образования фаменских карбонатолитов Центрально-Хорейверского вала (Хорейверская впадина, Печорская плита) // Вестник геонаук. 2023. 11(347). С. 37–47. DOI: 10.19110/geov.2023.11.4

For citation: Matveeva N. A. Isotopic composition and conditions of formation of Famennian carbonatolites of the Central-Khoreyver arch (Khoreyver Depression, Pechora Plate). Vestnik of Geosciences, 2023, 11(347), pp. 37–47, doi: 10.19110/geov.2023.11.4

Введение

Позднедевонская эпоха характеризовалась значительными изменениями в морском и наземном биоценозах. Так, на границе франа и фамена в результате биотического события Кельвассер в морском палеоценозе происходила смена кораллово-строматопоровых сообществ на микробные, причины которого широко обсуждались (Cooper, 2002). По данным Joachimski et al. (2009), этому способствовало потепление климата в конце франа в сочетании с кратковременными импульсами похолодания, подтвержденными колебаниями изотопного состава кислорода в апатите конодонтов. В это время средняя температура поверхности моря достигала 30–32 °C (Joachimski et al., 2004, 2009), а на континентах появились высшие растения (Algeo, Scheckler, 1998).

В настоящее время получены новые данные по изотопному составу углерода и кислорода в карбонатолитах, брахиоподах и конодонтах верхнедевонских разрезов в Китае, Америке, Европе, на Урале, в Сибири (Joachimski, Buggisch, 1993; Joachimski et al., 2009; van Geldern et al., 2006; Изох и др., 2009; Chen et al., 2013; Мизенс и др., 2012). В то же время фаменские карбонатные породы Хорейверской впадины еще не изучались с позиции распределения изотопных характеристик по фациям. Этот пробел могут заполнить полученные нами новые данные по изотопному составу углерода и кислорода в фаменских карбонатолитах Центрально-Хорейверского вала, которые дают дополнительную информацию для уточнения условий осадконакопления.

Геологическая позиция объектов исследования

Район исследований расположен в пределах Хорейверской впадины (рис. 1), которая по поверхности карбонатных отложений нижней перми представ-

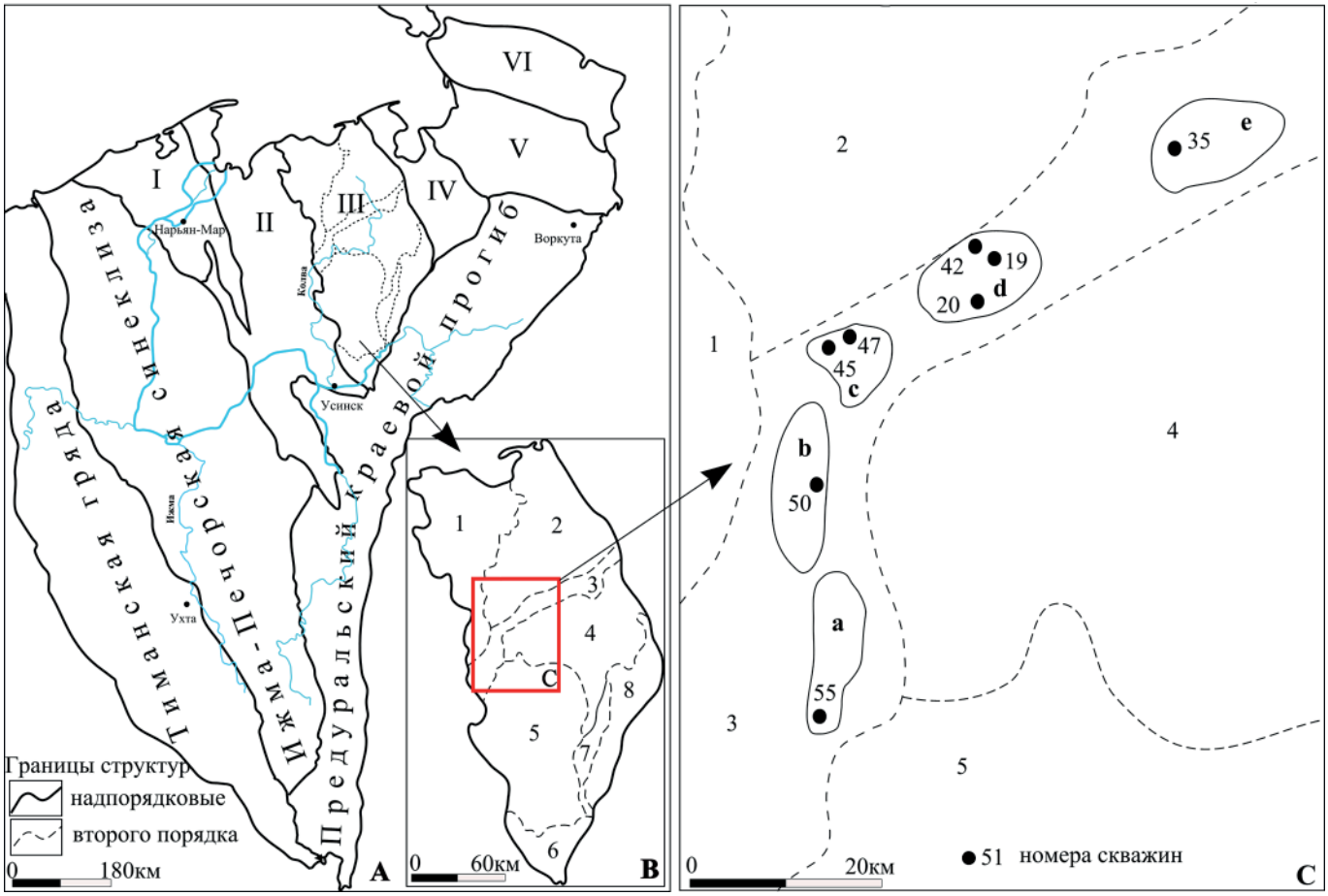


Рис. 1. Схема тектонического районирования Печорской плиты (A) и Хорейверской впадины (B, C) по: Прищепа и др., 2011). **A**: I — Малоземельско-Колгуевская моноклиналь, II — Печоро-Колвинский авлакоген, III — Хорейверская впадина, IV — Варандей-Адзьвинская структурная зона, V — Коротаихинская впадина, VI — Пай-Хойско-Новоземельская складчатая система; **B** — тектоническое районирование Хорейверской впадины: 1 — Черноречeнская ступень, 2 — Садаягинская ступень, 3 — Центрально-Хорейверский вал (уступ); 4 — Колвависовская ступень, 5 — Сандивейское поднятие; 6 — Сынянырдская депрессия; 7 — Макариха-Салюкинская антиклинальная зона; 8 — Цильегорская депрессия; **C** — площади исследования в пределах Центрально-Хорейверского уступа: Дюсушевская (a), Восточно-Колвинская (b), Ардалинская (c), Ошкотынская (d) и Центрально-Хорейверская (e)

Fig. 1. Scheme of tectonic zoning of the Pechora plate (A) and the Khoreyver Depression (B, C) (after: (Prishchepa et.al., 2011)): **A**: I — Malozemel-Kolguev monocline, II — Pechora-Kolva aulakogen, III — Khoreyver Depression, IV — Varandey-Adzva structural zone, V — Korotaiha Depression, VI — Pai-Khoi-Novaya Zemlya fold system; **B** — tectonic zoning of the Khoreyver Depression: 1 — Chernorechen step, 2 — Sadayaga step, 3 — Central-Khoreyver arch; 4 — Kolvavis step, 5 — Sandivey uplift; 6 — Synyanyrd depression; 7 — Makarikha-Salyuka anticlinal zone; 8 — Tsiliegor Depression; **C** — study areas within the Central-Khoreyver arch: Dyusushev (a), East Kolva (b), Ardalin (c), Oshkotyn (d) and Central-Khoreyver (e)

ляется в виде крупной пологой отрицательной структуры, окаймленной в основном по разломам резко выраженными положительными структурными формами — Колвинским мегавалом и Варандейским валом (Тимонин, 1998). Хорейверская впадина является наложенной отрицательной структурой и в современном структурном плане соответствует Большеземельскому своду фундамента (Структура…, 1982), ограниченному на западе Восточно-Колвинской, а на востоке Варандейской зонами разломов. Юго-восточная граница свода контролируется системой разрывных нарушений взбросового и взбросо-надвигового типов поднятия Чернышева (Белонин и др., 2004).

В пределах впадины выделяется ряд подчинённых тектонических элементов второго порядка: положительных — Сандивейское поднятие, Колвависовская и Садаягинская ступени, разделенные Центрально-Хорейверским валом; Макариха-Салюкинская антиклинальная зона; отрицательных — Сыняырдская, Цильегорская и Чернореченская депрессии (Прищепа и др., 2011). Изученные разрезы скважин в тектоническом плане располагаются в пределах Центрально-Хорейверского вала, имеющего северо-восточное простирание ~ 130 км и ширину 2–18 км (Белонин и др., 2004).

Материал и методы исследований

Материалом для исследования послужили образцы керна из разрезов фаменских отложений восьми скважин на Дюсушевской, Восточно-Колвинской, Ардалинской, Ошкотынской и Центрально-Хорейверской площадях. На изотопный состав углерода и кислорода было проанализировано более 100 проб карбонатолитов. В соответствии с мировой практикой (Joachimski et al., 2009; van Geldern et al., 2006; Изох и др., 2009 и др.), при изучении изотопного состава углерода и кислорода были использованы кальцит и биоапатит раковин брахиопод и конодонтов, а также микритовая часть карбонатолитов. В статье приводятся результаты анализа карбонатных пород, в образцах которых высверливался материал на наименее измененных участках. Определение изотопного состава осуществлялось на масс-спектрометре Delta V Advantage (аналитик И. В. Смолева). Значения $\delta^{13}C$ и $\delta^{18}O$ даны в ‰ относительно стандартов соответственно VPDB и SMOW. Ошибка определения $\delta^{13}C$ и $\delta^{18}O$ не превышает ± 0.1 ‰ (1σ). Анализы проводились в ЦКП «Геонаука» ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

Краткая литологическая характеристика фаменских карбонатолитов

Выделенные ранее литотипы известняков были объединены в четыре парагенетические ассоциации (ПА), отвечающие разным палеоландшафтам и отражающие фациальную зональность: склон отмели на карбонатной банке в сторону мелководного шельфа; отмель; микробиальные холмы на склоне отмели; склон карбонатной банки к депрессионной впадине (Матвеева, 2017). Однако имеющийся каменный материал позволил охарактеризовать изотопными данными только эти четыре парагенетические ассоциации (фациальные зоны), описание которых приведено ниже.

Парагенетическая ассоциация биолитокластовых известняков (ПА-1) представлена неравномерно чередующимися полибиокластовыми, биолитокластовыми с онколитами и биолитокластово-комковатыми известняками. Плохая окатаность и несортированность структурных компонентов свидетельствуют о близком источнике сноса с отмели по склону в сторону мелководного шельфа в условиях спокойной гидродинамики, на что указывает присутствие наряду с биолитокластовым материалом пелитоморфного кальцита.

Парагенетическая ассоциация комковатых, биолитокластовых и онколитовых известняков (ПА-2). В нижней и верхней частях литологических разрезов рассматриваемая ассоциация сложена известняками сгустково-комковатыми, комковатыми с окатанными и гранулированными обломками органических остатков. В средней части разрезов наблюдаются онколитовые известняки, иногда с трещинами усыхания. Такие особенности типичны для отмельных обстановок с периодическим выводом в зону заплесков. На активную или умеренно-высокую гидродинамику вблизи базиса волн указывают чистый спаритовый цемент и окатанность биокластового материала.

Парагенетическая ассоциация микробиальных биогермных и строматолитовых известняков (ПА-3). В нижней части разрезов этот парагенез представлен биогермными и строматолитовыми известняками, образованными скоплениями цианобионтов/кальцимикробов. Верхнюю часть слагают биогермные и микробиальные разности с биолитокластовой и комковатой структурами. Преобладание среди биогермостроителей цианобактерий, отсутствие слоистости и привносимый с более возвышенных областей литобиокластовый материал, служивший в качестве заполнителя между микробиальными микробиогермами, являются диагностическими признаками органогенных построек, расположенных на восточном склоне отмели в сторону депрессионной впадины. Отсутствие обломочного материала непосредственно на упомянутом склоне свидетельствует о слабой гидродинамике, в условиях которой разрушение органогенных построек не происходило.

Парагенетическая ассоциация биолитокластовых и пелитоморфных известняков (ПА-4). Преобладают пелитоморфные известняки с неравномерным чередованием известняков комковато-пелитоморфных, комковато-биолитокластовых с хемогенным кальцитом и пелитоморфных разностей с микробиальными образованиями. Такие генетические особенности, как пелитоморфная основная масса, слоистость, обусловленная субпараллельным распределением биокластов, прожилками с глинистым материалом, тонкоскелетный органогенный материал, ходы илоедов и терригенная примесь, указывают на то, что образование ПА-4 происходило при выносе осадочного материала на участки со спокойным гидродинамическим режимом, что способствовало накоплению илового материала.

Рельеф палеобассейна в центральной части Хорейверской впадины в позднефранско-фаменское время представлял собой слаборасчлененный терригенно-карбонатный шельф (с запада на восток): мелководный шельф, поднятия (карбонатные банки) и депрессионная впадина (глубоководная шельфовая де-

прессия). В позднем фране происходит уменьшение размера глубоководного шельфа и отхождение ее границ на восток. Позднее это особенно заметно в фамене, когда уменьшение депрессии происходило и во время трансгрессивных фаз, так как не образовались барьерные рифы, вместо них накапливались карбонатные клиноформы (Menner, Shuvalova, 2000).

Распределение ПА фаменских пород по изученным разрезам и площадям указывает на существование разных обстановок осадконакопления в пределах карбонатных банок на территории Центрально-Хорейверского вала, обрамленных (в современных координатах) с северо-западной стороны мелководным шельфом, а с юго-восточной стороны — депрессионной впадиной (рис. 2) (Матвеева, 2017). Было установлено, что франско-фаменская регрессия (Кушнарева, 1977) способствовала широкому распространению в раннем фамене отмельных фаций с переходными склоновыми фациальными зонами и фаций с микробиальными холмами на склоне отмели. В среднем фамене в связи с обширной трансгрессией Тимано-Печорского бассейна (Беляева и др., 1998) на большей части территории преобладали обстановки шельфа с более высоким положением уровня моря, за исключением мелководных областей с повышенной гидродинамикой. В позднефаменское время для данной территории вновь были характерны обстановки мелководного шельфа в условиях карбонатной банки с обособлением участков более мелководных, с подвижной гидродинамикой и склоновых, с микробиальными холмами на юге (Матвеева, 2017).

Изотопный состав C и O в фаменских известняках

Известно, что фанерозойские карбонатные породы морского происхождения характеризуются узкими вариациями значений $\delta^{13}C_{PDB}$ в пределах –2 (–3) … 2 (3) ‰ (Галимов, 1968; Фор, 1989; Кулешов, 2001) и широким колебанием значений $\delta^{18}O_{SMOW}$ — от 20 до 30 ‰ (Фор, 1989). Указывалось также (Keith, Weber, 1964), что значения $\delta^{18}O_{SMOW}$ морских пород уменьшаются с увеличением геологического возраста и, например, для девонских пород могут составлять в среднем 21–25 ‰, а для позднепротерозойских — 12–16 ‰. Изотопный состав кислорода контролируется рядом факторов, из которых наиболее важными являются соленость (прямая корреляция), температура и изотопный состав среды, в которой происходило карбонатообразование (Кулешов, Седаева, 2009; Силаев, Хазов, 2003; van Geldern et al., 2006; Jaffres et al., 2007; Kasting et al., 2006). Облегченным изотопным составом углерода и кислорода характеризуются карбонатолиты морских бассейнов с низкой соленостью. Связано это с поступлением в бассейн седиментации изотопно-легких пресных вод и наличием углекислоты биоген-

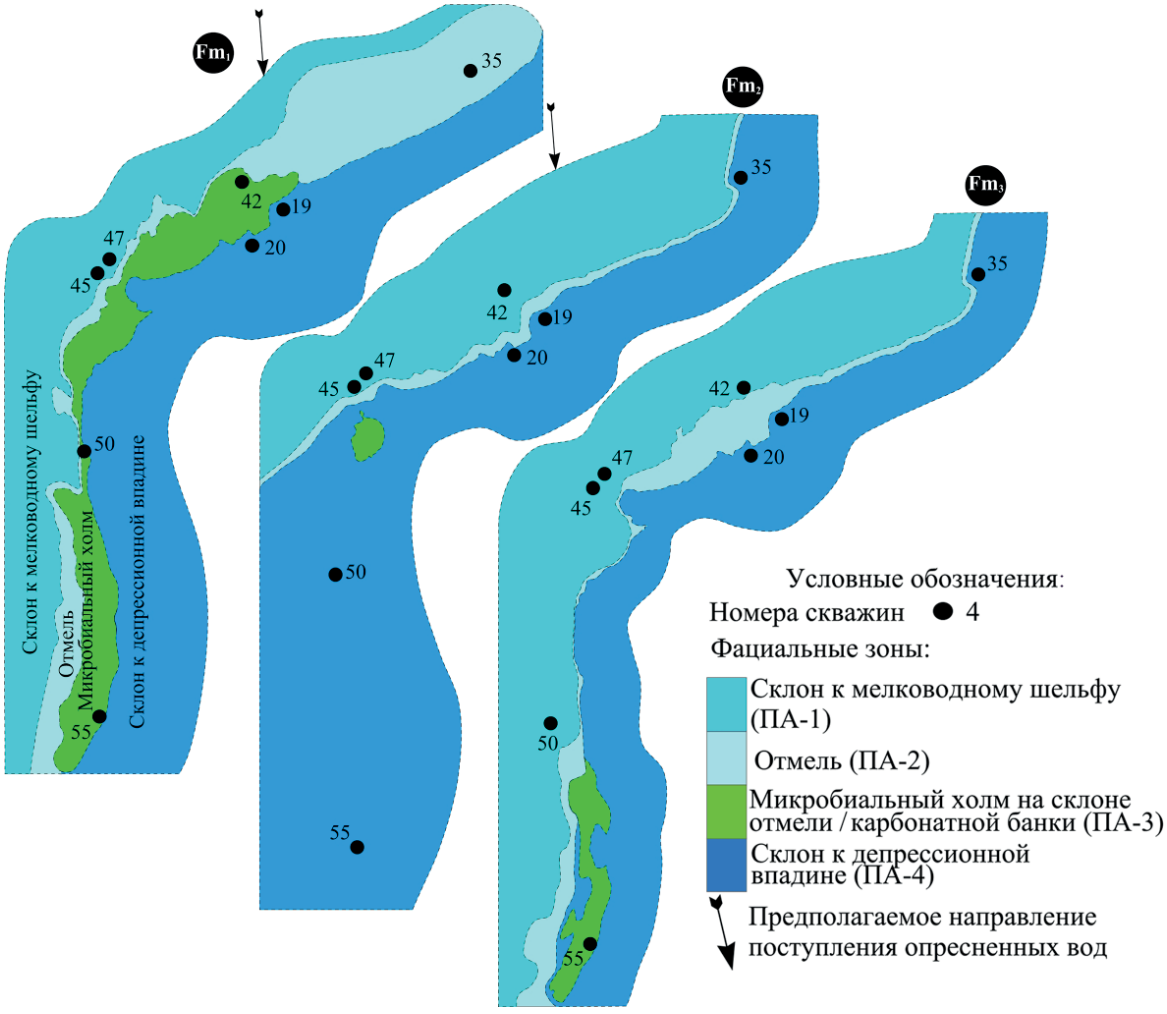


Рис. 2. Эволюция обстановок осадконакопления в фаменское время. Площади исследования указаны на рис. 1

Fig. 2. Evolution of sedimentary environments during the Famennian time. The study areas are shown in Fig. 1

ного происхождения (Галимов, 1968; Дегенс, 1971; Фор, 1989; Кулешов, 2001).

Полученные результаты изотопного анализа приведены в таблице и показаны на графиках (рис. 3).

Нижний фамен

Отмель (ПА-2). Изотопный состав карбонатного углерода в породах колеблется в пределах 1.2–1.7 ‰ (1.5 ± 0.15 ‰); карбонатного кислорода — в диапазоне 24.5–25.4 ‰ (25.01 ± 0.29 ‰). При этом выявляется очень сильная положительная корреляция изотопного состава кислорода и углерода (r = 0.54), свидетельствующая о согласованном в них изотопном утяжелении обоих элементов и сходстве условий их формирования (мелководье, теплый климат). Величины $\delta^{13}C_{PDB}$ сдвинуты на фланг утяжеленных значений, что может свидетельствовать о влиянии испарительного фактора (Силаев, Хазов, 2003). По другим отделам фамена данных для ПА-2 нет.

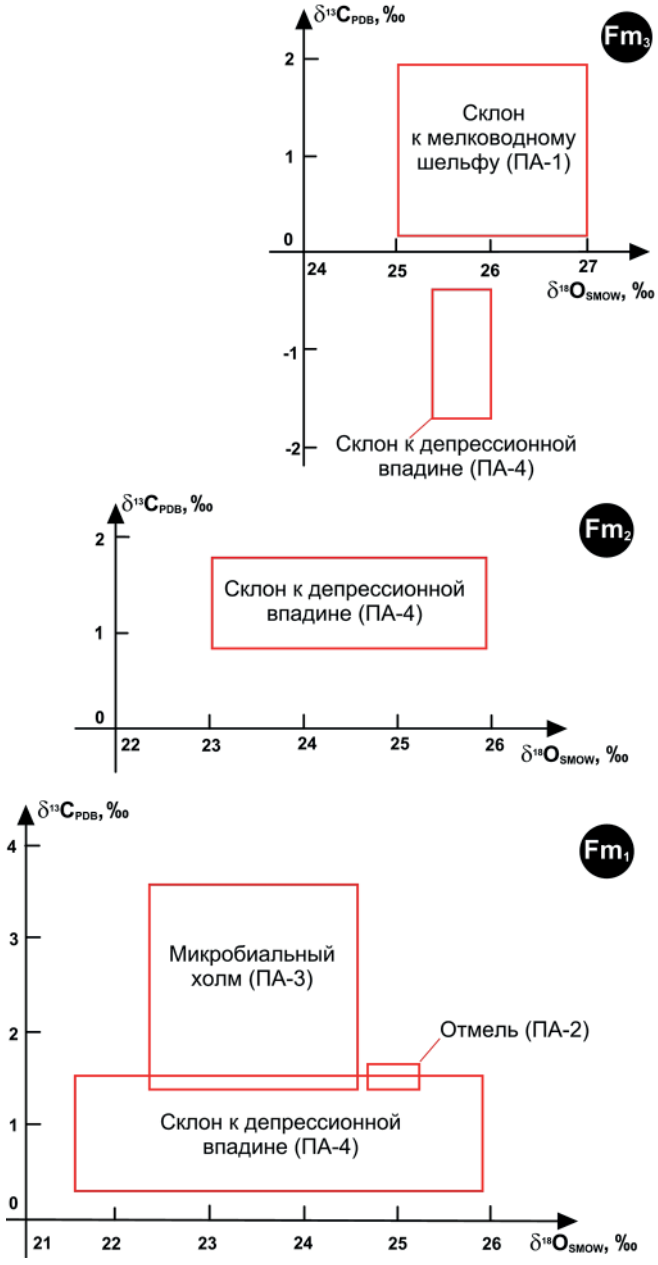


Рис. 3. Статистические поля изотопного состава углерода ($\delta^{13}C_{PDB}$) и кислорода ($\delta^{18}O_{SMOW}$) в фаменских карбонатах по фациальным зонам в пределах Центрально-Хорейверского вала

Fig. 3. Static fields of the isotopic composition of carbon ($\delta^{13}C_{PDB}$) and oxygen ($\delta^{18}O_{SMOW}$) in Famennian carbonates by facies zones within the Central Khoreyver Arch

Микробиальные холмы (ПА-3**)**. По величинам $\delta^{13}C_{PDB}$ и $\delta^{18}O_{SMOW}$ выделяются две группы данных. В первую группу объединяются карбонатолиты с более тяжелым изотопным составом углерода (2.2–3.5 ‰) и кислорода (23.0–24.2 ‰). При этом обр. ВК 50/24 (пелитоморфный известняк) выбивается из этого кластера и имеет значения: $\delta^{13}C_{PDB}$ — 0.7 ‰, $\delta^{18}O_{SMOW}$ — 26 ‰ (табл. 1). Вторую группу образуют более изотопно-легкие значения как по углероду (0.6–1.1 ‰), так и кислороду (20.8–23.1 ‰). Статистические данные образуют широкое поле со средними значениями: $\delta^{13}C_{PDB}$ = = (2.47 ± 1.12) ‰; $\delta^{18}O_{SMOW}$ = (23.51 ± 1.12) ‰. Между углеродом и кислородом выявляется прямая, но более слабая корреляционная связь (r = 0.27). По другим отделам фамена данных по ПА-3 нет.

Одной из возможных причин изотопного утяжеления здесь карбонатного углерода может быть увеличение биопродуктивности водоема. В таких условиях на образование органического вещества расходуется легкий изотоп ^{12}C растворенного бикарбоната, а остающийся в растворе бикарбонат постепенно обогащается тяжелым изотопом ^{13}C, который переходит в осажденные карбонаты (Botz et al., 1988). Также причиной утяжеления изотопного состава углерода может быть образование карбонатов в прибрежной зоне с аридными и семиаридными условиями (Perryt, Magaritz, 1990), что может приводить к эвапоритизации и увеличению солености вод в бассейне. Облегчение изотопного состава кислорода может отражать опреснение водоема в результате привноса атмосферных вод и повышения температуры поверхностных вод (Кулешов, 2001). Опреснение вод подтверждается присутствием в нижнефаменских известняках остатков харовых и зеленых вольвоксовых водорослей (Матвеева, 2017). Как известно, современные харофиты растут в мелководных пресных водоемах и опресненных участках морей (Водоросли…, 1989). По данным J. Kaźmierczak (1975), наличие водорослей *Volvocales* также указывает на опреснение воды в палеобассейне. Пресные воды, возможно, поступали из размываемой области юга Садаягинской ступени, расположенной севернее Ошкотынской площади (Матвеева, 2017).

Склон к депрессионной впадине (ПА-4). Карбонатные образования подразделяются на два кластера — с относительно низкими (19.0–21.1 ‰) и более высокими (23.5–25.75 ‰) значениями изотопного состава по кислороду (табл. 1). Статистические оценки значений изотопных данных определяются как $\delta^{13}C_{PDB}$ = (0.94 ± 0.59) ‰ и $\delta^{18}O_{SMOW}$ = (23.73 ± 2.18) ‰. Между значениями $\delta^{13}C_{PDB}$ и $\delta^{18}O_{SMOW}$ обнаруживается сильная отрицательная корреляция (r = –0.62), свидетельствующая о противоположных тенденциях изменения изотопного состава углерода и кислорода.

Средний фамен

Выявлена только ПА-4 (склон от отмели к депрессии). Она охарактеризована следующими значениями (‰): $\delta^{13}C_{PDB}$ = 1.30 ± 0.47; $\delta^{18}O_{SMOW}$ = 24.52 ± 1.45. Выявлена слабая отрицательная корреляция между значениями $\delta^{13}C_{PDB}$ и $\delta^{18}O_{SMOW}$ (r = –0.28).

Таблица 1. Изотопный состав углерода и кислорода в фаменских карбонатах

Table 1. Isotope content of carbon and oxygen in Famennian carbonates

Подъярус Substage	Палеоландшафтная позиция Paleolandscape position	Парагенетическая ассоциация (ПА) Paragenetic association (PA)	Основные литотипы известняков Main lithotypes of limestones	Номер образца Sample number	$\delta^{13}C_{PDB}$ ‰	$\delta^{18}O_{SMOW}$ ‰
нижний фамен Lower Famennian	отмель shoal	ПА-2 комковатых, биолитокластовых и онколитовых известняков PA-2 lumpy, biolithoclastic and oncolite limestones	онколитовые, комковатые с биокластами, комковато-биолитокластовые с перекристаллизованным кальцитом, комковато-биолитокластовые со спаритовым цементом, сгустково-комковатые oncolytic, lumpy with bioclasts, lumpy-biolithoclastic with recrystallized calcite, lumpy-biolithoclastic with sparite cement, clotty-lumpy	ЦХВ 35/10 ЦХВ 35/11 ЦХВ 35/12 ЦХВ 35/13 ЦХВ 35/14 ЦХВ 35/15 ЦХВ 35/16 ЦХВ 35/17	1.2 1.5 1.6 1.7 1.5 1.6 1.4 1.5 x = 1.5 S_x = 0.15 r = 0.54	24.8 24.5 25.3 25.4 25.1 24.9 24.9 25.2 x = 25.01 S_x = 0.29
	микробиальные холмы microbial mounds	ПА-3 микробиальных биогермных и строматолитовых известняков PA-3 microbial biohermic and stromatolitic limestones	биогермные, микробиальные, биогермные с биоинтракластовой стуктурой, биогермные с комковатой структурой, интракластово-микробиальные, микробиальные строматолитовые bioherm microbial, bioherm with biointraclast structure, bioherm with a lumpy structure, intraclastic-microbial, microbial, stromatolitic	ВК 50/13 ВК 50/14 ВК 50/15 ВК 50/16 ВК 50/17 ВК 50/18 ВК 50/19 ВК 50/20 ВК 50/21 ВК 50/22 ВК 50/23 ВК 50/24 ОШ 42/1 ОШ 42/2 ОШ 42/3	2.2 3.5 3.3 3.1 3.5 3.2 3.4 2.6 3.2 3.1 2.9 0.7 1.1 0.6 0.7 x = 2.47 S_x = 1.12 r = 0.27	23.8 23.7 23.7 23.0 23.6 24.2 23.9 23.3 23.9 23.9 23.8 26.0 22.0 23.1 20.8 x = 23.51 S_x = 1.12
	переходные к депрессии transitional to depression	ПА-4 биолитокластовых и пелитоморфных известняков PA-4 biolithoclastic and pelitomorphic limestones	пелитоморфные, комковато-биолитокластовые с перекристаллизованным пелитоморфным кальцитом, пелитоморфные с микробиальными образованиями, комковато-пелитоморфные pelitomorphic, lumpy-biolithoclast with recrystallized pelitomorphic calcite, pelitomorphic with microbial formations, lumpy-pelitomorphic	ОШ 20/1 ОШ 20/2а ОШ 20/2б ОШ 20/4 ОШ 20/5 ОШ 20/6 ОШ 20/7а ОШ 20/8 ОШ 20/9 ОШ 20/10 ОШ 20/11 ОШ 20/12 ОШ 20/13 ОШ 20/14 ОШ 20/15 ОШ 20/16 ОШ 20/17 ОШ 20/19 ОШ 20/20 ОШ 20/21 ОШ 20/22 ОШ 20/23 ОШ 20/24 ОШ 20/25 ОШ 20/28	0.8 1.0 −0.1 −0.2 1.6 0.7 0.6 1.5 0.4 0.3 0.3 1.7 1.6 2.0 1.6 1.9 0.9 0.8 0.8 0.8 0.8 0.8 0.7 1.0 1.3 x = 0.94 S_x = 0.59 r = −0.62	23.7 28.2 25.7 24.6 25.3 24.2 25.1 25.2 23.6 24.5 24.8 21.1 20.6 19.9 19.0 19.1 24.6 25.0 24.9 24.9 24.6 23.7 23.7 23.7 23.5 x = 23.73 S_x = 2.18

Примечание. Статистические показатели: x — среднее, S_x — стандартное отклонение, r — коэффициент парной корреляции.

Note. Statistical indicators: x — average, S_x — standard deviation, r — pair correlation coefficient.

Продолжение таблицы 1 / Continuation of table 1

Подъярус Substage	Палеоландшафтная позиция Paleolandscape position	Парагенетическая ассоциация (ПА) Paragenetic association (PA)	Основные литотипы известняков Main lithotypes of limestones	Номер образца Sample number	$\delta^{13}C_{PDB}$ ‰	$\delta^{18}O_{SMOW}$ ‰
средний фамен Middle Famennian	переходные к депрессии transitional to depression	ПА-4 биолитокластовых и пелитоморфных известняков PA-4 biolithoclast and pelitomorphic limestones	пелитоморфные, комковато-биолитокластовые с перекристаллизованным пелитоморфным кальцитом, пелитоморфные с микробиальными образованиями, комковато-пелитоморфные pelitomorphic, lumpy-biolithoclastic with recrystallized pelitomorphic calcite, pelitomorphic with microbial formations, lumpy-pelitomorphic	ЦХВ 35/5	1.2	25.2
				ЦХВ 35/6	0.6	25.1
				ЦХВ 35/8	0.2	25.5
				ЦХВ 35/9	1.0	25.0
				ВК 50/3	1.4	25.6
				ВК 50/4	1.4	25.6
				ВК 50/5	2.2	27.1
				ВК 50/6	1.6	25.1
				ВК 50/7	1.1	24.1
				ВК 50/8	1.1	24.0
				ВК 50/9	1.6	24.5
				ВК 50/10	1.3	24.6
				ВК 50/11	1.5	24.4
				ВК 50/12	1.6	24.0
				Дюс 55/1	1.1	25.2
				Дюс 55/2	0.8	24.3
				Дюс 55/3	0.9	24.3
				Дюс 55/4	1.2	25.3
				Дюс 55/5	1.4	25.6
				Дюс 55/6	0.9	24.8
				Дюс 55/7	0.6	26.8
				Дюс 55/8	0.3	25.8
				Дюс 55/9	0.2	25.8
				Дюс 55/10	1.0	27.8
				Дюс 55/11	0.3	26.3
				Дюс 55/12	1.0	27.4
				Дюс 55/13	1.9	25.5
				Дюс 55/14	2.2	25.5
				Дюс 55/15	1.0	26.0
				Дюс 55/16	2.2	25.7
				Дюс 55/17	1.4	25.3
				ОШ 19/1	1.8	24.3
				ОШ 19/2	1.7	24.3
				ОШ 19/3	1.6	24.3
				ОШ 19/4	1.8	24.5
				ОШ 19/5	1.7	21.9
				ОШ 19/6	1.7	22.7
				ОШ 19/7	1.6	22.6
				ОШ 19/8	1.4	24.0
				ОШ 19/9	1.5	23.3
				ОШ 19/10	1.6	22.5
				ОШ 19/11	1.3	22.9
				ОШ 19/12	1.3	23.1
				ОШ 19/13	1.4	22.8
				ОШ 19/15	1.4	23.2
				ОШ 19/16	1.3	22.8
				ОШ 19/17	1.4	21.6
				ОШ 19/18	1.4	22.3
				ОШ 19/19	1.4	22.5
				ОШ 19/20	1.3	23.1
					x = 1.3	x = 24.52
					S_x = 0.47	S_x = 1.45
					r = –0.28	

Верхний фамен

Склон к депрессионной впадине (ПА-4). Характеризуется следующими статистическими изотопными данными (‰): $\delta^{13}C_{PDB}$ = –1.05 ± 0.66; $\delta^{18}O_{SMOW}$ = 25.75 ± ± 0.31. Отмечается умеренная прямая корреляция между значениями $\delta^{13}C_{PDB}$ и $\delta^{18}O_{SMOW}$ (r = 0.37).

Склон к мелководному шельфу (ПА-1). Определены две группы контрастно различающихся изотопных данных $\delta^{13}C_{PDB}$ и $\delta^{18}O_{SMOW}$ (‰): 1) –0.02…1 и 26.5–27.2; 2) 0.7–2.8 и 24.4–27.4 соответственно. Статистические изотопные данные по всему множеству точек составляют: $\delta^{13}C_{PDB}$ = (1.04 ± 0.89) ‰; $\delta^{18}O_{SMOW}$ = (26.01 ± 0.99) ‰. Обнаружена слабая отрицательная корреляционная связь (r = –0.35) изотопного состава углерода и кислорода. Таким образом, величины $\delta^{13}C_{PDB}$ здесь сдвинуты на фланг утяжеленных значений, что может свидетельствовать о влиянии испарительного фактора (Силаев, Хазов, 2003). По другим отделам фамена данных по ПА-1 нет.

Как показали исследования, хронологически сквозной для фамена на рассматриваемой территории является только одна фация, а именно отложения био-

Окончание таблицы 1 / End of table 1

Подъярус Substage	Палеоландшафтная позиция Paleolandscape position	Парагенетическая ассоциация (ПА) Paragenetic association (PA)	Основные литотипы известняков Main lithotypes of limestones	Номер образца Sample number	$\delta^{13}C_{PDB}$ ‰	$\delta^{18}O_{SMOW}$ ‰
верхний фамен Upper Famennian	склон карбонатной банки в сторону мелководного шельфа slope of the carbonate bank towards the shallow shelf	ПА-1 биолитокластовых известняков PA-1 biolithoclastic limestones	полибиокластовые, биолитокластовые с онколитами, комковатые с биолитокластами polybioclastic, biolithoclastic with oncolites, lumpy with biolithoclasts	Ард 45/20	1.3	25.0
				Ард 45/21	0.7	24.8
				Ард 45/22	1.9	25.3
				Ард 45/23	2.8	27.4
				Ард 45/24	2.4	25.8
				Ард 45/25	1.6	24.9
				Ард 45/26	1.4	24.4
				Ард 45/27	1.5	24.7
				Ард 45/28	2.1	25.8
				Ард 47/6	0.2	26.6
				Ард 47/7	–0.02	26.6
				Ард 47/8	0.2	26.8
				Ард 47/9	0.4	26.9
				Ард 47/10	0.3	26.5
				Ард 47/11	0.4	27.2
				Ард 47/12	0.3	27.0
				Ард 47/13	0.2	26.5
					x = 1.04	x = 26.01
					S_x = 0.89	S_x = 0.99
					r = –0.35	
	переходные к депрессии transitional to depression	ПА-4 биолитокластовых и пелитоморфных известняков PA-4 biolithoclastic and pelitomorphic limestones	пелитоморфные, комковато-биолитокластовые с перекристаллизованным пелитоморфным кальцитом, пелитоморфные с микробиальными образованиями, комковато-пелитоморфные pelitomorphic, lumpy-biolithoclastic with recrystallized pelitomorphic calcite, pelitomorphic with microbial formations, lumpy-pelitomorphic	ЦХВ 35/1	–0.6	25.5
				ЦХВ 35/2	-0.6	26.2
				ЦХВ 35/3	–2.0	25.6
				ЦХВ 35/4	–1.0	25.7
					x = –1.05	x = 25.75
					S_x = 0.66	S_x = 0.31
					r = 0.37	

литокластовых и пелитоморфных известняков на склоне карбонатной банки в сторону депрессионной впадины (ПА-4). В последовательности от раннего к позднему фамену выявляется волнообразное изменение изотопного состава углерода от средних значений для морских карбонатов (0.94 ± 0.59) ‰ к более тяжелым (1.30 ± 0.47) ‰, а затем происходит скачок к более легким значениям (–1.05 ± 0.66) ‰. Утяжеление значений $\delta^{13}C_{PDB}$ к среднему фамену может отражать усиление воздействия испарительных процессов в условиях теплого сухого климата. Последующему облегчению значений $\delta^{13}C_{PDB}$ в позднем фамене есть несколько причин. По одной из них, легким изотопом ^{12}C обогащаются карбонаты пресноводных бассейнов вследствие привноса в них пресных вод с растворенной в них изотопно-легкой по углероду углекислотой (Кулешов, 2001; Силаев, Хазов, 2003). Другой причиной, повлиявшей на понижение значений $\delta^{13}C_{PDB}$, может быть похолодание климата при увеличении атмосферного давления и росте притока атмосферных вод. Последнее было подтверждено данными по изотопному составу кислорода в биоапатите конодонтов, указавшими на понижение температуры воды к концу фамена в среднем до 26 °C (Joachimski et al., 2004; 2009). При этом изотопный состав кислорода в исследуемых нами фаменских карбонатных породах испытывает лишь небольшие колебания, отвечая в целом нормальной солености морской воды. Корреляция между значениями $\delta^{13}C_{PDB}$ и $\delta^{18}O_{SMOW}$ по всему разрезу фамена изменяется от отрицательной в интервале нижнего-среднего фамена (–0.62…–0.35) до положительной в интервале позднего фамена (0.37), что свидетельствует о разнонаправленных изменениях изотопии углерода и кислорода.

Обсуждение и выводы

Согласно палеогеографическим реконструкциям позднедевонский бассейн на северо-востоке Европейской платформы располагался в приэкваториальных областях и характеризовался гумидным климатом (Беляева и др., 1998). Территория современного Центрально-Хорейверского вала в позднедевонское время представляла собой цепочку карбонатных банок, вытянутых в северо-восточном направлении. Особенности девонской седиментации во многом зависели от того, что рассматриваемый район располагался в пределах Большеземельского палеосвода, куда поступало сравнительно мало терригенного материала. Это обусловило небольшую глубину некомпенсированной впадины, образовавшейся здесь в доманиковое время, и значительную расчлененность ее акватории вследствие обилия отмелей. Невысокий темп привноса терригенного материала обеспечивал чисто

карбонатный состав осадков на банках, возможность развития органогенных построек, медленное заполнение впадин между банками, что содействовало более длительному существованию последних (Меннер и др., 1991, с. 61).

Полученные литологические и изотопно-геохимические данные позволяют детализировать картину образования фациальных зон.

В *отмельной* зоне карбонатной банки формировались окатанные породообразующие компоненты (онколиты, биокласты, литокласты, комки) в условиях активной гидродинамики, что способствовало выносу пелитоморфного материала. Изотопный состав $\delta^{13}C_{PDB}$ (1.2–1.7 ‰) и $\delta^{18}O_{SMOW}$ (24.5–25.4 ‰) характеризуется здесь однообразностью и отражает испарительные процессы в мелководно-морских условиях с теплым и сухим климатом.

Микробиальные холмы формировались в раннем фамене в спокойноводных обстановках ниже базиса действия волн, вследствие чего здесь не накапливался обломочный материал, характерный для рифовых комплексов Урала (Антошкина, 2003). В каркасе микробиальных холмов распознаются биогермные структуры, сформированные цианобактериями и кальцимикробами. Они могли замещаться карбонатами и укреплять органогенные постройки. Изотопный состав углерода и кислорода колеблется соответственно от 0.6 до 3.5 ‰ и от 20.8 до 24.2 ‰. Между значениями $\delta^{13}C_{PDB}$ и $\delta^{18}O_{SMOW}$ в этих породах имеется слабая положительная корреляционная связь. Вариации изотопного состава углерода и кислорода могут отражать увеличение биопродуктивности водоема и изменение солености вод от осолоненных до опресненных в мелководном бассейне раннего фамена. Согласно изотопным данным, полученным по биоапатиту в конодонтах, на франско-фаменский период приходится интервал с теплым и очень теплым климатом с кратковременными периодами похолодания и средней температурой поверхностной воды 30–32 °C (Joachimski et al., 2009).

В обстановке *склона карбонатной банки в сторону депрессионной впадины* осадки накапливались у подножия карбонатной банки и на её склоне при понижениях уровня моря. Седиментация в этих условиях происходила при поступлении с мелководных участков банок тонкого биокластового материала, который сильно разрушался в процессе переноса. Осадконакопление осуществлялось в спокойной гидродинамической обстановке, что способствовало накоплению пелитоморфного материала. В хронологической последовательности от раннего к позднему фамену в породах рассматриваемой обстановки происходило волнообразное изменение изотопного состава углерода и кислорода. В раннем фамене карбонатолиты образовывались со средними значениями углерода и кислорода: $\delta^{13}C_{PDB}$ = (0.94 ± 0.59) ‰ и $\delta^{18}O_{SMOW}$ = (23.73 ± 2.18 ‰), что соответствует морским карбонатам. Переход к среднему фамену сопровождался изотопным утяжелением как углерода (1.30 ± 0.47 ‰), так и кислорода (24.52 ± ± 1.45 ‰). В позднем фамене изотопный состав резко облегчается по углероду (–1.05 ± 0.66 ‰), а по кислороду соответствует средним морским показателям для девонского периода (25.75 ± 0.31 ‰). Следовательно, выявленное волнообразное изменение изотопного состава углерода отражает, вероятно, усиление испарительных процессов от раннего к среднему фамену в условиях аридного климата и опреснение с понижением температуры вод к позднему фамену. Последнее может быть связано с гумидизацией климата.

На *склоне карбонатной банки к мелководному шельфу* осадки накапливались в довольно спокойной гидродинамической обстановке, что позволяло осаждаться и литифицироваться пелитоморфному карбонатному илу. Их формирование происходило на достаточно выровненном, полого наклоненном склоне к мелководному шельфу, куда и попадал био- и литокластовый материал с отмели. Изотопный состав углерода и кислорода в карбонатах показал, что здесь он характеризуется существенным варьированием величин в пределах соответственно –0.02…2.4 и 24.4–27.2 ‰. Это отражает существование в позднем фамене мелководно-морских условий с нормальной соленостью морских вод, но с некоторым усилением испарительного режима при аридизации климата.

Из приведенных выше результатов изотопного анализа можно сделать вывод, что в рассмотренных фациальных зонах значения $\delta^{18}O_{SMOW}$ не демонстрируют значительных вариаций, сохраняясь в пределах колебаний данных для нормально-морских бассейнов. Значения $\delta^{13}C_{PDB}$, напротив, даже в пределах одной фациальной зоны могут существенно меняться, что, скорее всего, объясняется изменением палеоэкологических условий во времени.

Автор благодарит рецензентов за полезные рекомендации и замечания при подготовке статьи к печати.

Исследования проводились в рамках государственного задания ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (ГР № 122040 600013-9).

Литература / References

Антошкина А. И. Рифообразование в палеозое (на примере севера Урала и сопредельных территорий). Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 303 с.
Antoshkina A. I. Reef formation in the Paleozoic (Northern Urals and adjacent areas). Yekaterinburg, UB RAS, 2003, 304 p. (in Russian)

Белонин М. Д., Прищепа О. М., Теплов Е. Л. Тимано-Печорская провинция: геологическое строение, нефтегазоносность и перспективы освоения. СПб.: Недра, 2004. 396 с.
Belonin M. D., Prishchepa O. M., Teplov E. L. Timan-Pechora province: geological structure, oil and gas potential and development prospects. St. Petersburg: Nedra, 2004, 396 p. (in Russian)

Беляева Н. В., Корзун А. Л., Петрова Л. В. Модель седиментации франско-турнейских отложений на северо-востоке Европейской платформы. СПб.: Наука, 1998. 154 с.
Belyaeva N. V., Korzun A. L., Petrova L. V. Model of sedimentation of fransian-tournaisian deposits in the northeast of the European Platform. St. Petersburg: Nauka, 1998, 154 p. (in Russian)

Водоросли: Справочник / С. П. Вассер, Н. В. Кондратьева, Н. П. Масюк и др. Киев: Наук. думка, 1989. 608 с.
Algae. Reference book / Vasser S. P., Kondrat'yeva N. V., Masyuk N. P. et al. Kiyev: Nauk. Dumka, 1989, 608 p. (in Russian)

Галимов Э. М. Геохимия стабильных изотопов углерода. М.: Недра, 1968. 226 с.

Galimov E.M. Geochemistry of stable isotopes of carbon. Moscow: Nedra, 1968, 226 p. (in Russian)

Дегенс Э. Т. Распределение устойчивых изотопов в карбонатах // Карбонатные породы: физико-химическая характеристика и методы исследования. М.: Мир, 1971. Т. 2. С. 141–153.
Degens E. T. Distribution of stable isotopes in carbonates. Carbonate rocks: physico-chemical characteristics and study methods. Moscow: Mir, 1971, V. 2, pp. 141-153. (in Russian)

Изох О. П., Изох Н. Г., Пономарчук В. А., Семенова Д. В. Изотопы углерода и кислорода в отложениях франфаменского разреза Кузнецкого бассейна (юг Западной Сибири) // Геология и геофизика. 2009. Т. 50. № 7. С. 786–795.
Izokh O. P., Izokh N. G., Ponomarchuk V. A., Semenova D. V. Isotopes of carbon and oxygen in the sediments of the Fran-Famennian section of the Kuznetsk basin (south of Western Siberia). Geology and geophysics, 2009, V. 50, No. 7, pp. 786–795. (in Russian)

Кулешов В. Н. Эволюция изотопных углекислотно-водных систем в литогенезе. Сообщение 1. Седиментогенез и диагенез // Литология и полезные ископаемые. 2001. № 5. С. 491–508.
Kuleshov V. N. Evolution of isotope carbon dioxide-water systems in lithogenesis. Message 1. Sedimentogenesis and diagenesis. Lithology and mineral reserves, 2001, No. 5, pp. 491-508 (in Russian)

Кулешов В. Н., Седаева К. М. Геохимия изотопов ($\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$) и условия образования верхнеказанских карбонатных отложений Волго-Вятского междуречья // Литология и полезные ископаемые. 2009. № 5. С. 508–526.
Kuleshov V. N., Sedaeva K. M. Geochemistry of isotopes ($\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$) and the formation conditions of the Upper Kazan carbonate deposits of the Volga-Vyatka interfluve. Lithology and mineral reserves, 2009, No. 5, pp. 508–526. (in Russian)

Кушнарева Т. И. Фаменский ярус Тимано-Печорской провинции / Министерство геологии РСФСР. Ухтинское территориальное геологическое управление. М.: Недра, 1977. 135 с.
Kushnareva T. I. Famennian stage of the Timan-Pechora province (Ministry of Geology of the RSFSR. Ukhta Territorial Geological Department). Moscow: Nedra, 1977, 135 p. (in Russian)

Матвеева Н. А. Условия образования фаменских рифогенных отложений Центрально-Хорейверского вала Тимано-Печорской провинции // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2017. Т. 12. № 2. DOI: https://doi.org/10.17353/2070-5379/16_2017
Matveeva N. A. Formation conditions of the Famennian reef deposits of the Central Khoreyver swell of the Timan-Pechora province. Petroleum geology. Theory and practice, V. 12, No. 2, 2017. https://doi.org/10.17353/2070-5379/16_2017 (in Russian)

Меннер В. Вл., Саяпина Л. С., Баранова А. В., Шувалова Г. А. Региональные особенности размещения рифогенных образований и новая модель литофациальной зональности во франских и нижнефаменских толщах Хорейверской впадины // Рифогенные зоны и их нефтегазоносность: Сб. науч. тр. М.: ИГиРГИ, 1991. С. 56–72.
Menner V. V., Sayapina L. S., Baranova A. V., Shuvalova G. A. Regional features of the placement of riphogenic formations and a new model of lithofacial zonality in the Frasnian and Lower Famennian strata of the Khoreyver Depression. Riphogenic zones and their oil and gas potential. Collection of scientific articles, Moscow: IGiRGI, 1991, pp. 56–72. (in Russian)

Мизенс Г. А., Кулешов В. Н., Степанова Т. И, Кучева Н. А. Изотопный состав и условия образования верхнедевонско-нижнекаменноугольных отложений восточного склона Среднего Урала // Ленинградская школа литологии: Материалы Всерос. литолог. совещ. СПб.: СПбГУ, 2012. Т. 2. С. 60–62.
Mizens G. A., Kuleshov V. N., Stepanova T. I., Kucheva N. A. Isotopic composition and conditions of formation of Upper Devonian-Lower carboniferous deposits of the eastern slope of the Middle Urals. Leningrad lithological school: proceedings. V. 2, St. Petersburg: SpbSU, 2012, pp. 53–76.

Прищепа О. М., Богацкий В. И., Макаревич В. Н., Чумакова О. В., Никонов Н. И., Куранов А. В., Богданов М. М. Новые представления о тектоническом и нефтегазогеологическом районировании Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2011. Т. 6. № 4. URL: http://www.ngtp.ru/rub/4/ 40_2011.pdf
Prishchepa O. M., Bogatskiy V. I., Makarevich V. N., Chumakova O. V., Nikonov N. I., Kuranov A. V., Bogdanov M. M. New ideas about the tectonic and oil and gas geological zoning of the Timan-Pechora oil and gas province. etroleum geology. Theory and practice, 2011, V. 6, No. 4, http://www.ngtp.ru/rub/4/40_2011.pdf (in Russian)

Силаев В. И., Хазов А. Ф. Изотопное диспропорционирование карбонатного углерода в процессах гипергенно-экзогенной перегруппировки вещества земной коры. Сыктывкар: Геопринт, 2003. 41 с. (Программы фундаментальных исследований РАН. Отчетная серия, № 3).
Silaev V. I., Khazov A. F. Isotope disproportionation of carbonate carbon in the processes of hypergenic-exogenous rearrangement of the crustal matter). Syktyvkar: Geoprint, 2003, 41 p. (in Russian)

Структура платформенного чехла Европейского Севера СССР / В. А. Дедеев, В. Г. Гецен, И. В. Запорожцева и др. Л.: Наука, 1982. 200 с. (Коми филиал АН СССР, Ин-т геологии).
The structure of the platform cover of the European North of the USSR). Dedeev V. A., Getsen V. G., Zaporozhtseva I. V. et.al. Leningrad: Nauka, 1982, 200 p. (in Russian)

Тимонин Н. И. Печорская плита: история геологического развития в фанерозое. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 240 с.
Timonin N. I. Pechora plate: history of geological development in the Phanerozoic. Yekaterinburg: UB RAS, 1998, 240 p. (in Russian)

Фор Г. Основы изотопной геологии: пер. с англ. М.: Мир, 1989. 590 с.
For G. Basics of Isotope Geology. Moscow: Mir, 1989, 590 p. (in Russian)

Algeo T. J., Scheckler S. E. Terrestrial-marine teleconnections in the Devonian: links between the evolution of land plants, weathering processes, and marine anoxic events. Philos. Trans. R. Soc. Lond., B Biol. Sci. 353, 1998. P. 113–130.

Botz R., Stofter S.P., Faber E., Tietz K. Isotope geochemistry of carbonate sediments from Lake Kivu (Easten-Central Afrika) // Chem.Geol.1988. V.69. P. 299–308.

Van Geldern R., Joachimsk M. M. i., Day J., Jansen U. Carbon, oxygen and strontium isotope records of Devonian brachiopod shell calcite // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. 2006. V. 240. P. 47–67.

Chen D. Z., Wang J. G., Racki G., Li, H., Wang C. Y., Ma X. P., Whalen M. T. Large sulphur isotopic perturbations and oceanic changes during the Frasnian–Famennian transition of the Late Devonian. J. Geol. Soc. Lond. 170, 2013. P. 465–476

Cooper P. Reef development at the Frasnian/Famennian mass extinction boundary. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 181, 2002. P. 27–65.

Jaffres J. B. D., Shields G. A., Wallmann K. The oxygen isotope evolution of sea water: A critical review of a long-standing controversy and an improved geological water cycle model for the past 3.4 billon years: Earth-Science Reviews. 2007. V. 83. P. 83–122.

Joachimski M., Buggisch W. Anoxic events in the Late Frasnian–causes of the Frasnian-Famennian faunal crisis? Geology 21, 1993. P. 75–678

Joachimski M. M., Breisig S., Buggisch W., Talent J.A., Mawson R., Gereke M., Morrow J. R., Day J., Weddige K. Devonian climate and reef evolution: Insights from oxygen isotopes in apatite // Earth and Planetary Science Letters 284, 2009. P. 599–609

Joachimski M. M., van Geldern R., Breisig S., Day J., Buggisch W. Oxygen isotope evolution of biogenic calcite and apatite during the Middle and Upper Devonian // J. Earth Sci. 93, 2004. P. 542–553

Kasting J. F., Howard M. T., Wallmann K., Veizer J., Shields G., Jaffrés J. Paleoclimates, ocean depth, and the oxygen isotopic composition of seawater. Earth and Planetary Science Letters. 2006. V. 252. P. 82–93.

Kaufman A. J., Knoll A. H. Neoproterozoic variations in the C-isotopic composition of seawater: stratigraphic and biogeochemical implications // Prec. Res. 1995. No. 73. P. 27–49. doi: 10.1016/0301-9268(94)00070-8

Kaźmierczak J. Colonial Volvocales (Chlorophyta) from the Upper Devonian of Poland and their paleoenvironmental significance // Acta Palaeontologica Polonica. 1975. V. 20 (1). P. 73–89.

Keith M. L., Weber J. N. Carbon and oxygen isotopic composition of selected limestones and fossils // Geochim. Cosmochim. Acta. 1964. V. 28. P. 1787–1816.

Menner V. V., Shuvalova G. A. The history of Late Devonian starved depressions on the shelves of the Timan-Pechora basin // Pan-Arctic Palaeozoic Tectonics, Evolution of Basins and Faunas. Ichthyolith Issues Special Publication. 2000. V. 6. P. 73–76.

Perryt T. M., Magaritz M. Genesis of evaporate-associated platform dolomites: case study of the Main Dolomite (Zechstein, Upper Permian), Leba elevation, northern Poland // Sedimentol. 1990. V. 37. № 4. P. 745–761.

Поступила в редакцию / Received 22.09.2023

Литолого-геохимическая школа | Lithological-geochemical school

УДК 551.1/4

Некоторые детали строения северной центриклинали Косью-Уньинской синклинали (р. Илыч, Северный Урал)

Л. А. Шмелёва, Е. С. Пономаренко

Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
lyubov.shmeleva@inbox.ru, esponomarenko@geo.komisc.ru

На последней, наиболее детальной, геологической карте Верхнепечорского поперечного опускания, составленной В. В. Юдиным, в районе среднего течения р. Илыч отображено ненарушенное западное крыло, переходящее в центриклиналь Косью-Уньинской синклинали, сложенную среднеордовикскими и силурийскими отложениями. Детальные исследования вскрытых в этом районе разрезов, а также анализ материалов предшественников позволили актуализировать представления о стратиграфической приуроченности некоторых толщ и строении района в целом. По нашим данным, в пределах северной центриклинали Косью-Уньинской синклинали вскрываются отложения от среднего ордовика до лудловского отдела силура, которые разделены на три блок-чешуи (Шежимдискую, Миколаёльскую и Устьбольшекосьюнскую), ограниченные разломами с плоскостью падения, наклоненной к востоку-юго-востоку под углами 30–40°. Тектоническая приуроченность сложнодислоцированных нижнедевонских отложений валганской свиты, наблюдаемых у северной центриклинали складки к востоку от устья р. Б. Косью и ранее относимых к восточному крылу Косью-Уньинской синклинали, в данное время обсуждается. По литологическому составу они принадлежат к шантымскому фациальному комплексу и, вероятно, являются частью другой тектонической структуры — Валганской «моноклинали» восточной подзоны Верхнепечорского поперечного опускания.

Ключевые слова: *ордовик, силур, девон, Косью-Уньинская синклиналь, р. Илыч, Северный Урал.*

Some details of the structure of the northern centricline of the Kos'yu-Un'ya syncline (Ilych River, Northern Urals)

L. A. Shmeleva, E. S. Ponomarenko

Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar

The latest most detailed geological map of the Upper Pechora transverse subsidence, compiled by V. V. Yudin, shows an undisturbed western wing passing into the centricline of the Kosyu-Un'ya syncline, composed of Middle Ordovician and Silurian deposits falling to the southeast in the area of the middle course of the Ilych River (from the mouth of the Shezhimyu River to Anna-Di Island). Detailed studies of the sections uncovered in this area, as well as analysis of the literary and field materials of the predecessors, allowed updating ideas about the stratigraphic confinement of some strata and the structure of the area as in general. According to our data, deposits from the Middle Ordovician to the Ludlov unit of the Silurian are revealed within the northern centricline of the Kos'yu-Un'ya syncline, which are divided into three block scales (Shezhimdisk, Mikolael and Ust'Bol'shekosyu), bounded by faults with a plane of incidence inclined to the east-southeast at angles of 30–40°. Tectonic confinement of the complexly dislocated Lower Devonian sediments of the Valgan formation observed at the northern centricline of the fold to the east of the mouth of the Kos'yu River and previously referred to the eastern wing of the Kos'yu-Un'ya syncline, is currently being discussed. According to their lithological composition, they belong to the Shantym facies complex and are probably already part of another tectonic structure — the Valgan «monocline» of the eastern subzone of the Upper Pechora transverse subsidence.

Keywords: *Ordovician, Silurian, Devonian, Kos'yu-Un'ya syncline, Ilych River, Northern Urals.*

Введение

Косью-Уньинская синклиналь является одной из наиболее крупных складок на западном склоне Северного Урала, занимающей практически всю центральную подзону Верхнепечорского поперечного опускания (Юдин, 1983, 1994) (рис. 1, a, b). Её западное крыло упоминалось практически всеми исследователями, изучавшими геологию Верхнепечорского района, однако ядро и восточное крыло этой синклинали в бассейнах рек Печора и Унья скрыто под Малопечорским аллохтоном. В бассейне р. Илыч В. В. Юдиным (1983) было прослежено её ненарушенное северное центриклинальное замыкание (рис. 1, b). По его представлениям, западное крыло Косью-Уньинской синклинали, переходящее в центриклиналь, на р. Илыч сложено среднеордовикскими и силурийскими отложениями, падающими к юго-востоку. Центриклиналь прослеживается на 10-километровом отрезке р. Илыч ниже устья

Для цитирования: Шмелёва Л. А. , Пономаренко Е. С. Некоторые детали строения северной центриклинали Косью-Уньинской синклинали (р. Илыч, Северный Урал) // Вестник геонаук. 2023. 11(347). С. 48—58. DOI: 10.19110/geov.2023.11.5

For citation: Shmeleva L. A., Ponomarenko E. S. Some details of the structure of the northern centricline of the Kos'yu-Un'ya syncline (Ilych River, Northern Urals). Vestnik of Geosciences, 2023, 11(347), pp. 48—58, doi: 10.19110/geov.2023.11.5

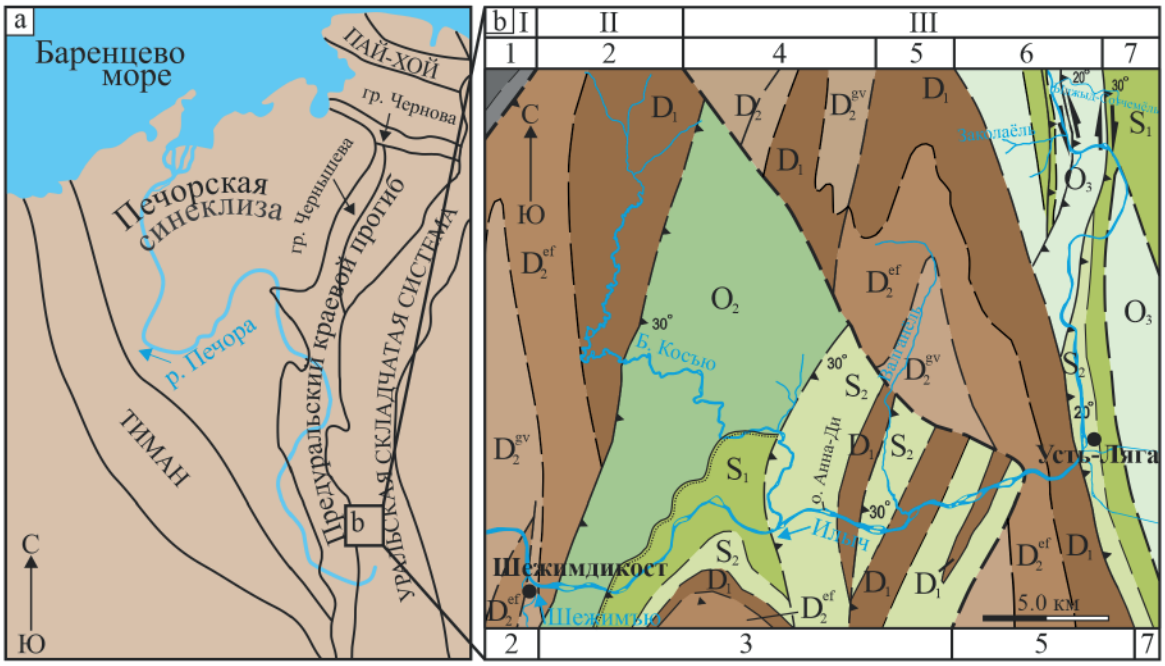


Рис. 1. Геологическое строение района исследований: a — местонахождение изученных разрезов на территории Тимано-Североуральского региона; b — геологическая карта северной части Верхнепечорского поперечного опускания и её тектоническое районирование (по: Юдин, 1983, с дополнениями). Подзоны Елецкой (известняковой) структурно-формационной зоны Урала: I — западная (1 — Патракарьемская антиклиналь), II — центральная (2 — Устьшежимская синклиналь, 3 — Косью-Уньинская синклиналь), III — восточная (4 — Эбельиздская антиклиналь, 5 — Валганская синклиналь, 6 — Шантымская антиклиналь, 7 — Шантымвожская антиклиналь)

Fig. 1. Geological structure of the research area: a — location of the studied sections on the territory of the Timan-Northern Ural region; b — geological map of the northern part of the Upper Pechora transverse subsidence and its tectonic zoning (Yudin, 1983, with additions). Yelets (limestone) subzone structural and formation zones of the Urals: I — western (1 — Patrakariem Anticline), II — central (2 — Ust'-Shezhim Syncline, 3 — Kosyu-Un'ya syncline), III — eastern (4 — Ebel'iz anticline, 5 — Valgan syncline, 6 — Shantym anticline, 7 — Shantym Vozh anticline)

р. Б. Косью, где силурийские породы падают к югу и юго-востоку, а также на субширотном отрезке р. Б. Косью ниже водопада. Отдельные фрагменты восточного крыла наблюдаются к востоку от устья р. Б. Косью (Юдин, 1983).

Последующие исследования позволили не только установить состав, строение и условия образования отложений этого района, но и детализировать стратиграфию (Шмелёва, Толмачева, 2016; Антошкина и др., 2017; Пономаренко, Никулова, 2020; Шмелёва, 2020; Пономаренко, 2020–2022 и др.), что в целом дало возможность уточнить геологическое строение северной центриклинали Косью-Уньинской синклинали.

Цель работы — представить новый взгляд на геологическое строение северной центриклинали Косью-Уньинской синклинали в связи с полученными новыми данными по стратиграфии и общему геологическому строению района.

Материал и методы исследования

Материалом для данного исследования послужили среднеордовикско-верхнедевонские отложения, вскрытые по р. Илыч и ее притоку — р. Б. Косью. В ходе проведенных маршрутов авторами изучались строение разрезов, литологические особенности пород, фаунистическая характеристика отложений. Лабораторно-аналитические исследования были выполнены в ЦКП «Геонаука» Института геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН имени академика Н. П. Юшкина. Кроме собственных материалов, авторы использовали полевые материалы А. И. Антошкиной (1974 г.) и В. В. Юдина (1974 г.).

Стратиграфия

В среднем течении р. Илыч (от устья р. Шежымью до района устья руч. Валган-Ёль) вскрываются отложения среднего и верхнего ордовика, лландоверийского и лудловского отделов силура, а также нижнего девона.

Ордовик

Средний отдел, даррувильский ярус, шежимская свита (O_2shz). Выделена Б. Я. и З. П. Дембовскими (1992)* в бассейне р. Илыч, где вскрывается как на западном крыле Косью-Уньинской синклинали, ~ в 1.0 км выше устья р. Шежымью (обн. 97–99), так и на р. Б. Косью выше водопада (обн. 71, 42, 44, 47) (рис. 2). Нижняя граница не установлена (Стратиграфические..., 1993; Производство, 1992*). Разрез шежимской свиты на р. Илыч (рис. 3, а, п) представлен зеленовато-серыми, серыми глинистыми известняками и глинистыми и

* Производство опытно-методических работ по расчленению нижнепалеозойских разрезов западного склона Северного Урала (Щугоро-Уньинский район) за 1989–1992 гг.: Отчет / Б. Я. Дембовский, З. П. Дембовская. Воркута, 1992. 218 с.

* Production of experimental and methodological work on the dismemberment of the Lower Paleozoic sections of the western slope of the Northern Urals (Shchugoro-Uninsky district) for 1989–1992. Report: B. Ya. Dembovskij, Z. P. Dembovskaya Vorkuta, 1992, 218 pp. (in Russian)

известково-глинистыми сланцами, переслаивающимися между собой и содержащими линзы мощностью 5–20 см органогенно-обломочных известняков с обилием остатков мшанок, брахиопод, трилобитов и иглокожих. На р. Б. Косью нижняя часть шежимской свиты более глинистая, представлена глинисто-известковыми сланцами с прослоями и линзами мусковит-кварцевых песчаников и песчанистых известняков (рис. 3, a, o). Важной особенностью шежимской свиты является присутствие фосфатизированных и пиритизированных раковин остракод и брахиопод. Согласно данным Б. Я. и З. П. Дембовских (1992), возраст свиты по многочисленным находкам брахиопод и конодонтов датируется как лландейловский, соответствующий дарривильскому ярусу современной стратиграфической шкалы ордовика. Мощность свиты более 500 м.

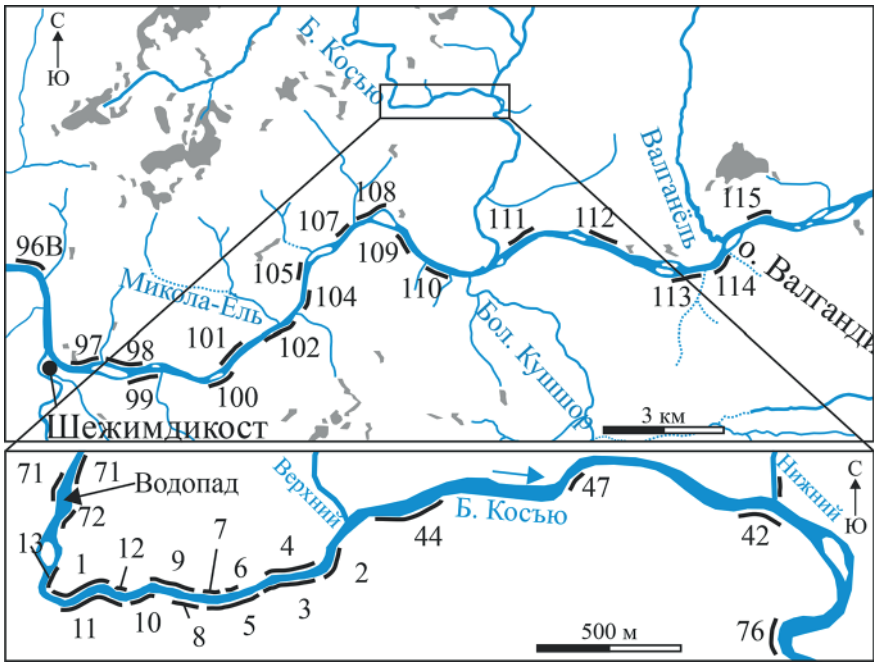
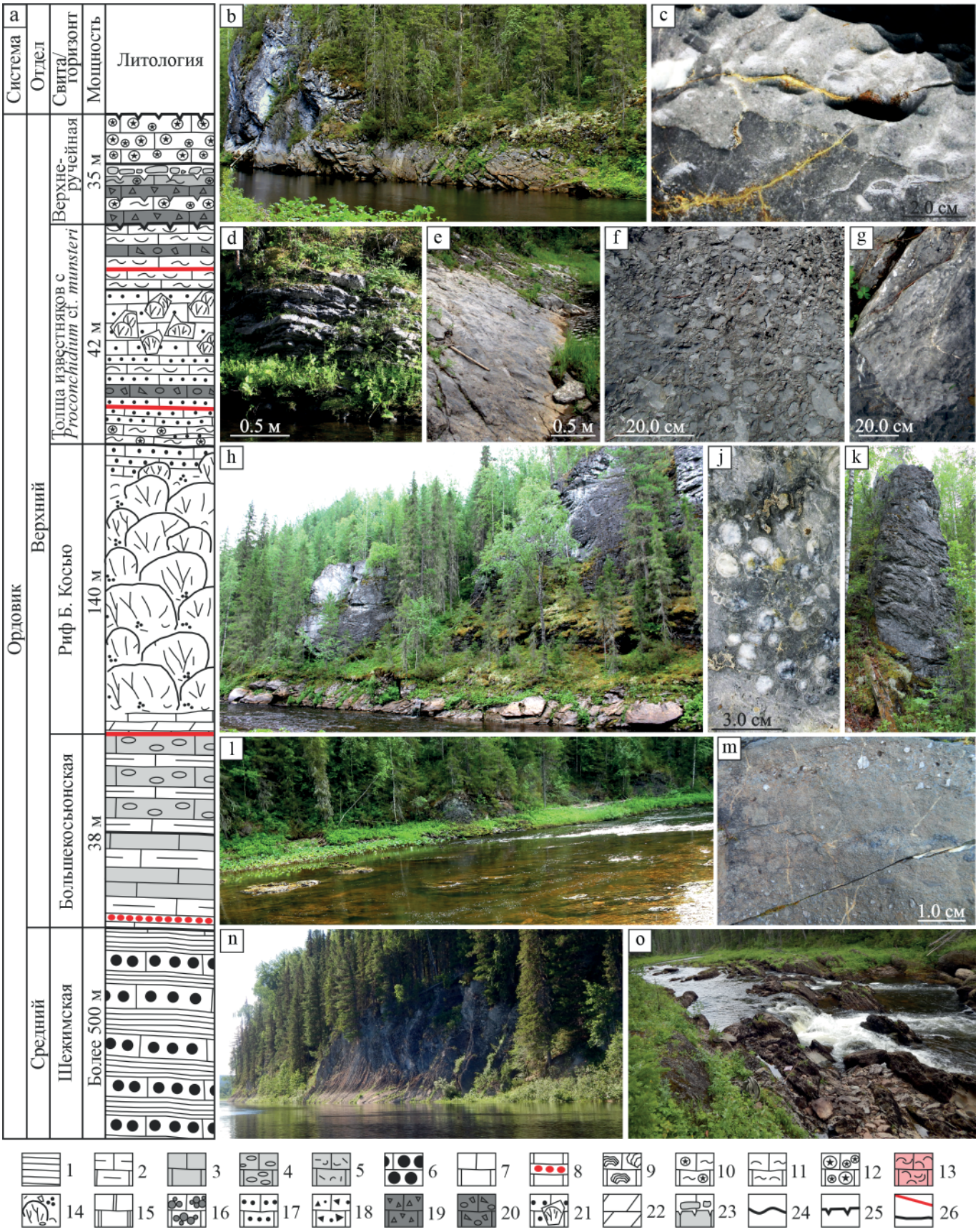


Рис. 2. Карта фактического материала: номера обнажений — 1–13 (по: Шмелёва, 2016); 42–47, 71–76 (по: Производство..., 1992*); 96–115 (по: Варсанофьева, 1940)

Fig. 2. Map of the actual material: outcrop numbers — 1–13 (according to: Shmeleva, 2016); 42–47, 71–76 (according to: Production..., 1992*); 96–115 (according to: Varsanof'eva, 1940)

Рис. 3. Ордовикские отложения, вскрытые в среднем течении р. Илыч: a — схематическая стратиграфическая колонка; b, c — выходы верхнеручейной свиты на р. Б. Косью: b — обн. 2, c — карманообразная эрозионная поверхность с обломочным материалом; d–g — выходы лито- и биокластовых известняков с *Proconchidium* cf. *muensteri* (St. Joseph): d — обн. 3, e — обн. 4, f — известняковые глыбовые брекчии; g — крупный обломок рифогенных известняков в составе известняковых глыбовых брекчий; h — выходы верхнеордовикских рифовых известняков на р. Б. Косью; j — колонии сфинктозойных губок *Corymbospongia* sp. — одних из основных каркасостроителей рифа Большая Косью; k — рифовые известняки, разбитые оперяющими трещинами, ориентированными поперек слоистости; l — выходы большекосьюнской свиты на р. Б. Косью; m — крупные (до 1 см) обломки кварца в карбонатных породах большекосьюнской свиты; n — выходы шежимской свиты на р. Илыч (обн. 97); o — выходы шежимской свиты на р. Б. Косью. 1, 2 — сланцы: 1 — глинистые; 2 — известково-алевритисто-глинистые; 3–16 — известняки: 3 — пелитоморфные; 4 — пелитоморфные с гравием жильного кварца и метаморфических пород; 5 — биокластово-пелитоморфные; 6 — биокластовые песчанистые (до биокластовых аргиллитов и алевролитов); 7 — биокластовые цианобактериально-криноидные; 8 — биокластовые с шамозитовыми ооидами; 9 — биокластовые с обильной фауной строматопороидей; 10 — биокластовые водорослево-криноидные; 11 — биокластовые водорослевые; 12 — биокластовые криноидные; 13 — органогенно-обломочные; 14 — биогермные; 15 — крипто- и микрокристаллические; 16 — сгустковые; 17 — известняковые песчаники; 18 — известняковые гравелитопесчаники; 19 — известняковые мелкообломочные брекчии; 20 — известняковые грубообломочные конглобрекчии; 21 –известняковые глыбовые брекчии; 22 — доломиты вторичные по биокластовым известнякам; 23 — карманообразная эрозионная поверхность со скоплением обломочного материала над ней; 24–26 — контакты: 24 — неустановленный; 25 — эрозионный; 26 — установленный тектонический (красная линия) и согласный (черная линия)

Fig. 3. Ordovician deposits exposed in the middle reaches of the Ilych River: a — schematic stratigraphic column; b, c — outcrops of the upper-flowing formation on the Kos'yu River: b — outcrop 2, c — pocket erosive surface with detrital material; d–g — outcrops of litho- and bioclastic limestones with *Proconchidium* cf. *muensteri* (St. Joseph): d — outcrop 3, e — outcrop 4, f — limestone block breccias; g — a large fragment of reef limestones as part of limestone block breccias; h — outcrops of Upper Ordovician reef limestones on the Kos'yu River; j — one of the main frame builders of the Bolshaya Kos'yu reef — colonies of sphinctozoan sponges *Corymbospongia* sp.; k — reef limestones broken by feathering cracks oriented across the stratification; l — outputs of the Bolshekos'yun formation on the Kos'yu River; m — large (up to 1.0 cm) quartz fragments in carbonate rocks of the Bolshekos'yun formation; n — outputs of the Shezhim formation on the Ilych river (outcrop 97); o — outputs of the Shezhim formation on the



Kos'yu River. 1, 2 — shales: 1 — clay; 2 — limestone-silty-clay; 3–16 — limestones: 3 — pelitomorphic; 4 — pelitomorphic with gravel of vein quartz and metamorphic rocks; 5 — bioclast-pelitomorphic; 6 — bioclastic sandy (up to bioclast mudstones and siltstones); 7 — bioclastic cyanobacterial-crinoid; 8 — bioclastic with shamosite ooids; 9 — bioclastic with abundant fauna of stromatoporoids; 10 — bioclastic algae- crinoid; 11 — bioclastic algae; 12 — bioclastic crinoid; 13 — organogenic-clastic; 14 — biohermic; 15 — crypto- and microcrystalline; 16 — clot; 17 — limestone sandstones; 18 — limestone gravelite-sandstones; 19 — limestone fine clastic breccias; 20 — limestone coarse clastic conglobreccias; 21 — limestone block-clastic breccias; 22 — dolomites secondary to bioclastic limestones; 23 — pocket erosive surface with accumulation of detrital material above it; 24–26 — contacts: 24 — not established; 25 — erosive; 26 — established tectonic (red line) and consonant (black line)

Верхний отдел, сандбийский ярус, большекосьюнская свита (O_3bk). Была выделена Б. Я. и З. П. Дембовскими (1992)*. Стратотип свиты установлен на р. Б. Косью непосредственно ниже водопада (обн. 72) (рис. 2; рис. 3, a, l), где она с эрозионным контактом залегает на шежимской свите среднего ордовика. Кроме того, данная свита также фрагментарно вскрывается на р. Илыч в обн. 98 и 99, где залегает согласно на шежимских отложениях. Большекосьюнская свита имеет ясное двучленное строение (Антошкина и др., 2017). Нижняя подсвита сложена тонко чередующимися глинисто-известковыми сланцами и биотурбированными пелитоморфными известняками. Верхняя подсвита имеет более сложное строение и представлена неравномерно переслаивающимися несортированными силикокластическими известняками (рис. 3, m), тонкослоистыми известковыми средне- и мелкозернистыми полимиктовыми песчаниками, известково-алевритисто-глинистыми сланцами и микрозернистыми известняками. В основании большекосьюнской свиты отмечается слой с шамозитовыми ооидами (Юдович и др., 1981; Антошкина и др., 2017), который также был описан на р. Илыч (Юдович, Шулепова, 1973; Производство..., 1992*). Мощность свиты Б. Я. и З. П. Дембовскими (1992)* в стратотипическом разрезе определялась как 100 м. Однако в эту мощность, по всей видимости, входил и необнажённый интервал между выходами пород большекосьюнской свиты и известняками рифа Большая Косью. Нашими исследованиями установлено, что мощность большекосьюнской свиты без учета задернованного интервала в стратотипическом разрезе составляет всего 38 м.

Верхний отдел, катийский ярус, рифовый комплекс Большая Косью (O_3rbk). Вскрывается в среднем течении р. Б. Косью в 300 м ниже порога (обн. 1, 5–13) (рис. 2), где с тектоническим контактом залегает на большекосьюнской свите (Производство..., 1992*; Антошкина, 1992; Шмелёва, 2020) (рис. 3, a, h). Первые упоминания о присутствии на Северном Урале биогермных известняков верхнего ордовика принадлежат А. Г. Кондиайн (1967). Позднее риф Большая Косью подробно изучался А. И. Антошкиной (1992, 1994, 2003), впервые проследившей в структуре рифа смену стадий развития палеосообществ. Рифовый комплекс представлен биогермными и лито- и биокластовыми известняками, характеризующимися широким разнообразием представителей рифового сообщества (табулят, ругоз, строматопороидей, сфинктозойных губок (рис. 3, j), гидроидов, водорослей и цианобактерий). Представительный комплекс фауны, установленный здесь (Производство, 1992*; Антошкина, 2003; Шмелёва, 2020), позволяет уверенно отнести рифовые известняки к средней части катийского яруса верхнего ордовика, соответствующего уровню сурьинского и полуденского горизонтов Западного Урала (Стратиграфические..., 1993). Общая мощность 140 м.

Верхний отдел, катийский ярус, толща лито- и биокластовых известняков с Proconchidium cf. muensteri (St. Joseph) (O_3yapt). Впервые была выделена на р. Б. Косью А. И. Антошкиной как яптикшорская свита (Антошкина и др., 1989), однако более поздние исследования авторов показали, что литологический состав толщи существенно отличается от стратотипа яптикшорской свиты (Шмелёва, 2015, 2018), поэтому отложения выделяются здесь авторами в ранге толщи. Она согласно залегает на рифовом массиве Большая Косью и представлена в обн. 3–5 (рис. 2; рис. 3, a, d, e). Толща имеет отчетливо двучленное строение: нижняя часть мощностью 28 м сложена известняковыми глыбовыми брекчиями (рис. 3, f, g) и известняковыми разнозернистыми песчаниками с редкими прослоями биокластовых известняков с многочисленными остатками раковинной фауны, включающей зональный вид брахиопод *Proconchidium* cf. *muensteri* (St. Joseph); верхняя часть мощностью 14 м — преимущественно биокластовыми слоистыми водорослево-криноидными известняками. По стратиграфическому положению, фаунистической характеристике и фациальной смене с подстилающими отложениями толща достоверно коррелируется со стратотипом позднекатийской яптикшорской свиты Приполярного Урала, соответствующей кырьинскому горизонту западного склона Урала (Стратиграфические..., 1993; Антошкина, 2015; Шмелёва, 2015, 2018). Неполная мощность 42 м.

Верхний отдел, хирнантский ярус, верхнеручейная свита (O_3vr). Выделена Л. А. Шмелёвой на р. Б. Косью, где обнажается в 150 м от устья левого притока р. Б. Косью — руч. Верхнего (обн. 2) (рис. 2). Ранее эти отложения включались в состав рифа Большая Косью (Производство..., 1992)*, а А. И. Антошкиной были отнесены к кровле яптикшорского горизонта (Антошкина и др., 1989; 2003). Свита с эрозионной границей залегает на толще лито- и биокластовых известняков с *Proconchidium* cf. *muensteri* (St. Joseph) (рис. 3, a, b) и имеет отчетливо двучленное строение. Нижняя часть (16 м) выделяется чередованием известняковых брекчий (от мелко- до грубообломочных) и литобиокластовых водорослево-криноидных и криноидных известняков, границы между которыми являются эрозионными, иногда с карманами глубиной до 15 см, заполненными обломочным материалом (рис. 3, c). Верхняя часть свиты (19.3 м) сложена светло-серыми криноидными песчаниками, средне- и крупнозернистыми, перекристаллизованными, с преобладающей массивной текстурой, реже с горизонтально-слоистой, обусловленной распределением окатанных члеников криноидей, размером 0.4–3.0 мм. Массивные криноидные песчаники верхней части свиты в широтном течении реки перекрыты надвинутой верхнеордовикской карбонатно-глинистой большекосьюнской свитой. Возраст верхнеручейной свиты по положению в разрезе, фаунистической характеристике и изотопным данным датируется хирнантским ярусом (Шмелёва, Толмачёва, 2016; Антошкина, Шмелёва, 2018). Неполная мощность 35.3 м.

Силур

Согласно современной стратиграфической схеме в составе силурийского разреза выделяется четыре отдела: лландоверийский, венлокский, лудловский и пржидольский. В разрезах р. Илыч достоверно установлены отложения лландоверийского и лудловского отделов.

Лландоверийский отдел, маршрутинский горизонт. В настоящий момент лландоверийские отложения в пределах Косью-Уньинской синклинали установлены на р. Б. Косью в обн. 76, где в нижних слоях из редких прослоев и линз органогенно-обломочных известняков среди светло-серых крипто- и микрокристалличе-

ских известняков выявлен смешанный комплекс позднеордовикско-раннесилурийской фауны (Производство..., 1992*; Антошкина, Шмелёва, 2018). Непосредственный контакт с подстилающими отложениями хирнанта не наблюдается, однако присутствие смешанного комплекса фауны из перекрывающих верхнеручейную свиту лландоверийских отложений позволяет предполагать размыв пограничных отложений хирнантского и части рудданского ярусов, что может быть свидетельством перерыва в результате резкого позднехирнантского обмеления на рубеже ордовика и силура. Мощность отложений здесь не превышает 15 м. Кроме того, лландоверийские отложения также доподлинно установлены в обн. 108 (рис. 2) на р. Илыч, где они представлены биокластовыми известняками с обильной фауной строматопороидей видимой мощностью около 10 м (рис. 4, a, g) (Першина и др., 1971; Антошкина и др., 1989; Безносова, 2008). В. А. Варсанофьева (1940) указывала на присутствие таких известняков западнее, в обн. 100.

Лудловский отдел, рифовый комплекс Илыч. Лудловские отложения широко развиты на р. Илыч на протяжении около 15 км (обн. 101–107, 109–112), слагая западное крыло и центриклиналь Косью-Уньинской синклинали. Однако для более детального расчленения пока не хватает стратиграфических данных. Здесь можно выделить два типа разреза: рифовых отмелей и зарифовой лагуны (рис. 4, a). Риф Илыч (обн. 110–112) (рис. 2) был детально изучен А. И. Антошкиной (1994, 2003) ранее. Он сложен биогермными известняками с подчиненным количеством известняковых брекчий и биокластовых известняков в межкаркасных пространствах (рис. 4, f). Его мощность составляет около 500 м. Лагунные известняки и доломиты широко развиты на значительном протяжении р. Илыч от обн. 100 (рис. 4, e) до обн. 109 (рис. 2). Они представлены неравномерным чередованием известняков сгустковых и известняковых песчаников и гравелито-песчаников (Пономаренко, 2021) (рис. 4, h). В подчиненном количестве отмечаются вторичные доломиты. Мощность лудловских отложений в лагунных фациях из-за разрозненности выходов точно определить не представляется возможным. В самом значительном и последовательном разрезе (обн. 105) их неполная мощность составляет 135 м.

Девон

Нижний девон, лохковский ярус, валганская свита (D_1vg). Вскрывается восточнее рифогенных лудловских отложений в обн. 113–115 (рис. 2; рис. 4, a, b). Валганская свита была выделена В. С. Цыганко (2011). Нижняя и верхняя границы не вскрыты. Свита сложена циклическим чередованием глинисто-известковых сланцев, известняков пелитоморфных и биокластово-пелитоморфных, известняковых биокластовых песчаников, известняковых конглогравелитов и конглобрекчий (рис. 4, c, d). Детальный анализ циклитов (Пономаренко, 2020) показал, что породы валганской свиты отражают осадконакопление турбидными и дебритными потоками в средней части континентального склона и эти породы являются промежуточным звеном между верхнелохковскими биогермными образованиями Елецкой СФЗ и глинистыми и кремнистыми сланцами Лемвинской СФЗ. Установленная неполная мощность валганской свиты — 171 м (Цыганко, 2011).

Геологическое строение северной центриклинали Косью-Уньинской синклинали

В ходе детальных литологических и стратиграфических исследований было установлено, что северное замыкание Косью-Уньинской синклинали имеет чешуйчато-надвиговое строение. С запада на восток здесь было выделено три крупных блок-чешуи: Шежимдиская, Миколаёльская (состоящая из ряда более мелких чешуй — A, B, C) и Устьбольшекосьюнская (рис. 5), ограниченные тектоническими разломами с плоскостью падения, наклоненной к востоку-юго-востоку под углами 30–40°.

Шежимдиская блок-чешуя ограничена с запада крупным разломом (надвигом), падающим к востоку-юго-востоку под углом 30°, который является одновременно западным ограничением Косью-Уньинской синклинали. Здесь глинисто-песчанисто-известняковые открытоморские отложения шежимской свиты приведены в контакт с известняково-глинистыми нижнесреднедевонскими отложениями (Юдин, 1983; Пономаренко, Никулова, 2020). На р. Илыч, в районе урочища Бурмантов (обн. 97–99), вскрываются отложения шежимской свиты среднего ордовика, перекрывающиеся породами нижней части большекосьюнской свиты верхнего ордовика. Породы шежимской свиты также широко развиты на р. Б. Косью на участке от водопада до района притока Ошвож. Выше, по данным В. В. Юдина (1983), тоже картируются глинистые сланцы нижнего девона. Породы на р. Илыч падают на восток-юго-восток под углами 75–40°, а на р. Б. Косью — на юго-восток-юг под углами 20–35°. Залегание их в пределах отдельных обнажений преимущественно моноклинальное, но имеются несколько осложняющих разломов, вдоль которых развита изоклинальная складчатость разных масштабов.

Восточная граница Шежимдиской блок-чешуи, очевидно, тектоническая. На р. Илыч на небольшом (около 100 м) расстоянии граничат породы нижней части большекосьюнской свиты (обн. 99) и известняки верхнего лландовери (обн. 100 «Сотчем-Кырта»). В разрезе р. Б. Косью в районе водопада, непосредственно ниже последних выходов большекосьюнской свиты имеется значительный необнаженный интервал (около 100 м), в конце которого в небольших выходах на левом берегу в невысокой скале вскрыты биокластовые цианобактериально-криноидные известняки рифа Большая Косью (входит в состав Миколаёльской блок-чешуи), вблизи тектонического контакта интенсивно доломитизированные и брекчированные.

Породы Шежимдиской блок-чешуи также вскрываются на р. Б. Косью между устьями руч. Верхний и Нижний и, вероятно, вдоль тектонического разлома (взброса) контактируют с породами Миколаёльской блок-чешуи, состоящей из ряда мелких чешуй A, B и C (рис. 5).

Блок-чешуя A вскрывается в отдельных обнажениях на значительном протяжении р. Илыч, где сложена в основном лудловскими лагунными фенестровыми известняками, и только в обн. 100 и 108 вскрываются богатые фаунистическими остатками открытоморские верхнелландоверийские отложения маршрутнинского горизонта. Слои, как правило, падают на юго-восток под углами 30–35°. Тектонический

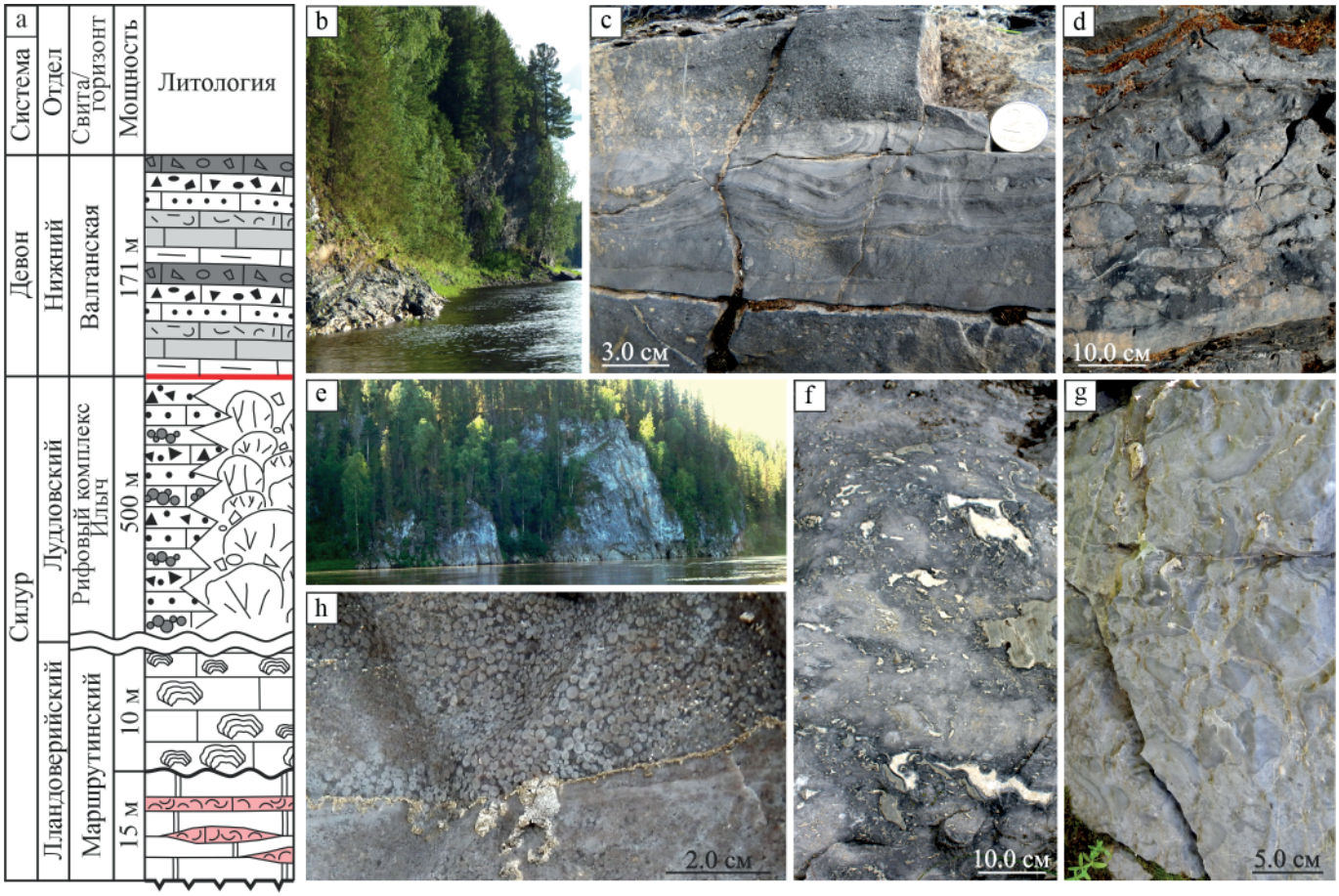


Рис. 4. Силурийские и нижнедевонские отложения, вскрытые в среднем течении р. Ильыч: a — схематическая стратиграфическая колонка; b–d — валганская свита нижнего девона на р. Ильыч: b — обн. 114; c — тонкое чередование известняковых гравелито-песчаников, песчаников и пелитоморфных известняков (отложения турбидных потоков; обн. 113); d — известняковые конглобрекчии (образования дебритных потоков, обн. 114); e — самые западные выходы силура на р. Ильыч (обн. 100); f — биогермные породы верхнесилурийского рифа Ильыч (обн. 111); g — маршрутнинские отложения с колониями строматопороидей на р. Ильыч (обн. 108); h — лагунные сгустковые (внизу) и обломочные известняки верхнего силура на р. Ильыч (обн. 109). Условные обозначения см. на рис. 3

Fig. 4. Silurian and Lower Devonian deposits exposed in the middle reaches of the Ilych River: a — schematic stratigraphic column; b–d — Valgan formation of the Lower Devonian on the Ilych River: b — outcrop 114; c — a thin alternation of limestone gravelites-sandstones, sandstones and pelitomorphic limestones (deposits of turbid flows; outcrop 113); d — limestone conglobreccias (formations of debritic flows, outcrop 114); e — the westernmost outlets of the Silurian on the Ilych River (outcrop 100); f — biohermic rocks of the Upper Silurian Ilych reef (outcrop 111); g — Marshrutny deposits with colonies of stromatoporoids on the Ilych River (obn. 108); h — lagoon clump (below) and clastic limestones of the Upper Silurian on the Ilych River (obn. 109). See the symbols in Fig. 3

контакт предполагается между обн. 108 и 109 из-за разницы азимутов падения пород.

На р. Б. Косью в блок-чешуе A вскрывается верхнеордовикский риф Большая Косью, представленный светло-серыми известняками с разнообразными органическими остатками. В средней части блок-чешуи рифовые породы массивны, однако ближе к границе рифа с толщей лито- и биокластовых известняков с *Proconchidium* cf. *muensteri* (St. Joseph) разбиты оперяющими трещинами (рис. 3, h).

Блок-чешуя B представляет собой узкую полосу, сложенную лудловскими лагунными отложениями на р. Ильыч и яптикшорскими отложениями на р. Б. Косью. В обоих случаях породы падают на юг под углами 20–25°.

Блок-чешуя C имеет на данный момент не совсем ясное строение. На р. Ильыч, в нижнем по реке конце обн. 110, в небольшом выходе вскрываются лудловские рифогенные образования, сложенные крупными строматолитами. Так как залегание пород было неясно, авторы при отборе образцов стрелочкой указали верх в «современных координатах». В шлифах обнаружились уровни-ватерпасы, расположенные параллельно стрелочке. Это свидетельствует о том, что породы здесь «стоят на головах». В верхней по реке (основной) части обн. 110 лудловские рифовые породы падают на восток под углом 55°.

На р. Б. Косью, в районе руч. Верхний, в блок-чешуе C вскрываются верхнекатийские и хирнантские породы в опрокинутом залегании. Об этом свидетельствует залегание выше поверхностей размыва более мелкозернистых пород и наличие обломочного материала под ними, а также падание пород на юго-юго-восток (в сторону более древних) под углами 20–32°. Восточная граница блок-чешуи тектоническая и предполагается между обн. 47 и 76 из-за разницы азимутов падения пород.

Структуру блок-чешуи C можно трактовать двояко. Это может быть осложняющая антиклинальная

складка с крутопадающим и опрокинутым западным крылом и вздымающимся к северу шарниром. В этом случае ядро и восточное крыло этой складки в бассейне р. Б. Косью срезано тектоническими или более поздними эрозионными процессами. Альтернативным вариантом является наличие в северной части блока более мелкой осложняющей антиклинальной складки вблизи контакта со взбросом (рис. 5).

Устьбольшекосьюнская блок-чешуя сложена силурийскими (ландоверийскими и лудловскими) породами. Ландоверийские отложения установлены в обн. 76 на р. Б. Косью, где представлены крипто- и микрокристаллическими известняками с редкими прослоями и линзами органогенно-обломочных известняков, падающими на восток под углом 80°. Лудловские отложения, вскрытые в обн. 111–112 на р. Илыч, представлены рифогенными породами, падение которых, по всей видимости, моноклинальное, юго-восточное, под углами 20°, которое хорошо видно только в обн. 112.

Восточное крыло Косью-Уньинской синклинали

По данным В. В. Юдина, восточное крыло синклинали почти полностью перекрыто аллохтоном Малопечорской зоны. Его отдельные фрагменты можно наблюдать лишь у северной центриклинали складки к востоку от устья р. Б. Косью, где нижнедевонские отложения вскрываются в отдельных обнажениях на значительном протяжении р. Илыч выше о-ва Анна-Ди и представлены валганской свитой (рис. 5). Их тектоническое положение в настоящий момент обсуждается.

Согласно работам В. В. Юдина (1983) и В. С. Цыганко (2011) между крайними восточными выходами лудловской рифовой толщи (обн. 112, Устьбольшекосьюнская блок-чешуя) и вскрывающимися выше по р. Илыч нижнедевонскими отложениями валганской свиты (обн. 113–115) предполагается разрывное нарушение. В нижнедевонских отложениях В. В. Юдин (1983) также отмечал опрокинутые к северо-западу лежачие складки и многочисленные пологие надвиги. По литологическому составу породы валганской свиты относятся к отложениям средней части континентального склона (Пономаренко, 2020) и совместно со склоновыми лудловскими отложениями в обн. 121 (Антошкина, 1994, 2003, Пономаренко, 2022) относятся уже к шантымскому фациальному комплексу, выделенному В. А. Варсанофьевой (1963). Мы предполагаем (вслед за В. В. Юдиным), что рифовые лудловские отложения и нижнедевонские склоновые отложения сближены по надвигу со значительным смещением, под которым теоретически должны находиться образования верхнего склона. В. В. Юдин (1983), описывая восточное крыло Косью-Уньинской синклинали, отмечал, что оно «*дислоцировано здесь весьма сложно и в целом мало напоминает крыло синклинали*». Таким образом, возможно предположить, что большая часть восточного крыла Косью-Уньинской синклинали сорвана тектоническим надвигом, а сложнодислоцированные нижнедевонские склоновые отложения, вскрывающиеся на р. Илыч в районе устья руч. Валган-Ёль, относятся уже к другой тектонической структуре — Валганской «моноклинали», являющейся частью восточной подзоны Верхнепечорского поперечного опускания. Для окончательного решения этого вопроса требуются дополнительные исследования девонских отложений, вскрытых выше по течению р. Илыч от о-ва Анна-Ди.

Заключение

Проведенные детальные литологические, стратиграфические и структурные исследования разрезов в районе северной центриклинали Косью-Уньинской синклинали, а также анализ литературных и полевых материалов предшественников позволили авторам дополнить и уточнить знания о стратиграфической приуроченности некоторых толщ и геологическом строении района в целом.

В изученной части синклинали было установлено три крупных блок-чешуи: Шежимдиская, Миколаёльская и Устьбольшекосьюнская, ограниченные тектоническими разломами (надвигами).

Шежимдиская блок-чешуя ограничена с запада разломом, который является одновременно западным ограничением Косью-Уньинской синклинали, и сложена шежимскими и большекосьюнскими отложениями.

Миколаёльская блок-чешуя вскрывается на значительном протяжении р. Илыч и состоит из ряда более мелких чешуй (A, B и C). Блок-чешуя A представлена верхнеордовикскими, ландоверийскими и лудловскими отложениями. Блок-чешуя B представляет собой узкую полосу, сложенную лудловскими отложениями на р. Илыч и яптикшорскими отложениями на р. Б. Косью. В строении блок-чешуи C на р. Б. Косью в настоящее время установлены верхнеордовикские (верхнекатийские, хирнантские) отложения (опрокинутое залегание), а на р. Илыч — лудловские отложения, стоящие на головах в западной части блок-чешуи и падающие на восток в центральной. Структуру блок-чешуи C можно трактовать двояко. Это может быть либо осложняющая антиклинальная складка с крутопадающим и опрокинутым западным крылом и воздымающимся к северу шарниром, либо присутствует более мелкая осложняющая антиклинальная складка в северной части данного блока вблизи контакта со взбросом.

Устьбольшекосьюнская блок-чешуя сложена ландоверийскими и лудловскими отложениями силура, на р. Б. Косью падающими на восток, а на р. Илыч — на юго-восток.

Большая часть восточного крыла Косью-Уньинской синклинали скрыта под надвигом. Нижнедевонские отложения валганской свиты, наблюдающиеся у северной центриклинали складки к востоку от устья р. Б. Косью, по литологическому составу принадлежат к шантымскому фациальному комплексу и, вероятно, относятся к другой тектонической структуре — Валганской «моноклинали», являющейся частью восточной подзоны Верхнепечорского поперечного опускания.

Таким образом, существовавшие ранее представления о строении северного центриклинального замыкания Косью-Уньинской синклинали могут быть дополнены и уточнены в результате полученных новых данных по строению разрезов, стратиграфической последовательности и геологическому строению района в целом.

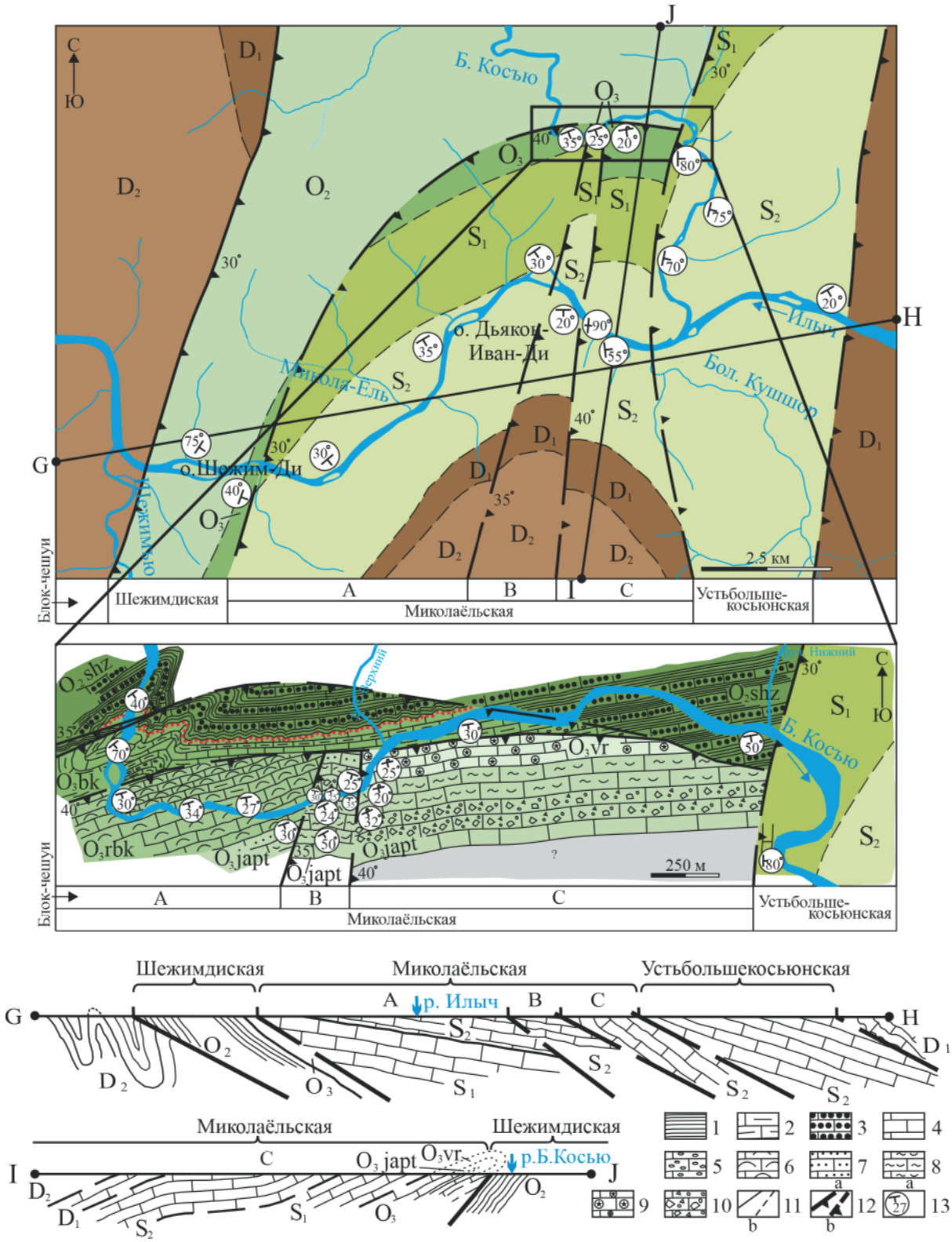


Рис. 5. Схематическая геологическая карта западного крыла и северной центриклинали Косью-Уньинской синклинали: вверху — общая; в центре — деталь строения, внизу — предполагаемые разрезы по линиям G–H, I–J. 1, 2 — сланцы: 1 — глинистые, 2 — известково-алевритисто-глинистые; 3–10 — известняки: 3 — биокластовые песчанистые (до биокластовых аргиллитов и алевролитов), 4 — пелитоморфные, 5 — пелитоморфные с гравием жильного кварца и метаморфических пород, 6 — биогермные, 7 — биокластовые, 8 — биокластовые водорослевые, 9 — биокластовые криноидные, 10 — глыбовые брекчии; 11, 12 — контакты: 11 — стратиграфические согласные установленные (a) и предполагаемые (b), 12 — тектонические установленные (a) и предполагаемые (b); 13 — элементы залегания

Fig. 5. Schematic geological map of the western wing and the northern centricline of the Kos'yu-Un'ya Syncline: at the top — general; in the center — a detail of the structure, at the bottom — the proposed sections along the line G–H, I–J. 1, 2 — shales: 1 — clay, 2 — limestone-silty-clay; 3-10 — limestones: 3 — bioclastic sandy (up to bioclastic mudstones and siltstones), 4 — pelitomorphic, 5 — pelitomorphic with gravel of vein quartz and metamorphic rocks, 6 — biohermic, 7 — bioclastic, 8 — bioclastic algae, 9 — bioclastic crinoid, 10 — block breccias; 11, 12 — contacts: 11 — stratigraphic consonants established (a) and assumed (b), 12 — tectonic established (a) and assumed (b); 13 — elements of occurrence

Авторы выражают искреннюю благодарность А. И. Антошкиной, А. Н. Сандуле и рецензентам за консультации, ценные замечания и полезные рекомендации при подготовке статьи к публикации.

Работа проводилась в рамках темы НИР государственного задания ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (ГР № 122 040600013-9).

Литература / References

Антошкина А. И. Литолого-палеогеографические особенности позднеордовикских рифов Печорского Урала // Литология и геохимия осадочных формаций северо-востока европейской части России. Сыктывкар, 1992. С. 12–13 (Тр. Ин-та геол. Коми НЦ УрО РАН, вып. 79).
Antoshkina A. I. Lithological and paleogeographic features of the Late Ordovician reefs of the Pechora Urals. Lithology and geochemistry of sedimentary formations of the north-east of the European part of Russia. Syktyvkar, 1992, pp. 12–13 (Proceedings of the Institute of Geology of the Komi SC UB RAS, issue 79). (in Russian)

Антошкина А. И. Рифы в палеозое Печорского Урала. СПб.: Наука, 1994. 154 с.
Antoshkina A. I. Reefs in the Paleozoic of the Pechora Urals. St. Petersburg: Science, 1994, 154 pp. (in Russian)

Антошкина А. И. Рифообразование в палеозое (север Урала и сопредельные области). Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 304 с.
Antoshkina A. I. Reef formation in the Paleozoic (north of the Urals and adjacent regions). Yekaterinburg: UB RAS, 2003, 304 pp. (in Russian)

Антошкина А. И. Особенности хирнантского осадконакопления в Североуральском регионе // Эволюция осадочных процессов в истории Земли: материалы VIII Всерос. литолог. совещ. (Москва, 27–30 октября 2015 г.). М.: ГАНГ им. И.М.Губкина, 2015. С. 53–56.
Antoshkina A. I. Features of the Hirnant sedimentation in the North Ural region // Evolution of sedimentary processes in the history of the Earth: Materials of the VIII All-Russian. litol. confer. (Moscow, October 27–30, 2015), Moscow: Gubkin NUOG, 2015, pp. 53–56. (in Russian)

Антошкина А. И., Афанасьев А. К., Безносова Т. М. Новая стратиграфическая схема верхнего ордовика и силура севера Урала (Елецкая зона). Сыктывкар, 1989. 16 с.
Antoshkina A. I., Afanas'ev A. K., Beznosova T. M. A new stratigraphic scheme of the Upper Ordovician and Silurian of the northern Urals (Yelets zone). Syktyvkar, 1989, 16 pp. (in Russian)

Антошкина А. И., Пономаренко Е. С., Силаев В. И. Биохемогенная природа ордовикских шамозитов на Северном Урале // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2017. № 9. С. 12–22.
Antoshkina A. I., Ponomarenko E. S., Silaev V. I. Biochemogenic origin of the Ordovician chamosite in the Northern Urals. Vestnik IG Komi SC UB RAS, 2017, No. 9, pp. 12–22. (in Russian)

Антошкина А. И., Шмелёва Л. А. Особенности состава, строения и условий образования хирнантских отложений в Тимано-Североуральском осадочном бассейне // Литосфера. 2018. Том 18. № 4. С. 543–565.
Antoshkina A. I., Shmeleva L. A. Pecularities of composition, structure and environments of Hirnantian deposits in the Timan-Northern Urals sedimentary basin. Lithosphere, 2018, V. 18, No. 4, pp. 543–565. (in Russian)

Безносова Т. М. Сообщества брахиопод и биостратиграфия верхнего ордовика, силура и нижнего девона северо-восточной окраины палеоконтинента Балтия. Екатеринбург: УрО РАН, 2008. 217 с.
Beznosova T. M. Brachiopod communities and biostratigraphy of the Upper Ordovician, Silurian and Lower Devonian of the northeastern margin of the Baltic Paleocontinent. Yekaterinburg: UB RAS, 2008, 217 pp. (in Russian)

Варсанофьева В. А. Геологическое строение территории Печоро-Илычского государственного заповедника. М., 1940. С. 5–214. (Труды Печорско-Илычского государственного заповедника. Вып. 1).
Varsanof'eva V. A. Geological structure of the territory of the Pechora-Ilych State Reserve. Moscow, 1940, pp. 5–214. (Proceedings of the Pechora-Ilych State Reserve. Issue 1). (in Russian)

Варсанофьева В. А. Ордовикская и силурийская системы Урала, Пай-Хоя и Тимана // Геология СССР. Геол. описание. М., 1963. Т. 2. Ч. 1. С. 169–255.
Varsanof'eva V. A. Ordovician and Silurian systems of the Urals, Pay Khoy and Timan. Geology of the USSR. Geol. Description. Moscow, 1963, V. 2, Part 1, pp. 169–255. (in Russian)

Кондиайн А. Г. Силурийские и нижнедевонские отложения Бельско-Елецкой фациальной зоны Печорского Урала // Материалы по стратиграфии и тектонике Урала. Л.: Недра, 1967. С. 87–123.
Kondiajn A. G. Silurian and Lower Devonian deposits of the Belsko-Yelets facies zone of the Pechora Urals. Materials on stratigraphy and tectonics of the Urals. Leningrad: Nedra, 1967, pp. 87–123. (in Russian)

Першина А. И., Цыганко В. С., Щербаков Э. С., Боринцева Н. А. Биостратиграфия силурийских и девонских отложений Печорского Урала. Л.: Наука, 1971. 130 с.
Pershina A. I., Cyganko V. S., Shcherbakov E. S., Borinceva N. A. Biostratigraphy of Silurian and Devonian deposits of the Pechora Urals. Leningrad: Science, 1971, 130 pp. (in Russian)

Пономаренко Е. С. Строение и условия образования верхнелохковской валганской свиты (нижний девон, р. Ильич, Северный Урал) // Литосфера. 2020. Т. 20. № 1. С. 63–75.
Ponomarenko E. S. Structure and conditions of formation of the Upper Lochkovian Valgan formation (Lower Devon, Ilych River, Northern Urals). Lithosphere, 2020, V. 20, No. 1, pp. 63–75. (in Russian)

Пономаренко Е. С. Литологические и изотопные ($\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$) особенности верхнесилурийских отложений зарифовой лагуны бассейна р. Ильич (Северный Урал) // Вестник геонаук. 2021. №11(323). С. 43–54. DOI: 10.19110/geov.2021.11.4
Ponomarenko E. S. Lithological and isotopic ($\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$) features of the Upper Silurian sediments of the Zarif lagoon of the Ilych River basin (Northern Urals). Vestnik of Geosciences, 2021, No. 11(323), pp. 43–54. DOI: 10.19110/geov.2021.11.4 (in Russian)

Пономаренко Е. С. Нижнелудфордские (верхний силур) склоновые отложения в разрезе Лягадин (р. Ильич, Северный Урал) // Литосфера. 2022. Т. 22. № 1. С. 75–100. DOI: 10.24930/1681-9004-2022-22-1-75-100.
Ponomarenko E. S. Lower Ludfordian (Upper Silurian) slope deposits in the Lyagadin section (Ilych River, the Northern Urals). Lithosphere, 2022, V. 22, No. 1, pp. 75–

100. DOI: 10.24930/1681-9004-2022-22-1-75-100. (in Russian)

Пономаренко Е. С., Никулова Н. Ю. Литологические и геохимические особенности верхнеэмских (нижний девон) карбонатно-глинистых отложений на р. Илыч (Северный Урал) // Вестник геонаук. 2020. № 8(308). С. 10–17.
Ponomarenko E. S., Nikulova N. Yu. Lithological and geochemical features of Upper Emsian (Lower Devonian) carbonate-clay deposits on the Ilych River (Northern Urals). Vestnik of Geosciences, 2020, No. 8(308), pp. 10–17. (in Russian)

Стратиграфические схемы Урала (докембрий, палеозой) / под ред. Н. Я. Анцыгина, Б. А. Попова, Б. И. Чувашова / ИГиГ УрО РАН, Екатеринбург, 1993.
Stratigraphic chart of the Urgell (Precambrian, Paleozoic). Ed. N. Ya. Antsygin, B. A. Popova, B. I. Chuvashova. IGiG UB RAS, 1993. (in Russian)

Цыганко В. С. Девон западного склона севера Урала и Пай-Хоя (стратиграфия, принципы расчленения, корреляция). Екатеринбург: УрО РАН, 2011. 356 с.
Cyganko V. S. Devonian of the western slope of the northern Urals and Pay Khoy (stratigraphy, principles of division, correlation). Yekaterinburg: UB RAS, 2011, 356 pp. (in Russian)

Шмелёва Л. А. Состав и строение верхнекатийских отложений (бассейн р. Илыч, Северный Урал) // Эволюция осадочных процессов в истории Земли: Материалы 8-го Всерос. литол. совещ. М.: РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина, 2015. Т. 2. С. 473–475.
Shmeleva L. A. Composition and structure of the upper katian sediments (basin of the Ilych, Northern Urals). Evolution of sedimentary processes in the history of the Earth: materials of the 8th All-Russian Lithological Meeting. Moscow: Gubkin National University of Oil and Gas, 2015, V. 2, pp. 473–475. (in Russian)

Шмелёва Л. А. Литолого-палеоэкологическая характеристика верхнеордовикского рифа Большая Косью (бассейн р. Илыч, Северный Урал) // Литосфера. 2016. № 1. С. 154–162.
Shmeleya L. A. Litho-paleoecological characteristics of the Upper Ordovician reef Bol'shaya Kos'yu (Ilych River, Northern Urals). Lithosphere, 2016, No. 1, pp. 154–162. (in Russian)

Шмелёва Л. А., Толмачева Т. Ю. Карбонатные отложения верхнего ордовика на р. Б. Косью (Северный Урал): характеристика разреза и первые данные по конодонтам // Региональная геология и металлогения. 2016. № 65. С. 50–59.
Shmeleva L. A., Tolmacheva T. Yu. Carbonate deposits of the Upper Ordovician on the Kosyu River (Northern Urals): characteristics of the section and the first data on conodonts. Regional geology and metallogeny, 2016, No. 65, pp. 50–59. (in Russian)

Шмелёва Л. А. Парагенетические ассоциации пород как отражение литогеодинамической эволюции окраины карбонатной платформы в позднем ордовике (бассейн р. Илыч, Северный Урал) // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2018. № 5. С. 3–12.
Shmeleva L. A. Paragenetic rock associations as a reflexion of carbonate platform margin lithogeodinamic evolution in the Late Ordovician (Ilych River basin, Northern Urals). Vestnik of Institute of geology Komi SC UB RAS, 2018, No. 5, pp. 3–12. (in Russian)

Шмелёва Л. А. Верхнеордовикский риф Большая Косью, р. Илыч, Северный Урал (структура, палеобиоценозы, микрофации, модель формирования) // Литосфера. 2020. № 20 (4). С. 557–572. DOI: 10.24930/1681-9004-2020-20-4-557-572
Shmeleva L. A. The Upper Ordovician reef Bol'shaya Kos'yu, Ilych River, Northern Urals (structure, paleobiocenosis, microfacies, model of formation). Lithosphere, 2020, No. 20 (4), pp. 557–572. DOI: 10.24930/1681-9004-2020-20-4-557-572 (in Russian)

Юдин В. В. Варисциды Северного Урала. Л.: Наука, 1983. 174 с.
Yudin V. V. Variscids of the Northern Urals. Leningrad: Science, 1983, 174 pp. (in Russian)

Юдин В. В. Орогенез Севера Урала и Пай-Хоя. Екатеринбург: Наука, 1994. 286 с.
Yudin V. V. Orogeny of the North of the Urals and Pay-Khoy. Yekaterinburg: Science, 1994, 286 pp. (in Russian)

Юдович Я. Э., Шулепова А. Н. Оолитовые руды железа в ордовикских известняках Печорского Урала // Геол. и полез. ископ. сев.-вост. европ части СССР: Ежегодник-1972 Ин-та геол. Коми фил. АН СССР. Сыктывкар, 1973. С. 21–27.
Yudovich Ya. E. Shulepova A. N. Oolitic iron ores in Ordovician limestones of the Pechora Urals. Geology and Minerals of the North-East of the European part of the USSR: Yearbook-1972 of the Institute of Geology of the Komi branch of the USSR AS. Syktyvkar, 1973, pp. 21–27. (in Russian)

Юдович Я. Э., Юдин В. В., Шулепова А. Н., Хорошилова Л. А. Новые данные об оолитовых железных рудах в среднем ордовике Северного Урала // Литология и условия образования докембрийских и палеозойских отложений Урала. Свердловск: УФАН СССР, 1981. С. 26–34.
Yudovich Ya. E., Yudin V. V., Shulepova A. N., Horoshilova L. A. New data on oolitic iron ores in the Middle Ordovician of the Northern Urals. Lithology and conditions of formation of Precambrian and Paleozoic deposits of the Urals. Sverdlovsk: UBAS USSR, 1981, pp. 26–34.

Поступила в редакцию / Received 15.09.2023

Литолого-геохимическая школа | Lithological-geochemical school

50 лет лаборатории литологии и геохимии осадочных формаций Института геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН

The 50th anniversary of the laboratory of lithology and geochemistry of sedimentary formations of the Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS

June 26–30, 2023 at the Institute of Geology named after Academician N. P. Yushkin, SC UB RAS the lithological-geochemical school «Lithology and geochemistry of Paleozoic sedimentary formations of the North of the Urals» was held. It was timed to coincide with the 50th anniversary of thematic lithological researches at the Institute of geology. The researches started in the laboratory of lithology and sedimentary ore genesis under the leadership of V. I. Chalyshev, the founder of the paleosol direction and continued, since 1991, in the laboratory of lithology and geochemistry of sedimentary formations under the leadership of A. I. Eliseev, who developed lithogeodynamic series of Paleozoic sedimentary formations in the north of the Urals.

26–30 июня 2023 г. в Институте геологии имени академика Н. П. Юшкина ФИЦ Коми НЦ УрО РАН прошла литолого-геохимическая школа «Литология и геохимия осадочных формаций палеозоя севера Урала». Она была приурочена к 50-летию существования тематических литологических исследований в Институте геологии. Начавшись в лаборатории литологии и осадочного рудогенеза под руководством В. И. Чалышева — основоположника палеопочвенного направления, с 1991 г. исследования продолжились уже в лаборатории литологии и геохимии осадочных формаций под руководством А. И. Елисеева, разработавшего литогеодинамические ряды осадочных формаций палеозоя на севере Урала.

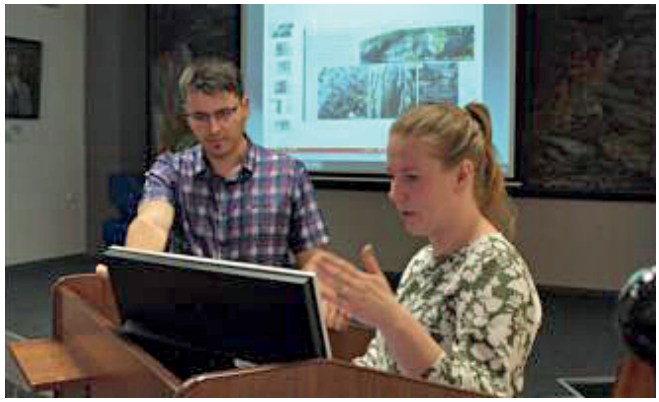


А. И. Антошкина за демонстрацией коллекций пород из верхнемиоценовых отложений Казантипского природного заповедника и карбонатных построек, поднятых из глубин рифтовой зоны Атлантического океана

A. I. Antoshkina presents collections of rocks from the Upper Miocene deposits of the Kazantip Nature Reserve and carbonate structures raised from the depths of the rift zone of the Atlantic Ocean

Перед началом работы школы была проведена полевая экскурсия «Малое геологическое кольцо Республики Коми».

Школа состояла из двух частей: до обеда лекторий, после обеда практикум. На лектории были озвучены доклады сотрудников лаборатории литологии и геохимии осадочных формаций, литологов из других лабораторий ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН и приглашенных ведущих специалистов разных направлений литологических исследований Москвы (ГИН РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова), Пущино на Оке (ИФХиБПП РАН), Санкт-Петербурга (АО «ПМГРЭ»). В практикуме участвовали начинающие и уже имеющие опыт литологи-нефтяники из Екатеринбурга, Красноярска, Тюмени, Уфы, Ухты: знакомились с образцами горных пород и шлифами, которые были использованы в докладах сотрудников лаборатории. Шлифы исследовались как под поляризационным микроскопом, так и с помощью вывода их на экран.



Л. Шмелева отвечает на вопрос Р. Мирнова об условиях формирования известняков с талассиноидами

L. Shmeleva answers R. Mirnov's question about the conditions for the formation of limestones with thalassinoids

Так как лекции транслировались также на видеохостинге Yuotube, зрители могут посмотреть их в настоящее время в интернете. Ссылка на страничку школы на сайте Института (https://geo.komisc.ru/latest-news/laboratorii-litologii-i-geokhimii-osadochnykh-formatsij-instituta-geologii-50-let). Ссылка на видеопортал Института геологии: https://www.youtube.com/@komigeology/streams. На данный момент некоторые из этих видео набрали уже более 200 просмотров.

Доклады сотрудников лаборатории касались большей частью разных аспектов литологии карбонатных, терригенно-карбонатных и терригенных отложений Тимано-Североуральского региона: «Уникальность верхнеордовикско-нижнедевонских рифов севера Урала» А. И. Антошкиной, «Позднепалеозойская тер-



А. Сандула демонстрирует на экране детали строения карбонатных пород верхнекаменноугольно-нижнепермских отложений

A. Sandula shows the details of the structure of carbonate rocks of the Upper Carboniferous-Lower Permian deposits on the screen

ригенная седиментация на пассивной окраине северо-востока Европейской платформы» В. А. Салдина, «Карбонатная верхневизейская формация бассейна верхней Печоры» А. Н. Шадрина, «Силурийские разнофациальные отложения западного склона Северного Урала» — Е. С. Пономаренко, «Особенности венлокского осадконакопления на Приполярном Урале и южной части гряды Чернышева» Д. Н. Шеболкина, «Верхнеордовикские карбонатные отложения Северного Урала (состав, строение, условия образования)» Л. А. Шмелёвой.

Кроме того, часть докладов касалась методических вопросов («Классификация верхнекаменноугольно-нижнепермских пород смешанного состава в депрессионных разрезах Полярного и Приполярного Урала» Н. С. Инкиной и «Стадиально-парагенетический метод формационного анализа» А. Н. Сандулы), истории литологических исследований («История развития лаборатории литологии и геохимии осадочных формаций» Е. С. Пономаренко, «Литологическое совещание «Геология рифов». 2005–2020 гг.» А. Н. Сандулы) и новых данных по разрабатываемому направлению в теории литогенеза («Бактериальный литогенез — бактериально индуцированное аутигенное минералообразование» А. И. Антошкиной).



Е. Пономаренко проводит занятие по шлифам и образцам горных пород рифового генезиса Северного Урала

E. Ponomarenko conducts a lesson on thin sections and samples of rocks of reef genesis of the Northern Urals

Организаторы школы признательны за поддержку и участие Н. Н. Тимониной («Особенности формирования терригенных пород-коллекторов нижнего триаса Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции») и Н. Н. Рябинкиной («Визейский терригенный комплекс Тимано-Печорской провинции: условия образования, природные резервуары»), а также благодарят иногородних лекторов, откликнувшихся на приглашение: А. В. Маслова («Литохимия и поверхностные донные осадки»), Т. В. Алексееву («Ризолиты в палеопочвах девона и раннего карбона и их палеоэкологическая интерпретация»), К. М. Седаеву («Терригенная седиментация на Марсе») и И. Г. Добрецову («Образование гидроксидов железа и талька в осадках рудных полей САХ»). Так как некоторые приглашённые лекторы по объективным причинам не смогли принять участие в школе, оргкомитет выражает признательность К. М. Седаевой и Т. В. Антоновской за оперативную готовность заменить докладчиков.



Вручение сертификатов участникам школы

Presentation of certificates to school participants

Участники литолого-геохимической школы отметили интересный формат проведенного мероприятия, который включает также ознакомление с каменным материалом. Надеемся, что и другие научные коллективы поддержат формат тематических школ-семинаров.

Оргкомитет выражает благодарность всем участникам литолого-геохимической школы 26–30 июня 2023 года за интерес к нашему юбилейному мероприятию!

Оргкомитет литолого-геохимической школы

Редакторы издательства:
О. В. Габова, К. В. Ордин (английский)

Компьютерная верстка:
Р. А. Шуктомов

Свид. о рег. средства массовой информации ПИ № ФС77-75435 от 19.04.2019, выданное Роскомнадзором. Отпечатано: 27.12.2023. Формат бумаги 60 × 84 1/8. Печать RISO. Усл. п. л. 5. Тираж 140. Заказ 1218. Учредитель: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук» (ФИЦ Коми НЦ УрО РАН). *Редакция, издательство, типография:* издательско-информационный отдел Института геологии имени академика Н. П. Юшкина Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук» (ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН).

Адрес: 167982, Республика Коми, Сыктывкар, Первомайская, 54. *Тел.: (8212) 24-51-60. Эл. почта:* vestnik@geo.komisc.ru
На обложке использованы фото А. Перетягина, Р. Шайбекова, С. Исаенко, Н. Уляшевой, Ю. Голубевой.