

## Систематика редкоземельных элементов, Y, Th, U и Mn в верхнедевонских конодонтах Западно-Уральской внешней зоны складчатости (Южный Урал)

© 2019 г. А. В. Маслов<sup>1,2</sup>, О. В. Артюшкова<sup>2</sup>, Р. Ч. Тагариева<sup>2</sup>, Д. В. Киселева<sup>1</sup>, М. В. Стрелецкая<sup>1</sup>, М. В. Червяковская<sup>1</sup>, Н. В. Чередниченко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии и геохимии УрО РАН, 620016, г. Екатеринбург, ул. Акад. Вонсовского, 15, e-mail: amas2004@mail.ru

<sup>2</sup>Институт геологии УФИЦ РАН, 450077, г. Уфа, ул. К. Маркса, 16/2, e-mail: stpal@ufaras.ru

Поступила в редакцию 21.06.2017 г., принята к печати 16.07.2017 г.

**Объект исследований.** В статье обсуждаются результаты исследования систематики редкоземельных элементов (РЗЭ), Y, Th, U и Mn в конодонтах верхнего девона (аскынский (фран) и макаровский (фамен) горизонты, разрезы Куккараук, Рязяк и Лемезинский) Западно-Уральской области передовой складчатости Южного Урала. **Методы.** Конодонты из карбонатных пород выделены с использованием традиционной методики путем растворения их в органических кислотах, прежде всего муравьиной. Пробоподготовка и масс-спектрометрический анализ проведены в ИГГ УрО РАН в блоке чистых помещений (классы ИСО 6, 7). Измерения микроэлементного состава осуществлены на квадрупольном ИСП-масс-спектрометре ELAN 9000 (PerkinElmer). Измерение изотопных отношений Sm и Nd выполнено из 3%-го азотнокислого раствора на мультиколлекторном магнитосекторном масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Neptune Plus, Thermo Fischer. Долговременная воспроизводимость и правильность измерительной процедуры оценивались с помощью стандартного раствора Merck Nd, приготовленного на основе NIST Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd = 0.511720 ± 15 (1 SD, n = 40). **Результаты.** В ходе исследований установлено, что особенности нормированных по РААС спектров распределения лантаноидов в валовых (10.4–21.8 мг) пробах конодонтов, значения Ce аномалий, высокие величины ∑РЗЭ (173–1211 г/т) и ряд других параметров указывают на ведущую роль позднедиагенетических процессов в формировании свойственной конодонтам систематики РЗЭ. На это же указывают и присущие изученным выборкам конодонтов значения Y/No (~26–32). **Выводы.** В целом распределение лантаноидов в конодонтах позволяет считать, что оно контролируется преимущественно литогенным (от 90 до более 99%) источником РЗЭ. Свойственные конодонтам аскынского и макаровского горизонтов величины εNd(t) (–4.0...–2.8) дают основание предполагать, что изотопный состав Nd в них либо сформирован под влиянием вод открытого океана, характеризовавшихся существенной долей радиогенного Nd, либо обусловлен поступлением более радиогенных вод океана в шельфовую зону на пике морской трансгрессии, имевшей место в рассматриваемом регионе в фамене.

**Ключевые слова:** Южный Урал, верхний девон, аскынский и макаровский горизонты, конодонты, систематика РЗЭ, Y, Th, U и Mn

## REE, Y, Th, U and Mn systematics of Upper Devonian conodonts in the West Uralian Folded Zone (Southern Urals)

Andrey V. Maslov<sup>1,2</sup>, Olga V. Artyushkova<sup>2</sup>, Rezeda Ch. Tagarieva<sup>2</sup>, Darya V. Kiseleva<sup>1</sup>, Maria V. Streletskaya<sup>1</sup>, Maria V. Chervyakovskaya<sup>1</sup>, Nadezhda V. Cherednichenko<sup>1</sup>

<sup>1</sup>A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry Urals Branch of RAS, 15 Akad. Vonsovsky st., Ekaterinburg 620016, Russia, e-mail: amas2004@mail.ru

<sup>2</sup>Institute of Geology Subdivision of the Ufa Federal Research Centre of RAS, 16/2 Karl Marx st., Ufa 450077, Russia, e-mail: stpal@ufaras.ru

Received 21.06.2017, accepted 16.07.2017

**Research subject.** This article presents the results of a study undertaken to investigate the systematics of rare-earth elements (REE), Y, Th, U and Mn in the Upper Devonian conodonts of the Western Ural region of the foreland fold of the Southern Urals (Askyn and Makarovo horizons, Kukkarauk, Ryauzyak and Lemezinsky sections). **Methods.** The conodonts were isolated from carbonate rocks using the conventional method of their dissolution in organic acids, mainly formic ac-

**Для цитирования:** Маслов А.В., Артюшкова О.В., Тагариева Р.Ч., Киселева Д.В., Стрелецкая М.В., Червяковская М.В., Чередниченко Н.В. (2019) Систематика редкоземельных элементов, Y, Th, U и Mn в верхнедевонских конодонтах Западно-Уральской внешней зоны складчатости (Южный Урал). *Литосфера*, 19(2), 250–268. DOI: 10.24930/1681-9004-2019-19-2-250-268

**For citation:** Maslov A.V., Artyushkova O.V., Tagarieva R.Ch., Kiseleva D.V., Streletskaya M.V., Chervyakovskaya M.V., Cherednichenko N.V. (2019) REE, Y, Th, U and Mn systematics of Upper Devonian conodonts in the West Uralian Folded Zone (Southern Urals). *Litosfera*, 19(2), 250–268. DOI: 10.24930/1681-9004-2019-19-2-250-268

id. Sample preparation and mass spectrometric analysis were carried out in the class 1000 and 10 000 cleanroom facilities of the Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry. A PerkinElmer ELAN 9000 quadrupole ICP mass-spectrometer was used to determine the concentration of the trace elements under study. Sm and Nd isotope ratios were measured from a 3% nitric acid solution by a Thermo Fischer Neptune Plus multicollector inductively coupled plasma mass-spectrometer. The long-term reproducibility and accuracy of the measurement procedure were evaluated using a standard Merck Nd solution based on the NIST Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and yielded  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.511720 \pm 15$  (1 SD, n = 40). *Results.* The established features of PAAS-normalised lanthanide distributions in the conodont bulk samples (10.4–21.8 mg), Ce-anomalies, high REE values (173–1211 ppm) and a number of other parameters indicate the leading role of late diagenetic processes in the formation of conodont REE systematics. This is also evidenced by the Y/Ho values ( $\approx 26$ –32) specific for the studied conodont samples. *Conclusions.* In general, the distribution of lanthanides in the conodonts suggests that this process was mainly controlled by a lithogenic (from 90 to more than 99%) REE source. The  $\epsilon\text{Nd}(t)$  (–4.0...–2.8) values characteristic of the conodonts of the Askyn and Makarovo horizons suggest that their Nd isotopic composition was either formed under the influence of the open ocean (island arc basin), characterised by a significant share of radiogenic Nd, or due to the entry of radiogenic waters of the ocean into the shelf zone at the peak of the marine transgression that took place in the region under consideration in the Famennian.

**Keywords:** Southern Urals, Upper Devonian, Askyn and Makarovo horizons, conodonts, REE, Y, Th, U and Mn systematic

#### Acknowledgements

The authors are grateful to N.S. Glushkova for preparing illustrations for this article and E.S. Shagalov for microphotography of conodonts.

*The analysis of microelement composition and Sm-Nd isotope systematics in conodonts was supported in part by RSF grant No. 16-17-10283 (D.V. Kiseleva, M.V. Streletskaya and M.V. Chervyakovskaya).*

## ВВЕДЕНИЕ

Состав редкоземельных элементов в биоапатите, в том числе конодонтов, в начале 1980-х гг. стал использоваться как один из показателей палеоокеанографических обстановок геологического прошлого [Wright et al., 1984, 1987, 2002; Reynard et al., 1999; Lécuyer et al., 2004; и др.]. Позже, однако, было выяснено, что концентрация РЗЭ в нем имеет в основном диагенетическую природу и использовать особенности их распределения как индикаторы состава морской воды не вполне корректно [Bright et al., 2009; Kocsis et al., 2010; Herwartz et al., 2011; и др.]. В последние годы исследования подобного рода проводятся преимущественно по тем частям конодонтов (например, albid crown), которые, как предполагается, подверглись наименьшей степени диагенетических преобразований [Trotter et al., 2007; Song et al., 2012; Zhao et al., 2013]. Недавно установлено, что диагенетические изменения являются постоянной характеристикой биоапатита конодонтов и им подвержены в постмортальном периоде все их части. Из сказанного следует, что распределение РЗЭ в конодонтах (и вообще в биоапатите) не отвечает их распределению ни в морской воде, ни в поровых флюидах осадка [Zhao et al., 2013; Chen et al., 2015a; Zhang et al., 2016], а контролируется в основном адсорбционными и десорбционными процессами, протекающими при растворении/трансформации глинистых минералов, даже если количество последних относительно невелико. В то же время считается, что в почти чистых известняках РЗЭ-систематика поровых вод может быть близка к распределению лантаноидов в морской воде [Webb, Kamber, 2000].

Публикации на эту тему в ведущих зарубежных журналах<sup>1</sup> активно продолжают [Girard, Lécuyer, 2002; Martin et al., 2005; Trotter et al., 2007; Chen et al., 2012; Song et al., 2012; Fadel et al., 2015; Zhang et al., 2016; Li et al., 2017; и др.], причем в последние годы их авторами все чаще выступают коллеги из КНР. Важно подчеркнуть, что те, кто использует систематику РЗЭ и других микроэлементов в биоапатите конодонтов для палеоокеанографических реконструкций, считают, что заимствование лантаноидов происходит на поверхности раздела осадок/вода или вблизи нее и таким образом концентрация элементов в конодонтах отражает их концентрацию в морской воде [Elderfield, Pagett, 1986; Wright et al., 1987; Grandjean-Lécuyer et al., 1993; Lécuyer et al., 2004; Zhang et al., 2016; Li et al., 2017]. Например, по данным [Chen et al., 2012], при переходе от обстановок мелководной карбонатной платформы к ее границам и далее к открытому континентальному шельфу и бассейну распределение РЗЭ в ордовикских конодонтах Южного Китая постепенно трансформируются от “кривых с накло-

<sup>1</sup> При подготовке статьи мы провели поиск публикаций по данной проблеме в ведущих отечественных академических геологических журналах («Геохимия», «Литология и полезные ископаемые», «Стратиграфия. Геологическая корреляция», «Тихоокеанская геология», «Палеонтологический журнал») за последние 10 лет (2016–2007 гг.) и не обнаружили ни одной работы, как-либо затрагивавшей ее. Представляется, что одной из редких публикаций на эту тему с участием отечественных авторов, но на английском языке была статья С. Фелицына с соавторами [Felitsyn et al., 1998]. Распределение РЗЭ в биогенных минеральных фазах современных осадков или относительно молодых осадочных породах Мирового океана рассмотрено в монографии А.В. Дубинина [2006].

ном вправо”, т. е. спектров с высокими величинами  $(La/Yb)_N$  и  $(La/Sm)_N$ , к плоским кривым, а далее к “кривым с наклоном влево” и колоколоподобным/шляпообразным спектрам. Это позволяет названным авторам рассматривать РЗЭ-систематику в конодонтах как отражение первичных особенностей морской воды. В то же время изотопная Lu-Hf-систематика как будто бы показывает, что биоапатит на постмортальной/позднедиагенетической стадии ведет себя как открытая система и поглощает существенное количество РЗЭ [Kocsis et al., 2010; Herwartz et al., 2011, 2013; Zhang et al., 2016].

## ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

В настоящей работе, которую мы склонны позиционировать как пилотную<sup>2</sup>, рассмотрены результаты исследования распределения Mn, Y, РЗЭ, Th и U в конодонтах, выделенных из карбонатных пород аскынского (верхний фран) и макаровского (нижний фамен) горизонтов верхнего девона западного склона Южного Урала, вскрывающихся на дневной поверхности в так называемой Западно-Уральской внешней зоне складчатости (рис. 1). Последняя представляет собой узкую полосу коробчатых и линейных складок, моноклинальных и других структур на границе Предуральского прогиба и складчатого Урала [Путеводитель..., 1995]. Считается, что в конце девона территория западного склона Урала являлась пассивной окраиной Восточно-Европейского континента [Зоненшайн и др., 1984; Формирование..., 1986; Пучков, 2000; и др.].

Средняя и верхняя часть франского яруса в зоне внешней складчатости на Южном Урале представлена отложениями доманикового и мендымского-аскынского горизонтов соответственно, а нижняя часть фаменского яруса включает отложения барминского и макаровского горизонтов [Абрамова, 1999; Abramova, Artyushkova, 2004; Artyushkova et al., 2011; Тагариева, Мизенс, 2015]. Согласно данным А.Н. Абрамовой [1999], доманиковый горизонт отвечает конодонтовым зонам *punctata*, *hassi* и *jamieae*, мендымский горизонт – зоне *Lower rhenana*. По тем же данным, аскынский горизонт охватывает зоны *Upper rhenana* и *linguiformis*. Барминский горизонт отвечает конодонтовым зонам *Lower-Middle triangularis*, а макаровский – включает

отложения, соответствующие зонам *crepida*, *rhomboida* и *lower marginifera*. Граница франа и фамена проводится в основании барминского горизонта [Abramova, Artyushkova, 2004]. Между барминским и макаровским горизонтами во всех трех рассматриваемых далее разрезах фиксируется переув, соответствующий зоне *upper triangularis*.

Пробы для выделения конодонтов отобраны из разрезов Лемезинский, Рязук и Куккараук (рис. 2). Сокращенное описание указанных разрезов (в основном для интервала “верхи франа – низы фамена”) дается по данным А.Н. Абрамовой [1999] с учетом материалов, приведенных в работах [Artyushkova et al., 2011; Тагариева, Мизенс, 2015].

Разрез Лемезинский расположен на левом берегу р. Инзер примерно в 4 км к север-северо-западу от д. Габдюково напротив бывшего “французского Лемезинского завода” [Абрамова, 1999]. Строение его следующее.

### Мендымский горизонт

1. *Переслаивание черных тонкослоистых битуминозных органогенных известняков и черных углито-глинистых сланцев* ..... 0.65 м
2. *Светлые толстоплитчатые и массивные пелитоморфные известняки прослоями с крупными гониатитами* ..... 5.60 м

### Аскынский горизонт (крикитовые слои)

3. *Светло-серые толстоплитчатые известняки* .. 1.60 м
4. *Светло-серые тонкоплитчатые известняки, тонкоплитчатые коричневато-бурые доломиты и темно-серые битуминозные известняки* ..... 0.47 м

### Барминский горизонт

5. *Переслаивание буровато-серых, серых и темно-серых тонкоплитчатых плотных иногда доломитизированных, часто окремненных пелитоморфных известняков с коричневато-бурыми мелкозернистыми песчаниками, алевролитами и песчанистыми глинами* ..... 0.31 м

### Макаровский горизонт (хейлоцеровые слои)

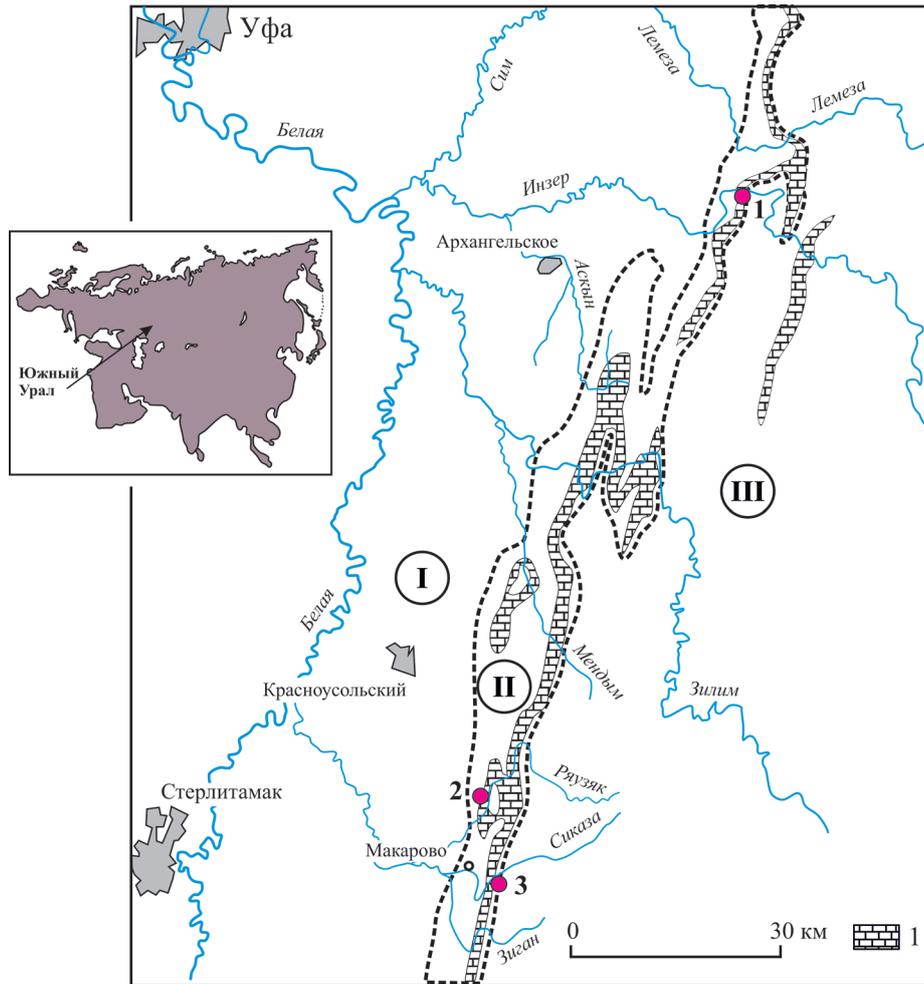
6. *Буровато-серые, серые и темно-серые тонкоплитчатые иногда доломитизированные и окремненные пелитоморфные известняки, чередующиеся с коричневато-бурыми мелкозернистыми песчаниками, алевролитами и песчанистыми глинами* ..... 1.94 м
7. *Известняки буровато-серые, светло-серые с розоватым оттенком среднеплитчатые, прослоями органогенные* ..... 0.70 м
8. *Серые плитчатые плотные окремненные известняки* ..... 2.20 м

Разрез Рязук расположен на правом берегу р. Рязук, в 5 км выше д. Саргаево [Абрамова, 1999; Тагариева, Мизенс, 2015]. Построен он следующим образом.

### Доманиковый горизонт

1. *Переслаивание глинистых битуминозных известняков и углито-глинистых сланцев с прослоями и линзами черных кремней и карбонатными стяжениями* ..... 6.00 м

<sup>2</sup> Мы отдаем себе отчет в том, что рассматриваем РЗЭ-систематику валовых проб конодонтов (10.8–21.8 мг), т. е. проб, содержащих многие десятки или сотни конодонтовых элементов разных родов и видов. В то же время известно, что некоторые из них отличаются определенной избирательностью к тем или иным обстановкам, а современные аналитические технологии позволяют работать уже как с единичными/индивидуальными конодонтами, так и с отдельными их частями [Li et al., 2017; и др.].



**Рис. 1.** Положение разрезов, из которых отобраны образцы для выделения конодонтов [Абрамова, 1999; Тагариева, Мизенс, 2015, с упрощениями].

I – Предуральский краевой прогиб, II – Западно-Уральская внешняя зона складчатости, III – Башкирский мегантиклинорий. 1 – разрез Лемезинский, 2 – разрез Рязуяк, 3 – разрез Куккараук.  
1 – выходы отложений девона на дневную поверхность.

**Fig. 1.** The position of the sections from which samples with conodonts were selected [Abramova, 1999; Tagarieva, Mizens, 2015, with simplifications].

I – Pre-Uralian foredeep, II – West Uralian Folded zone, III – Bashkirian meganticlinorium. 1 – Lemezinsky section, 2 – Ryuzuzyak section, 3 – Kukkarauk section.  
1 – the location of the Devonian deposits.

**Мендымский горизонт**

2. Известняки темно-серые органогенные среднетолщинчатые с маломощными прослоями углисто-глинистых сланцев ..... 0.95 м
3. Известняки серые и светло-серые, плотные, средне- и толстоплитчатые ..... 2.20 м

**Аскынский горизонт**

4. Светло-серые толстоплитчатые массивные пелитоморфные известняки, в верхней части органогенные (брахиоподовые ракушняки) ..... 2.20 м

**Барминский горизонт**

5. Известняки брахиоподовые (ракушняки) ..... 0.40 м

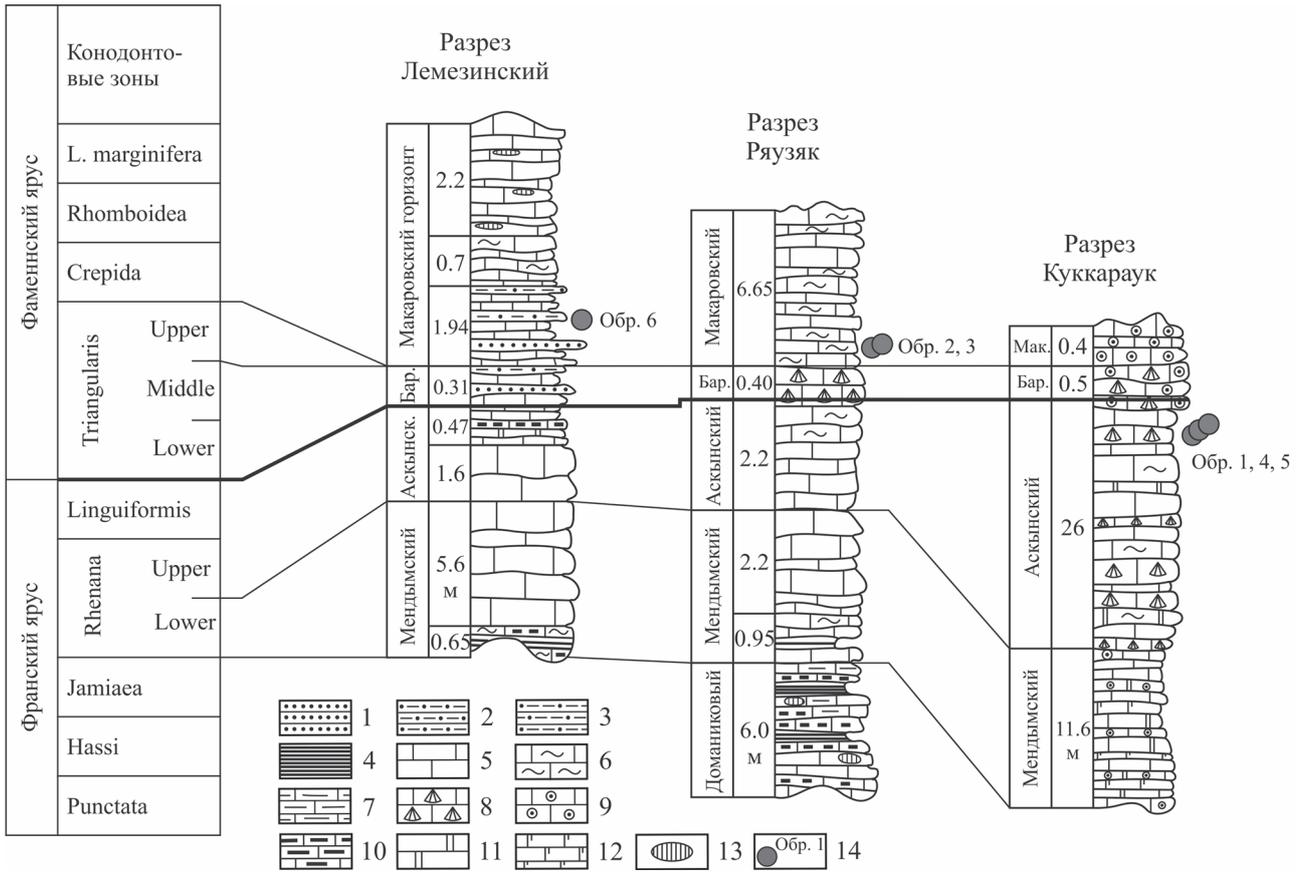
**Макаровский горизонт**

6. Светло- и розовато-серые тонкоплитчатые мелкозернистые органогенные известняки ..... 6.65 м

Разрез Куккараук расположен на правом берегу р. Сиказа, против устья руч. Куккараук, в 5 км восточнее с. Макарово [Абрамова, 1999; Тагариева, Мизенс, 2015]. Строение его приведено далее.

**Мендымский горизонт**

1. Серые и буровато-серые битуминозные, часто доломитизированные известняки, прослоями обогащенные криноидеями ..... 11.60 м



**Рис. 2.** Стратиграфические колонки верхнефранских и нижнефаменских отложений в разрезах Лемезинский, Рязуяк и Куккараук [Абрамова, 1999; Abramova, Artyushkova, 2004; Artyushkova et al., 2011; Тагариева, Миценс, 2015] и положение образцов, из которых исследованы конодонты.

1 – песчаники, 2 – алевролиты, 3 – песчаные глины, 4 – углисто-глинистые сланцы, 5 – известняки, 6 – известняки органогенные и органогенно-детритовые, 7 – глинистые известняки, 8 – ракушняка брахиоподовые, 9 – криноидные известняки, 10 – битуминозные известняки, 11 – доломиты, 12 – доломитизированные известняки, 13 – стяжения кремней. Аскынк. – аскынский горизонт, Бар. – барминский горизонт, Мак. – макаровский горизонт. Последовательность конодонтовых зон приведена по [Ziegler, Sandberg, 1990].

**Fig. 2.** Stratigraphic columns of Upper Frasnian and Lower Famennian deposits in the Lemezinsky, Ryauzyak and Kukkarauk sections [Abramova, 1999; Abramova, Artyushkova, 2004; Artyushkova et al., 2011; Tagarieva, Misens, 2015], and the position of the samples from which the conodonts are investigated.

1 – sandstone, 2 – siltstone, 3 – sandy clay, 4 – carbonaceous shale, 5 – limestone, 6 – organogenous and organogenous-detrital limestones, 7 – clay limestone, 8 – brachiopod coquina, 9 – crinoid limestone, 10 – bituminous limestone, 11 – dolomite, 12 – dolomitized limestone, 13 – flint. Horizons: Аскынк. – Askyn, Бар. – Barma, Мак. – Makarovo. The sequence of conodontic zones is given according [Ziegler, Sandberg, 1990].

**Аскынский горизонт**

2. Светло-серые, массивные, участками доломитизированные, органогенные известняки с прослоями брахиоподовых ракушяков ..... 26.00 м

**Барминский горизонт**

3. Криноидно-брахиоподовые известняки (ракушняка) ..... 0.50 м

**Макаровский горизонт**

4. Светло-серые криноидные известняки с редкими мелкими брахиоподами ..... 0.40 м

Конодонты из карбонатных пород выделены с использованием традиционной методики путем

растворения их в органических кислотах [Методика..., 1973; Иванов, 1987]. Большинство исследователей применяют для этой цели уксусную или монохлоруксусную кислоту. Мы при лабораторной обработке карбонатных пород использовали раствор муравьиной кислоты с концентрацией до 3%, так как она является более эффективной и, главное, лишена неприятного запаха. Пробы разбивали на крупные куски либо при небольшом их размере растворяли целиком. Масса проб для изученного стратиграфического интервала не превышала 1 кг, большая часть образцов имела массу 300–500 г. Выборка конодонтов из нераствори-

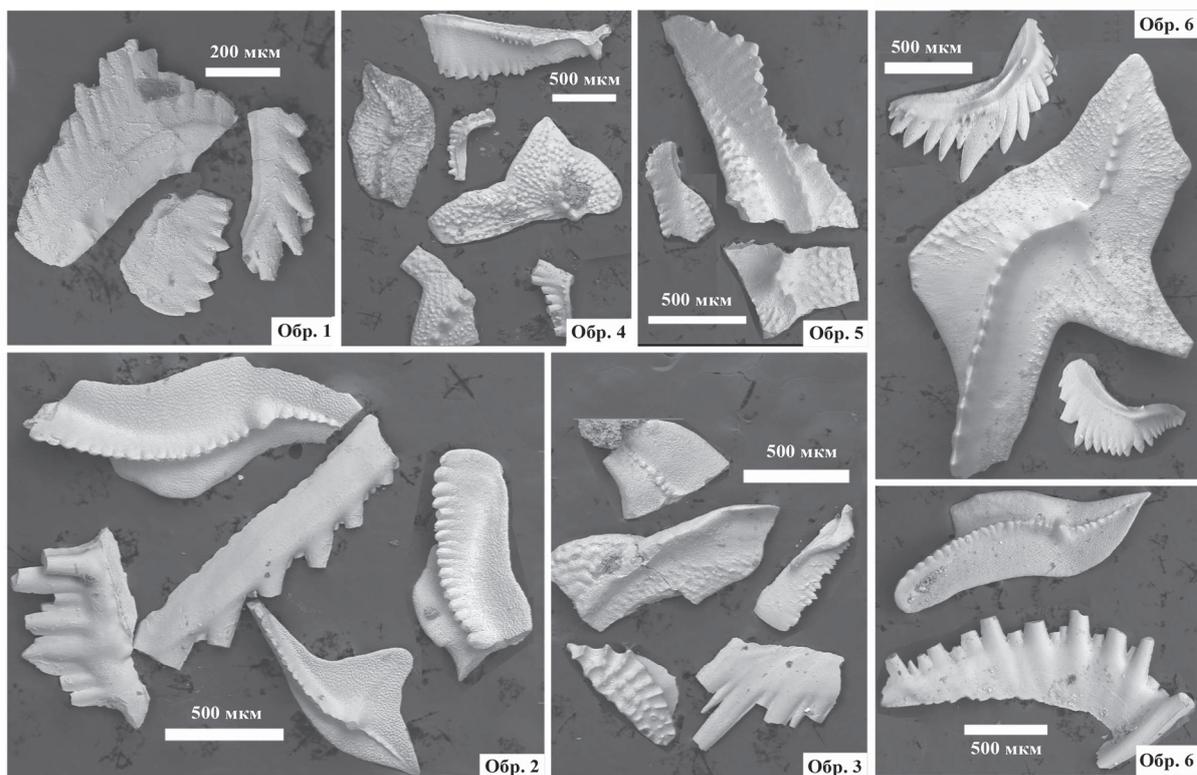
мого осадка осуществлялась вручную под стереомикроскопом.

Исследованные конодонты представлены разными элементами, среди которых преобладают платформенные (рис. 3). Конодонты верхнего франа объединяют многочисленные и разнообразные таксоны родов *Ancyrodella*, *Ancyrognathus*, *Belodella*, *Icriodus*, *Palmatolepis* и *Polygnathus*. Глобальный биотический кельвассеровский кризис на рубеже франского и фаменского веков отразился на таксономическом разнообразии конодонтов: вымирают роды *Ancyrodella* и *Belodella*, резко уменьшается видовой состав. В раннем фамене соотношение таксономического разнообразия на уровне родов постепенно выравнивается, а с зоны *sterrida* видовое разнообразие существенно увеличивается. В целом комплексы конодонтов характерны для глубоководных обстановок открытого шельфа. Преобладает палматолепидная биофация. Эпизо-

дические изменения биофаций конодонтов и появление мелководных таксонов связаны с колебаниями уровня моря.

Каждая проба/образец конодонтов из разрезов Куккараук и Рязяк была разделена на две части, которые анализировались как самостоятельные. Пробоподготовка и масс-спектрометрический анализ проведены в ИГГ УрО РАН в блоке чистых помещений (классы ИСО 6, 7). Растворение конодонтов выполнено по методике, описанной в работе С.Л. Вотякова с соавторами [2007], с некоторыми усовершенствованиями. Для подготовки и анализа образцов использовали кислоты, очищенные дважды методом перегонки при температуре ниже температуры кипения, и ультрачистую деионизованную воду MilliQ ( $18.2 \text{ МОм} \cdot \text{см}^{-1}$ ).

Для микроэлементного анализа навески конодонтов (10–20 мг) помещали во фторопластовые бюксы с добавлением 0.5 мл концентрированной



**Рис. 3.** Представительные конодонтовые элементы из образцов, для которых определены систематика РЗЭ и содержание ряда других редких и рассеянных элементов.

Обр. 1, 4, 5 – аскынский горизонт, разрез Куккараук; обр. 2, 3 – макаровский горизонт, разрез Рязяк; обр. 6 – макаровский горизонт, разрез Лемезинский. Микрофотографии сделаны на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390LV (JEOL) в режиме BSE (обратно-отраженных электронов). Ускоряющее напряжение 20 кВ. Образцы напылены углеродом.

**Fig. 3.** Representative conodont elements from the samples with the established the REE systematics and the content of the other trace elements.

Samples 1, 4, 5 – Askyn Horizon, section Kukkarauk; samples 2, 3 – Makarovo Horizon, Ryauzyak section; sample 6 – Makarovo Horizon, Lemezinsky section. The photomicrographs are made on a scanning electron microscope JSM-6390LV (JEOL) in BSE mode (back-reflected electrons). Accelerating voltage 20 kV. The samples are sputtered with carbon.

$\text{HNO}_3$  и 0.1 мл  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Бюксы закрывались крышками и выдерживались в течение 2 сут при комнатной температуре. Затем в течение 30 мин их подвергали слабому нагреву на плитке; после этого препараты отгоняли до сухих солей и повторно обрабатывали  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Далее к сухим солям добавляли 0.5 мл концентрированной  $\text{HNO}_3$  и деионизованную воду (до половины бюкса) и проводили гомогенизацию раствора в течение 30 мин. После добавления 0.1 мл  $\text{H}_2\text{O}_2$  растворы количественно переносили в полипропиленовые контейнеры объемом 25 мл и после добавления элемента внутреннего стандарта – индия (до концентрации 10 мкг/л) – доводили 1%-й  $\text{HNO}_3$  до метки.

Измерения микроэлементного состава проведены на квадрупольном ИСП-масс-спектрометре ELAN 9000 (PerkinElmer). Для измерений использовали аргон чистоты 99.998%. Перед началом работы осуществляли оптимизацию операционных параметров оборудования для достижения максимальной чувствительности ионов  $\text{M}^+$  и минимизации сигналов от  $\text{M}^{2+}$ ,  $\text{MO}^+$  и фона в области  $m/z = 220$ . Типичные операционные условия масс-спектрометра ELAN 9000 при мультиэлементном анализе проб следующие: мощность радиочастотного генератора – 1300 Вт, материал конусов интерфейса – платина или никель. Для построения градуировочных зависимостей применяли мультиэлементные стандартные растворы.

Для определения изотопного состава Sm и Nd в образцах конодонтов к навескам образцов (от 10 до 100 мг) добавляли смешанный трасер  $^{149}\text{Sm}$ – $^{150}\text{Nd}$  и растворяли в концентрированной  $\text{HNO}_3$  на горячей плитке в течение 3–4 ч. При необходимости (для удаления органической составляющей) пробу обрабатывали смесью  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Затем выпаривали до сухого остатка и в две стадии проводили хроматографическое выделение Sm и Nd: первая стадия включала выделение PЗЭ на смоле TRUSpec, на второй из группы PЗЭ на смоле LNspec выделяли Sm и Nd [Pin, Santos Zalduegui, 1997; Стрелецкая и др., 2016]. Полученные чистые фракции Nd и Sm выпаривали до сухого остатка и переводили в нитраты добавлением 1 мкл концентрированной  $\text{HNO}_3$ . Измерение изотопных отношений Sm и Nd выполнено из 3%-го азотнокислого раствора на мультиколлекторном магнитосекторном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой Neptune Plus, Thermo Fischer. Измерения Nd и Sm проведены в статическом режиме. Величина сигнала  $^{142}\text{Nd}$  при измерении составляла  $\approx 2$  V. Долговременную воспроизводимость и правильность измерительной процедуры оценивали с помощью стандартного раствора Merck Nd, приготовленного на основе NIST  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ :  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.511720 \pm 15$  (1 SD,  $n = 40$ ).

## ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КОНОДОНТОВ

Содержание Mn, Y, PЗЭ, Th и U в конодонтах, выделенных из пород аскынского и макаровского горизонтов западного склона Южного Урала, а также свойственные им значения разных индикаторных отношений редких и рассеянных элементов приведены в табл. 1. Ее анализ показывает, что содержание Mn в исследованных конодонтах варьирует в целом от  $\approx 41$  до почти 257 г/т. Максимальным содержанием Mn характеризуются конодонты макаровского горизонта из разреза Рязяк, минимальное – свойственно конодонтам того же стратиграфического уровня из разреза Лемезинский. Содержание Mn в конодонтах из аскынского горизонта варьирует от  $\approx 41$  до 145 г/т.

Минимальное содержание Y в исследованных образцах конодонтов равно  $\approx 38$  г/т, максимальное – достигает 343 г/т. Конодонты аскынского горизонта обладают в целом пониженной концентрацией Y (38–46 г/т). Конодонты макаровского горизонта из разреза Рязяк имеют максимальное содержание Y (312–343 г/т), а в конодонтах этого же уровня из разреза Лемезинский содержание Y составляет  $\approx 96$  г/т.

Сумма PЗЭ варьирует от 173 (в среднем постаршейском глинистом сланце, PAAS,  $\Sigma\text{PЗЭ} = 183$  г/т [Тейлор, МакЛеннан, 1988]) до 1211 г/т. Максимальные значения  $\Sigma\text{PЗЭ}$  характерны для конодонтов макаровского горизонта из разреза Рязяк, минимальные (173–260 г/т) установлены в конодонтах аскынского горизонта. Величины Ce аномалии (относительно PAAS) изменяются в целом от 0.51 до 1.89; минимальные значения  $\text{Ce}/\text{Ce}^*_{\text{PAAS}}$  свойственны конодонтам макаровского горизонта из разреза Рязяк, максимальные – наблюдаются в конодонтах аскынского горизонта. Однако в последнем случае присутствуют как положительные (1.84–1.89), так и отрицательные (0.86) Ce аномалии. Значения параметра  $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{PAAS}}$  в конодонтах всех трех разрезов в целом изменяются от 0.92 до 1.51. Для конодонтов аскынского горизонта это отношение максимально (1.16–1.51), для конодонтов макаровского горизонта из разреза Лемезинский – минимально (0.92). Величина  $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{PAAS}}$  в конодонтах аскынского горизонта составляет от 0.22 до 0.29, тогда как в конодонтах макаровского уровня в обоих разрезах она несколько выше и сопоставима (разрез Рязяк – 0.25–0.32, разрез Лемезинский – 0.28 соответственно). Два отношения-индикатора степени обогащения спектров PЗЭ средними лантаноидами –  $(\text{Sm}/\text{Yb})_{\text{PAAS}}$  и  $(\text{Sm}/\text{La})_{\text{PAAS}}$  – в исследованных образцах конодонтов варьируют от 3.24 до 6.16 и от 3.09 до 4.59 соответственно. В целом, как показано далее, это типично для биоапатита, в существенной мере обогащенного средними редкоземельными элементами (CPЗЭ) в процессах позд-

**Таблица 1.** Содержание элементов-примесей в конодонтах верхнего франа–нижнего фамена западного склона Южного Урала (область Передовой складчатости), г/т

**Table 1.** Contents of trace elements in the Upper Frasnian and Lower Famennian conodonts of the western slope of the Southern Urals (West Uralian Folded zone), ppm

Компонент	Аскынский горизонт, разрез Куккараук			Макаровский горизонт			Минимум	Максимум
				Разрез Рязяк	Разрез Лемезин-ский			
	Образец							
	1	4	5	2	3	6		
	10.4 мг	19.8 мг	18.0 мг	18.0 мг	21.8 мг	10.8 мг		
Mn	41.68	145.05	72.01	215.69	256.95	40.62	40.62	256.95
Y	40.32	46.31	37.87	312.43	343.54	96.26	37.87	343.54
La	21.43	20.68	16.85	143.88	194.19	54.84	16.85	194.19
Ce	56.37	125.86	106.55	256.32	265.27	114.13	56.37	265.27
Pr	9.53	10.37	8.64	66.95	71.09	25.00	8.64	71.09
Nd	46.71	53.88	44.90	330.84	348.46	116.77	44.90	348.46
Sm	10.69	13.31	11.23	82.67	87.09	28.14	10.69	87.09
Eu	2.37	2.89	2.37	17.36	18.33	6.30	2.37	18.33
Gd	11.94	15.23	12.26	90.02	95.90	28.18	11.94	95.90
Tb	1.38	1.72	1.42	11.39	12.25	3.78	1.38	12.25
Dy	7.44	9.03	7.26	60.65	65.23	20.68	7.26	65.23
Ho	1.27	1.55	1.22	10.67	11.50	3.76	1.22	11.50
Er	2.66	3.23	2.56	23.87	26.22	8.90	2.56	26.22
Tm	0.26	0.31	0.24	2.35	2.61	0.96	0.24	2.61
Yb	1.05	1.31	0.93	10.05	11.62	4.42	0.93	11.62
Lu	0.13	0.17	0.11	1.23	1.44	0.53	0.11	1.44
Th	2.91	3.71	4.24	15.87	14.00	6.52	2.91	15.87
U	4.66	4.36	4.73	46.16	45.29	6.44	4.36	46.16
Th/La	0.14	0.18	0.25	0.11	0.07	0.12	0.07	0.25
Y/Ho	31.85	29.96	31.00	29.27	29.86	25.61	25.61	31.85
U/Th	1.60	1.17	1.11	2.91	3.23	0.99	0.99	3.23
Сумма РЗЭ	173.20	259.50	216.50	1108.30	1211.20	416.40	173.20	1211.20
Ce/Ce* <sub>PAAS</sub>	0.86	1.84	1.89	0.57	0.51	0.67	0.51	1.89
Pr/Pr* <sub>PAAS</sub>	0.82	0.59	0.58	0.84	0.85	0.87	0.58	0.87
Ce/Ce* <sub>Nd</sub>	-0.07	0.25	0.26	-0.25	-0.31	-0.17	-0.31	0.26
Ce/Ce* <sub>Sm</sub>	-0.07	0.24	0.25	-0.27	-0.33	-0.18	-0.33	0.25
(La/Sm) <sub>PAAS</sub>	0.29	0.23	0.22	0.25	0.32	0.28	0.22	0.32
(La/Yb) <sub>PAAS</sub>	1.51	1.16	1.34	1.06	1.23	0.92	0.92	1.51
(La/Yb) <sub>UCC</sub>	1.32	1.02	1.17	0.92	1.08	0.80	0.80	1.32
(Sm/Yb) <sub>PAAS</sub>	5.19	5.16	6.16	4.18	3.81	3.24	3.24	6.16
(Sm/La) <sub>PAAS</sub>	3.43	4.43	4.59	3.95	3.09	3.53	3.09	4.59
ЛРЗЭ/СРЗЭ <sub>PAAS</sub>	0.33	0.35	0.36	0.27	0.28	0.30	0.27	0.36
ЛРЗЭ/ТРЗЭ <sub>PAAS</sub>	1.64	1.76	1.96	1.17	1.15	1.09	1.09	1.96
СРЗЭ/ТРЗЭ <sub>PAAS</sub>	5.00	5.07	5.49	4.27	4.06	3.59	3.59	5.49
СРЗЭ/СРЗЭ*	3.78	3.67	3.72	3.93	3.78	3.43	3.43	3.93

Примечание. Расчет индикаторных отношений произведен по следующим формулам (the calculation formula of indicator relations):  
 $Ce/Ce^*_{PAAS} = [2Ce_{PAAS}/(La_{PAAS} + Nd_{PAAS})]$ ,  $Pr/Pr^*_{PAAS} = [2Pr_{PAAS}/(Ce_{PAAS} + Nd_{PAAS})]$ ,  $Ce/Ce^*_{Nd} = \log[3Ce_{PAAS}/(2La_{PAAS} + Nd_{PAAS})]$ ,  
 $Ce/Ce^*_{Sm} = \log[5Ce_{PAAS}/(4La_{PAAS} + Sm_{PAAS})]$ ,  $ЛРЗЭ/СРЗЭ_{PAAS} = (La + Ce + Pr + Nd)_{PAAS}/(Sm + Eu + Gd + Tb + Dy + Ho)_{PAAS}$ ,  
 $ЛРЗЭ/ТРЗЭ_{PAAS} = (La + Ce + Pr + Nd)_{PAAS}/(Er + Tm + Yb + Lu)_{PAAS}$ ,  $СРЗЭ/ТРЗЭ_{PAAS} = (Sm + Eu + Gd + Tb + Dy + Ho)_{PAAS}/(Er + Tm + Yb + Lu)_{PAAS}$ ,  $СРЗЭ/СРЗЭ^* = 2СРЗЭ_{PAAS}/(ЛРЗЭ_{PAAS} + ТРЗЭ_{PAAS})$ .

него диагенеза. Примерно так же ведут себя такие индикаторные отношения, характеризующие форму нормированных по PAAS спектров распределения РЗЭ, как ЛРЗЭ/СРЗЭ<sub>PAAS</sub>, ЛРЗЭ/ТРЗЭ<sub>PAAS</sub> и СРЗЭ/ТРЗЭ<sub>PAAS</sub> (см. табл. 1). Наконец, величина СРЗЭ/СРЗЭ\*, являющаяся, как и отношение Y/Ho, одним из чутких показателей природы РЗЭ в биопатите (гидрогенные или литогенные), во всех ис-

следованных образцах конодонтос составляет более 3. В соответствии с представлениями [Li et al., 2017], это позволяет предполагать, что существенная часть лантаноидов в конодонтах верхнего девона области передовой складчатости Южного Урала имеет литогенную природу.

Содержание Th в конодонтах варьирует от 2.9 до 15.9 г/т. При этом минимальная концентрация

Th (2.9–4.2 г/т) наблюдается в конодонтах аскынского горизонта, максимальная (14.0–15.8 г/т) – свойственна конодонтам макаровского горизонта из разреза Рязук, а конодонты того же стратиграфического уровня из разреза Лемезинский характеризуются промежуточным содержанием тория ( $\approx 6.5$  г/т).

Примерно такое же распределение присуще и U: максимальная концентрация (до 45–46 г/т) характерна для конодонтов из разреза Рязук, а минимальная (4.4–4.7 г/т) свойственна конодонтам из разреза Куккараук. Величина отношения U/Th в исследованных нами конодонтах изменяется от 0.99 до 3.23. Его наименьшее значение (0.99) присуще конодонтам макаровского горизонта из разреза Лемезинский, наибольшее (2.9–3.2) – характерно конодонтам того же стратиграфического уровня из разреза Рязук.

Минимальные значения параметра Th/La (0.07–0.11) характерны для конодонтов макаровского горизонта из разреза Рязук, максимальные (0.14–0.25) – наблюдаются в конодонтах аскынского горизонта. Величина Th/La в конодонтах макаровского горизонта из разреза Лемезинский близка к значению данного отношения в конодонтах этого же стратиграфического уровня из разреза Рязук.

Наконец, отношение Y/No в исследованных нами образцах изменяется от  $\approx 26$  до  $\approx 32$  (см. табл. 1). При этом значения Y/No в конодонтах из разрезов Куккараук и Рязук практически сопоставимы (30.0–31.8 и  $\approx 29.2$ – $29.9$  соответственно), а в конодонтах из разреза Лемезинский рассматриваемый параметр несколько ниже (25.6).

Sm-Nd изотопная систематика конодонтов аскынского и макаровского горизонтов приведена в табл. 2. Как следует из этих данных, значения эпсилон Nd в конодонтах области передовой складчатости на границе франа и фамена ( $\approx 372$  млн лет) варьируют от –2.8 до –4.0.

## ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ ДАННЫХ

В нормированных по глинистым сланцам спектрах РЗЭ, растворенных в окисленной морской воде, наблюдаются обогащение тяжелыми редкоземельными элементами (ТРЗЭ) и существенное деплетирование Ce [DeVaar et al., 1988; Byrne, Sholkovitz, 1996]. В субокисных и аноксических обстановках диагенеза РЗЭ подвергаются активному перераспределению между осадком и поровой водой [Haley et al., 2004; Bright et al., 2009; и др.]. Из сказанного следует, что в окислительных обстановках отмечаются возрастание концентрации Ce на твердых частицах [DeVaar et al., 1988] и обеднение им сосуществующих растворов [Sholkovitz, Schneider, 1991; German et al., 1995; Bright et al., 2009]. В восстановительных обстановках оксиды Ce (IV) растворяются, и это приводит к слабому обогащению церием водной массы и поровых вод [German et al., 1991; Haley et al., 2004]. Мерой указанных процессов выступает величина Ce/Ce\* [DeVaar et al., 1985]: в окисленных водах Ce аномалии отрицательные, в субокисных или аноксических чаще наблюдаются положительные значения Ce/Ce\*. В современной морской воде Ce/Ce\*  $\approx 0.4$  [German, Elderfield, 1990].

В середине 1980-х – начале 1990-х гг. значения Ce аномалий активно использовались для реконструкции палеоокеанических обстановок, включая редокс-состояние придонных вод [Wright et al., 1987; Liu et al., 1988; и др.] и глубину бассейнов [Grandjean et al., 1987]. Более поздние исследования привели к выводу, что простые взаимоотношения Ce/Ce\* и редокс-состояния придонных вод или поровых флюидов отсутствуют [German, Elderfield, 1990; MacLeod, Irving, 1996]. В настоящее время становится все более очевидным, что концентрация Ce в биоапатите контролируется рядом сложных процессов [Haley et al., 2004; Shields, Webb, 2004; Bright et al., 2009] и в конечном счете значения Ce/Ce\* в конодонтах не отражают редокс-

**Таблица 2.** Изотопно-геохимическая характеристика образцов конодонтов аскынского и макаровского горизонтов западного склона Южного Урала (область Передовой складчатости)

**Table 2.** Isotope-geochemical characteristics of the conodonts from the Askyn and Makarovo horizons (western slope of the Southern Urals, West Uralian Folded zone)

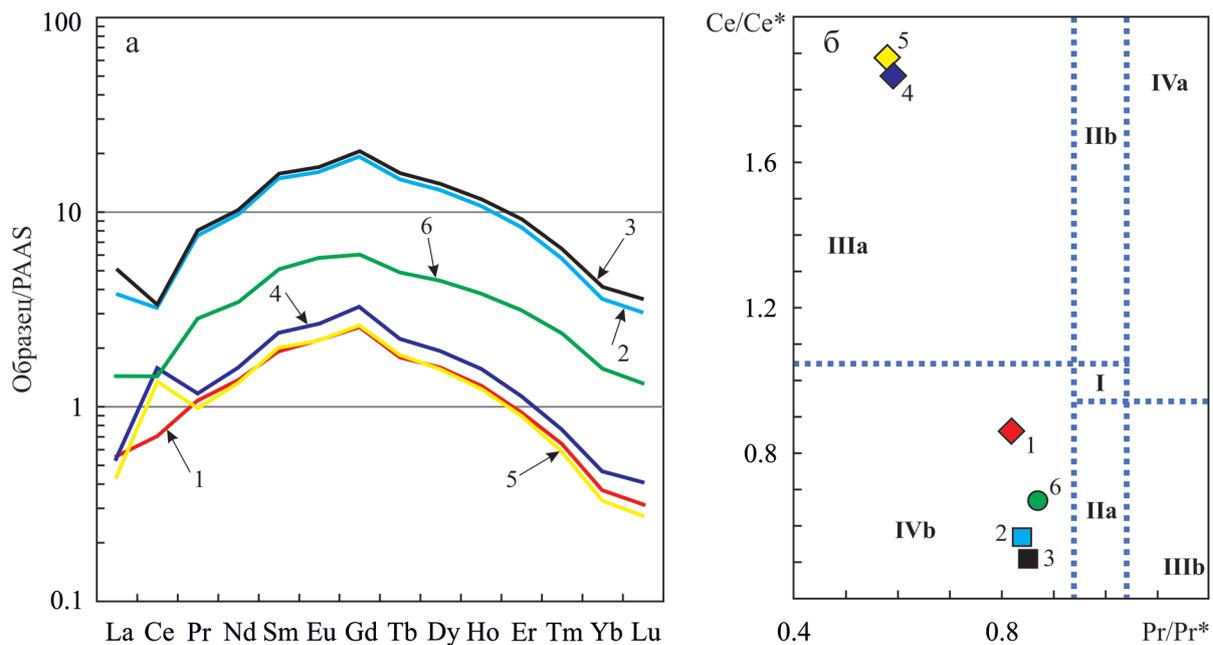
Горизонт и разрез	Образец	Sm, мкг/г	$\pm 2SE$ , %	Nd, мкг/г	$\pm 2SE$ , %	$^{147}Sm/^{144}Nd$	$\pm 2SE$	$^{143}Nd/^{144}Nd$	$\pm 2SE$	$\epsilon Nd(372)$
Аскынский горизонт, разрез Куккараук	1	12.712	0.014	53.985	0.028	0.142355	0.000082	0.512300	0.000022	–4.0
	4	15.381	0.011	62.474	0.005	0.148844	0.000034	0.512326	0.000006	–3.8
	5	14.374	0.003	58.437	0.007	0.148709	0.000012	0.512336	0.000013	–3.6
Макаровский горизонт, разрез Рязук	2	106.486	0.005	427.885	0.009	0.150457	0.000015	0.512327	0.000005	–3.9
	3	92.605	0.002	373.698	0.013	0.149817	0.000019	0.512326	0.000005	–3.9
Макаровский горизонт, разрез Лемезинский	6	41.175	0.001	168.891	0.007	0.147391	0.000075	0.512373	0.000006	–2.8

характеристики ни придонных вод, ни поровых флюидов.

Биоапатит живых организмов содержит очень немного РЗЭ, и большая часть лантаноидов имеет гидрогенный источник (морская вода или поровые флюиды). Если адсорбция РЗЭ происходит рано, т. е. тогда, когда материал еще находится вблизи границы раздела вода/осадок, то распределение РЗЭ в биоапатите можно рассматривать как отражающее состав лантаноидов в морской воде [Wright et al., 1987; Grandjean-Lécuyer et al., 1993; Lécuyer et al., 2004; и др.]. Для подобного распределения типичны низкие суммарные содержания РЗЭ и заметное деплетирование легких лантаноидов (ЛРЗЭ) [Wright et al., 1987; Lécuyer et al., 1998; Zhao et al., 2013; Schulte, 2015]. В случаях, когда адсорбция РЗЭ биоапатитом происходит при погружении (т. е. удалении от поверхности раздела вода/осадок), все “первичные сигналы о составе морской воды” стираются [Pattan et al., 2005; Zhao et al., 2013; и др.]. Такие биоапатиты характеризуются высокими  $\sum$ РЗЭ и значительным обогащением

ЛРЗЭ (“литогенный сигнал”) или СРЗЭ (“диагенетический сигнал”) [Sholkovitz, Shneider, 1991; Reynard et al., 1999; Bright et al., 2009; Zhao et al., 2013]. Параметр СРЗЭ/СРЗЭ\* при гидрогенном источнике лантаноидов в биоапатите имеет значения  $\approx 2-3$ , при литогенном –  $\approx 6-7$  [Li et al., 2017]. “Плоское” распределение РЗЭ в биоапатите конодонтов предполагает окислительный или субокисный статус поровых вод [Chen et al., 2015b; Schulte, 2015]. Возможно, оно обусловлено адсорбцией легких лантаноидов из водной массы  $C_{орг}$  и последующим высвобождением их на поверхности раздела осадок/вода [Araes-Mescoff et al., 2001; Chen et al., 2015a].

В нормированных по РААС спектрах распределения РЗЭ во всех исследованных нами образцах конодонтов наблюдается выраженное обогащение СРЗЭ. При этом образцам 2 и 3 (конодонты макаровского горизонта, разрез Рязуяк) свойственны отрицательные Се аномалии, а образцам 4 и 5 (конодонты аскынского горизонта, разрез Куккараук) – положительные величины Се/Се\* (рис. 4б). На диаграмме Pr/Pr\*–Ce/Ce\* точки образцов 4 и 5



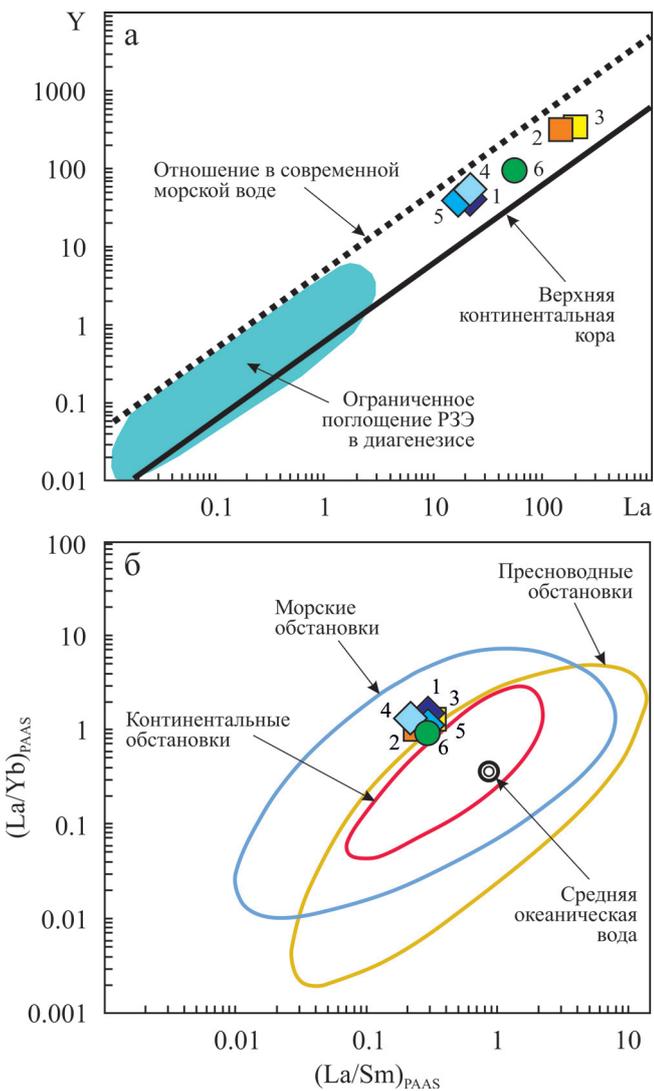
**Рис. 4.** Нормированные по РААС спектры распределения РЗЭ в конодонтах аскынского (обр. 1, 4, 5, разрез Куккараук) и макаровского (обр. 2, 3, разрез Рязуяк; обр. 6, разрез Лемезинский) горизонтов области передовой складчатости Южного Урала (а) и положение этих образцов на диаграмме Pr/Pr\*–Ce/Ce\* (б).

Поля для б: I – цериевая аномалия отсутствует, IIa – положительная аномалия La обуславливает появление кажущейся Се аномалии, IIb – отрицательная аномалия La вызывает появление кажущейся положительной Се аномалии, IIIa – попадающие в данное поле точки отражают реальную положительную Се аномалию, IIIb – реальная отрицательная Се аномалия, IVa – отрицательные Се и La аномалии, IVb – положительные Се и La аномалии.

**Fig. 4.** Normalized to PAAS the REE distribution in the conodonts of Askyn (samples 1, 4, 5, the Kukkarauk section) and Makarovo (samples 2, 3, the Ryazyak section, sample 6, the Lemesinsky section) horizons of the West Uralian Folded zone (a) and the position of the samples on the Pr/Pr\*–Ce/Ce\* (b) diagram.

Fields (b): I – no Ce anomaly, IIa – the positive La anomaly causes the appearance of an apparent Ce anomaly, IIb – the negative La anomaly causes the appearance of an apparent positive Ce anomaly, IIIa – the points falling in this field reflect the real positive Ce anomaly, IIIb – real negative Ce anomaly, IVa – negative Ce and La anomalies, IVb – positive Ce and La anomalies.

попадают в поле 3а, значит, присущие им положительные величины Се аномалий могут рассматриваться как реальные. Точки образцов 1–3 и 6 на этой же диаграмме сосредоточены в поле 4b. В соответствии с представлениями [Bau, Dulski, 1996; и др.], такое расположение указывает на то, что положительная La аномалия в перечисленных образцах маскирует положительную Се аномалию. Исходя из высоких суммарных содержаний РЗЭ во всех изученных нами образцах конодонтов, существенного обогащения их относительно PAAS средними лантаноидами, положительных величин реальных Се аномалий, а также высоких значений  $CPZЭ/CPZЭ^*$  и ряда других параметров спектров, можно сделать вывод о том, что РЗЭ-систематика конодонтов верхнего девона Западно-Уральской области передовой складчатости в значительной степени трансформирована позднедиагенетическими процессами и не может рассматриваться как то или иное отражение “гидрогенного сигнала геологического прошлого”.



На ведущую роль позднедиагенетических процессов в формировании свойственного исследованным нами образцам конодонтам распределения РЗЭ указывает и локализация их точек на диаграмме La–Y, не отвечающая области ограниченного поглощения лантаноидов в процессах раннего диагенеза (рис. 5а). В то же время на диаграмме  $(La/Sm)_{PAAS}-(La/Yb)_{PAAS}$ , где область составов костей рептилий из “морских обстановок” характеризуется примерно 60%-м перекрытием с областями состава “континентальных” и “пресноводных обстановок”, точки образцов конодонтов локализованы достаточно компактно и тяготеют к первой из перечисленных областей (рис. 5б). Однако свойственные им значения  $(La/Sm)_{PAAS}$  и  $(La/Yb)_{PAAS}$  достаточно далеки от величин, присущих средней океанической воде [Тейлор, МакЛеннан, 1988], что, возможно, указывает на определенную трансформацию первичного гидрогенного распределения РЗЭ.

Для установления природы РЗЭ в биоапатите конодонтов весьма полезным является отношение Y/Но. При сходных ионных радиусах и характере распределения в современном океане [Zhang et al., 1994] гольмий адсорбируется из воды примерно в 2 раза быстрее, чем иттрий [Bau, 1996; Nozaki et al., 1997; Zhao et al., 2013]. В результате РЗЭ из литогенных источников характеризуются низкими ( $\approx 25-30$ ) величинами Y/Но [McLennan, 2001], тогда как морская вода имеет значения данного пара-

**Рис. 5.** Распределение точек состава конодонтов верхнего девона западного склона Южного Урала на диаграммах La–Y (а) и  $(La/Sm)_{PAAS}-(La/Yb)_{PAAS}$  (б) [Schulte, 2015].

а – пунктирная линия – значение Y/La в современной морской воде [Nozaki, 2001], сплошная – значение Y/La в верхней континентальной коре [McLennan, 2001]; область цвета морской волны – значения Y/La, свойственные конодонтам, испытавшим ограниченный привнос РЗЭ на этапе раннего диагенеза [Trotter, Eggins, 2006; Zhao et al., 2013].

б – поля “морских”, “континентальных” и “пресноводных обстановок” показаны по данным [Kowal-Linka et al., 2014]; средняя морская вода – по [Тейлор, МакЛеннан, 1988]. Здесь и на рис. 6, 7 номера образцов соответствуют показанным на рис. 4.

**Fig. 5.** Distribution of the Upper Devonian conodont data points on the diagrams of La–Y (a) and  $(La/Sm)_{PAAS}-(La/Yb)_{PAAS}$  (b) [Schulte, 2015].

а – the dotted line is the Y/La value in modern seawater [Nozaki, 2001], the solid line is the Y/La value in the upper continental crust [McLennan, 2001]; the sea-green field is the Y/La values characteristic for the conodonts that experienced limited REE introduction in the early diagenesis phase [Trotter, Eggins, 2006; Zhao et al., 2013].

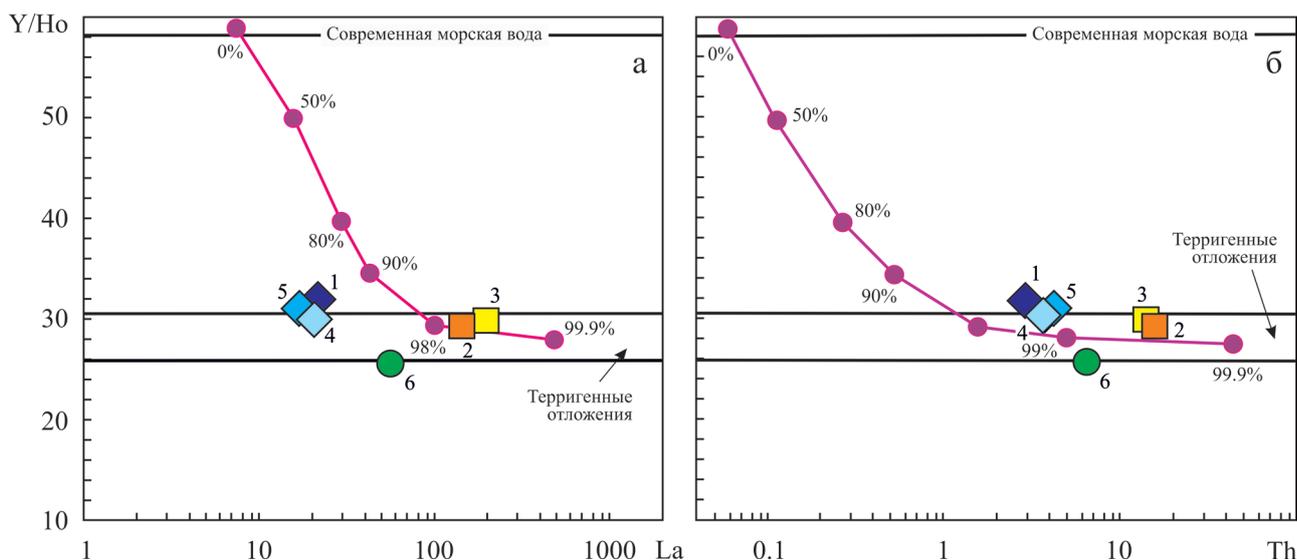
б – the fields of “marine”, “continental” and “freshwater” environments are shown after [Kowal-Linka et al., 2014]; average sea water – after [Taylor, McLennan, 1988]. Here and in the Fig. 6, 7 sample numbers correspond to those shown in Fig. 4.

метра, достигающие  $\approx 60$ – $70$  [Kamber, Webb, 2001]. Кроме того, Y/No снижается с увеличением суммы РЗЭ, что имеет место при замещении в биоапатите “водородных” РЗЭ литогенными. Привнос РЗЭ в биоапатит конодонтов на стадии диагенеза фиксируется по их высоким суммарным содержаниям, низким величинам Y/No и высоким значениям  $\Sigma\text{РЗЭ}/\text{РЗЭ}^*$  [Zhang et al., 2016]. Однако небольшое число образцов конодонтов из отложений ордовика Южного Китая сохранило преимущественно раннедиагенетический сигнал [Zhang et al., 2016]. Таким образцам свойственны значения Y/No  $> 45$ , позволяющие предполагать, что более 50% присутствующих в составе биоапатита РЗЭ имеют водородный источник, а значения  $\Sigma\text{РЗЭ}/\text{РЗЭ}^*$  и концентрации U в конодонтах составляют менее 2 и более 60 г/т соответственно. Концентрация Th в биоапатите при водородных величинах Y/No составляет от  $\approx 0.1$  до 1.0 г/т. Напротив, при литогенных значениях Y/No сумма РЗЭ возрастает до  $\approx 1000$ – $3000$  г/т, а содержание Th может достигать 100–300 г/т [Chen et al., 2015a; Zhang et al., 2016; Li et al., 2017]. Очевидно, что даже небольшая доля литогенной примеси среди РЗЭ может полностью нивелировать “водородный сигнал”. Считается также, что конодонты из карбонатных пород с низкой степенью глинистости ( $\text{Al} < 0.5\%$ ) потенциально могут сохранить распределение РЗЭ, свойственное синхронной им морской воде [Li et al., 2017].

Исследованные нами конодонты характеризуются, как отмечено ранее, величинами Y/No от  $\approx 26$  до 32. Вместе с существенными значениями  $\Sigma\text{РЗЭ}$

(173–1211 г/т) и содержанием Th  $> 2.9$  г/т (коэффициент корреляции между  $\Sigma\text{РЗЭ}$  и содержанием Th составляет в рассматриваемом нами случае 0.98) это показывает, что распределение лантаноидов в конодонтах следует трактовать как контролируемое преимущественно литогенным источником. Сказанное подтверждается и распределением образцов на диаграммах La–Y/No и Th–Y/No [Zhao et al., 2013], где точки состава конодонтов локализованы в областях, для которых доля литогенного источника редких и рассеянных элементов в биоапатите варьирует от 90 до  $>99\%$  (рис. 6).

Для реконструкции геохимии океана и особенностей циркуляции в нем водных масс с середины 1990-х гг. также широко используются данные об изотопном составе Nd в биоапатите [Holmden et al., 1996; Thomas et al., 2003; Scher, Martin, 2004; Dopieralska et al., 2006, 2016; и др.]. Считается [Dopieralska et al., 2016; и др.], что концентрация Nd в коронах конодонтов зависит от их морфологии. Чем больше отношение поверхность/объем конодонтового элемента, тем выше содержание Nd; и хотя последние варьируют от конодонта к конодонту, все конодонты в образце имеют идентичный изотопный состав Nd. Высказано и рядом фактов обосновывается также предположение [Armstrong et al., 2001; Dopieralska et al., 2016], что изотопный состав Nd не меняется в процессах диагенеза, а величины  $\epsilon\text{Nd}$  в конодонтах отвечают изотопному составу Nd в морской воде геологического прошлого [Dopieralska et al., 2006]. Свойственное конодонтам высокое ( $n \times 10 - n \times 1000$  г/т) содержание Nd накапливается весьма быстро в ран-



**Рис. 6.** Локализация точек конодонтов верхнего девона западного склона Южного Урала на диаграммах La–Y/No (а) и Th–Y/No (б) [Zhao et al., 2013].

**Fig. 6.** Distribution of the Upper Devonian conodont data points on the diagrams of La–Y/No (a) and Th–Y/No (б) [Zhao et al., 2013].

нем диагенезе [Dopieralska et al., 2016]. Здесь авторы следуют представлениям, восходящим еще к работе [Wright et al., 1987b]. Исследования сотен конодонтовых элементов показали, что их Nd изотопные характеристики и содержание Nd чрезвычайно стабильны даже в условиях позднего диагенеза и низких фаций метаморфизма [Armstrong et al., 2001; Dopieralska, 2003].

Между степенью термального изменения конодонтов, концентрацией в них Nd и его изотопным составом корреляции не наблюдаются, что позволяет рассматривать в ряде случаев и спектры распределения РЗЭ, и значения  $\epsilon\text{Nd}$  в конодонтах как отражение характеристик морской воды [Dopieralska, 2003; Lécuyer et al., 2004]. Так, позднедевонская морская вода в варисской области характеризовалась существенной латеральной дифференциацией изотопного состава Nd: на шельфах преимущественно присутствовали нерадиогенные значения  $\epsilon\text{Nd}(t)$  (от  $-7$  до  $-12$ ), тогда как поверхностные воды открытых частей океана Rheic и Варисского моря имели более радиогенные  $\epsilon\text{Nd}(t)$  (от  $-1$  до  $-6$ ). Это предполагает ограниченный водообмен между шельфами и океаном [Dopieralska et al., 2006].

В одной из последних публикаций на эту тему на основе анализа изотопного состава Nd в позднедевонских конодонтах Анти-Атласа (Марокко), Montagne Noire (Франция) и домена Rhenohercynian (Германия) показано, что большинство экскурсий  $\epsilon\text{Nd}$  достаточно точно фиксирует изменения уровня моря (значения  $\epsilon\text{Nd}$  снижаются в регрессивные фазы, когда эрозия ускоряет поступление нерадиогенного Nd из континентальных источников, и увеличиваются во время подъема уровня моря, способствующего поступлению более радиогенных океанических вод на шельфы) [Dopieralska et al., 2016].

Конодонты аскынского и макаровского горизонтов области передовой складчатости западного склона Южного Урала обладают достаточно радиогенными величинами  $\epsilon\text{Nd}(t)$ , варьирующими от  $-3.6$  до  $-4.0$  (разрезы Куккараук и Рязяк) до  $-2.8$  (разрез Лемезинский) (см. табл. 2). Если опираться на значения  $\epsilon\text{Nd}(t)$ , приведенные в публикации [Dopieralska et al., 2006], можно сделать вывод о том, что исследованные нами образцы содержат преимущественно конодонты, изотопный состав Nd которых сформирован под влиянием вод открытого океана, характеризовавшихся существенным привнесением радиогенного Nd. В качестве такого источника вполне могла выступать Магнитогорская вулканическая дуга, располагавшаяся, по всей видимости, на небольшом расстоянии от изученных нами разрезов. Другим объяснением высоких величин  $\epsilon\text{Nd}(t)$  в конодонтах верхов франа-низов фамена может быть тот факт, что на фамена в рассматриваемом регионе приходится максимум морской трансгрессии [Пучков, 2000]. Это, как извест-

но [Dopieralska et al., 2016], ведет к проникновению более радиогенных вод океана вглубь шельфов. Наблюдаемая нами картина достаточно хорошо вписывается в указанную модель.

Высокая (50 г/т и более) концентрация U в биоапатите конодонтов рассматривается как результат заимствования указанного элемента преимущественно в “субокисной зоне”, т. е. там, где происходит восстановление Fe (III) и Mn (IV) [Canfield, Thamdrup, 2009; Zhang et al., 2016]. Эта зона имеет в осадках в большинстве случаев толщину в несколько сантиметров и расположена непосредственно ниже поверхности раздела вода/осадок. Примечательно, что распределение РЗЭ в конодонтах с высоким содержанием U иногда имеет квази-гидрогенную природу. По данным [Li et al., 2017], гидрогенное значение U/Th в конодонтах варьирует от 2 до 25 и более; при преобладании среди РЗЭ литогенной компоненты величина U/Th становится меньше 1.

В нашем случае содержание U в конодонтах аскынского горизонта из разреза Куккараук составляет 4.4–4.7 г/т, несколько выше оно ( $\approx 6.4$  г/т) в конодонтах макаровского горизонта из разреза Лемезинский, а в конодонтах этого же стратиграфического уровня из разреза Рязяк – на порядок выше (45.3–46.2 г/т). Значение отношения U/Th в конодонтах первого из перечисленных разрезов составляет 1.1–1.6, что указывает на литогенный источник обозначенных элементов в биоапатите. В конодонтах второго разреза рассматриваемый параметр возрастает до 2.9–3.2, тогда как конодонты макаровского горизонта из разреза Рязяк характеризуются величиной U/Th  $\approx 1.0$ . Таким образом, собственные конодонтам верхнего девона концентрация U и величины U/Th, как и другие их геохимические параметры, дают основание предполагать, что источник редких и рассеянных элементов в них имел литогенную природу.

По данным [Zhang et al., 2016], конодонты с гидрогенным или близким к нему распределением РЗЭ характеризуются высокими значениями  $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{UCC}}$  и низкой концентрацией Mn ( $< 10$  г/т). Последнее обусловлено тем, что состав РЗЭ в таких случаях сформирован в “субокисной зоне”, где Mn (IV) активно восстанавливается и выводится из осадка процессами диффузии. С увеличением степени диагенетического изменения конодонты приобретают все более низкие значения  $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{UCC}}$ , стремящиеся к их величинам в верхней континентальной коре (Upper Continental Crust, UCC,  $\approx 1.0$ ). Концентрация Mn в это время возрастает до 50–100 г/т, в UCC  $\approx 770$  г/т [Rudnick, Gao, 2003].

Минимальное содержание Mn в конодонтах верхнего девона Южного Урала составляет  $\approx 41$  г/т (макаровский горизонт, разрез Лемезинский), максимальное достигает 257 г/т (тот же стратиграфи-

ческий уровень, разрез Рязук). Это, как и все сказанное, показывает, что в исследованных конодонтах мы имеем дело не с первичными (гидрогенными) распределениями редких и рассеянных элементов, в том числе РЗЭ, а с существенно трансформированными на стадии позднего диагенеза или позднее. Нормированные по UCC [Rudnick, Gao, 2003] значения  $(La/Yb)_{UCC}$  в конодонтах всех трех разрезов варьируют от 0.8 до 1.3, что демонстрирует, в соответствии со сказанным, значительную переработку свойственных им распределений микроэлементов в позднем диагенезе. В то же время корреляция между содержанием Mn в конодонтах и величиной  $(La/Yb)_{UCC}$  отсутствует ( $r = 0.09$ ) (рис. 7).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные данные позволяют сделать ряд выводов относительно систематики РЗЭ, Y, Th, U и Mn в конодонтах верхнего девона области Передовой складчатости западного склона Южного Урала. Во-первых, нормированные по PAAS спектры распределения РЗЭ во всех образцах конодонтов демонстрируют заметное обогащение средними лантаноидами. Свойственные им отрицательные и положительные Се аномалии в подобной ситуации отражают контроль со стороны позднедиагенетических процессов и не могут рассматриваться как индикатор окислительно-восстановительных характеристик морской воды позднего девона. Во-вторых, это же следует и из высоких величин  $\Sigma РЗЭ$  во всех образцах конодонтов (173–1211 г/т), а также достаточно высоких значений  $СРЗЭ/СРЗЭ^*$  и ряда других параметров спектров. В-третьих, на ведущую роль позднедиагенетических процессов в формировании свойственного конодонтам распределения РЗЭ указывает и локализация их точек на диаграмме La–Y. В-четвертых, конодонты верхнего девона Южного Урала характеризуются значениями отношения Y/No от  $\approx 26$  до 32. Вместе с содержанием Th > 2.9 г/т и отмеченными геохимическими особенностями это показывает, что распределение лантаноидов в конодонтах в существенной степени сопоставимо с тем, что контролируется преимущественно литогенным (от 90 до более 99%) источником РЗЭ. В-пятых, конодонты аскынского и макаровского горизонтов области передовой складчатости Южного Урала обладают величинами  $\epsilon Nd(t)$ , варьирующими от  $-3.6 \dots -4.0$  до  $-2.8$  (разрез Лемезинский). Это позволяет сделать вывод о том, что изотопный состав Nd в конодонтах сформирован под влиянием вод открытого океана, характеризовавшихся существенным привнесом радиогенного Nd. Другой причиной высоких величин  $\epsilon Nd(t)$  мог быть более глобальный фактор, а именно – максимум морской трансгрессии, что, как правило, ведет к поступлению более радиогенных вод океана на шельфы. В-шестых, содержание U в ко-

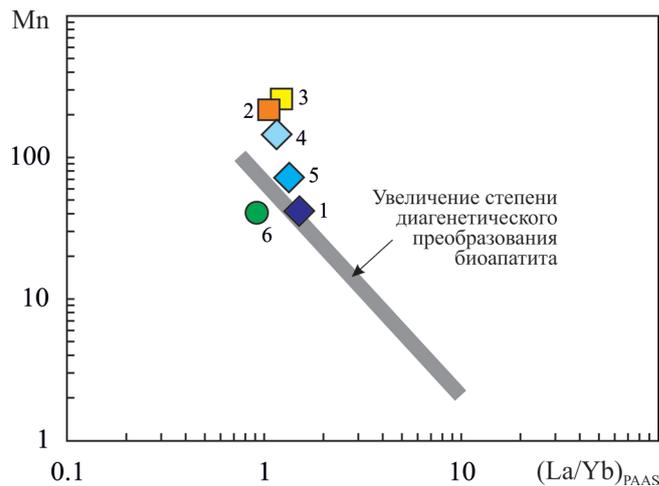


Рис. 7. Распределение точек конодонтов верхнего девона на диаграмме  $(La/Yb)_{PAAS}-Mn$  [Zhang et al., 2016].

Fig. 7. Distribution of the Upper Devonian conodont data points on the diagram  $(La/Yb)_{PAAS}-Mn$ , after [Zhang et al., 2016].

нодонтах варьирует от 4.4–4.7 г/т (разрез Куккараук) до 45.3–46.2 г/т (разрез Рязук). Вместе со значениями U/Th это также указывает на литогенный источник редких и рассеянных элементов в них. В-седьмых, содержание Mn в конодонтах варьирует от  $\approx 41$  до 257 г/т. Как и все сказанное, это дает основание предполагать, что в исследованных конодонтах мы имеем дело не с гидрогенным распределением редких и рассеянных элементов, а со значительно трансформированным на стадии позднего диагенеза или позднее. Вместе с тем с учетом результатов исследований [Zhao et al., 2013; Zhang et al., 2016; и др.] даже в случае существенной трансформации систематики редких и рассеянных элементов в большом числе конодонтовых элементов существует достаточная вероятность обнаружения в тех же образцах конодонтов с близким к гидрогенному распределению элементов-примесей. Расширение исследований в данном направлении будет способствовать достижению целей, указанных во вступительной части этой работы.

Авторы признательны Н.С. Глушковой за подготовку иллюстраций к статье и Е.С. Шагалову за микрофотосъемку конодонтов.

*Определение микроэлементного состава и Sm-Nd-изотопной систематики конодонтов выполнено при частичной поддержке РФФ (проект № 16-17-10283) (Д.В. Киселева – определение микроэлементного состава конодонтов, М.В. Стрелецкая и М.В. Червяковская – определение Sm-Nd-изотопной систематики конодонтов).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Абрамова А.Н. (1999) Франский ярус западного склона Южного Урала. Уфа: ИГ УфНЦ РАН, 55 с.
- Вотьяков С.Л., Киселева Д.В., Розанов А.Ю., Чередниченко Н.В., Ушатинская Г.Т. (2007) Мультиэлементный масс-спектрометрический микроанализ в исследованиях биоминеральных образований. *Литосфера*, (1), 123-137.
- Дубинин А.В. (2006) Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука, 360 с.
- Зоненшайн Л.П., Кориневский В.Г., Казьмин В.Г., Сорохтин О.Г., Коротеев В.А., Маслов В.А., Зайков В.В., Рудник Г.Б., Кашинцев Г.Л., Матвеевков В.В., Хаин В.В., Зайкова Е.В., Кабанова Л.Я. (1984) Строение и развитие Южного Урала с точки зрения тектоники литосферных плит. *История развития Уральского палеоокеана*. М.: Ин-т океанологии АН СССР, 6-56.
- Иванов К.С. (1987) Методы поисков и выделения конодонтов. Методические рекомендации. Свердловск: УНЦ АН СССР, 118 с.
- Методика палеонтологических исследований. (1973) Под ред. и с предисл. д-ра геол.-мин. наук Д.П. Найдина. М.: Мир, 391 с.
- Путеводитель геологической экскурсии по разрезам палеозоя и верхнего докембрия западного склона Южного Урала и Приуралья. (1995) Сост. В.И. Козлов и др. Уфа: ИГ УНЦ РАН, 176 с.
- Пучков В.Н. (2000) Палеогеодинамика Южного и Среднего Урала. Уфа: Гилем, 146 с.
- Стрелецкая М.В., Зайцева М.В., Киселева Д.В., Солошенко Н.Г. (2016) Оценка возможности применения смол TRU, LN, DOWEX 50×8 для подготовки проб к изотопному масс-спектрометрическому анализу Sm и Nd. *Минералы: строение, свойства, методы исследования*. Мат-лы VIII Всерос. молодеж. науч. конф. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 156-158.
- Тагариева Р.Ч., Мизенс А.Г. (2015) Разрезы западного склона Южного Урала, перспективные для выбора точки регионального стратотипа нижней границы фаменского яруса. *Литосфера*, (3), 33-56.
- Тейлор С.Р., МакЛеннан С.М. (1988) Континентальная кора: ее состав и эволюция. Пер. с англ. М.: Мир, 384 с.
- Формирование земной коры Урала. (1986) Отв. ред. С.Н. Иванов, С.Г. Самыгин. М.: Наука, 248 с.
- Abramova A.N., Artyushkova O.V. (2004) The Frasnian-Famennian Boundary in the South Urals. *Geol. Quarterly*, **48**(3), 217-232.
- Armstrong H.A., Pearson D.G., Griselin M. (2001) Thermal effects on rare earth element and strontium isotope chemistry in single conodont elements. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**, 435-441.
- Arraes-Mescoff R., Roy-Barman M., Coppola L., Souhaut M., Tachikawa K., Jeandel C., Sempéré R., Yoro C. (2001) The behavior of Al, Mn, Ba, Sr, REE and Th isotopes during in vitro degradation of large marine particles. *Marine Chem.*, **73**(1), 1-19.
- Artyushkova O.V., Maslov V.A., Pazukhin V.N., Kulagina A.G., Tagarieva R.Ch. Mizens L.I., Mizens A.G. (2011) Devonian and Lower Carboniferous type sections of the western South Urals. *Biostratigraphy, Paleogeography and Events in Devonian and Lower Carboniferous Pre-Conference Field Excursion Guidebook. Int. Conf. Ufa*, IG Ufa Research Centre of RAS, 92 p.
- Bau M. (1996) Controls on the fractionation of isoivalent trace elements in magmatic and aqueous systems: Evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **123**, 323-333.
- Bau M., Dulski P. (1996) Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron formations, Transvaal Supergroup, South Africa. *Precamb. Res.*, **79**, 37-55.
- Bright C.A., Cruse A.M., Lyons T.W., MacLeod K.G., Glascock M.D., Ethington R.L. (2009) Seawater rare-earth element patterns preserved in apatite of Pennsylvanian conodonts? *Geochim. Cosmochim. Acta*, **73**, 1609-1624.
- Byrne R.H., Sholkovitz E.R. (1996) Marine chemistry and geochemistry of the lanthanides. *The Handbook on the Physics and Geochemistry of the Rare Earths* (Eds K.A. Gschneidner, Jr.L. Eyring). Amsterdam, Elsevier, 497-593.
- Canfield D.E., Thamdrup B. (2009) Towards a consistent classification scheme for geochemical environments, or why we wish the term 'suboxic' would go away. *Geobiology*, **7**, 385-392.
- Chen J.B., Algeo T.J., Zhao L.S., Chen Z.Q., Cao L., Zhang L., Li Y. (2015a) Diagenetic uptake of rare earth elements by bioapatite, with an example from Lower Triassic conodonts of South China. *Earth-Sci. Rev.*, **149**, 181-202.
- Chen X.H., Zhou L., Wei K., Wang J., Li Z.H. (2012) The environmental index of the rare earth elements in conodonts: Evidence from the Ordovician conodonts of the Huanghuachang Section, Yichang area. *Chin. Sci. Bull.*, **57**, 349-359.
- Chen Z.Q., Yang H., Luo M., Benton M.J., Kaiho K., Zhao L.S., Huang Y., Zhang K., Fang Y., Jiang H., Qiu H., Li Y., Tu C., Shi L., Zhang L., Feng X., Chen L. (2015b) Complete biotic and sedimentary records of the Permian-Triassic transition from Meishan section, South China: Ecologically assessing mass extinction and its aftermath. *Earth-Sci. Rev.*, **149**, 67-107.
- DeBaar H.J.W., Bacon M.P., Brewer P.G., Bruland K.W. (1985) Rare earth element distributions in the Pacific and Atlantic oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 1943-1959.
- DeBaar H.J.W., German C.R., Elderfield H., Van Gaans P. (1988) Rare earth element distributions in anoxic waters of the Cariaco Trench. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 1203-1219.
- Dopieralska J. (2003) Neodymium isotopic composition of conodonts as a palaeoceanographic proxy in the Variscan oceanic system Ph. D. Thesis, Justus-Liebig-University. Giessen, 111 p. URL: <http://geb.unigiessen.de/geb/volltexte/2003/1168>
- Dopieralska J., Belka Z., Haack U. (2006) Geochemical decoupling of water masses in the Variscan oceanic system during Late Devonian times. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, **240**, 108-119.
- Dopieralska J., Belka Z., Walczak A. (2016) Nd isotope composition of conodonts: An accurate proxy of sea-level fluctuations. *Gondw. Res.*, **34**, 284-295.
- Elderfield H., Pagett R. (1986) Rare earth elements in ichthyoliths: variations with redox conditions and deposi-

- tional environment. *Sci. Total Environ.*, **49**, 175-197.
- Fadel A., Zigaite Z., Blom H., Pérez-Huerta A., Jeffries T., Märse T., Ahlberg P.E. (2015) Palaeoenvironmental signatures revealed from rare earth element (REE) compositions of vertebrate microremains of the Vesiku Bone Bed (Homerian, Wenlock), Saaremaa Island, Estonia. *Estonian J. Earth Sci.*, **64**(1), 36-41.
- Felitsyn S., Sturesson U., Popov L., Holmer L. (1998) Nd isotope composition and rare earth elements in Early Palaeozoic biogenic apatite from Baltoscandia: A signature of Iapetus ocean water. *Geology*, **26**, 1083-1086.
- German C.R., Elderfield H. (1990) Application of the cerium anomaly as a paleoredox indicator: the ground rules. *Paleoceanography*, **5**, 823-833.
- German C.R., Holliday B.P., Elderfield H. (1991) Redox cycling of rare earth elements in the suboxic zone of the Black Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 3553-3558.
- German C.R., Masuzawa T., Greaves M.J., Elderfield H., Edmond J.M. (1995) Dissolved rare earth elements in the Southern Ocean: cerium oxidation and the influence of hydrography. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 1551-1558.
- Girard C., Lécuyer C. (2002) Variations in Ce anomalies of conodonts through the Frasnian/Famennian boundary of Poland (Kowala Holy Cross Mountains): implications for the redox state of seawater and biodiversity. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, **181**, 299-311.
- Grandjean P., Cappetta H., Michard A., Albarede F. (1987) The assessment of REE patterns and <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd ratios in fish remains. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **84**, 181-196.
- Grandjean-Lécuyer P., Feist R., Albarede F. (1993) Rare earth elements in old biogenic apatites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 2507-2514.
- Haley B.A., Klinkhammer G.P., McManus J. (2004) Rare earth elements in pore water of marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68**, 1265-1279.
- Herwartz D., Münker C., Tütken T., Hoffmann J.E., Wittke A., Barbier B. (2013) Lu-Hf isotope systematics of fossil biogenic apatite and their effects on geochronology. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **101**, 328-343.
- Herwartz D., Tütken T., Münker C., Jochum K.P., Stoll B., Sander P.M. (2011) Timescales and mechanisms of REE and Hf uptake in fossil bones. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **75**, 82-105.
- Holmden C., Creaser R.A., Muehlenbachs K., Bergström S.M., Leslie S.A. (1996) Isotopic and elemental systematics of Sr and Nd in 454 Ma biogenic apatites: implications for paleoseawater studies. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **142**, 425-437.
- Kamber B.S., Webb G.E. (2001) The geochemistry of late Archaean microbial carbonate: implications for ocean chemistry and continental erosion history. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**, 2509-2525.
- Kocsis L., Trueman C.N., Palmer M.R. (2010) Protracted diagenetic alteration of REE contents in fossil bioapatites: direct evidence from Lu-Hf isotope systematics. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **74**, 6077-6092.
- Kowal-Linka M., Jochum K.P., Surmik D. (2014) LA-ICP-MS analysis of rare earth elements in marine reptile bones from the Middle Triassic bonebed (Upper Silesia, S Poland): Impact of long-lasting diagenesis, and factors controlling the uptake. *Chem. Geol.*, **363**, 213-228.
- Lécuyer C., Grandjean P., Barrat J.A., Nolvak J., Emig C., Paris F., Robardet M. (1998)  $\delta^{18}\text{O}$  and REE contents of phosphatic brachiopods: a comparison between modern and Lower Paleozoic populations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **62**, 2429-2436.
- Lécuyer C., Reynard B., Grandjean P. (2004) Rare earth element evolution of Phanerozoic seawater recorded in biogenic apatites. *Chem. Geol.*, **204**, 63-102.
- Li Y., Zhao L., Chen Z.-Q., Algeo T.J., Cao L., Wang X. (2017) Oceanic environmental changes on a shallow carbonate platform (Yangou, Jiangxi Province, South China) during the Permian-Triassic transition: Evidence from rare earth elements in conodont biapatite. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, **486**, 6-16.
- Liu Y.-G., Miah M.R.U., Schmitt R.A. (1988) Cerium: a chemical tracer for paleo-oceanic redox conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 1361-1371.
- MacLeod K.G., Irving A.J. (1996) Correlation of cerium anomalies with indicators of paleoenvironment. *J. Sed. Res.*, **65**, 948-955.
- Martin J.E., Patrick D., Kihm A.J., Foit F.F., Grandstaff D.E. (2005) Lithostratigraphy, tephrochronology, and rare earth element geochemistry of fossils at the classical Pleistocene Fossil Lake area, south central Oregon. *J. Geol.*, **113**, 139-155.
- McLennan S.M. (2001) Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, **2**, 2000GC000109.
- Nozaki Y. (2001) Rare earth elements and their isotopes. *Encyclop. Ocean Sci.*, **4**, 2354-2366.
- Nozaki Y., Zhang J., Amakawa H. (1997) The fractionation between Y and Ho in the marine environment. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **148**, 329-340.
- Pattan J.N., Pearce N.J.G., Mislankar P.G. (2005) Constraints in using Cerium-anomaly of bulk sediments as an indicator of paleo bottom water redox environment: a case study from the Central Indian Ocean Basin. *Chem. Geol.*, **221**, 260-278.
- Pin C., Santos Zalduegui J.F. (1997) Sequential separation of light rare-earth elements, thorium and uranium by miniaturized extraction chromatography: Application to isotopic analyses of silicate rocks. *Anal. Chim. Acta*, **339**, 79-89.
- Reynard B., Lécuyer C., Grandjean P. (1999) Crystal-chemical controls on rare earth element concentrations in fossil biogenic apatites and implications for paleoenvironmental reconstructions. *Chem. Geol.*, **155**, 233-241.
- Rudnick R.L., Gao S. (2003) The Composition of the Continental Crust. *Treatise on Geochemistry*. V. 3 (Eds H.D. Holland, K.K. Turekian). Oxford, Elsevier-Pergamon, 1-64.
- Scher H.D., Martin E.E. (2004) Circulation in the Southern Ocean during the Paleogene inferred from neodymium isotopes. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **228**, 392-405.
- Schulte C.C. (2015) Rare Earth Element Patterns in Conodont Apatite from the Upper Ordovician: Testing Enrichment Sources and Possible Oceanographic Changes. *LSU Master's Theses*. No. 429, 132 p.
- Shields G., Webb G.E. (2004) Has the REE composition of seawater changed over geological time? *Chem. Geol.*, **204**, 103-107.
- Sholkovitz E.R., Schneider D.L. (1991) Cerium redox cycles and rare earth elements in the Sargasso Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 2737-2743.

- Song H.J., Wignall P.B., Tong J.N., Bond D.P.G., Song H.Y., Lai X.L., Zhang K.X., Wang H.M., Chen Y.L. (2012) Geochemical evidence from bio-apatite for multiple oceanic anoxic events during Permian-Triassic transition and the link with end-Permian extinction and recovery. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **353-354**, 12-21.
- Thomas D.J., Bralower T.J., Jones C.E. (2003) Neodymium isotopic reconstruction of Late Paleocene–Early Eocene thermohaline circulation. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **209**, 309-322.
- Trotter J.A., Eggins S.M. (2006) Chemical systematics of conodont apatite determined by laser ablation ICP MS. *Chem. Geol.*, **233**, 196-216.
- Trotter J.A., Gerald J.D.F., Kokkonen H., Barnes C.R. (2007) New insights into the ultrastructure, permeability, and integrity of conodont apatite determined by transmission electron microscopy. *Lethaia*, **40**, 97-110.
- Webb G.E., Kamber B.S. (2000) Rare earth elements in Holocene reefal microbialites: a new shallow seawater proxy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **64**, 1557-1565.
- Wright C.A., Barnes C.R., Jacobsen S.B. (2002) Neodymium isotopic composition of Ordovician conodonts as a seawater proxy: Testing paleogeography. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, **3**(2), 2001GC000195, 17 p.
- Wright J., Schrader H., Holser W.T. (1987) Paleoredox variations in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 631-644.
- Wright J., Seymour R.S., Shaw H.F. (1984) REE and Nd isotopes in conodont apatite: variations with geological age and depositional environment. Conodont Biofacies and Provincialism. Ed. by Clark D.L. *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.*, **196**, 325-340.
- Wright J., Schrader H., Holser W.T. (1987b) Paleoredox variations in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatite. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **51**, 631-644.
- Zhang L., Algeo T.J., Cao L., Zhao L., Chen Z.-Q., Li Z. (2016) Diagenetic uptake of rare earth elements by conodont apatite. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, **458**, 176-197.
- Zhang J., Amakawa H., Nozaki Y. (1994) The comparative behaviors of yttrium and lanthanides in the seawater of the North Pacific. *Geophys. Res. Lett.*, **21**, 2677-2680.
- Zhao L., Chen Z.Q., Algeo T.J., Chen J., Chen Y., Tong J., Gao S., Zhou L., Hu Z., Liu Y. (2013) Rare-earth element patterns in conodont albid crowns: Evidence for massive inputs of volcanic ash during the latest Permian biocrisis? *Global Planet Change*, **105**, 135-151.
- Ziegler W., Sandberg C.F. (1990) The Late Devonian Standard Conodont Zonation. *Cour. Forsch. Inst. Senckenberg*. **121**, 1-115.
- Acta, **65**, 435-441.
- Arraes-Mescoff R., Roy-Barman M., Coppola L., Souhaut M., Tachikawa K., Jeandel C., Sempéré R., Yoro C. (2001) The behavior of Al, Mn, Ba, Sr, REE and Th isotopes during in vitro degradation of large marine particles. *Marine Chem.*, **73**(1), 1-19.
- Artyushkova O.V., Maslov V.A., Pazukhin V.N., Kulagina A.G., Tagarieva R.Ch. Mizens L.I., Mizens A.G. (2011) Devonian and Lower Carboniferous type sections of the western South Urals. *Biostratigraphy, Paleogeography and Events in Devonian and Lower Carboniferous Pre-Conference Field Excursion Guidebook. Int. Conf. Ufa, IG Ufa Research Centre of RAS*, 92 p.
- Bau M. (1996) Controls on the fractionation of isoivalent trace elements in magmatic and aqueous systems: Evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **123**, 323-333.
- Bau M., Dulski P. (1996) Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron formations, Transvaal Supergroup, South Africa. *Precamb. Res.*, **79**, 37-55.
- Bright C.A., Cruse A.M., Lyons T.W., MacLeod K.G., Glascock M.D., Ethington R.L. (2009) Seawater rare-earth element patterns preserved in apatite of Pennsylvanian conodonts? *Geochim. Cosmochim. Acta*, **73**, 1609-1624.
- Byrne R.H., Sholkovitz E.R. (1996) Marine chemistry and geochemistry of the lanthanides. *The Handbook on the Physics and Geochemistry of the Rare Earths* (Eds K.A. Gschneidner, Jr.L. Eyring). Amsterdam, Elsevier, 497-593.
- Canfield D.E., Thamdrup B. (2009) Towards a consistent classification scheme for geochemical environments, or why we wish the term 'suboxic' would go away. *Geobiology*, **7**, 385-392.
- Chen J.B., Algeo T.J., Zhao L.S., Chen Z.Q., Cao L., Zhang L., Li Y. (2015a) Diagenetic uptake of rare earth elements by bioapatite, with an example from Lower Triassic conodonts of South China. *Earth-Sci. Rev.*, **149**, 181-202.
- Chen X.H., Zhou L., Wei K., Wang J., Li Z.H. (2012) The environmental index of the rare earth elements in conodonts: Evidence from the Ordovician conodonts of the Huanghuachang Section, Yichang area. *Chin. Sci. Bull.*, **57**, 349-359.
- Chen Z.Q., Yang H., Luo M., Benton M.J., Kaiho K., Zhao L.S., Huang Y., Zhang K., Fang Y., Jiang H., Qiu H., Li Y., Tu C., Shi L., Zhang L., Feng X., Chen L. (2015b) Complete biotic and sedimentary records of the Permian-Triassic transition from Meishan section, South China: Ecologically assessing mass extinction and its aftermath. *Earth-Sci. Rev.*, **149**, 67-107.
- DeBaar H.J.W., Bacon M.P., Brewer P.G., Bruland K.W. (1985) Rare earth element distributions in the Pacific and Atlantic oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 1943-1959.
- DeBaar H.J.W., German C.R., Elderfield H., Van Gaans P. (1988) Rare earth element distributions in anoxic waters of the Cariaco Trench. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 1203-1219.
- Dopieralska J. (2003) Neodymium isotopic composition of conodonts as a palaeoceanographic proxy in the Variscan oceanic system Ph. D. Thesis, Justus-Liebig-University. Giessen, 111 p. URL: <http://geb.unigiessen.de/geb/voll->

## REFERENCES

- Abramova A.N. (1999) *Franskii yarus zapadnogo sclona Yuzhnogo Urala* [The Frasnian of the Western slope of the Southern Urals]. Ufa, IG USC RAS, 55 p. (In Russian)
- Abramova A.N., Artyushkova O.V. (2004) The Frasnian-Famennian Boundary in the South Urals. *Geol. Quarterly*, **48**(3), 217-232.
- Armstrong H.A., Pearson D.G., Griselin M. (2001) Thermal effects on rare earth element and strontium isotope chemistry in single conodont elements. *Geochim. Cosmochim.*

- texte/2003/1168.
- Dopieralska J., Belka Z., Haack U. (2006) Geochemical decoupling of water masses in the Variscan oceanic system during Late Devonian times. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, **240**, 108-119.
- Dopieralska J., Belka Z., Walczak A. (2016) Nd isotope composition of conodonts: An accurate proxy of sea-level fluctuations. *Gondw. Res.*, **34**, 284-295.
- Dubin A.V. (2006) *Geokhimiya redkozemel'nykh elementov v okeane* [Geochemistry of rare earth elements in the ocean]. Moscow, Nauka Publ., 360 p. (In Russian)
- Elderfield H., Pagett R. (1986) Rare earth elements in ichthyoliths: variations with redox conditions and depositional environment. *Sci. Total Environ.*, **49**, 175-197.
- Fadel A., Zigaite Z., Blom H., Pérez-Huerta A., Jeffries T., Märsse T., Ahlberg P.E. (2015) Palaeoenvironmental signatures revealed from rare earth element (REE) compositions of vertebrate microremains of the Vesiku Bone Bed (Homerian, Wenlock), Saaremaa Island, Estonia. *Estonian J. Earth Sci.*, **64**(1), 36-41.
- Felitsyn S., Stuesson U., Popov L., Holmer L. (1998) Nd isotope composition and rare earth elements in Early Palaeozoic biogenic apatite from Baltoscandia: A signature of Iapetus ocean water. *Geology*, **26**, 1083-1086.
- Formirovanie zemnoi kory Urala.* (1986) (Otv. red. S.N. Ivanov, S.G. Samygin) [Formation of the earth's crust of the Urals (Editors-in-chief S.N. Ivanov, S.G. Samygin)]. Moscow, Nauka Publ., 248 p. (In Russian)
- German C.R., Elderfield H. (1990) Application of the cerium anomaly as a paleoredox indicator: the ground rules. *Paleoceanography*, **5**, 823-833.
- German C.R., Holliday B.P., Elderfield H. (1991) Redox cycling of rare earth elements in the suboxic zone of the Black Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 3553-3558.
- German C.R., Masuzawa T., Greaves M.J., Elderfield H., Edmond J.M. (1995) Dissolved rare earth elements in the Southern Ocean: cerium oxidation and the influence of hydrography. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 1551-1558.
- Girard C., Lécuyer C. (2002) Variations in Ce anomalies of conodonts through the Frasnian/Famennian boundary of Poland (Kowala Holy Cross Mountains): implications for the redox state of seawater and biodiversity. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, **181**, 299-311.
- Grandjean P., Cappetta H., Michard A., Albarede F. (1987) The assessment of REE patterns and  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  ratios in fish remains. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **84**, 181-196.
- Grandjean-Lécuyer P., Feist R., Albarede F. (1993) Rare earth elements in old biogenic apatites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 2507-2514.
- Haley B.A., Klinkhammer G.P., McManus J. (2004) Rare earth elements in pore water of marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68**, 1265-1279.
- Herwartz D., Münker C., Tütken T., Hoffmann J.E., Wittke A., Barbier B. (2013) Lu-Hf isotope systematics of fossil biogenic apatite and their effects on geochronology. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **101**, 328-343.
- Herwartz D., Tütken T., Münker C., Jochum K.P., Stoll B., Sander P.M. (2011) Timescales and mechanisms of REE and Hf uptake in fossil bones. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **75**, 82-105.
- Holmden C., Creaser R.A., Muehlenbachs K., Bergström S.M., Leslie S.A. (1996) Isotopic and elemental systematics of Sr and Nd in 454 Ma biogenic apatites: implications for paleoseawater studies. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **142**, 425-437.
- Ivanov K.S. (1987) *Metody poiskov i vydeleniya konodontov. Metodicheskie rekomendatsii* [Methods of prospecting and selection of conodonts. Methodical recommendations]. Sverdlovsk, USC Akad. Nauk SSSR, 118 p. (In Russian)
- Kamber B.S., Webb G.E. (2001) The geochemistry of late Archaean microbial carbonate: implications for ocean chemistry and continental erosion history. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**, 2509-2525.
- Kocsis L., Trueman C.N., Palmer M.R. (2010) Protracted diagenetic alteration of REE contents in fossil bioapatites: direct evidence from Lu-Hf isotope systematics. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **74**, 6077-6092.
- Kowal-Linka M., Jochum K.P., Surmik D. (2014) LA-ICP-MS analysis of rare earth elements in marine reptile bones from the Middle Triassic bonebed (Upper Silesia, S Poland): Impact of long-lasting diagenesis, and factors controlling the uptake. *Chem. Geol.*, **363**, 213-228.
- Putevoditel' geologicheskoi ekskursii po razrezam paleozoya i verkhnego dokembriya zapadnogo sclona Yuzhnogo Urala i Priural'ya* [Guide to the geological tour of the Paleozoic and Upper Precambrian sections of the Western slope of the Southern Urals and the Cisuralian]. (1995) Ufa, IG USC RAS, 176 p. (In Russian)
- Lécuyer C., Grandjean P., Barrat J.A., Nolvak J., Emig C., Paris F., Robardet M. (1998)  $\delta^{18}\text{O}$  and REE contents of phosphatic brachiopods: a comparison between modern and Lower Paleozoic populations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **62**, 2429-2436.
- Lécuyer C., Reynard B., Grandjean P. (2004) Rare earth element evolution of Phanerozoic seawater recorded in biogenic apatites. *Chem. Geol.*, **204**, 63-102.
- Li Y., Zhao L., Chen Z.-Q., Algeo T.J., Cao L., Wang X. (2017) Oceanic environmental changes on a shallow carbonate platform (Yangou, Jiangxi Province, South China) during the Permian-Triassic transition: Evidence from rare earth elements in conodont bioapatite. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, **486**, 6-16.
- Liu Y.-G., Miah M.R.U., Schmitt R.A. (1988) Cerium: a chemical tracer for paleo-oceanic redox conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 1361-1371.
- MacLeod K.G., Irving A.J. (1996) Correlation of cerium anomalies with indicators of paleoenvironment. *J. Sed. Res.*, **65**, 948-955.
- Martin J.E., Patrick D., Kihm A.J., Foit F.F., Grandstaff D.E. (2005) Lithostratigraphy, tephrochronology, and rare earth element geochemistry of fossils at the classical Pleistocene Fossil Lake area, south central Oregon. *J. Geol.*, **113**, 139-155.
- McLennan S.M. (2001) Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, **2**, 2000GC000109.
- Metodika paleontologicheskikh issledovaniy (Pod red. i s predisl. D.P. Naidina)* [Methods of paleontological research (Ed. and Preface D.P. Naidin)]. (1973) Moscow, Mir Publ., 391 p. (In Russian)
- Nozaki Y. (2001) Rare earth elements and their isotopes. *Encyclop. Ocean Sci.*, **4**, 2354-2366.
- Nozaki Y., Zhang J., Amakawa H. (1997) The fractionation between Y and Ho in the marine environment. *Earth*

- Planet. Sci. Lett.*, **148**, 329-340.
- Pattan J.N., Pearce N.J.G., Mislankar P.G. (2005) Constraints in using Cerium-anomaly of bulk sediments as an indicator of paleo bottom water redox environment: a case study from the Central Indian Ocean Basin. *Chem. Geol.*, **221**, 260-278.
- Pin C., Santos Zalduegui J.F. (1997) Sequential separation of light rare-earth elements, thorium and uranium by miniaturized extraction chromatography: Application to isotopic analyses of silicate rocks. *Anal. Chim. Acta*, **339**, 79-89.
- Puchkov V.N. (2000) *Paleogeodinamika Yuzhnogo i Srednego Urala* [Paleogeodynamics of the Southern and Middle Urals]. Ufa, Gilem Publ., 146 p. (In Russian)
- Reynard B., Lécuyer C., Grandjean P. (1999) Crystal-chemical controls on rare earth element concentrations in fossil biogenic apatites and implications for paleoenvironmental reconstructions. *Chem. Geol.*, **155**, 233-241.
- Rudnick R.L., Gao S. (2003) The Composition of the Continental Crust. *Treatise on Geochemistry*. V. 3 (Eds H.D. Holland, K.K. Turekian). Oxford, Elsevier-Perгамon, 1-64.
- Scher H.D., Martin E.E. (2004) Circulation in the Southern Ocean during the Paleogene inferred from neodymium isotopes. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **228**, 392-405.
- Schulte C.C. (2015) Rare Earth Element Patterns in Conodont Apatite from the Upper Ordovician: Testing Enrichment Sources and Possible Oceanographic Changes. *LSU Master's Theses*. No. 429. 132 p.
- Shields G., Webb G.E. (2004) Has the REE composition of seawater changed over geological time? *Chem. Geol.*, **204**, 103-107.
- Sholkovitz E.R., Schneider D.L. (1991) Cerium redox cycles and rare earth elements in the Sargasso Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 2737-2743.
- Song H.J., Wignall P.B., Tong J.N., Bond D.P.G., Song H.Y., Lai X.L., Zhang K.X., Wang H.M., Chen Y.L. (2012) Geochemical evidence from bio-apatite for multiple oceanic anoxic events during Permian-Triassic transition and the link with end-Permian extinction and recovery. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **353-354**, 12-21.
- Streletskaya M.V., Zaitseva M.V., Kiseleva D.V., Soloshenko N.G. (2016) Evaluation of the possibility of using TRU resin, LN, DOWEX 50×8 for the preparation of samples for isotope ratio mass-spectrometric analysis of Sm and Nd. *Mineraly: stroenie, svoistva, metody issledovaniya*. Mat-ly VIII Vseros. molodezh. nauch. konf. [Minerals: structure, properties, research methods. Mat-ly VIII All-Russian Youth. science. conf.]. Ekaterinburg, IGG UB RAS, 156-158. (In Russian)
- Tagarieva R.Ch., Mizens A.G. (2015) The sections of the western slope of the Southern Urals, promising to select the regional stratotype of the lower boundary of the Famennian stage. *Litosfera*, (3), 33-56. (In Russian)
- Taylor S.R., McLennan S.M. (1988) *Kontinental'naya kora: ee sostav i evolyutsiya* [Continental crust: its composition and evolution]. Moscow, Mir Publ., 384 p. (In Russian)
- Thomas D.J., Bralower T.J., Jones C.E. (2003) Neodymium isotopic reconstruction of Late Paleocene–Early Eocene thermohaline circulation. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **209**, 309-322.
- Trotter J.A., Eggins S.M. (2006) Chemical systematics of conodont apatite determined by laser ablation ICP MS. *Chem. Geol.*, **233**, 196-216.
- Trotter J.A., Gerald J.D.F., Kokkonen H., Barnes C.R. (2007) New insights into the ultrastructure, permeability, and integrity of conodont apatite determined by transmission electron microscopy. *Lethaia*, **40**, 97-110.
- Votyakov S.L., Kiseleva D.V., Rozanov A.Yu., Cherednichenko N.V., Ushatinskaya G.T. (2007) Multielement mass spectrometric microanalysis in biomineral studies formations. *Litosfera*, (1), 123-137. (In Russian)
- Webb G.E., Kamber B.S. (2000) Rare earth elements in Holocene reefal microbialites: a new shallow seawater proxy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **64**, 1557-1565.
- Wright C.A., Barnes C.R., Jacobsen S.B. (2002) Neodymium isotopic composition of Ordovician conodonts as a seawater proxy: Testing paleogeography. *Geochim. Geophys. Geosyst.*, **3**(2), 2001GC000195, 17 p.
- Wright J., Schrader H., Holser W.T. (1987) Paleoredox variations in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 631-644.
- Wright J., Seymour R.S., Shaw H.F. (1984) REE and Nd isotopes in conodont apatite: variations with geological age and depositional environment. Conodont Biofacies and Provincialism. Ed. by Clark D.L. *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.*, **196**, 325-340.
- Wright J., Schrader H., Holser W.T. (1987b) Paleoredox variations in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatite. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **51**, 631-644.
- Zhang L., Algeo T.J., Cao L., Zhao L., Chen Z.-Q., Li Z. (2016) Diagenetic uptake of rare earth elements by conodont apatite. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, **458**, 176-197.
- Zhang J., Amakawa H., Nozaki Y. (1994) The comparative behaviors of yttrium and lanthanides in the seawater of the North Pacific. *Geophys. Res. Lett.*, **21**, 2677-2680.
- Zhao L., Chen Z.Q., Algeo T.J., Chen J., Chen Y., Tong J., Gao S., Zhou L., Hu Z., Liu Y. (2013) Rare-earth element patterns in conodont albid crowns: Evidence for massive inputs of volcanic ash during the latest Permian biocrisis? *Global Planet Change*, **105**, 135-151.
- Ziegler W., Sandberg C.F. (1990) The Late Devonian Standart Conodont Zonation. *Cour. Forsch. Inst. Senckenberg*. **121**, 1-115.
- Zonenshain L.P., Korinevskii V.G., Kaz'min V.G., Sorokhtin O.G., Koroteev V.A., Maslov V.A., Zaikov V.V., Rudnik G.B., Kashintsev G.L., Matveenko V.V., Hain V.V., Zaikova E.V., Kabanova L.Ya. (1984) Structure and development of the Southern Urals from the point of view of tectonics of lithospheric plates. *Istoriya razvitiya Ural'skogo paleookeana* [History of the Urals paleocean]. Moscow, In-t Okeanologii Akad. Nauk SSSR, 6-56. (In Russian)