

Укская свита верхнего рифея Южного Урала: седиментология и геохимия (первые результаты исследований)

А. В. Маслов¹, Д. В. Гражданкин², С. А. Дуб¹, Д. С. Мельник^{2,3},
Т. М. Парфенова^{2,3}, А. В. Колесников², Н. В. Чередниченко¹, Д. В. Киселева¹

¹Институт геологии и геохимии УрО РАН, 620016, г. Екатеринбург, ул. Вонсовского, 15,
e-mails: amas2004@mail.ru, sapurin@igg.uran.ru, kiseleva@igg.uran.ru

²Институт нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН, 630060, г. Новосибирск, просп. Акад. Коптюга, 3,
e-mails: f6oeoua@mac.com, parfenovam@ipgg.sbras.ru, ppp853@gmail.com

³Новосибирский государственный университет, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 1,
e-mail: mds7456@mail.ru

Поступила в редакцию 15.10.2018 г., принята к печати 25.12.2018 г.

Объект исследования. В статье приведены новые данные о карбонатных фациях верхней подсвиты укской свиты верхнего рифея Южного Урала, а также особенностях распределения редкоземельных элементов (РЗЭ) и Y в строматолитовых, обломочных и карбонатно-глинистых породах (валовые пробы и уксуснокислотные вытяжки из них). Впервые обсуждаются особенности состава битумоидов и биомаркеров укской свиты. **Материал и методы.** Изучены литологические особенности известняков непосредственно в разрезе и по серии шлифов. Содержание малых элементов в породах определены методом ICP-MS в ИГГ УрО РАН (г. Екатеринбург), а состав органического вещества – в ИНГГ СО РАН (г. Новосибирск) методами газо-жидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии. **Результаты.** Показано, что в наиболее представительном разрезе верхнеукской подсвиты на восточной окраине г. Усть-Катав можно выделить несколько различающихся по литологии и по мощности толщ/пачек: 1) существенно биогермную, представленную преимущественно крупными органогенными постройками, разделенными межбиогермными фациями (обломочные известняки, биоламиниты и др.); 2) переходную, характеризующуюся частым чередованием органогенных построек и других типов карбонатных пород; 3) зернистых известняков, чередующихся с прослоями микрозернистых известняков. Выше указанных толщ в разрезе вновь наблюдаются строматолитовые биогермы. Присутствие “molar tooth” текстур в карбонатных породах укской свиты дает основание считать, что данная литостратиграфическая единица типового разреза рифея имеет, скорее всего, докриогениевый возраст. **Выводы.** Установлено, что распределение РЗЭ и Y в относительно чистых от силикокластической примеси валовых пробах известняков и уксусно-кислотных вытяжках из них сопоставимо. Нормированные по PAAS спектры распределения РЗЭ + Y характеризуются положительными аномалиями La, Gd и Y и отрицательными аномалиями Eu и Ce. Последние позволяют предполагать, что накопление строматолитосодержащих известняков верхнеукской подсвиты происходило в морском бассейне. Показано, что карбонатные и карбонатно-глинистые породы обеднены органическим веществом. Его источником были два сообщества, в состав которых входили эукариоты и прокариоты, обитавшие в условиях нормальной аэрации и, возможно, пониженной солености вод морского бассейна.

Ключевые слова: Южный Урал, верхний рифей, укская свита, карбонатные породы, седиментология, литология, геохимия, битумоиды, биомаркеры

Sedimentology and geochemistry of the Uk Formation, Upper Riphean, the Southern Urals

A. V. Maslov¹, D. V. Grazhdankin², S. A. Dub¹, D. S. Melnik^{2,3},
T. M. Parfenova^{2,3}, A. V. Kolesnikov², N. V. Cherednichenko¹, D. V. Kiseleva¹

¹Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, Urals Branch of RAS, 15 Vonsovsky st., Yekaterinburg, 620016 Russia,
e-mails: amas2004@mail.ru, sapurin@igg.uran.ru, kiseleva@igg.uran.ru

²Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics, Siberian Branch of RAS, 3 Koptug av., Novosibirsk, 630090 Russia,
e-mails: f6oeoua@mac.com, ParfenovaTM@ipgg.sbras.ru, ppp853@gmail.com

³Novosibirsk State University, 1 Pirogova str., Novosibirsk, 630090 Russia, e-mail: mds7456@mail.ru

Received 15.10.2018, accepted 25.12.2018

Для цитирования: Маслов А.В., Гражданкин Д.В., Дуб С.А., Мельник Д.С., Парфенова Т.М., Колесников А.В., Чередниченко Н.В., Киселева Д.В. (2019) Укская свита верхнего рифея Южного Урала: седиментология и геохимия (первые результаты исследований). *Литосфера*, 19(5), 659–686. DOI: 10.24930/1681-9004-2019-19-5-659-686

For citation: Maslov A.V., Grazhdankin D.V., Dub S.A., Melnik D.S., Parfenova T.M., Kolesnikov A.V., Cherednichenko N.V., Kiseleva D.V. (2019) Sedimentology and geochemistry of the Uk Formation, Upper Riphean, the Southern Urals. *Litosfera*, 19(5), 659–686. DOI: 10.24930/1681-9004-2019-19-5-659-686

© А.В. Маслов, Д.В. Гражданкин, С.А. Дуб, Д.С. Мельник, Т.М. Парфенова, А.В. Колесников, Н.В. Чередниченко, Д.В. Киселева, 2019

Research subject. This article presents new data on carbonate facies of the upper Uk subformation, Upper Riphean of the South Urals. A particular attention is paid to the distribution of rare-earth elements (REE) and yttrium (Y) in stromatolitic and intraclastic limestones and calcareous shales (bulk samples and their acetic acid leachates). **Materials and methods.** We have studied lithological features of limestones in the geological section and in thin sections. The contents of trace elements in rocks were determined by the ICP-MS method at the IGG UB RAS (Yekaterinburg), the composition of organic matter was determined at the IPGG SB RAS (Novosibirsk) by gas-liquid chromatography and chromatography-mass spectrometry. **Results.** The most representative section of the Upper Uk Subformation located along the eastern edge of the town Ust-Katav can be subdivided into several members of different lithology and thickness: (1) bioherm-dominated member comprising large microbialitic build-ups and inter-bioherm sediments (intraclastic limestones, calcareous biolaminites); (2) transitional member characterised by small bioherms alternating with other carbonates; (3) interbedded coarse- and fine-grained limestones. The presence of molar-tooth structures in the carbonate rocks of Uk Formation made it possible to constrain the age of this Upper Riphean formation to pre-Cryogenian. **Conclusions.** There are similarities in REE and Y distribution in both clean (devoid of siliciclastic component) bulk limestone samples and in their acetic acid leachates. PAAS-normalised REE + Y patterns demonstrate positive La, Gd, Y anomalies and negative Eu, Ce anomalies. The latter suggest marine depositional environments for the Upper Uk stromatolitic limestones. The results of the pioneering research into the composition of bitumens and biomarkers from the Upper Uk Subformation have shown that carbonates and shales are depleted in the organic matter. The source material for the organic matter was provided by two types of communities comprising both eukaryotes and prokaryotes and inhabiting well aerated environment, perhaps with lowered salinity of marine water.

Keywords: South Urals, Upper Riphean, Uk Formation, carbonates, sedimentology, lithology, geochemistry, bitumoids, biomarkers

Acknowledgments

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project No. 18-05-00062).

ВВЕДЕНИЕ

Укская свита каратауской серии венчает разрез верхнего рифея Башкирского мегантиклинория (западный склон Южного Урала) (рис. 1), при этом современные оценки возраста отложений укской свиты по глаукониту и хемотратиграфическим данным различны. Возраст свиты больше Rb-Sr возраста Al-глауконита (638 ± 13 млн лет) из песчаников бакеевской свиты, перекрывающей с разрывом известняки укской свиты [Семихатов и др., 2015]. K-Ar и Rb-Sr возраст глауконита из песчаников нижеукской подсвиты составляет соответственно 669 ± 16 и 664 ± 11 млн лет [Зайцева и др., 2008]. Эти возрастные оценки вступают в противоречие с результатами изучения изотопного состава стронция. Отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в наименее измененных известняках укской свиты на коррелируемых стратиграфических уровнях согласуются в трех удаленных разрезах: 0.70533 – в основании, 0.70538–0.70586 – в нижней трети и 0.70605–0.70609 – в верхней части свиты [Кузнецов и др., 2003, 2006; Кузнецов, 2013]. Такие значения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ характерны для докриогениевых (>720 млн лет) отложений. Решить проблему с возрастом укской свиты, на наш взгляд, могут помочь биомаркеры захороненного органического вещества и специфические текстурные особенности пород.

Современная седиментологическая (микрофацциальный анализ, реконструкция осадочных систем), геохимическая (оценка окислительно-восстановительных обстановок седиментации, соотношение карбонатной и терригенной составляющих в разных литотипах, изотопный состав углерода и кислорода в различных микрофациях известняков и его вариации в разрезе, состав био-

маркеров в захороненном органическом веществе и др.) и, тем более, палеобиологическая информация по укской свите, как и для большинства других свит типового разреза рифея Южного Урала, отсутствует. К сожалению, по ряду субъективных и объективных причин исследование карбонатных отложений стратотипа рифея не пошло далее формальных послойных описаний разрезов, сборов и определений строматолитов и микрофитолитов, а также рекогносцировочных (последнее справедливо именно для укской свиты), хотя и внесших заметный вклад в создание обобщенной кривой вариаций $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в Мировом океане, исследований их Sr-, O- и C-изотопной систематики. Вместе с тем еще с конца 1990-х гг. карбонатные, в том числе микробиальные/строматолитовые, железистые и кремнистые породы, а также фосфориты, привлекли внимание исследователей как возможные “архивы” информации о составе древней и современной морской воды [Bau, Moller, 1993; Webb, Kamber, 2000; Van Kranendonk et al., 2003; Bolhar et al., 2004; Shields, Webb, 2004; Bolhar, Van Kranendonk, 2007; и др.]. Было показано, что в таких породах разного возраста нормированное по глинистым сланцам распределение PЗЭ и Y демонстрирует обогащение La, Gd и Y, что присуще часто и современной морской воде. В последние 10–15 лет эти данные и сведения о распределении чувствительных к изменению окислительно-восстановительных обстановок элементов (RST-elements) в хемотропных осадках (при всей сложности и неоднозначности интерпретации аналитических материалов) широко используются для получения информации о составе морской воды геологического прошлого и ее изменении во времени, а также для выявления общих особенностей окислительно-вос-

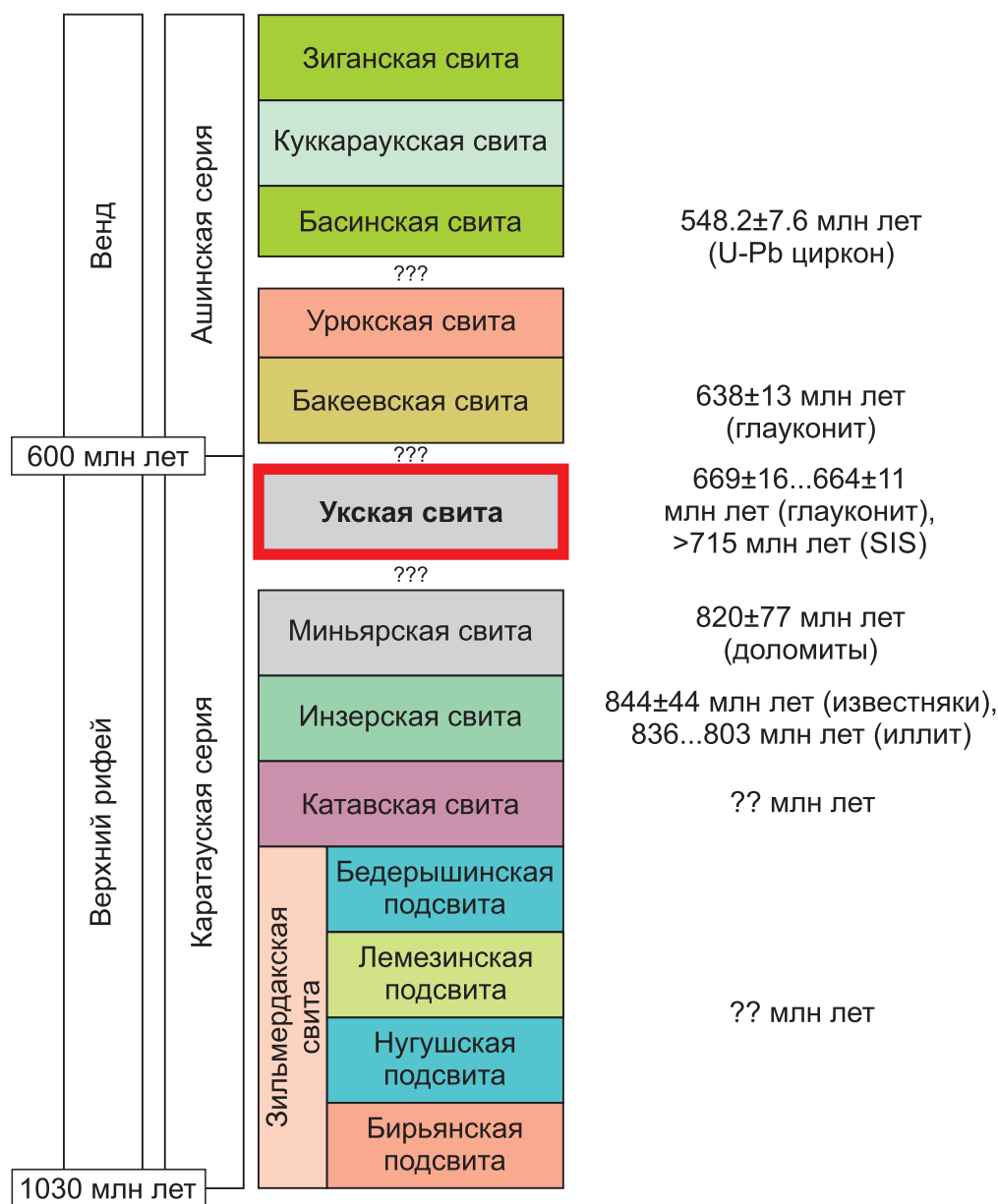


Рис. 1. Сводная стратиграфическая колонка отложений каратауской серии верхнего рифея и ашинской серии венда западного крыла и центральной части Башкирского мегантиклинория.

Значения изотопных возрастов различных литостратиграфических подразделений и границы венда и верхнего рифея приведены по данным [Горожанин, 1995; Овчинникова и др., 1998, 2000; Зайцева и др., 2012; Маслов и др., 2013; Гражданкин, Маслов, 2015; Семихатов и др., 2015; Levashova et al., 2013; Kuznetsov et al., 2017 и др.].

Fig. 1. Generalised stratigraphic column of the Upper Riphean (Karatau Group) and Upper Vendian (Asha Group) deposits on the west flank of the Bashkirian Megaanticlinorium.

Isotope age of the different lithostratigraphic units and Riphean/Vendian boundary are given from published data [Gorozhanin, 1995; Ovchinnikova et al., 1998, 2000; Zaitseva et al., 2012; Maslov et al., 2013; Levashova et al., 2013; Grazhdankin, Maslov, 2015; Semikhatov et al., 2015; Kuznetsov et al., 2017; and others].

становительных параметров бассейнов осадконакопления [Wright et al., 1987; Elderfield, 1988; Frimmel, 2009; Ge et al., 2010; и др.].

Эксперименты по соосаждению РЗЭ с карбонатными минералами наглядно продемонстрировали, что преобладающая часть лантаноидов накапли-

вается в кристаллической решетке карбонатов, где замещает Ca [Terakado, Masuda, 1988; Zhong, Mucci, 1995]. В середине 1980-х гг. предполагалось, что спектры распределения РЗЭ в морских карбонатах не претерпевают существенного изменения при диагенезе [Parekh et al., 1977]. Позднее были описа-

ны случаи диагенетического обогащения карбонатов РЗЭ [Shaw, Wasserburg, 1985]. Кроме того, оказалось, что карбонатные минералы в скелете современных организмов имеют концентрации РЗЭ на порядок ниже, чем в сосуществующих с ними микробиалитах [Webb, Kamber, 2000]. Часто глибоководные карбонатные породы при нормировании по глинистым сланцам характеризуются более выраженными аномалиями ряда элементов, чем мелководные отложения. Следовательно, концентрации РЗЭ и многих других элементов-примесей в “чистых” (без существенной силикокластической примеси) известняках зависят как от их генезиса, так и от постседиментационной истории.

Стратиграфический возраст уксской свиты можно попытаться оценить по составу захороненного органического вещества. Установлено, что отрезок геологической истории в интервале 800–717 млн лет характеризуется специфическим составом биомаркеров эукариот, которые не встречаются ни в более древних, ни в более молодых отложениях. Типичными для этого докриогениевого интервала оказались холестаны, тогда как стераны, алкилированные в положении С-24 (эргостаны, стигмастаны, диностераны, изопропилхолестаны и п-изопропилхолестаны), не встречаются. Кроме того, для этого интервала оказались характерными стераны С28, предварительно определенные как 26-метилхолестаны и получившие название криостаны. Единственные современные организмы, метилирующие стеролы в 26-м положении, – это морские роговые губки *Demospongia* [Brocks et al., 2016]. Начиная с криогения (717 млн лет) в ископаемой летописи широкое распространение получают стераны 24-изопропилхолестаны, представляющие собой фоссилизированные остатки 24-изопропилхолестеролов, которые, в свою очередь, также синтезируются морскими роговыми губками [Love et al., 2009]. Таким образом, если для уксской свиты получится установить наличие криостанов и отсутствие 24-изопропилхолестанов, можно будет с уверенностью предполагать докриогениевый возраст этого стратиграфического подразделения.

Следует отметить, что 24-изопропилхолестеролы в малых количествах также производятся и пелагофициевыми водорослями. Это обусловлено тем, что фермент стерол 24/28-С-метилтрансфераза, ответственный у современных организмов за формирование 24-изопропилхолестеролов, у губок и пелагофициевых водорослей появился независимо в процессе эволюции. Молекулярно-филогенетические исследования показали, что у губок дупликация гена стерола 24/28-С-метилтрансферазы произошла в неопротерозое, тогда как у водорослей это событие приходится на девонское время [Gold et al., 2016]. Этот и другие примеры показывают, что к интерпретации находок биомаркеров необходимо подходить очень осторожно, и что од-

ни и те же стераны могут принадлежать различным организмам. Синтез стеролов у современных протистов все еще слабо изучен, и не исключается вероятность того, что какие-нибудь вымершие организмы также могли синтезировать биомаркеры, не отличимые от биомаркеров губок [Brocks et al., 2016; Botting, Muir, 2017]. Кроме того, до сих пор непонятно, почему распространение 24-изопропилхолестанов резко сокращается в фанерозое [McCaffrey et al., 1994] и почему не удается обнаружить биомаркеры губок в отложениях, содержащих явные ископаемые остатки этих организмов [Парфенова и др., 2017]. Возможно, это обусловлено тафономическими преобразованиями в процессе захоронения и фоссилизации палеобиот, но этот процесс еще до конца не изучен [Pawlowska et al., 2012; Blumenberg et al., 2015].

Поиск и идентификация ископаемых остатков губок в докембрийских отложениях представляет собой фундаментальную научную проблему. Развитие представлений о ранних этапах эволюции животных, а также совершенствование методов палеобиологических исследований неизбежно приводят к пересмотру природы ряда фоссилий [Davies, Nassichuk, 1973; Hill, 1981; Dragastan et al., 1999; Riding, 2004; Anderson, Beauchamp, 2014]. Например, в девонских, каменноугольных и триасовых микробиальных образованиях, считавшихся строматолитами, недавно были обнаружены остатки роговых губок [Luo, Reitner, 2014, 2015]. В таком ключе изучение экологических взаимоотношений микроорганизмов с животными приобретает фундаментальное значение. Наиболее просто устроенные животные, в том числе губки, могут содержать в себе большое количество микроорганизмов-симбионтов [Wilkinson, 1979; Taylor et al., 2007; Burgsdorf et al., 2015]. Губково-микробиальные сообщества нередко демонстрируют структурное и метаболическое единство и по своей организации напоминают микробиальные маты. Ископаемая летопись подобных “губково-микробиальных матов” практически не изучена, однако, по всей вероятности, именно в таких матах на ранних этапах эволюции животных могли создаваться биохимические предпосылки энзиматически контролируемой биоминерализации у животных (формирование кремневых и известковых спикул, известкового базального скелета).

Исходя из сказанного выше, одной из основных задач в настоящее время становится разделение уксской свиты на осадочные системы – совокупности генетически взаимосвязанных геологических тел, которые сформировались в конце позднерифейского этапа геологической истории южноуральского палеобассейна в результате взаимодействия различных физических, химических и биологических факторов. Выявление осадочных систем и содержащейся в них палеобиологической информации

позволит уточнить хроностратиграфический каркас и решить некоторые фундаментальные проблемы расчленения рифея и взаимоотношения подразделений Общей стратиграфической шкалы России со Стандартной глобальной хроностратиграфической шкалой. Секвенс-стратиграфический подход, а также анализ вариаций стабильных изотопов кислорода и углерода в карбонатах будут способствовать корректной “развертке” хроностратиграфической шкалы по латерали и повысят разрешающую способность региональной и местной стратиграфических шкал. Второй, не менее важной, задачей является поиск ископаемых остатков губок среди широко представленных в верхнеукской подсвите строматолитов. Третья задача – исследование систематики РЗЭ и Y, а также RST-элементов в карбонатных породах различного генезиса (хемогенных, биохемогенных и механогенных) и реконструкция по полученным данным, с учетом показателей по биомаркерам, окислительно-восстановительных параметров морской воды конца позднего рифея.

ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Укская свита впервые выделена С.М. Домрачевым [1952] и детально изучена Ю.Р. Беккером [1958, 1961]. Послойные описания отдельных ее разрезов приведены в [Козлов, 1973, 1982; Стратотип..., 1983, Путеводитель..., 1995; и др.]. Подразделяется свита на две подсвиты – нижнюю, терригенно-карбонатную, и верхнюю – собственно карбонатную. Нижняя подсвита (мощность 70–150 м) сложена глауконит-кварцевыми песчаниками и алевролитами, глинистыми сланцами, известняками (в том числе глинистыми и комковатыми разностями) и известковистыми доломитолитами. Верхняя подсвита (140–300 м) представлена преимущественно серыми, темно- и светло-серыми строматолитовыми и зернистыми известняками, иногда слабо доломитизированными. Строматолитовые известняки слагают крупные биогермы, тогда как зернистые (калькаренины, строматокластиты и др.) и известняки с биоламинитовой текстурой (“пластовые строматолиты”) принадлежат к межбиогермным фациям. Наиболее полным разрезом укской свиты является разрез на восточной окраине г. Усть-Катав Челябинской области (рис. 2). Здесь в разрезе свиты В.И. Козловым [1982; Путеводитель..., 1995] описано 10 “слоев” мощностью от 2 до 60 м (рис. 3).

Для нижней части укской свиты характерны строматолитовые постройки *Patomella kelleri* [Стратотип..., 1982]. Строматолиты верхней части укской свиты первоначально определялись как *Gymnosolen ramsayi* – типичный представитель так называемого “миньярского строматолитового подкомплекса” [Крылов, 1963], однако по результатам

дополнительных сборов и переизучения было показано, что укские постройки имеют определенные отличия от миньярских и по морфологии, и по текстурно-структурным особенностям, что позволило выделить новые формальные виды *Linella ukka*, *Linella simica* и *Tungussia bassa* [Крылов, 1967, 1975]. Основное отличие *Linella* от *Tungussia* заключается в ориентировке столбиков: считается, что более вертикально расположенные *Linella* приурочены к центральным частям строматолитовых биогермов, а горизонтально и полого наклоненные *Tungussia* – к боковым частям этих биогермов. Следует отметить, что М.Е. Раабен и В.Е. Забродин [1972] первоначально высказывали сомнения в самостоятельности группы *Linella*, помещая ее в синонимику *Tungussia*, однако целый ряд характерных признаков, таких как многократное ветвление, своеобразные боковые отростки, позволили сохранить ранг группы [Стратотип..., 1982].

Для исследований особенностей распределения в известняках РЗЭ и Y из разреза верхнеукской подсвиты отобран ряд образцов различных литотипов (карбонатно-глинистые породы, калькаренины, известняки с обломками строматолитов/строматокластиты, а также пластовые, пластово-столбчатые и столбчатые строматолиты), в которых методом ICP-MS в ИГГ УрО РАН (г. Екатеринбург) определены содержания РЗЭ и Y как в валовых пробах, так и в уксуснокислотных вытяжках из них. Методика получения последних включала обработку навесок массой 100 мг двумя миллилитрами 10%-й уксусной кислоты при комнатной температуре во фторопластовых бюксах с крышками. После полного прекращения газовой выделения полученные смеси были выдержаны при комнатной температуре 48 ч. Нерастворимые остатки (от 1 до 80% от массы исходных навесок) пропускались через фильтр “синяя лента” и промывались дистиллированной водой.

Исследование характеристик органического вещества (ОВ) и его компонентов выполнено по 15 образцам. Для этого породы дробили до 0.25 мм и далее обрабатывали 10%-й соляной кислотой в целях получения нерастворимого остатка (НО). На экспресс-анализаторе АН-7529 методом сжигания в кислороде навесок НО определено содержание в породах органического углерода (C_{org}). Из раздробленных проб хлороформом при комнатной температуре были экстрагированы битумоиды (при этом экстракт очищен ртутью от элементарной серы). Вследствие аномально низких содержаний битумоидов в породах полученные из разных проб (но со сходными литологическими особенностями и содержаниями C_{org} и НО) экстракты нами объединены. В дальнейшем они были разделены на фракции насыщенных, ароматических углеводородов (УВ), сумму смол и асфальтенов (5 образцов). Из объединенных проб битумоидов известко-



Рис. 2. Общий вид разреза верхней части каратауской и низов ашинской серий верхнего докембрия на восточной окраине г. Усть-Катав.

Карбонатные породы верхнеукской подсвиты – в центре верхнего снимка.

Fig. 2. Overall view of the Upper Precambrian Karatau (upper part) and Asha (lowermost part) groups in a section near the eastern edge of the Ust-Katav town.

Carbonate rocks of the Upper Uk Subformation are displayed in the center of the upper photograph.

вого аргиллита (1701-04) и глинистого известняка (1701-08) выделены суммы УВ и смолисто-асфальтеновых компонентов. Индивидуальный состав УВ метано-нафтеновых фракций (нормальные алканы и изопреноиды) проанализирован на хроматографе «5890 series II Gas Chromatograph», изучены газо-жидкостные хроматограммы (ГЖХ). Высокомолекулярные насыщенные УВ исследованы на хромато-масс-спектрометрической системе Agilent 5973N.

Химический состав представительных валовых образцов преимущественно карбонатных пород верхнеукской подсвиты приведен в табл. 1. В табл. 2 можно найти сведения о присущих им концентрациях РЗЭ и Y, а также параметрах нормированных по РААС спектров лантаноидов. В табл. 3 содержатся те же данные для уксуснокислотных вытяжек. Характеристика ОВ пород верхнеукской подсвиты представлена в табл. 4.

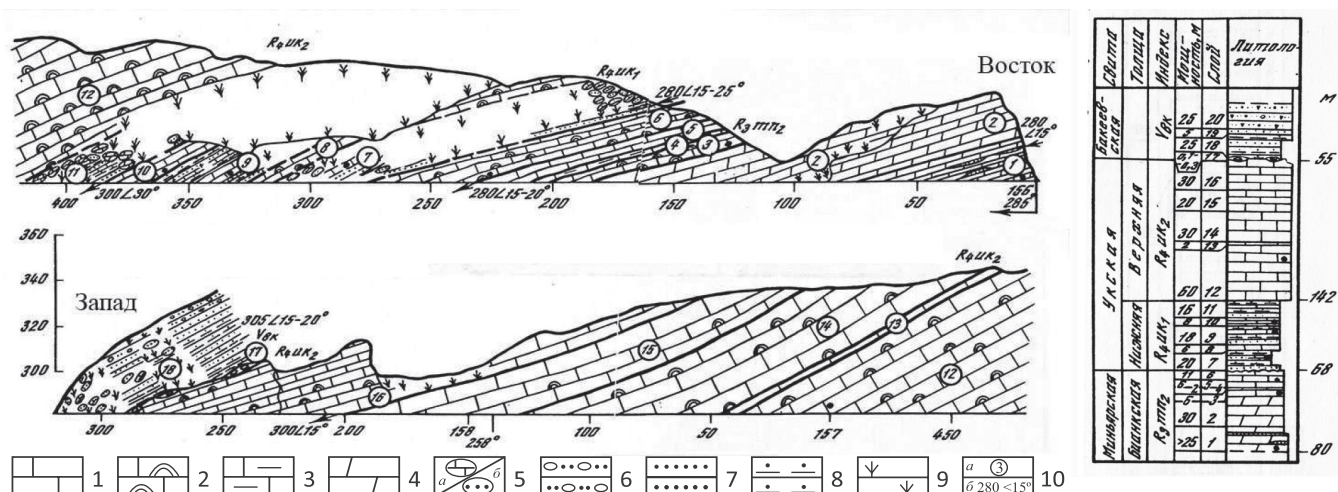


Рис. 3. Разрез и стратиграфическая колонка верхнедокембрийских образований по правому берегу р. Юрюзань выше г. Усть-Катав [Козлов, 1982].

1 – известняки, 2 – строматолитовые известняки, 3 – глинистые известняки, 4 – доломиты, 5 – глыбы известняков (а) и песчаников (б), 6 – гравелиты, 7 – песчаники, 8 – алевролиты, 9 – задерновано, 10 – номер слоя (а) и элементы залегания (б).

Fig. 3. Stratigraphic column and section of the Upper Precambrian deposits on the right bank of the Yuryuzan River, upstream near the Ust-Katav town [Kozlov, 1982].

1 – limestones, 2 – stromatolitic limestones, 3 – muddy limestones, 4 – dolostones, 5 – blocks of limestones (a) and sandstones (б), 6 – gravelites, 7 – sandstones, 8 – siltstones, 9 – grass-covered intervals, 10 – number of layer (a) and trend and deep of rocks (б).

Таблица 1. Содержание основных породообразующих оксидов в представительных образцах карбонатных пород верхнеукской подсвиты, мас. %

Table 1. The content of the main rock-forming oxides in representative samples of carbonate rocks of the Upper Uk Subformation, wt %

Компо- нент	Тип породы											
	1	2	3	4					5	6	7	
	Номер образца											
	1701-26	1701-29	1701-14	1701-19	1701-01	1701-27	1701-39	1701-37	1701-38	1701-32	1701-06	1701-20
SiO ₂	54.39	—	2.58	2.50	4.96	0.44	4.70	1.00	3.42	11.53	1.23	8.02
TiO ₂	0.77	0.01	0.04	0.04	0.07	0.02	0.06	0.03	0.04	0.18	0.02	0.10
Al ₂ O ₃	15.17	—	0.67	0.66	1.24	0.19	1.15	0.36	0.78	2.66	0.30	1.87
Fe2O ₃ общ	3.98	0.09	0.19	0.18	0.43	0.11	—	0.13	0.38	1.91	0.23	0.44
CaO	9.17	56.05	53.20	54.00	51.65	54.95	51.75	54.44	52.84	40.80	54.66	47.99
MgO	1.42	—	0.53	0.50	0.52	0.37	0.39	0.42	0.45	4.11	0.47	0.81
MnO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.03	—	—
K ₂ O	5.09	—	0.18	0.17	0.36	0.05	0.30	0.09	0.21	0.84	0.09	0.61
Na ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.23	—	—
P ₂ O ₅	0.04	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
П.п.п.	10.10	43.30	42.50	42.00	40.70	43.70	41.20	43.40	41.80	37.70	42.90	40.00
Сумма	100.16	100.07	100.03	100.19	100.06	99.94	100.01	99.98	100.04	100.01	100.03	100.02
НО	82.00	1.00	2.40	2.00	7.00	0.70	4.5-6.5	2.00	4.70	16.50	1.60	10.70

Примечание. Тип породы: 1 – карбонатно-глинистая порода; 2 – калькарениит; 3 – известняки с обломками строматолитов (строматокластиты); 4 – пластовые строматолиты; 5 – пластово-столбчатые строматолиты; 6 – тонкостолбчатые строматолиты; 7 – столбчатые строматолиты. Прочерк – не обнаружено. П.п.п. – потери при прокаливании, НО – нерастворимый остаток.

Note. Type of rock: 1 – carbonate-clay rock; 2 – calcarenite; 3 – limestones with fragments of stromatolites (stromatoclastites); 4 – planar stromatolites; 5 – low-columnar stromatolites; 6 – thin columnar stromatolites; 7 – columnar stromatolites. Dash – not detected. П.п.п. – loss on ignition, НО – insoluble residue.

Таблица 2. Содержание редкоземельных элементов и Y в представительных образцах (валовые пробы) карбонатных пород верхнеукской подсвиты, г/т**Table 2.** The content of rare-earth elements and Y in representative bulk samples of carbonate rocks of the Upper Uk Subformation, ppm

Компо- нент	Тип породы											
	1	2	3	4					5	6	7	
	Номер образца											
	1701-26	1701-29	1701-14	1701-19	1701-01	1701-27	1701-39	1701-37	1701-38	1701-32	1701-06	1701-20
НО,мас. %	82.00	1.00	2.40	2.00	7.00	0.70	4.5-6.5	2.00	4.70	16.50	1.60	10.70
La	8.96	0.65	3.19	3.14	4.13	1.33	3.91	1.42	2.61	12.79	3.14	8.66
Ce	12.76	1.44	6.11	5.34	7.59	2.65	7.15	2.76	4.72	25.43	6.48	18.71
Pr	1.34	0.16	0.75	0.69	0.94	0.32	0.94	0.32	0.59	3.35	0.76	2.19
Nd	4.44	0.64	2.95	2.83	3.69	1.30	3.67	1.29	2.40	13.30	3.03	8.85
Sm	0.84	0.16	0.62	0.58	0.75	0.24	0.76	0.25	0.48	2.74	0.60	1.82
Eu	0.17	0.03	0.12	0.12	0.15	0.04	0.15	0.05	0.10	0.50	0.12	0.34
Gd	0.81	0.18	0.65	0.68	0.77	0.25	0.76	0.25	0.52	2.72	0.62	1.81
Tb	0.14	0.02	0.09	0.10	0.11	0.03	0.12	0.04	0.08	0.40	0.09	0.26
Dy	0.90	0.15	0.56	0.61	0.69	0.21	0.65	0.20	0.45	2.22	0.52	1.51
Y	6.94	1.88	5.22	6.14	6.04	1.60	5.50	1.65	4.35	16.27	4.46	11.18
Ho	0.21	0.04	0.13	0.14	0.15	0.04	0.14	0.04	0.10	0.45	0.11	0.32
Er	0.68	0.10	0.36	0.42	0.42	0.13	0.43	0.14	0.28	1.30	0.67	0.99
Tm	0.11	0.01	0.05	0.05	0.06	0.02	0.06	0.02	0.04	0.18	0.05	0.13
Yb	0.78	0.09	0.31	0.33	0.41	0.11	0.39	0.12	0.26	1.21	0.29	0.84
Lu	0.12	0.01	0.05	0.05	0.06	0.02	0.06	0.02	0.04	0.17	0.04	0.12
Y/Ho	32.80	50.30	41.90	44.20	41.50	38.00	38.20	38.10	43.80	35.90	39.70	34.60
(Gd/Yb) _{Sh}	0.63	1.22	1.25	1.25	1.15	1.39	1.19	1.34	1.21	1.36	1.28	1.30
(La/Yb) _{Sh}	0.85	0.53	0.75	0.70	0.75	0.89	0.75	0.92	0.74	0.78	0.80	0.76
Gd/Gd*	1.02	1.34	1.22	1.27	1.15	1.29	1.15	1.22	1.21	1.20	1.19	1.19
Y/Y*	1.27	1.99	1.57	1.68	1.52	1.37	1.44	1.40	1.64	1.29	1.47	1.27
Eu/Eu*	0.99	0.82	0.89	0.86	0.93	0.84	0.90	0.86	0.89	0.86	0.91	0.89
Ce/Ce*	0.85	1.03	0.91	0.84	0.89	0.95	0.86	0.94	0.88	0.90	0.97	0.99
Pr/Pr*	1.05	0.97	1.03	1.04	1.05	1.00	1.08	1.01	1.03	1.07	1.01	1.00

Примечание. Тип породы: 1 – карбонатно-глинистая порода, 2 – калькаренит, 3 – известняки с обломками строматолитов (строматокластиты), 4 – пластовые строматолиты, 5 – пластово-столбчатые строматолиты, 6 – тонкостолбчатые строматолиты, 7 – столбчатые строматолиты. НО – нерастворимый остаток. Значок «_{sh}» указывает на нормирование по PAAS.

Note. Type of rock: 1 – carbonate-clay rock, 2 – calcarenite, 3 – limestones with fragments of stromatolites (stromatoclastites), 4 – planar stromatolites, 5 – low-columnar stromatolites, 6 – thin columnar stromatolites, 7 – columnar stromatolites. NO – insoluble residue. The “_{sh}” icon indicates normalization by PAAS.

КАРБОНАТНЫЕ ФАЦИИ ВЕРХНЕУКСКОЙ ПОДСВИТЫ

Уникальной особенностью верхнеукской подсвиты в разрезе на восточной окраине г. Усть-Катав является ее заметная фациальная неоднородность как по вертикали, так и по латерали. Как отмечено выше, большая часть подсвиты представлена органогенными постройками различного размера, состоящими из столбчатых строматолитов *Linella*

ukka, *Linella simica* и *Tungussia bassa*. Пластовые строматолиты/биоламиниты граничат (связаны как резкими, так и постепенными переходами) со столбчатыми разностями или с глинисто-карбонатными отложениями и часто формируют межбиогермное заполнение. Роль зернистых (в основном обломочных) известняков возрастает верх по разрезу – от участия в составе межбиогермных фаций до образования самостоятельных слоев. На одном из верхних уровней разреза, где биогермы отсут-

Таблица 3. Содержание редкоземельных элементов и Y в уксуснокислотных вытяжках из представительных образцов карбонатных пород верхнеукской подсвиты, г/т

Table 3. The content of rare-earth elements and Y in acetic acid leachates from representative samples of carbonate rocks of the Upper Uk Subformation, ppm

Компо- нент	Тип породы											
	1	2	3	4					5	6	7	
	Номер образца											
	1701-26	1701-29	1701-14	1701-19	1701-01	1701-27	1701-39	1701-37	1701-38	1701-32	1701-06	1701-20
НО,мас. %	82.00	1.00	2,40	2.00	7.00	0.70	4.50–6.50	2.00	4.70	16.50	1.60	10.70
La	3.329	0.659	2.958	2.987	4.008	0.884	3.567	1.247	2.458	11.539	2.972	7.886
Ce	8.008	1.439	5.548	4.953	7.241	1.721	6.406	2.339	4.312	23.914	5.493	17.494
Pr	1.472	0.152	0.672	0.633	0.876	0.198	0.792	0.258	0.534	3.185	0.684	2.000
Nd	6.432	0.611	2.586	2.491	3.262	0.748	2.939	0.965	1.982	12.221	2.552	7.748
Sm	1.353	0.130	0.507	0.502	0.605	0.139	0.554	0.168	0.378	2.428	0.494	1.474
Eu	0.220	0.027	0.104	0.101	0.117	0.024	0.107	0.033	0.075	0.432	0.095	0.279
Gd	0.964	0.149	0.513	0.538	0.586	0.127	0.535	0.159	0.388	2.135	0.470	1.432
Tb	0.108	0.020	0.071	0.076	0.077	0.016	0.072	0.022	0.050	0.290	0.060	0.185
Dy	0.562	0.128	0.447	0.474	0.457	0.095	0.421	0.125	0.299	1.606	0.353	1.052
Y	4.276	1.784	4.853	5.538	5.602	1.071	4.882	1.381	3.660	13.899	4.158	10.340
Ho	0.105	0.030	0.096	0.102	0.096	0.020	0.090	0.026	0.063	0.305	0.076	0.210
Er	0.272	0.084	0.270	0.286	0.277	0.060	0.259	0.077	0.181	0.827	0.211	0.578
Tm	0.035	0.011	0.036	0.039	0.036	0.009	0.034	0.011	0.024	0.112	0.028	0.075
Yb	0.226	0.065	0.221	0.229	0.229	0.051	0.205	0.058	0.146	0.671	0.176	0.477
Lu	0.031	0.009	0.032	0.031	0.032	0.007	0.029	0.009	0.021	0.091	0.025	0.065
Y/Ho	40.70	60.00	50.80	54.10	58.30	52.80	54.20	52.30	57.70	45.60	54.80	49.20
(Gd/Yb) _{Sh}	2.58	1.40	1.41	1.42	1.55	1.52	1.58	1.64	1.61	1.92	1.62	1.82
(La/Yb) _{Sh}	1.09	0.75	0.99	0.96	1.29	1.29	1.28	1.58	1.25	1.27	1.25	1.22
Y/Y*	1.40	2.30	1.87	2.00	2.13	1.95	2.00	1.91	2.12	1.58	2.03	1.75
Eu/Eu*	0.91	0.91	0.96	0.91	0.93	0.87	0.93	0.94	0.92	0.89	0.92	0.90
Ce/Ce*	0.83	1.05	0.91	0.83	0.89	0.95	0.88	0.95	0.87	0.91	0.89	1.02
Pr/Pr*	1.21	0.95	1.04	1.06	1.06	1.03	1.07	1.01	1.07	1.10	1.08	1.01

Примечание. См. табл. 2.

Note. See Table 2.

ствуют, обнаружены прослои с текстурой “molar tooth”¹. Далее мы рассмотрим только некоторые особенности главных литотипов и пространственные взаимоотношения фаций.

Столбчатые строматолиты слагают разнообразные биогермы. Самые мелкие из них (диаметром менее 1 м) изометричные (рис. 4а), средние по размерам (1–1.5 м) постройки напоминают собой кусты (рис. 4б), а наиболее крупные (более 1.5 м) характеризуются асимметричным строением и неправильной формой. Рост кустистовид-

ных биогермов, несомненно, отчасти обеспечивался способностью строматолитовых столбиков к ветвлению (рис. 4в). Рост постройки обычно начинался с одной колонии (точечное заложение). Чаще всего в основании и центральных частях биогермов можно встретить субвертикально-ориентированные (по отношению к предполагаемым первичным элементам залегания) столбики. Ближе к краям биогермов углы наклона “ветвей”, как правило, возрастают, а вблизи подошвы и на периферии некоторых построек обнаруживаются горизонтально-ориентированные индивиды (рис. 4г). Наличие разноориентированных столбиков может свидетельствовать о весьма интенсивном росте биогермов, связанном, вероятнее всего, с конкуренцией за пространство и свет между обособившимися колониями микроорганизмов. Однако помимо фототаксиса, возможно, имели место и другие меха-

¹ Под “molar tooth” текстурой обычно понимается система светлых карбонатных жилок неправильной формы толщиной n1 мм, пронизывающих темноокрашенные пласты известняков и расположенных под различными углами к границам слоев [Маслов, 2005; см. также ссылки в этой работе].

Таблица 4. Характеристика органического вещества карбонатных и карбонатно-глинистых пород верхнеукской подсвиты**Table 4.** Characteristics of the organic matter of carbonate and carbonate-clay rocks of the Upper Uk Subformation

Группа битумоидов	Номер файла ГЖХ, ХМС	Номер образца (полевой)	Литология	НО, %	C _{орг} , %	b _{хл} , %	β,	Групповой состав, % на битумоид			
								Углеводороды			Сумма смол и асфальтенов
								Насыщенные	Ароматические	Сумма	
1	8271	1701-20	Известняк строматолитовый	8.00	0.02	0.002	6.3	31.95	8.88	40.83	59.17
		1701-21		0.77	0.01	0.003	27.6				
		1701-22		3.80	0.02	0.002	8.0				
	8272	1701-37	Известняк биоламинитовый	1.56	0.04	0.002	3.3	21.95	8.94	30.89	69.11
		1701-01		7.00	0.05	0.002	3.1				
2	8286	1701-32	Известняк строматолитовый	14.90	0.04	0.001	2.4	19.74	1.97	21.71	78.29
		1701-23		5.40	0.02	0.001	4.4				
		1701-18		3.00	0.02	0.002	9.3				
		1701-24		2.00	0.01	0.001	8.2				
	8287	1701-05	Известняк обломочный	10.80	0.05	0.002	2.4	14.85	0.99	15.84	84.16
		1701-27	Известняк	1.17	0.01	0.002	10.9				
	8293	1701-06	Известняк строматолитовый	3.20	0.02	0.001	4.3	20.88	4.40	25.27	74.73
		1701-38		4.70	0.01	0.002	9.1				
	8285*	1701-04	Аргиллит известковый	67.60	0.18	0.002	1.0	-	-	22.99	77.01
		1701-08	Глинистый известняк	24.80	0.12	0.003	1.5				

* Из объединенных проб битумоидов (обр. 1701-04 и обр. 1701-08) выделены суммы УВ и смолисто-асфальтеновых компонентов.

* From the combined samples of bitumen (1701-04 and 1701-08) allocated amounts of HC and tar-asphaltene components.

низмы, определяющие рост столбиков по латерали (например, реотаксис). Формирование крупных асимметричных биогермов, по всей видимости, начиналось одновременно в нескольких точках. В качестве субстрата для новых построек нередко использовался ранее существовавший биогерм. Достаточно сложное строение биогермов заставляет предполагать, что среди строматолитообразователей могли быть таксоны относительно высокоорганизованных протистов или даже многоклеточные организмы.

Межбиогермные фации представлены биоламинитами (пластовыми строматолитами), карбонатно-глинистыми и глинисто-карбонатными породами и/или отчетливо зернистыми известняками, иногда чередующимися друг с другом. Биогермы часто имеют резкие боковые границы (рис. 4д), которые отражают смену текстурных и структурных особенностей пород разреза, а иногда и не-

которое изменение минерального состава отложений. Наиболее ярко это выражено на участках, где апикальные части субгоризонтально-ориентированных строматолитовых столбиков массивных биогермов граничат с зернистыми отчетливо слоистыми известняками.

Пластовые строматолиты/биоламиниты нередко сменяют столбчатые разности как по латерали, так и по вертикали. При этом, если по латерали такие переходы весьма отчетливы (рис. 4е), то по вертикали столбчатые строматолиты иногда постепенно замещаются пластовыми. Данное, на наш взгляд существенное, обстоятельство подразумевает, что определяющим фактором в большей степени является гидродинамика среды, нежели состав строматолитообразующей биоты. В такой ситуации диагностика формальных морфологических видов усложняется и фактически теряет целесообразность. Кроме

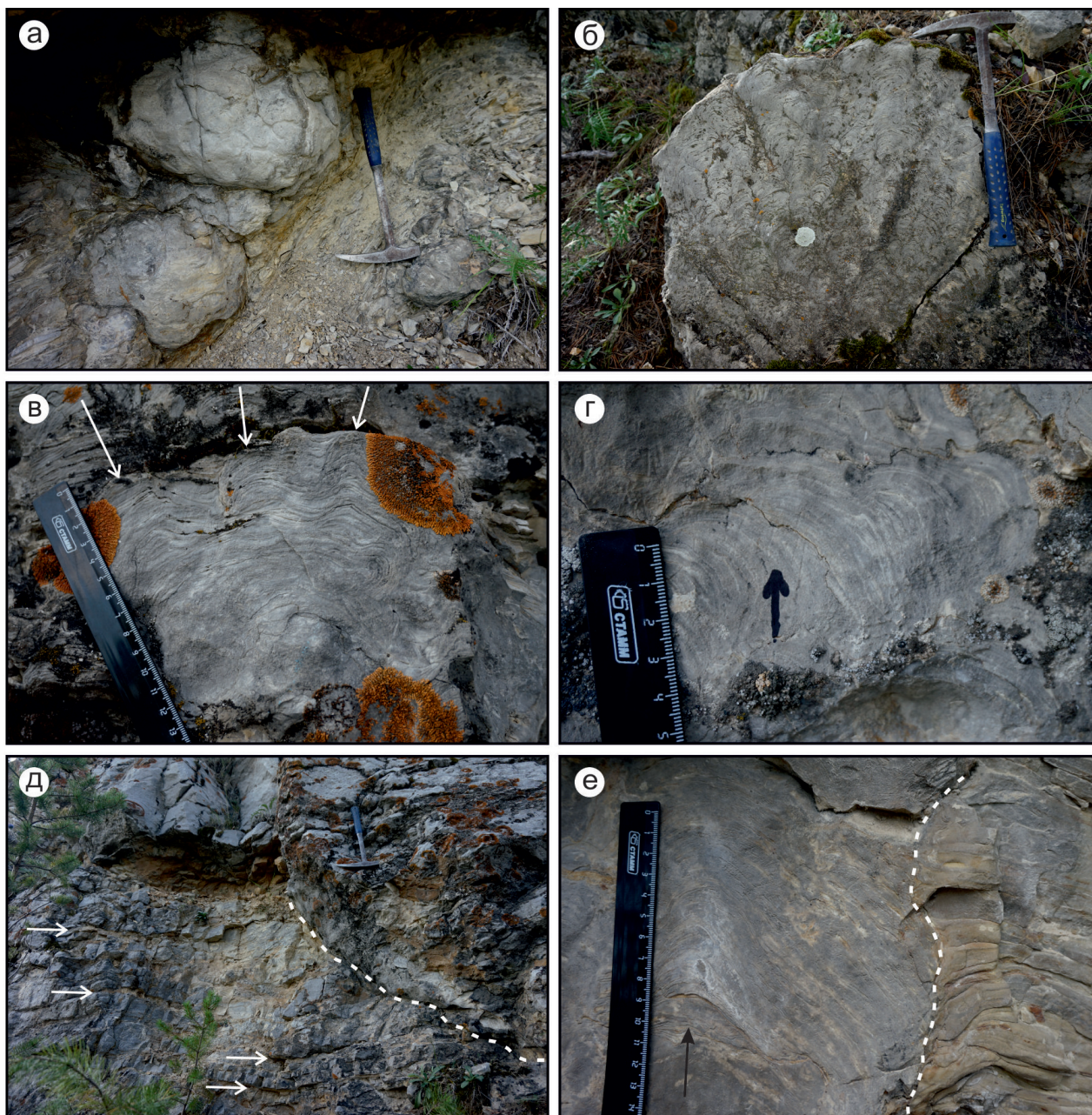


Рис. 4. Карбонатные фации верхнеукской подсвиты.

а – мелкие субсферические органогенные постройки в окружении межбиогермных фаций; б – кустистовидные биогермы (stromatolite columns fan from the base of a buildup); в – ветвящийся столбик (три дочерних столбика обозначены стрелками); г – субгоризонтально-ориентированный столбик в основании биогерма; д – отчетливо выраженная смена фации по латерали: белая прерывистая линия – контакт массивной stromatolite постройки и пакки преимущественно зернистых известняков (стрелками обозначены прослои грубозернистых проницаемых и, соответственно, более выветрелых, пород), е – контакт (белая прерывистая линия) между столбчатыми stromatolite биогерма (стрелка ориентирована вдоль оси столбика) и пластовыми stromatolite (биоламинитами) межбиогермного заполнения.

Fig. 4. Carbonate facies of the Upper Uk Subformation.

а – small-sized subspherical stromatolite buildups and interbioherm facies; б – bushlike bioherms (stromatolite columns fan from the base of a buildup); в – ramify column (three subsidiary columns are labeled by arrows); г – subhorizontally oriented stromatolite column at the base of a bioherm; д – sharply defined lateral change in facies: dashed white line marks a contact between the massive stromatolite buildup and package of predominantly grained limestones (arrows mark the interlayers of coarse-grained pervious rocks); е – contact (dashed white line) between the columnar stromatolites of a bioherm (arrow is oriented along the axis of column) and planar stromatolites of an interbioherm filling.

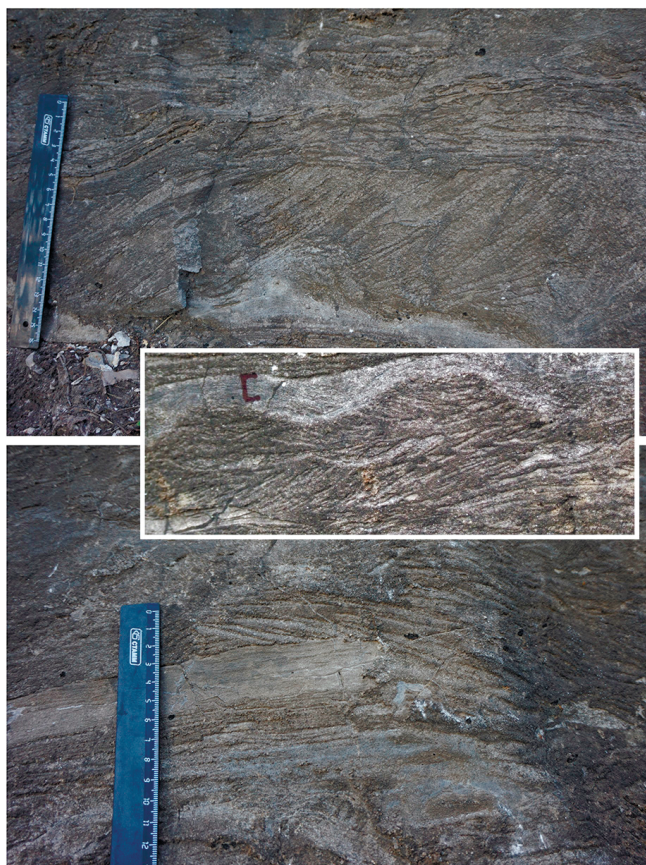


Рис. 5. Калькаренинты с разнообразной косой слоистостью (эолианиты).

Масштаб линейки на врезке – 1 см.

Figure 5. Calcarenites with varied cross-bedding (eolianites).

Scale bar is 1 cm.

того, пластовые строматолиты также нередко связаны переходными формами с глинисто-карбонатными отложениями, что предполагает влияние количества терригенной примеси на форму строматолитов.

Зернистые известняки/калькаренинты представлены разнообразными гранулометрическими классами (от тонко- до грубозернистых разностей). На одном из уровней присутствуют эолианиты (калькаренинты с косой слоистостью) (рис. 5). По всей видимости, такие отложения образовались в обстановках с активной волновой динамикой среды.

Межбиогермное заполнение может иметь самую различную пространственную конфигурацию: от небольших конусовидных тел, зажатых между несколькими отдельными биогермами, до мощных слоистых пачек, протягивающихся на несколько десятков метров по латерали. В ряде случаев биогермы перекрыты тонкими плащевидными покровами глинисто-карбонатных/карбонат-

но-глинистых пород; иногда такие породы образуют маломощные (до 10 см) линзы в некогда существовавших небольших углублениях рельефа. Не исключено, что указанные образования маркируют некие событийные уровни.

Так как биогермы подвержены более интенсивному выветриванию (благодаря существованию пронизываемых межстолбиковых участков), то им в рельефе отвечают пологие склоны и промоины. Зернистые известняки с небольшим количеством глинисто-карбонатных прослоев образуют останцы и выступы, а также нередко бронируют строматолитовые постройки. Иногда же смена фаций может и не проявляться в рельефе, что обусловлено, скорее всего, постседиментационными преобразованиями пород, затушевывавшими некогда резкие границы осадочных тел.

В шлифах хорошо видно, что как столбчатые, так и пластовые строматолиты состоят из слоев микрокристаллического и пелитоморфного кальцита. При этом наиболее тонкий кальцит (микрит) слагает темно-серые слойки и линзы, а также облаковидные или ступковидные структуры, в целом не очень многочисленные (рис. 6). Остальные генерации кальцита имеют серую и светло-серую окраску и распространены в большей степени. Они отличаются несколько более крупной (но не более 0.01 мм) размерностью кристаллов кальцита и могут быть объединены под термином “микроспарит”. Границы отдельных слоев преимущественно неровные, бугристые, отчетливые. Тем не менее не всегда можно уверенно разграничить микритовую и микроспаритовую составляющую – они характеризуются набором переходных разностей. Считается, что микроспарит часто образуется при слабой перекристаллизации микрита. Однако в данном случае наличие отчетливого закономерного чередования темных и светлых слоев указывает на первичность разных генераций кальцита. При этом в шлифах иногда можно наблюдать градиционные (субвертикальные) переходы от светлых участков к более темным. Вероятно, все отмеченные образования являются биохемотропными, а такая структура строматолитов, по всей видимости, обусловлена первичной неоднородностью микробных матов. Строматолиты часто характеризуются неравномерной доломитизацией. Доломитизированные участки, как правило, располагаются по слоистости. Доломит в основном микрокристаллический (кристаллы менее 0.05 мм) субидиоморфный, в виде неравномерно распределенных кристаллов, что свидетельствует о его относительно позднем генезисе.

В верхней части разреза, среди зернистых известняков (в т. ч. эолианитов) и пластовых строматолитов, встречаются прослои с “molar tooth” текстурами (рис. 7). Некоторые из них имеют отчетливо выраженную бугристую кровлю; свет-

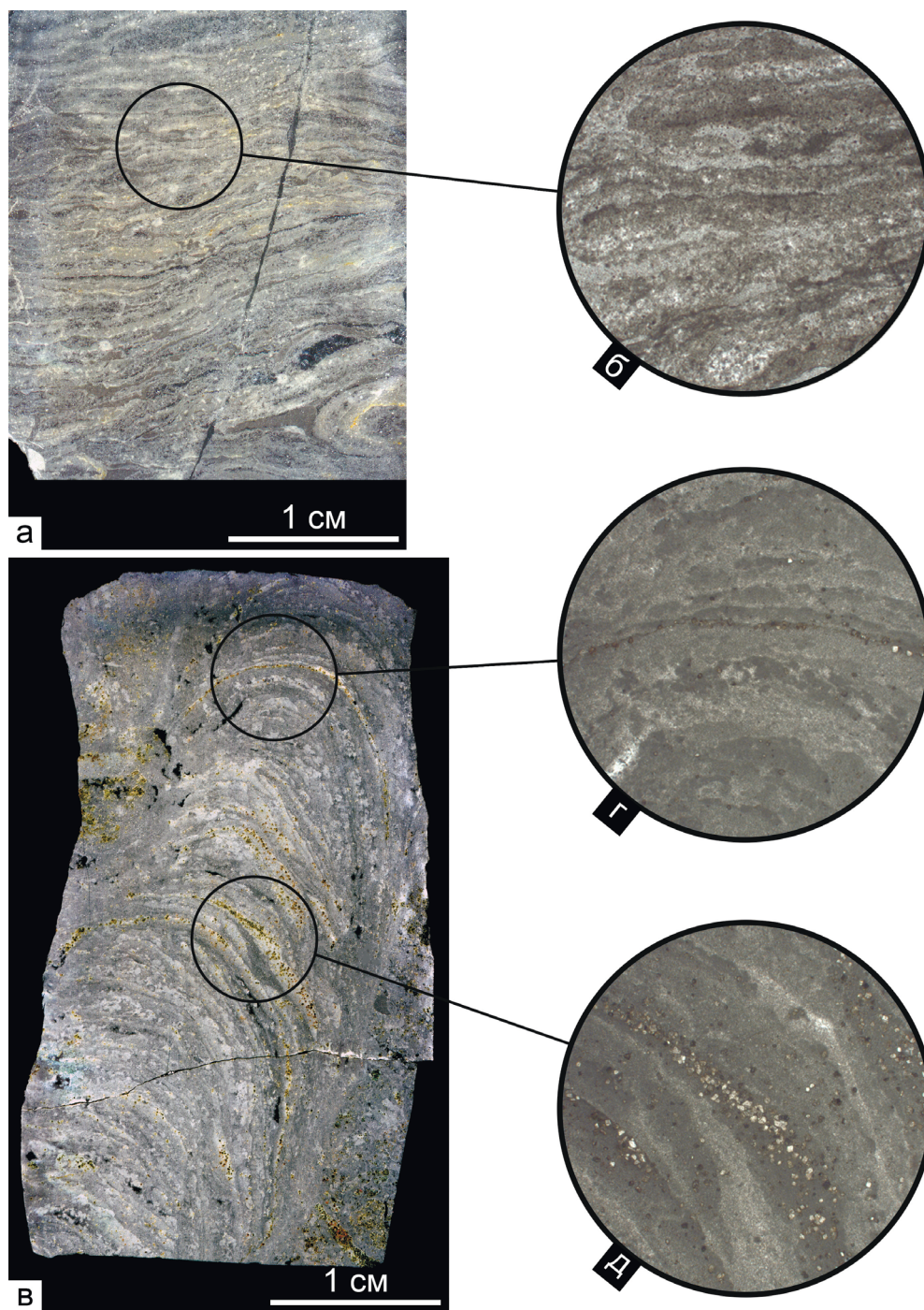


Рис. 6. Текстурно-структурные особенности пластовых (а, б) и столбчатых (в, г, д) строматолитов.

а – пластовые строматолиты, внешний вид; б – микротекстура пластовых строматолитов, представленная чередованием слоев разнокристаллического (преимущественно разных градаций микрокристаллического) кальцита; в – столбчатые (*Linella ukka*) строматолиты, внешний вид; г – чередование слоев серого (микроспаритового) и темно-серого (пелитоморфного в основном в виде послойных сгустковидных масс) кальцита в структуре столбчатых строматолитов; д – то же, отмечается доломитизация отдельных слоев.

Fig. 6. Structural and textural features of the planar (a, б) and columnar (в, г, д) stromatolites.

а – planar stromatolites, an overall view; б – microstructure of the planar stromatolites represented by alternation of different-sized sparitic calcites; в – columnar stromatolites (*Linella ukka*), an overall view; г – alternation of the thin layers of grey (microsparitic) and dark-grey (pelitomorphic, generally represented by layer-by-layer pellet-like structures) calcites in the structure of the columnar stromatolites; д – the same, there is dolomitisation of separate layers also.

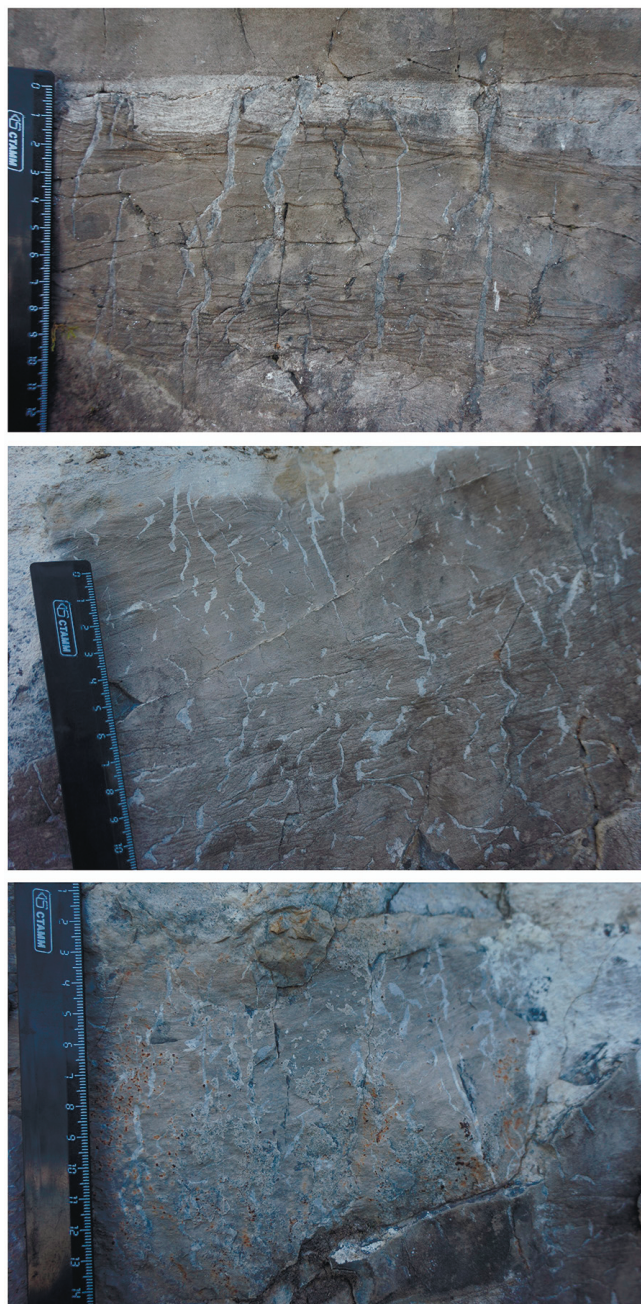


Рис. 7. “Molar tooth” текстуры в известняках верхнеукской подсвиты.

Fig. 7. “Molar tooth” structures in the limestones of the Upper Uk Subformation.

лые субвертикальные червеобразные структуры в таких случаях не прослеживаются в перекрывающих пласты, что может указывать на быструю литификацию отложений, кратковременные перерывы в осадконакоплении и в целом свидетельствовать о крайне мелководных обстановках. По мнению многих исследователей, образование “molar tooth” текстур обусловлено нали-

чием в среде осадконакопления бентосных микробных матов, а также специфической химией докембрийской морской воды, способствовавшей ранней литификации карбонатных осадков [Grotzinger, James, 2000; Кузнецов, 2005; Pollock et al., 2006; Shields-Zhou et al., 2012; Петров, 2016; Smith, 2016; и др.]. Особая роль в формировании “molar tooth” текстур отводится газам и поровым флюидам, насыщенным растворенными органическими веществами. Стратиграфический интервал распространения этих образований охватывает палео-мезопротерозой и ранний неопротерозой (тоний) [Shields, 2002; Кузнецов, 2005; Kuang, Hu, 2014; Smith, 2016]. Приуроченность “molar tooth” текстур к указанным отрезкам времени не поддается объяснению и в последнее время связывается с существованием своеобразного переходного периода в карбонатакоплении, в течение которого происходила постепенная смена преимущественно “твердых” карбонатных субстратов (продукт кристаллизации карбоната кальция *in situ* на дне) на “мягкие” в ответ на постепенное изменение углеродного цикла [Bartley, Kah, 2004]. Редкие находки “molar tooth” текстур среди отложений верхнего архея [Bishop, Sumner, 2006] и эдиакария [James et al., 1998], возможно, отражают локальную специфику и относительную изолированность обстановок осадконакопления от Мирового океана в соответствующее время [Pollock et al., 2006]. В публикациях [Shields, 2002; Shields-Zhou et al., 2012] отмечено, что часто встречающиеся “molar tooth” текстуры исчезают из геологической летописи примерно 730–750 млн лет назад. Таким образом, присутствие указанных текстур в верхней части укской свиты позволяет с определенной вероятностью считать, что данное литостратиграфическое подразделение, как и подстилающие ее карбонатные отложения миньярской свиты, где “molar tooth” текстуры встречаются чаще, имеет докриогениевый возраст.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЗЭ И У В КАРБОНАТНЫХ ПОРОДАХ

Исходя из свойств исследованных нами образцов карбонатных пород величин отношения CaO/MgO , большинство из них можно считать, в соответствии с классификацией С.Г. Вишнякова, весьма чистыми известняками. Так, для калькаренитов указанный параметр превышает 200 ед. (обр. 1701-29, величина нерастворимого в уксусной кислоте остатка, $\text{НО} \approx 1\%$), для строматокластитов (обр. 1701-14, $\text{НО} = 2.3\%$) составляет порядка 100, для пластовых и пластово-столбчатых строматолитов он варьирует от ≈ 100 до 149 (НО от 0.7 до 7.0%), а для столбчатых разностей (*Linella ukka*) изменяется от 59.4 (обр. 1701-20, $\text{НО} = 11.2\%$) до 115 (обр. 1701-06, $\text{НО} = 1.6\%$). В тонкостолбчатых стро-

матолитах *Patomella kelleri*, присутствующих в основании верхнеукской подсвиты это отношение составляет 9.9 (обр. 1701-32, НО = 17%). В карбонатно-глинистых породах (обр. 1701-26, НО = 82%) значение CaO/MgO равно 6.5.

Сумма РЗЭ в карбонатных и карбонатно-глинистых породах (валовые пробы) верхнеукской подсвиты варьирует от ≈ 3.7 до 66.8 г/т. Она обнаруживает слабую положительную корреляцию ($r = 0.37$) с величиной нерастворимого остатка. В зернистых известняках $\Sigma \text{РЗЭ}$ составляет 3.7–15.9 г/т, в пластовых и пластово-столбчатых строматолитах изменяется от 6.7 до 19.9 г/т, а в столбчатых варьирует от 16.5 (обр. 1701-06, НО = 1.6%) до 66.8 г/т (обр. 1701-32, НО = 16.5%). Отношение Y/No (индикатор морских обстановок) имеет максимальное значение (≈ 50) в калькаренитах. В пластовых и пластово-столбчатых строматолитах, а также в строматокластитах его величина варьирует от 38 до 44. Известняки со столбчатыми строматолитами характеризуются значениями Y/No от ≈ 35 до 40.

Для установления влияния различных по составу примесей на распределение в карбонатных породах РЗЭ и Y часто используются диаграммы $\text{Y/No}-\text{Th}$ и $\text{Y/No}-\text{Zr}$ (Th и Zr – литофильные элементы, показатели контаминации глинистым материалом), а также $\text{Y/No}-\text{Ni}$, $\text{Y/No}-\text{Cu}$, $\text{Y/No}-\text{Pb}$ и $\text{Y/No}-\text{Sc}$ (Ni, Cu, Pb и Sc – индикаторы возможной контаминации карбонатных пород оксидами и сульфидами). Хорошо выраженная положительная корреляция между $(\text{Ce/Ce}^*)_{\text{Sh}}$ и Y/No указывает на наличие нетрансформированного вторичными процессами распределения РЗЭ и Y, так как оба параметра чувствительны к контаминации [Bolhar, Van Kranendonk, 2007]. В нашем случае корреляция между величиной Y/No и содержанием Th и Pb умеренная отрицательная (соответственно $r = -0.65$ и $r = -0.50$), между Y/No и Cu очень слабая отрицательная ($r = -0.14$) (рис. 8), а между $(\text{Ce/Ce}^*)_{\text{Sh}}$ и Y/No слабая положительная ($r = 0.25$)³. Полученные результаты на данный момент не позволяют с полной уверенностью утверждать, что мы имеем дело с близким к первичному распределению РЗЭ и Y в карбонатных породах верхнеукской подсвиты.

Значения $(\text{La/Yb})_{\text{Sh}}$ во всех исследованных нами образцах, включая и обр. 1701-26 (карбонатно-глинистая порода), отрицательные (от 0.53 до 0.92).

² Величина $(\text{Ce/Ce}^*)_{\text{Sh}}$ здесь рассчитана по формуле $\text{Ce}_{\text{Sh}}/\sqrt{(\text{La}_{\text{Sh}} \times \text{Pr}_{\text{Sh}})}$, где Ce_{Sh} , La_{Sh} и Pr_{Sh} – нормированные по PAAS [Taylor, McLennan, 1985] содержания Ce, La и Pr. Аналогичным образом вычислены значения и всех других подобных аномалий (за исключением случая, обозначенного в сноске 5).

³ В отличие от работы [Bolhar, Van Kranendonk, 2007] исследованная нами коллекция образцов охватывает все (от чистых до существенно глинистых) литотипы карбонатных пород верхнеукской подсвиты.

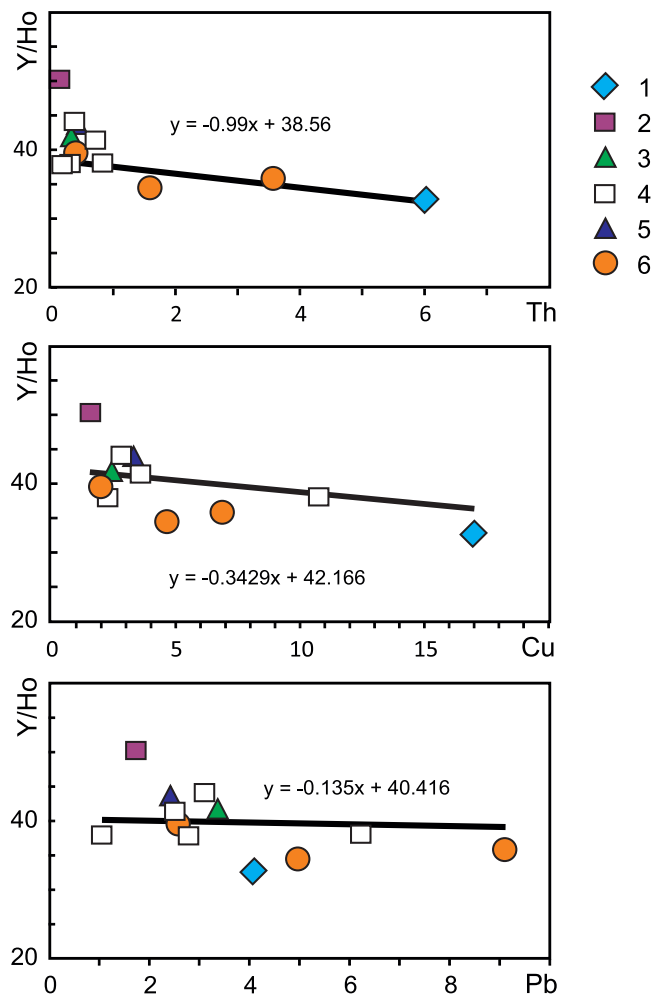


Рис. 8. Корреляция между параметром Y/No и содержанием Th, Cu и Pb в карбонатных породах верхнеукской подсвиты.

1 – карбонатно-глинистая порода, 2 – калькарениды, 3 – известняки с обломками строматолитов/строматокластиты, 4 – пластовые строматолиты, 5 – пластово-столбчатые строматолиты, 6 – столбчатые строматолиты.

Fig. 8. Correlation between Y/No and Th, Cu and Pb content in the carbonate rocks of the Upper Uk Subformation.

1 – carbonate-argillaceous rocks, 2 – calcarenites, 3 – limestones with clasts of stromatolites/stromatoclastites, 4 – planar stromatolites, 5 – low-columnar stromatolites, 6 – columnar stromatolites.

Величины $(\text{Gd/Yb})_{\text{Sh}}$, напротив, положительные (1.15–1.39), за исключением обр. 1701-26.

Для пластовых и пластово-столбчатых строматолитов (валовые пробы) характерны положительные аномалии Gd и Y (соответственно 1.15–1.29 и 1.37–1.68) и отрицательные аномалии Eu и Ce (соответственно 0.84–0.93 и 0.84–0.95) (рис. 9). Для сравнения на данном рисунке показаны кривые распределения нормированных по PAAS содержа-

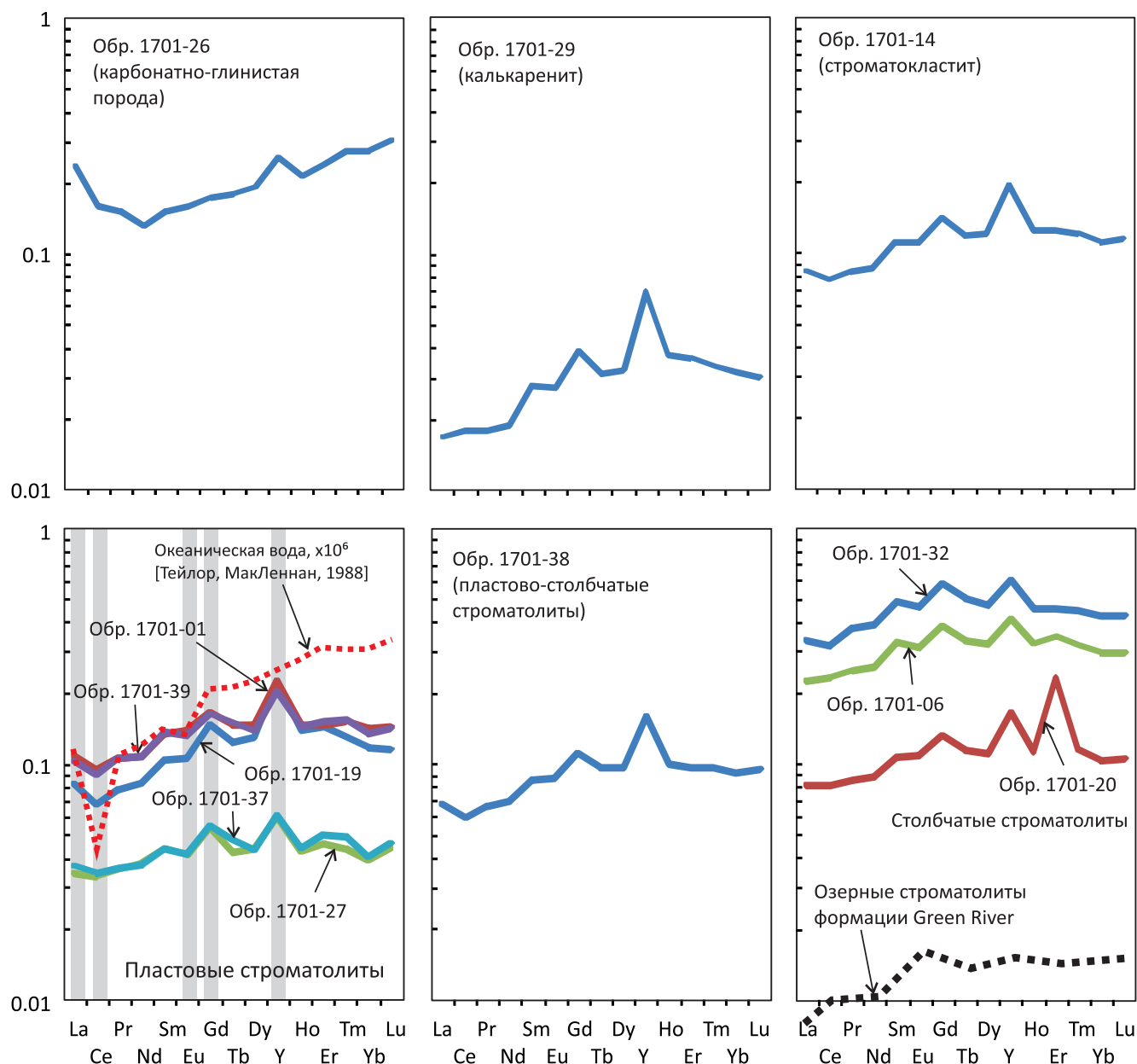


Рис. 9. Нормированные по PAAS спектры распределения РЗЭ и Y в различных карбонатных породах верхнеукской подсвиты (валовые образцы).

Fig. 9. PAAS-normalised REE + Y patterns in the various carbonate rocks of the Upper Uk Subformation (bulk samples).

ний РЗЭ и Y в озерных/пресноводных строматолитах эоценовой формации Green River, США, построенные по приведенным в публикации [Bolnar, Van Kranendonk, 2007] аналитическим данным. Сопоставление кривых позволяет видеть, что для пресноводных строматолитов не характерны какие-либо ярко выраженные аномалии средних и тяжелых РЗЭ, тогда как ЛРЗЭ, так же как и в случае с карбонатными породами верхнеукской подсвиты, в определенной степени деплетированы.

На диаграмме $(Pr/Pr^*)_{Sh} - (Ce/Ce^*)_{Sh}$ [Bau, Dulski, 1996] (рис. 10), построенной по данным для валовых проб,

точка калькаренитов расположена в поле I (цериевая аномалия отсутствует), точка строматокластитов находится в поле IIa (положительная аномалия La обуславливает появление кажущейся Ce аномалии), точки пластовых, пластово-столбчатых и столбчатых строматолитов распределены в полях I, IIa и IIb (рис. 10a). Последнее поле, по представлениям авторов-создателей этой диаграммы, характеризует составы, для которых присущи реальные отрицательные Ce аномалии.

В уксуснокислотных вытяжках сумма РЗЭ варьирует от 2.4 г/т (обр. 1701-31, из прослоя с "molar

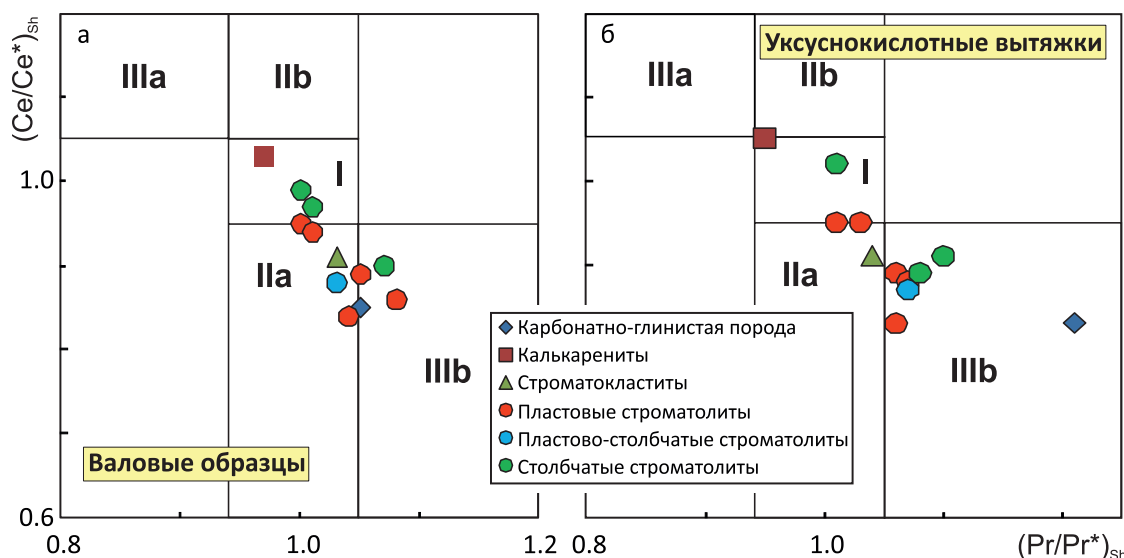


Рис. 10. Распределение фигуративных точек карбонатных и карбонатно-глинистых пород верхнеукской подсвиты на диаграмме $(Pr/Pr^*)_{sh}-(Ce/Ce^*)_{sh}$ (а – валовые пробы, б – уксуснокислотные вытяжки).

Поля: I – Ce аномалия отсутствует; IIa – положительная аномалия La обуславливает появление кажущейся Ce аномалии; IIb – отрицательная аномалия La вызывает появление кажущейся положительной Ce аномалии; IIIa – попадающие в данное поле точки отражают реальную положительную Ce аномалию; IIIb – реальная отрицательная Ce аномалия, все по [Bau, Dulski, 1996]. Условные обозначения – см. рис. 8.

Fig. 10. Distribution of the data points of the carbonate and carbonate-argillaceous rocks of the Upper Uk Subformation on a $(Pr/Pr^*)_{sh}-(Ce/Ce^*)_{sh}$ diagram (a – bulk samples, б – acetic acid leachates).

Fields: I – Ce anomaly is absent; IIa – positive La anomaly determines the appearance of the apparent Ce anomaly; IIb – negative La anomaly causes the appearance of the apparent positive Ce anomaly; IIIa – points hit in this field demonstrate a real positive Ce anomaly; IIIb – real negative Ce anomaly, according to [Bau, Dulski, 1996].

tooth” текстурами) до 59.8 г/т (обр. 1701-32, доломитизированные известняки с тонкостолбчатыми строматолитами), в карбонатно-глинистой породе (обр. 1701-26) – 23.1 г/т. Известняки с пластовыми и пластово-столбчатыми строматолитами характеризуются значениями $4.1 < \Sigma PЗЭ < 17.9$ г/т, для известняков со столбчатыми строматолитами характерны суммарные содержания лантаноидов от 7.9 до 59.8 г/т. Величина Y/No в уксуснокислотной вытяжке из карбонатно-глинистой породы составляет ≈ 41 . В вытяжке из калькаренитов (обр. 1701-40) этот параметр поднимается до 67, а в различных морфотипах строматолитов (за исключением обр. 1701-32) варьирует от 49 до 58.

Положение фигуративных точек уксуснокислотных вытяжек из различных морфотипов строматолитов на диаграмме $(Pr/Pr^*)_{sh}-(Ce/Ce^*)_{sh}$ примерно соответствует тому, что мы видим и для распределения на ней валовых проб карбонатно-глинистых и карбонатных пород верхнеукской подсвиты (рис. 10б). Корреляция между значениями Y/No и $(Ce/Ce^*)_{sh}$ слабая положительная ($r = 0.35$).

Величина $(Eu/Eu^*)_{sh}$ во всех проанализированных нами уксуснокислотных вытяжках отрицательная и варьирует от 0.87 (обр. 1701-27, пластовые строматолиты) до 0.96 (обр. 1701-16, строматокла-

ститы), что указывает на отсутствие влияния на их состав гидротермальных флюидов. Существенного обогащения ТРЗЭ (что характерно для средней океанической воды) как валовых проб, так и уксуснокислотных вытяжек (рис. 11) не наблюдается.

На диаграмме $(La/La^*)_{sh}-(Y/No)$ в распределении фигуративных точек состава различных литотипов карбонатных пород верхнеукской подсвиты наблюдается весьма умеренный положительный тренд, описываемый уравнением $y = 17.43x + 20.68$ (рис. 12). Практически все точки верхнеукских известняков (валовые пробы) характеризуются значениями $Y/No < 45$ и $(La/La^*)_{sh} < 1.15$, что, на первый взгляд, указывает на неморской характер рассматриваемых нами отложений (современная морская вода характеризуется значениями $Y/No > 44$ и $(La/La^*)_{sh} \approx 2.6$ [Bolnar, Van Kranendonk, 2007]). Озерные строматолитовые карбонаты эоценовой формации Green River, США, обладают значениями Y/No 28.7, тогда как параметр $(La/La^*)_{sh}$ составляет в них 0.86 [Bolnar, Van Kranendonk, 2007]. Однако в уксуснокислотных вытяжках из проб известняков (14 из 15 проб), содержащих некарбонатную составляющую в значительно меньшей степени (и, следовательно, лучше отражающих состав морской воды), отношение $Y/No > 45.6$ (в среднем 53.7).

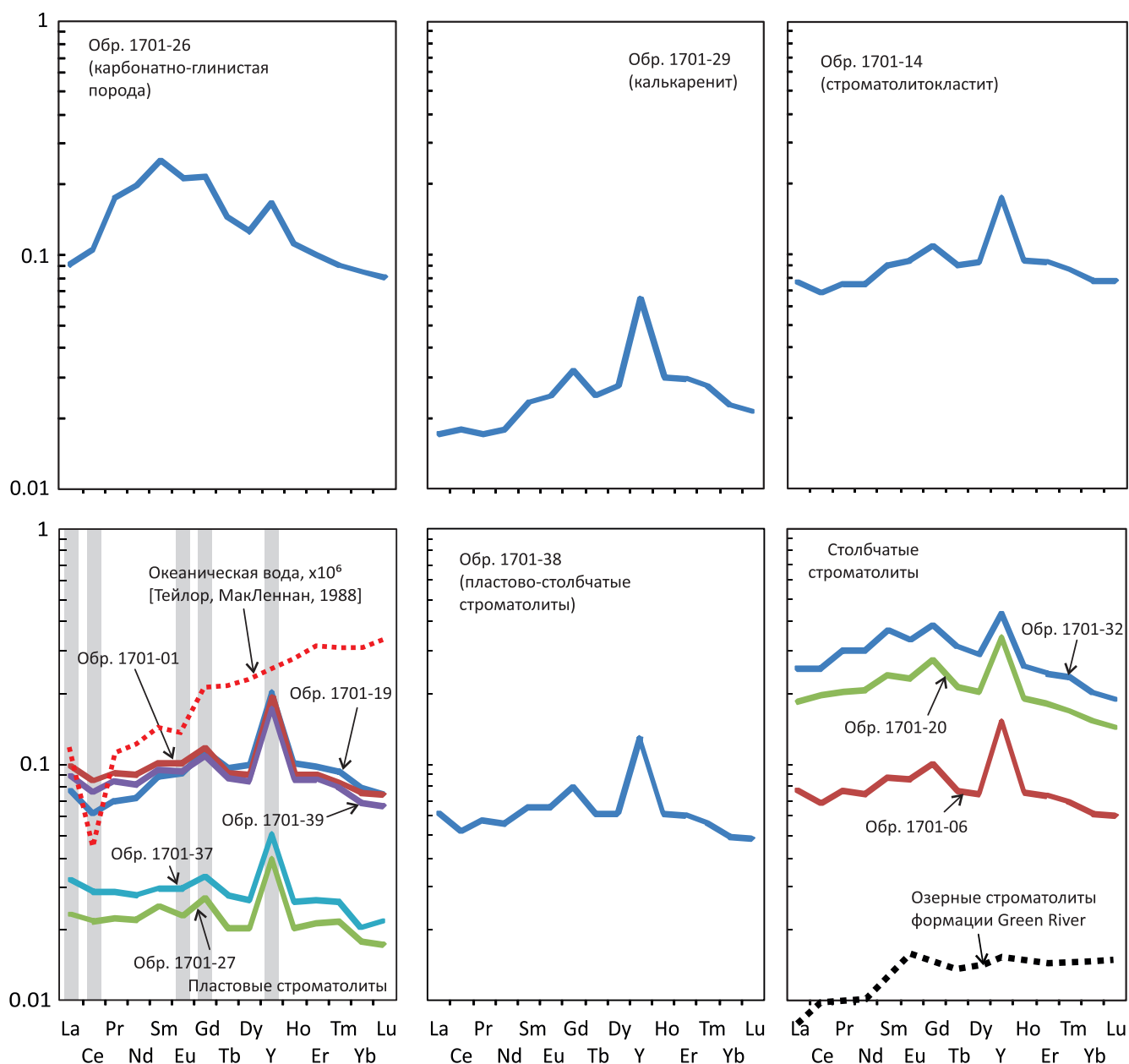


Рис. 11. Нормированные по ПААС спектры распределения РЗЭ и Y в различных карбонатных породах верхнеукской подсвиты (уксуснокислотные вытяжки).

Fig. 11. PAAS-normalised REE + Y patterns in the various carbonate rocks of the Upper Uk Subformation (acetic acid leachates).

Соотношение средних величин $(Ce/Ce^*)_{Sh}$ и Y/No в различных докембрийских хемогенных породах (железистые кварциты и карбонатные отложения, по [Tang et al., 2013], табл. 5), карбонатных породах верхнеукской подсвиты Южного Урала и озерных строматолитах формации Green River (США) показано на рис. 13. Точка строматолитов формации Green River расположена здесь практически на линии $Y/No = 28$, т.е. величина данного параметра в них сопоставима со значением Y/No

в верхней континентальной коре. Цериевая аномалия для строматолитов Green River не характерна. Точки железисто-кремнистых формаций обладают значениями $0.9 < (Ce/Ce^*)_{Sh} < 1.25$ и $32 < Y/No < 55$ (в описываемую этими значениями область попадает и средняя точка карбонатных пород верхнеукской подсвиты, имеющая относительно небольшую отрицательную Ce аномалию и значение $(Ce/Ce^*)_{Sh}$ больше, чем в современной морской воде). Точки докембрийских карбонатных пород обладают более

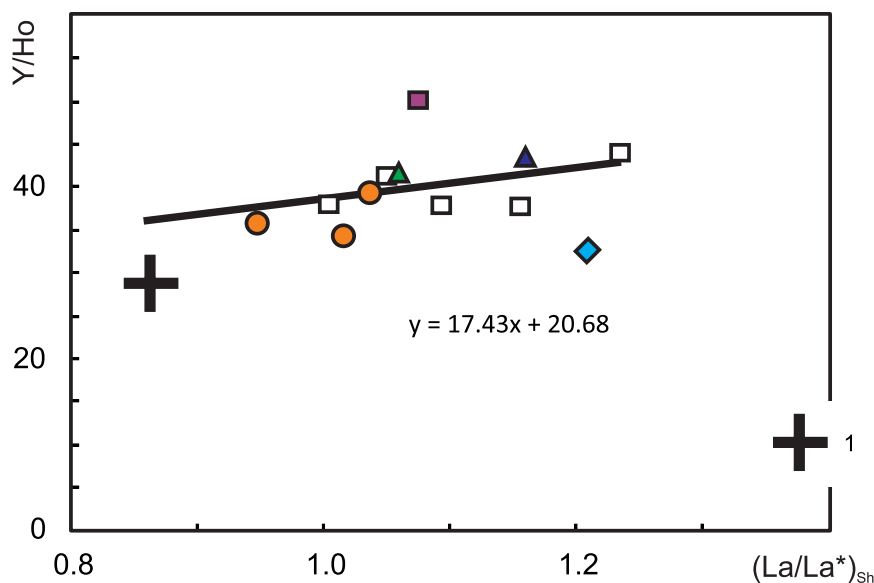


Рис. 12. Распределение фигуративных точек состава карбонатных пород верхнеукской подсвиты на диаграмме $(La/La^*)_{sh}-(Y/Ho)$.

1 – озерные строматолитовые карбонаты эоценовой формации Green River, США, по [Bolhar, Van Kranendonk, 2007]. Остальные условные обозначения см. рис. 8.

Fig. 12. Distribution of the data points of the Upper Uk carbonate rocks on a $(La/La^*)_{sh}-(Y/Ho)$ diagram.

1 – lacustrine stromatolitic carbonates of Eocene Green River Formation, USA, according to [Bolhar, Van Kranendonk, 2007]. See other legend in Fig. 8.

высокими (“практически морскими”) величинами Y/Ho (43–76), а параметр $(Ce/Ce^*)_{sh}$ составляет для них 0.72–1.00. Считается, что из-за низких концентраций свободного кислорода в докембрии хемогенные отложения, как правило, лишены отрицательных аномалий Ce. Напротив, для них характерны заметные положительные аномалии La [Van Kranendonk et al., 2003; Bolnar, Van Kranendonk, 2007], что хорошо видно на диаграмме $(La/La^*)_{sh}-(Y/Ho)$ (см. рис. 12).

ГЕОХИМИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

Распределение ОВ в породах верхнеукской подсвиты

Установлено, что карбонатные породы верхнеукской подсвиты (строматолитовые, биоламинитовые, некоторые глинистые известняки) с количеством НО от 0.77 до 14.9% обеднены ОВ. Содержание в них $C_{орг}$ изменяется в интервале 0.01–0.05% (см. табл. 4). Карбонатно-глинистые породы и глинистые известняки содержат $C_{орг}$ до 0.12–0.18%. Таким образом, количество $C_{орг}$ в исследованных нами породах существенно ниже кларковых значений (0.2% для карбонатных пород, 0.9% для аргиллитов, по [Вассоевич, 1973]). Содержание битумоидов ($b_{хл}$) в породах изменяется от 0.001 до 0.003%, значения битумоидного коэффициента (β) варьируют, как правило, от 1.0 до 10.0%, поднимаясь в

обр. 1701-21 до 27.6%. Следует отметить закономерное увеличение содержания битумоидов с ростом количества $C_{орг}$ в породах. Значения β , напротив, с увеличением содержания $C_{орг}$ уменьшаются согласно закономерности Успенского–Вассоевича. Выявленные связи позволяют сделать вывод о том, что битумоиды являются автохтонными (сингенетическими). Исследование их группового состава (см. табл. 4) показало, что в имеющейся в нашем распоряжении совокупности образцов можно выделить две группы битумоидов. В битумоидах первой (1) группы содержания УВ выше 30%, из которых более 20% приходится на насыщенные УВ, в битумоидах второй (2) группы количество УВ ниже 30%, содержания ароматических соединений в битумоидах этой группы не превышает 5%.

Геохимия биомаркеров насыщенных фракций битумоидов

На ГЖХ установлены алканы нормального (н) и изостроения. Распределение н-алканов в битумоидах первой группы характеризуется повышенными содержаниями гомологов $C_{25}-C_{32}$ (рис. 14а), равномерным уменьшением содержаний УВ $C_{25}-C_{33}$ с ростом молекулярной массы и, как следствие, коэффициентом нечетности (carbon prefers index – CPI), равным 1.1, а также отношением (сумма н-алканов)/(сумма изоалканов), равным 23.2 и 34.1.

Таблица 5. Средние значения Y/Ho и Ce/Ce* в джеспилитах и карбонатных породах ряда объектов, по ([Tang et al., 2013] и ссылки там)**Table 5.** Average values of Y/Ho and Ce/Ce * in the jespilites and carbonate rocks of a number of objects, according to ([Tang et al., 2013] and references therein)

№ п.п.	Объект	Возраст (пределы), млн лет	Тип отложений	Y/Ho _{ср}	CO	Ce/Ce* _{ср}	CO
1	Зеленокаменный пояс Isua	3700–3800	BIF	39.70	5.20	1.24	0.29
2	Формация Singeni, серия Mozaan, надсерия Pongola	2900		36.50	2.50	0.89	0.03
3		2900		46.70	10.80	0.95	0.09
4	Формации Kogelbeen и Gamohaан, подсерия Campbellrand, надсерия Transvaal	2540	Карбонатные породы, в том числе со строматолитами	76.40	12.60	0.98	0.04
5	Формация Kuruman, надсерия Transvaal	2460	BIF	45.10	5.00	1.04	0.07
6	Формация Penge, надсерия Transvaal	2460		52.40	3.00	1.09	0.08
7	Песчаники South Pass, Atlantic City	2720–2670		32.20	2.00	1.03	0.05
8	Формации Nemo	2890–2560		43.50	8.20	1.05	0.09
9	и Benchmark, Black Hills	2560–2480		35.60	9.20	0.95	0.18
10	Конгломераты Estes, Black Hills	2100–2020		37.00	8.50	1.16	0.18
11	Формация Guanmenshan, серия Liaohе, Сино-Корейский кратон	2300–1850	Долмикриты	44.10	5.70	0.93	0.09
12	Укская свита, верхняя подсвита	360–365	Карбонатные породы	39.91	4.81	0.95	0.06
13	Canning Basin		Рифовые карбонаты	45.00	1.80	0.73	0.04
14	Большой барьерный риф, остров Heron	0	Рифовые микробиалиты	57.20	2.70	0.81	0.05

Примечание. BIF – железистые кварциты/джеспилиты, CO – стандартное отклонение.

Note. BIF – ferruginous quartzite/jespilite, CO – standard deviation.

В битумоидах второй группы максимум распределения приходится на УВ C₁₇–C₂₀ (см. рис. 14б), в высокомолекулярной области фиксируются повышенные содержания нечетных гомологов C₂₇, C₂₉ и C₃₁, соответственно, значения СРІ варьируют от 1.3 до 1.7, соотношение (сумма н-алканов)/(сумма изо-алканов) изменяется от 6.4 до 9.7. В одном из образцов содержание четных гомологов C₁₈, C₂₀, C₂₂ выше C₁₉, C₂₁, C₂₃ (см. рис. 14в). Соотношения пристана и фитана в указанных группах изменяются от 0.27 до 0.86, пристана и н-C₁₇ – от 0.21 до 0.37, фитана и н-C₁₈ – от 0.26 до 0.31.

Среди *стеранов* во всех пробах идентифицированы гомологи C₂₇–C₃₀ с однотипным распределением. В среднем содержание холестанов C₂₇ равно 34%, метилхолестанов C₂₈ – 25%, этилхолестанов C₂₉ – 36%, пропилхолестанов C₃₀ – 6%. Отношения концентраций геологических (S) и биологических (R) стереоизомеров C₂₇ и C₂₉ варьируют от 0.4 до 0.5.

В составе *терпанов* битумоидов идентифицированы трицикланы, тетрацикланы, гопаны, моретаны и гаммацеран (Ga). В настоящей работе рассмотрены лишь некоторые особенности их геохимии. Исследование *гопанов* C₂₇–C₃₅ показало, что в образцах строматолитовых, биоламинитовых и глинистых известняков и известковом аргиллите концентрации гомологов возрастают с увеличением их молекулярной массы C₂₇ < C₂₉ < C₃₀, отношение C₂₉/C₃₀ меньше 1. В двух образцах известняков строматолитовых и обломочных величина отношения C₂₉/C₃₀ выше 1. Распределение гопанов не зависит от литологии и выделенных групп битумоидов. Значения отношений изомеров гопана C₂₇ Ts/Tm равны 0.9–1.1. В распределении гомогопанов C₃₁–C₃₅ с ростом молекулярной массы содержания гомологов уменьшаются в ряду C₃₁ > C₃₂ > C₃₃ > C₃₄ > C₃₅. Отношения C₃₅/C₃₄ в них изменяются от 0.5 до 0.9. Определены стереоизомеры R и S моретана C₃₂. Отношение

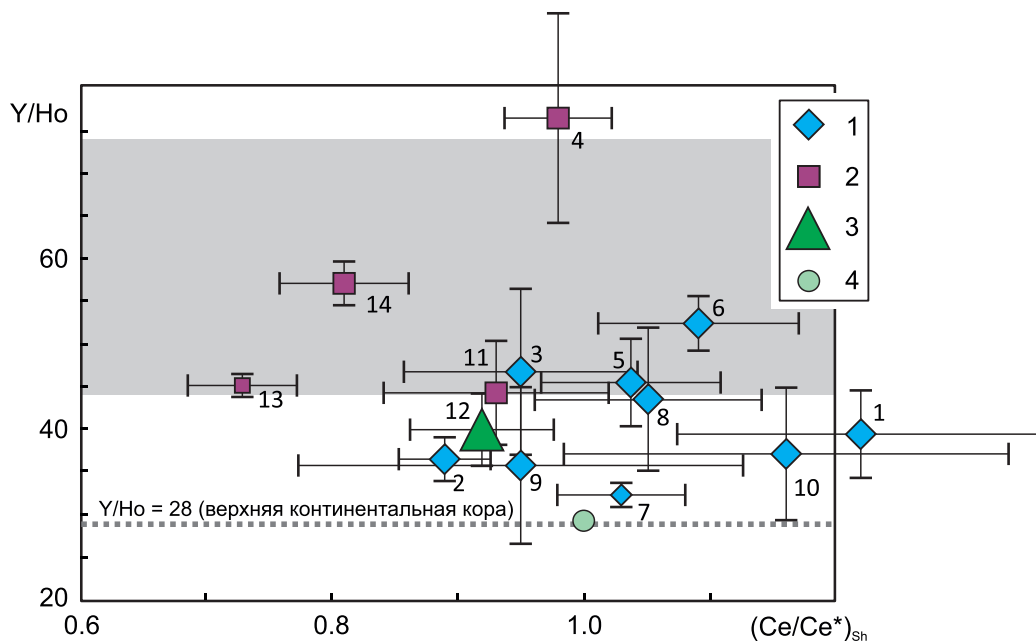


Рис. 13. Положение средних фигуративных точек различных докембрийских и более молодых хемогенных пород, а также карбонатных пород верхнеукской подсвиты на диаграмме $(\text{Ce}/\text{Ce}^*)_{\text{Sh}}-\text{Y}/\text{Ho}$.

1 – железистые кварциты, 2 – разнообразные карбонатные породы, 3 – средняя точка для карбонатных пород верхнеукской подсвиты, 4 – строматолиты формации Green River. Номера фигуративных точек соответствуют номерам объектов в табл. 5.

Fig. 13. Location of the average data points of the various Precambrian and younger chemogenic rocks and Upper Uk carbonate rocks as well on a $(\text{Ce}/\text{Ce}^*)_{\text{Sh}}-\text{Y}/\text{Ho}$ diagram.

1 – ferruginous quartzite, 2 – various carbonate rocks, 3 – average point for carbonate rocks of the Upper Uk Subformation, 4 – stromatolites of the Green River Formation. Data points numbers correspond to objects numbers on Tabl. 5.

геоизомера (S) и биоизомера (R), как правило, выше 1. Содержание гаммацераана составляет от 0.03 до 0.06%, что позволяет рассматривать его как аномально низкое.

ОБСУЖДЕНИЕ МАТЕРИАЛА И ВЫВОДЫ

В изученном разрезе верхнеукской подсвиты можно выделить несколько различающихся по литологии и по мощности толщ (пачек). 1. Существенно биогермная/рифовая толща, представленная крупными органогенными постройками (размерами несколько метров и более), состоящими из многочисленных биогермов. Для нее характерны и достаточно мощные (до 12 м) пакеты межбиогермных фаций (которые могли формироваться как синхронно с биогермами, так и после прекращения роста построек), сложенные обломочными известняками, биоламинитами и мелкими пластообразными строматолитовыми телами. Мощность около 40 м. 2. Переходная толща, характеризующаяся наличием разнообразных по размерам биогермов и, соответственно, частым чередованием “рифовых” и “нерифовых” фаций. Мощность порядка 35 м. 3. Преимущественно слоистая толща (“зарифовые” фации) представлена пластами отчетли-

во зернистых известняков, прослеживающимися по латерали, чередующимися с прослоями микрозернистых известняков (иногда выклинивающимися). Для нее характерны темно-серый цвет пород, прослой биоламинитов и калькаренитов, на некоторых уровнях встречается косая слоистость, а также обильные “molar tooth” текстуры. Мощность пачки более 10 м. Выше указанных толщ в отдельных скальных выходах встречаются строматолитовые биогермы. Мощность этого интервала составляет не менее 20 м. Присутствие “molar tooth” текстур в укской свите дает возможность считать, что эта литостратиграфическая единица типового разреза верхнего рифея имеет, скорее всего, докриогениевый возраст.

Проведенными ранее исследованиями [De Baar et al., 1985; Lee, Byrne, 1992; Moller, Bau, 1993; Sholkovitz et al., 1994; Bau, Dulski, 1996; Nozaki et al., 1997; Chen, Zhao, 1997; Kamber, Webb, 2001; Bolhar et al., 2004; Nothdurft et al., 2004; Bolhar, Van Kranendonk, 2007; Frei et al., 2008; Alexander et al., 2008; Tang et al., 2013; и др.] установлены параметры распределения нормированных по глинистым сланцам РЗЭ и иттрия в современной морской воде и хемогенных осадках. К их числу относятся: 1) положительная аномалия La; 2) отрицательная Ce

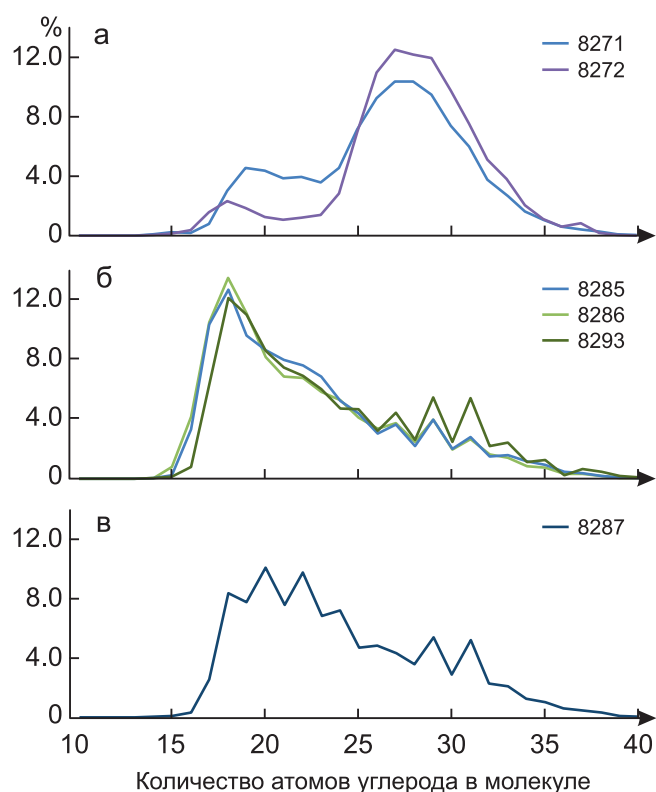


Рис. 14. Типы распределений нормальных алканов в образцах, как правило насыщенных фракций первой (а) и второй (б, в) групп битумоидов пород верхнеукской подсвиты.

Номера кривых соответствуют номерам файлов ГЖХ, ХМС (см. табл. 4).

Fig. 14. Types of normal alkane distribution in the samples, as a general rule, of enriched fractions of the first (a) and second (б, в) groups of bitumoids from the Upper Uk Subformation.

Curve numbers correspond to the file numbers of gas-liquid chromatography and mass-spectrometry (see Tabl. 4).

аномалия⁴; 3) положительная Gd аномалия; 4) высокие (44–74) величины отношения Y/No; 5) деплетирование ЛРЗЭ и СРЗЭ относительно ТРЗЭ ($Sm_{Sh}/Yb_{Sh} < 1$, $Nd_{Sh}/Yb_{Sh} < 1$).

Отношение Y/No в валовых пробах меняется от 38 до 50, в уксуснокислотных вытяжках оно варьирует от 41 до 67. Пластовые и пластово-столбчатые строматолиты (валовые пробы) характеризуются небольшими положительными аномалиями Gd и Y и также небольшими отрицательными аномалиями Ce (в ряде случаев реальные) и Eu. Последнее указывает на отсутствие влияния на состав РЗЭ в строматолитах гидротермальных флюидов. В ва-

ловых пробах и уксуснокислотных вытяжках не наблюдается заметного обогащения ТРЗЭ, характерного для средней океанической воды. В целом распределение РЗЭ и Y в относительно “чистых” валовых пробах известняков верхнеукской подсвиты сопоставимо с тем, что наблюдается и в уксуснокислотных вытяжках из них. Это позволяет предполагать, что накопление строматолитсодержащих известняков верхней подсвиты укской свиты происходило в морском бассейне, имевшем, по всей видимости, достаточно хорошую связь с Мировым океаном. На это же указывает и средняя величина отношения Y/No в уксуснокислотных вытяжках (≈ 54), тогда как в валовых пробах она заметно ниже (≈ 40). В то же время нельзя исключать вероятность некоторой трансформации первичного спектра РЗЭ, связанную с присутствием в породах вторичных карбонатных фаз (в том числе доломита), также содержащих РЗЭ и растворяющихся в кислоте. Настораживает еще одно обстоятельство – средняя величина $(La/La^*)_{Sh}$ ⁵ в валовых пробах карбонатных пород составляет 1.09 (min – 0.95, max – 1.24), тогда как в современной морской воде это отношение ≈ 2.6 . Прояснить этот вопрос помогут дальнейшие исследования.

Так как коллекция образцов была собрана из отложений, переживших одинаковую геологическую историю (близкие параметры температур и давлений), то представленные выше особенности состава автохтонных битумоидов, распределений n-алканов, соотношений алканов n- и изостроения могут быть связаны только с биохимией организмов первоисточников ОБ. Это позволяет сделать вывод о том, что в морском бассейне при накоплении осадков второй половины укского времени обитали два биологических сообщества, в состав которых входили как эукариоты, так и прокариоты. На существенный вклад первых в формирование исходной биомассы указывает идентификация на хроматограммах значимых количеств стеранов [Peters, Moldowan, 1993]. Присутствие гопанов свидетельствует о заметной роли в названном процессе и прокариот.

Если нанести значения отношений фитан/n-C₁₈ и пристан/n-C₁₇ на диаграмму Кеннона–Кессоу, то фигуративные точки исследованных нами образцов попадают в область мелководно-морских и лагунных фаций. Аномально низкие значения гаммацерана (меньше 0.1%) в терпанах позволяют предполагать, что бассейн осадконакопления характеризовался пониженной соленостью вод [Peters, Moldowan, 1993]. В работе [Clark, Philp, 1989] показано, что аномально высокие содержания норго-

⁴ Большинство архейских преципитатов не имеют видимых Ce аномалий, это позволяет предполагать, что величина f_{O_2} была в то время в приповерхностных обстановках существенно ниже, чем сейчас.

⁵ Величина $(La/La^*)_{Sh}$ рассчитана здесь по формуле $(La_{Sh})/(3Pr_{Sh} - 2Nd_{Sh})$ [Bolhar et al., 2004; Tang et al., 2013].

пана C_{29} могут быть связаны с карбонатными/эвапоритовыми обстановками седиментации. Там же было предложено использовать отношение гопанов C_{29}/C_{30} в качестве литологического и палеогеографического индикатора. Наши материалы показывают, что значения гопанового коэффициента C_{29}/C_{30} в известняках верхнеукской подсвиты различны (есть значения C_{29}/C_{30} как больше, так и меньше 1; решение этой задачи – дело будущего). Значения отношений пристан/фитан и гомогопанов C_{35}/C_{34} менее 1 [Sinninghe Damsté et al., 1995], оценки соотношений фитан/ $n-C_{18}$ и пристан/ $n-C_{17}$ свидетельствуют о том, что исходное ОВ накапливалось в период седиментации без сероводородного заражения наддонных вод, тогда как в осадках оно трансформировалось в восстановительных условиях.

Молекулярные параметры, характеризующие катагенез ОВ, а именно повышенные значения Ts/Tm (≈ 1), моретанов C_{32s}/C_{32R} (>1), изомеров стеранов, пониженные оценки фитан/ $n-C_{18}$ и пристан/ $n-C_{17}$ свидетельствуют о высокой зрелости ОВ [Петров, 1984; Peters, Moldowan, 1993]. Катагенез ОВ по шкале А.Э. Конторовича [1976] можно оценивать на уровне начального мезокатагенеза (МК₁). При этом повышенная нечетность УВ второй группы ($CPI \geq 1.3$) аквагенного морского ОВ требует дальнейшего изучения. К сожалению, низкие концентрации насыщенных фракций не позволили выполнить детальный анализ спектров стерановых УВ. Обсуждение и исследование геохимии битумоидов и их биомаркеров в породах верхнеукской подсвиты будут продолжены.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (грант 18-05-00062).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Беккер Ю.Р. (1958) О стратиграфическом положении укских отложений на Южном Урале. Докл. АН СССР, 122(5), 879-882.
- Беккер Ю.Р. (1961) Возраст и последовательность напластования отложений верхней части каратауской серии Южного Урала. Изв. АН СССР. Сер. геол., (9), 49-60.
- Вассоевич Н.Б. (1973) Основные закономерности, характеризующие органическое вещество современных и ископаемых осадков. Природа органического вещества современных и ископаемых осадков. М.: Наука, 11-59.
- Гражданкин Д.В., Маслов А.В. (2015) Место венда в международной стратиграфической шкале. Геология и геофизика, 56(4), 703-717.
- Горожанин В.М. (1995) Rb-Sr метод в решении проблем геологии Южного Урала. Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 23 с.
- Домрачев С.М. (1952) Девон хр. Каратау и прилегающих районов Южного Урала. Девон Западного Приуралья. Л.; М.: Гостоптехиздат, Ленингр. отд-ние, 5-121.
- Зайцева Т.С., Горохов И.М., Ивановская Т.А., Семихатов М.А., Кузнецов А.Б., Мельников Н.Н., Араке-лянц М.М., Яковлева О.В. (2008) Мессбауэровские характеристики, минералогия и изотопный возраст (Rb-Sr, K-Ar) верхнерифейских глауконитов укской свиты Южного Урала. Стратиграфия. Геол. корреляция, 16(3), 3-25.
- Зайцева Т.С., Горохов И.М., Кузнецов А.Б., Константинова Г.В., Турченко Т.Л., Мельников Н.Н. (2012) Rb-Sr изотопная систематика глинистых минералов из осадочных пород венда Южного Урала. Ленинградская школа литологии. Т. II. СПб: СПбГУ, 57-59.
- Козлов В.И. (1973) К вопросу о строении укских и ашинских отложений верхнего протерозоя Южного Урала. Изв. АН СССР. Сер. геол., (7), 112-123.
- Козлов В.И. (1982) Верхний рифей и венд Южного Урала. М.: Наука, 128 с.
- Конторович А.Э. (1976) Геохимические методы количественного прогноза нефтегазоносности. М.: Недра, 250 с.
- Крылов И.Н. (1963) Столбчатые ветвящиеся строматолиты рифейских отложений Южного Урала и их значение для стратиграфии верхнего докембрия. М.: Наука, 243 с.
- Крылов И.Н. (1967) Рифейские и нижнекембрийские строматолиты Тянь-Шаня и Каратау. М.: Наука, 78 с.
- Крылов И.Н. (1975) Строматолиты рифея и фанерозоя СССР. М.: Наука, 243 с.
- Кузнецов А.Б. (2013) Эволюция изотопного состава стронция в протерозойском океане. Автореф. дис. ... докт. геол.-мин. наук. СПб: ИГГД РАН, 43 с.
- Кузнецов А.Б., Семихатов М.А., Горохов И.М., Мельников Н.Н., Константинова Г.В., Кутявин Э.П. (2003) Изотопный состав Sr в карбонатных породах каратавской серии Южного Урала и стандартная кривая вариаций отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в позднерифейском океане. Стратиграфия. Геол. корреляция, 11(5), 3-39.
- Кузнецов А.Б., Семихатов М.А., Маслов А.В., Горохов И.М., Прасолов Э.М., Крупенин М.Т., Кислова И.В. (2006) Sr- и C-изотопная хемотратиграфия типового разреза верхнего рифея (Южный Урал): новые данные. Стратиграфия. Геол. корреляция, 14(6), 25-53.
- Кузнецов В.Г. (2005) Molar tooth structure – своеобразная текстура рифейских карбонатных пород. Литосфера, (4), 136-150.
- Маслов А.В. (2004) Molar-tooth текстуры: эволюция взглядов на генезис. Карбонатные осадочные последовательности Урала и сопредельных территорий: седименто- и литогенез, минерогенез. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 98-101.
- Маслов А.В., Меерт Дж., Левашова Н.М., Ронкин Ю.Л., Гражданкин Д.В., Кузнецов Н.Б., Крупенин М.Т., Федорова Н.М., Ипатьева И.С. (2013) Новые данные о возрасте ледниковых отложений венда Среднего Урала. Докл. АН, 449(3), 322-327.
- Овчинникова Г.В., Васильева И.М., Семихатов М.А. (2000) Возможности Pb-Pb датирования карбонатных пород с открытыми U-Pb системами: миньярская свита стратотипа верхнего рифея, Южный Урал. Стратиграфия. Геол. корреляция, 8(6), 3-19.
- Овчинникова Г.В., Васильева И.М., Семихатов М.А., Кузнецов А.Б., Горохов И.М., Гороховский Б.М., Левский Л.К. (1998) U-Pb систематика протерозойских карбонатных пород: инзерская свита уральского стратотипа рифея (Южный Урал). Стратиграфия. Геол. корреляция, 6(4), 20-31.

- Парфенова Т.М., Коровников И.В., Эдер В.Г., Меленевский В.Н. (2017) Органическая геохимия синской свиты нижнего кембрия (северный склон Алданской антеклизы). *Геология и геофизика*, (5), 723-738.
- Петров А.А. (1984) Углеводороды нефти. М.: Наука, 264 с.
- Петров П.Ю. (2016) Molar tooth structures и происхождение пеллоидов протерозойских карбонатных платформ (средний рифей Туруханского поднятия Сибири). *Литология и полез. ископаемые*, (4), 336-358.
- Путеводитель геологической экскурсии по разрезам палеозоя и верхнего докембрия западного склона Южного Урала и Приуралья (1995) Уфа: ИГ УНЦ РАН, 176 с.
- Раабен М.Е., Забродин В.Е. (1972) Водорослевая проблематика верхнего рифея (строматолиты, онколиты). М.: Наука, 130 с.
- Семихатов М.А., Кузнецов А.Б., Чумаков Н.М. (2015) Изотопный возраст границ общих стратиграфических подразделений верхнего протерозоя (рифей и венда) России: эволюция взглядов и современная оценка. *Стратиграфия. Геол. корреляция*, **23**(6), 16-27.
- Стратотип рифея. Палеонтология. Палеомагнетизм (1982) (Отв. ред. Б.М. Келлер, Н.М. Чумаков). М.: Наука, 176 с.
- Стратотип рифея. Стратиграфия. Геохронология (1983) (Отв. ред. Б.М. Келлер, Н.М. Чумаков). М.: Наука, 184 с.
- Alexander B.W., Bau M., Andersson P., Dulski P. (2008) Continentally-derived solutes in shallow Archean seawater: rare earth element and Nd isotope evidence in iron formation from the 2.9 Ga Pongola Supergroup, South Africa. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **72**, 378-394.
- Anderson K. D., Beauchamp B. (2014) Paleobiology and paleoecology of Palaeoaplysina and Eopalaeoaplysina new genus in Arctic Canada. *J. Paleontol.*, **88**(5), 1056-1071.
- Bartley J.K., Kah L.C. (2004) Marine carbon reservoir, $C_{org}-C_{carb}$ coupling, and the Proterozoic carbon isotope record. *Geology*, **32**, 129-132.
- Bau M., Dulski P. (1996) Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa. *Prec. Res.*, **79**(1-2), 37-55.
- Bau M., Moller P. (1993) Rare earth element systematics of the chemically precipitated component in Early Precambrian iron formations and the evolution of the terrestrial atmosphere-hydrosphere-lithosphere system. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 2239-2249.
- Bishop J.W., Sumner D.Y. (2006) Molar tooth structures of the Neoarchean Monteville Formation, Transvaal Supergroup, South Africa. I: Constraints on microcrystalline $CaCO_3$ precipitation. *Sedimentology*, **53**, 1049-1068.
- Bolhar R., Kamber B.S., Moorbath S., Fedo C.M., Whitehouse M.J. (2004) Characterisation of Early Archaean chemical sediments by trace element signatures. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **222**(1), 43-60.
- Bolhar R., Van Kranendonk M.J. (2007) A non-marine depositional setting for the northern Fortescue Group, Pilbara Craton, inferred from trace element geochemistry of stromatolitic carbonates. *Prec. Res.*, **155**, 229-250.
- Botting J.P., Muir L.A. (2017) Early sponge evolution: A review and phylogenetic framework. *Palaeoworld*, **27**(1), 1-29.
- Brocks J.J., Jarret A.J.M., Sirantoine E., Kenig F., Moczydlowska M., Porter S., Hope J. (2016) Early sponges and toxic protists: possible sources of cryostane, an age diagnostic biomarker antedating Sturtian Snowball Earth. *Geobiology*, **14**, 129-149.
- Burgsdorf I., Slaby B.M., Handley K.M., Haber M., Blom J., Marshal C.W., Gilbert J.A., Hentschel U., Steindler L. (2015) Lifestyle evolution in cyanobacterial symbionts of sponges. *MBio*, **6**(3):e00391-15. doi:10.1128/mBio.00391-15.
- Chen Y.J., Zhao Y.C. (1997) Geochemical characteristics and evolution of REE in the Early Precambrian sediments: evidences from the southern margin of the North China Craton. *Episodes*, **20**, 109-116.
- Clark J.P., Philp R.P. (1989) Geochemical characterization of evaporite and carbonate depositional environments and correlation of associated crude oils in the Black Creek Basin, Alberta. *Can. Petrol. Geol. Bull.*, **37**, 401-416.
- Davies G.R., Nassichuk W.W. (1973) The Hydrozoan? Palaeoaplysina from the Upper Paleozoic of Ellesmere Island, Arctic Canada. *J. Paleontol.*, **47**(2), 251-265.
- De Baar H.J.W., Bacon M.P., Brewer P.G. (1985) Rare earth elements in the Pacific and Atlantic Oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 1943-1959.
- Dragastan O., Kube B., Richter D.K. (1999) New Late Triassic calcareous algae from Hydra, Greece. *Acta Palaeontol. Rom.*, **2**, 139-156.
- Elderfield H. (1988) The oceanic chemistry of the rare-earth elements. *Phil. Trans. Royal Soc. London*, **A325**, 105-126.
- Frei R., Dahl P.S., Duke E.F., Frei K.M., Hansen T.R., Frandsson M.M., Jensen L.A. (2008) Trace element and isotopic characterization of Neoarchean and Paleoproterozoic iron formations in the Black Hills (South Dakota, USA): assessment of chemical change during 2.9–1.9 Ga deposition bracketing the 2.4–2.2 Ga first rise of atmospheric oxygen. *Prec. Res.*, **162**, 441-474.
- Frimmel H.E. (2009) Trace element distribution in Neoproterozoic carbonates as palaeoenvironmental indicator. *Chem. Geol.*, **258**, 338-353.
- Ge L., Jiang S.-Y., Swennen R., Yang T., Yang J.-H., Wu N.-Y., Liu J., Chen D.-H. (2010) Chemical environment of cold seep carbonate formation on the northern continental slope of South China Sea: evidence from trace and rare earth element geochemistry. *Mar. Geol.*, **277**, 21-30.
- Gold D.A., Grabenstatter J., Mendoza A., Riesgo A., Ruiz-Trillo I., Summons R.E. (2016) Sterol and genomic analyses validate the sponge biomarker hypothesis. *PNAS*, **113**(10), 2684-2689.
- Grotzinger J.P., James N.P. (2000) Precambrian carbonates: evolution of understanding. Carbonate Sedimentation and Diagenesis in the Evolving Precambrian World. *SEPM Spec. Publ.*, **67**. Tulsa: SEPM, 3-20.
- Hill D. (1981) Rugosa and Tabulata. Treatise on Invertebrate Paleontology, Pt F. Teichert C. (Ed.). 762 p.
- James N.P., Narbonne G.M., Sherman A.G. (1998) Molar-tooth carbonates: Shallow subtidal facies of the Mid- to Late Proterozoic. *J. Sed. Res.*, **68**, 716-722.
- 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.
- Kuang H.-W., Hu X.-F. (2014) Review of molar tooth structure research. *J. Palaeogeography*, **3**, 359-383.
- Kuznetsov A.B., Bekker A., Ovchinnikova G.V., Gorokhov I.M., Vasilyeva I.M. (2017) Unradiogenic strontium and moderate-amplitude carbon isotope variations in early

- Tonian seawater after the assembly of Rodinia and before the Bitter Springs Excursion. *Prec. Res.* **298**, 157-173.
- Lee J.H., Byrne R.H. (1992) Complexation of trivalent rare earth elements (Ce, Eu, Gd, Tb, Yb) by carbonate ions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 295-302.
- Levashova N.M., Bazhenov M.L., Meert J.G., Kuznetsov N.B., Golovanova I.V., Danukalov K.N., Fedorova N.M. (2013) Paleogeography of Baltica in the Ediacaran: Paleomagnetic and geochronological data from the clastic Zigan Formation, South Urals. *Prec. Res.*, **236**, 16-30.
- Love G.D., Grosjean E., Stalvies C., Fike D.A., Grotzinger J.P., Bradley A.S., Kelly A.E., Bhatia M., Meredith W., Snape C.E., Bowring S.A., Condon D.J., Summons R.E. (2009) Fossil steroids record the appearance of Demospongiae during the Cryogenian period. *Nature*, **457**(7230), 718-721.
- Luo C., Reitner J. (2014) First report of fossil "keratose" demosponges in Phanerozoic carbonates: preservation and 3-D reconstruction. *Naturwissenschaften*, **101**, 467-477.
- Luo C., Reitner J. (2015) "Stromatolites" built by sponges and microbes – a new type of Phanerozoic bioconstruction. *Lethaia*, **49**(4), 555-570.
- McCaffrey M.A., Moldowan J.M., Lipton P.A., Summons R.E., Peters K.E., Jeganathan A., Watt D.S. (1994) Paleoenvironmental implications of novel C30 steranes in Precambrian to Cenozoic age petroleum and bitumen. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 529-532.
- Moller P., Bau M. (1993) Rare-earth patterns with positive cerium anomaly in alkaline waters from Lake Van, Turkey. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **117**(3-4), 671-676.
- Nosenko T., Schreiber F., Adamska M., Adamski M., Eitel M., Hammel J., Maldonado M., Muller W.E.G., Nickel M., Schierwater B., Vacelet J., Wiens M., Worheide G. (2013) Deep metazoan phylogeny: When different genes tell different stories. *Molecular Phylogenetics and Evolution*, **67**, 223-233.
- Nothdurft L.D., Webb G.E., Kamber B.S. (2004) 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*, **68**, 263-283.
- Nozaki Y., Zhang J., Amakawa H. (1997) The fractionation between Y and Ho in the marine environment. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **148**(1-2), 329-340.
- Parekh P.P., Moller P., Dulski P., Bausch W.M. (1977) Distribution of trace elements between carbonate and non-carbonate phases of limestone. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **34**, 39-50.
- Pawlowska M.M., Butterfield N.J., Brocks J.J. (2012) Lipid taphonomy in the Proterozoic and the effect of microbial mats on biomarker preservation. *Geology*, **41**(2), 103-106.
- Peters K.E., Moldowan J.M. (1993) The biomarker Guide: Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. New Jersey: Prentis Hall, Englewood Cliffs, 363 c.
- Pollock M.D., Kah L.C., Bartley J.K. (2006) Morphology of molar-tooth structures in Precambrian carbonates: Influence of substrate rheology and implications for genesis. *J. Sed. Res.*, **76**, 310-323.
- Riding R. (2004) Solenopora is a chaetetid sponge, not an alga. *Palaeontology*, **47**(1), 117-122.
- Shaw H.F., Wasserburg G.J. (1985) Sm-Nd in marine carbonates and phosphates: Implications for Nd isotopes in seawater and crustal ages. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 503-518.
- Shields G.A. (2002) "Molar-tooth microspar": a chemical explanation for its disappearance ~750 Ma. *Terra Nova*, **14**(2), 108-113.
- Shields G.A., Webb G.E. (2004) Has the REE composition of seawater changed over geological time? *Chem. Geol.*, **204**, 103-107.
- Shields-Zhou G.A., Hill A.C., Macgabhann B.A. (2012) The Cryogenian Period. *A Concise Geologic Time Scale* (J.G. Ogg, G.M. Ogg, F.M. Gradstein Eds). Amsterdam: Elsevier, 393-411.
- Sholkovitz E.R., Landing W.M., Lewis B.L. (1994) Ocean particle chemistry – the fractionation of rare-earth elements between suspended particles and seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**(6), 1567-1579.
- Sinninghe Damsté J.S., van Duin A.C.T., Hollander D., Kohnen M.E.L., de Leeuw J.W. (1995) Early diagenesis of bacteriophanepolyol derives: Formation of fossil homohopanoids. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 5141-5147.
- Smith A.G. (2016) A review of molar-tooth structures with some speculations on their origin. *Belt Basin: Window to Mesoproterozoic Earth* (MacLean J.S., Sears J.W. (Eds). Geol. Soc. Am. Spec. Paper 522, 71-99.
- Tang H.-S., Chen Y.-J., Santosh M., Zhong H., Yang T. (2013) REE geochemistry of carbonates from the Guanmenshan Formation, Liaohe Group, NE Sino-Korean Craton: Implications for seawater compositional change during the Great Oxidation Event. *Prec. Res.*, **227**, 316-336.
- Taylor M.W., Radax R., Steger D., Wagner M. (2007) Sponge-associated microorganisms: evolution, ecology, and biotechnological potential. *Microbiol. Mol. Biol. Rev.*, **71**, 295-347.
- Taylor S.R., McLennan S.M. (1985) The Continental Crust: Its Composition and Evolution. Oxford: Blackwell, 312 p.
- Terakado Y., Masuda A. (1988) The coprecipitation of rare-earth elements with calcite and aragonite. *Chem. Geol.*, **69**, 103-110.
- Van Kranendonk M.J., Webb G.E., Kamber B.S. (2003) New geological and trace element evidence from 3.45 Ga stromatolitic carbonates in the Pilbara Craton: support of a marine, biogenic origin and for a reducing Archean ocean. *Geobiology*, **1**, 91-108.
- 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.
- Wilkinson C.R. (1979) Nutrient translocation from symbiotic cyanobacteria to coral reef sponges. *Biologie des Spongiaraires*, **291**. Lévi C., Boury-Esnault N. (Eds). Colloques du Centre National Recherche Scientifique, Paris, 373-380.
- 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.
- Zhong S., Mucci A. (1995) 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*, **59**, 443-453.

REFERENCES

- Alexander B.W., Bau M., Andersson P., Dulski P. (2008) Continentally-derived solutes in shallow Archean seawater: rare earth element and Nd isotope evidence in iron formation from the 2.9 Ga Pongola Supergroup,

- South Africa. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **72**, 378-394.
- Anderson K.D., Beauchamp B. (2014) Paleobiology and paleoecology of Palaeoaplysina and Eopalaeoaplysina new genus in Arctic Canada. *J. Paleontol.*, **88**(5), 1056-1071.
- Bartley J.K., Kah L.C. (2004) Marine carbon reservoir, $C_{org}-C_{carb}$ coupling, and the Proterozoic carbon isotope record. *Geology*, **32**, 129-132.
- Bau M., Dulski P. (1996) Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa. *Prec. Res.*, **79**(1-2), 37-55.
- Bau M., Moller P. (1993) Rare earth element systematics of the chemically precipitated component in Early Precambrian iron formations and the evolution of the terrestrial atmosphere-hydrosphere-lithosphere system. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 2239-2249.
- Becker Yu.R. (1961) Age and sequence of deposits in the upper part of the Karatau Group of the Southern Urals. *Izv. Akad. Nauk SSSR. Ser. Geol.*, (9), 49-60. (In Russian)
- Becker Yu.R. (1958) On the stratigraphic position of Uk deposits in the Southern Urals. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **122**(5), 879-882. (In Russian).
- Bishop J.W., Sumner D.Y. (2006) Molar tooth structures of the Neoarchean Monteville Formation, Transvaal Supergroup, South Africa. I: Constraints on microcrystalline $CaCO_3$ precipitation. *Sedimentology*, **53**, 1049-1068.
- Bolhar R., Kamber B.S., Moorbath S., Fedo C.M., Whitehouse M.J. (2004) Characterisation of Early Archaean chemical sediments by trace element signatures. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **222**(1), 43-60.
- Bolhar R., Van Kranendonk M.J. (2007) A non-marine depositional setting for the northern Fortescue Group, Pilbara Craton, inferred from trace element geochemistry of stromatolitic carbonates. *Prec. Res.*, **155**, 229-250.
- Botting J.P., Muir L.A. (2017) Early sponge evolution: A review and phylogenetic framework. *Palaeoworld*, **27**(1), 1-29.
- Brocks J.J., Jarret A.J.M., Sirantoine E., Kenig F., Moczydlowska M., Porter S., Hope J. (2016) Early sponges and toxic protists: possible sources of cryostane, an age diagnostic biomarker antedating Sturtian Snowball Earth. *Geobiology*, **14**, 129-149.
- Burgsdorf I., Slaby B.M., Handley K.M., Haber M., Blom J., Marshal C.W., Gilbert J.A., Hentschel U., Steindler L. (2015) Lifestyle evolution in cyanobacterial symbionts of sponges. *MBio*, **6**(3):e00391-15. doi:10.1128/mBio.00391-15.
- Chen Y.J., Zhao Y.C. (1997) Geochemical characteristics and evolution of REE in the Early Precambrian sediments: evidences from the southern margin of the North China Craton. *Episodes*, **20**, 109-116.
- Clark J.P., Philp R.P. (1989) Geochemical characterization of evaporite and carbonate depositional environments and correlation of associated crude oils in the Black Creek Basin, Alberta. *Can. Petrol. Geol. Bull.*, **37**, 401-416.
- Davies G.R., Nassichuk W.W. (1973) The Hydrozoan? Palaeoaplysina from the Upper Paleozoic of Ellesmere Island, Arctic Canada. *J. Paleontol.*, **47** (2), 251-265.
- De Baar H.J.W., Bacon M.P., Brewer P.G. (1985) Rare earth elements in the Pacific and Atlantic Oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 1943-1959.
- Domrachev S.M. (1952) Devonian of the Karatau Range and adjacent areas of the Southern Urals. *Devonian of the West Ural*. Leningrad; Moscow, Gostoptekhizdat Publ., Leningr. division, 5-121. (In Russian)
- Dragastan O., Kube B., Richter D.K. (1999) New Late Triassic calcareous algae from Hydra, Greece. *Acta Palaeontol. Rom.*, **2**, 139-156.
- Elderfield H. (1988) The oceanic chemistry of the rare-earth elements. *Phil. Trans. Royal Soc. London*, **A325**, 105-126.
- Frei R., Dahl P.S., Duke E.F., Frei K.M., Hansen T.R., Frandsson M.M., Jensen L.A. (2008) Trace element and isotopic characterization of Neoarchean and Paleoproterozoic iron formations in the Black Hills (South Dakota, USA): assessment of chemical change during 2.9–1.9 Ga deposition bracketing the 2.4–2.2 Ga first rise of atmospheric oxygen. *Prec. Res.* **162**, 441-474.
- Frimmel H.E. (2009) Trace element distribution in Neoproterozoic carbonates as palaeoenvironmental indicator. *Chem. Geol.*, **258**, 338-353.
- Ge L., Jiang S.-Y., Swennen R., Yang T., Yang J.-H., Wu N.-Y., Liu J., Chen D.-H. (2010) Chemical environment of cold seep carbonate formation on the northern continental slope of South China Sea: evidence from trace and rare earth element geochemistry. *Mar. Geol.*, **277**, 21-30.
- Gold D.A., Grabenstatter J., Mendoza A., Riesgo A., Ruiz-Trillo I., Summons R.E. (2016) Sterol and genomic analyses validate the sponge biomarker hypothesis. *PNAS*, **113**(10), 2684-2689.
- Gorozhanin V.M. (1995) *Rb-Sr metod v reshenii problem geologii Yuzhnogo Urala*. Diss. kand. geol.-min. nauk [Rb-Sr method in solving problems of the geology of the Southern Urals. Cand. geol. and min. sci. diss.] Ekaterinburg, IGG Ural Branch of RAS, 23 p. (In Russian)
- Grazhdankin D.V., Maslov A.V. (2015) The room for the Vendian in the International Chronostratigraphic Scale. *Russ. Geol. Geophys.*, **56**, 549-559.
- Grotzinger J.P., James N.P. (2000) Precambrian carbonates: evolution of understanding. Carbonate Sedimentation and Diagenesis in the Evolving Precambrian World. *SEPM Spec. Publ.*, **67**. Tulsa SEPM, 3-20.
- Hill D. (1981) Rugosa and Tabulata. Treatise on Invertebrate Paleontology, Pt F. Teichert C. (Ed.), 762 p.
- James N.P., Narbonne G.M., Sherman A.G. (1998) Molar-tooth carbonates: Shallow subtidal facies of the Mid- to Late Proterozoic. *J. Sed. Res.*, **68**, 716-722.
- 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.
- Kozlov V.I. (1982) *Verkhniy rifei i vend Yuzhnogo Urala* [Upper Riphean and Vendian of the Southern Urals]. Moscow, Nauka Publ., 128 p. (In Russian)
- Kozlov V.I. (1973) On the question of the structure of the Uk and Asha deposits of the Upper Proterozoic of the Southern Urals. *Izv. Akad. Nauk SSSR. Ser. Geol.*, (7), 112-123. (In Russian)
- Kontorovich A.E. (1976) *Geokhimicheskie metody colichestvennogo prognoza neftegazonosnosti* [Geochemical methods for quantitative prediction of petroleum potential]. Moscow, Nedra Publ., 250 p. (In Russian)
- Krylov I.N. (1963) *Stolbchatye i vetvyashchiesya stromatolity rifeiskikh otlozhenii Yuzhogo Urala i ikh znachenie dlya stratigrafii verkhnego dokembriya* [Columnar branching stromatolites of the Riphean deposits of the Southern Urals and their significance for Upper Precambrian stratigraphy]. Moscow, Nauka Publ., 243 p. (In Russian)
- Krylov I.N. (1967) *Rifeiskie i nizhnokembriiskie stromatolity Tyan'-Shanya i Karatau* [Riphean and Lower Cambrian

- an stromatolites from Tian Shan and Karatau]. Moscow, Nauka Publ., 78 p.
- Krylov I.N. (1975) *Stromatolity rifeya i fanerozoia SSSR* [Riphean and Phanerozoic stromatolites from the USSR]. Moscow, Nauka Publ., 243 p. (In Russian)
- Kuang H.-W., Hu X.-F. (2014) Review of molar tooth structure research. *J. Palaeogeography*, **3**, 359-383.
- Kuznetsov A.B. (2013) *Evolutsiya izotopnogo sostava strontsiya v proterozoiskom okeane*. Diss. dokt. geol.-min. nauk [Evolution of strontium isotopic composition in the Proterozoic ocean. Dr. geol. and min. sci. diss.]. St. Petersburg, IGGD RAN, 43 p. (In Russian)
- Kuznetsov A.B., Bekker A., Ovchinnikova G.V., Gorokhov I.M., Vasilyeva I.M. (2017) Unradiogenic strontium and moderate-amplitude carbon isotope variations in early Tonian seawater after the assembly of Rodinia and before the Bitter Springs Excursion. *Prec. Res.* **298**, 157-173.
- Kuznetsov A.B., Gorokhov I.M., Mel'nikov N.N., Konstantinova G.V., Kut'yavin E.P., Semikhatov M.A. (2003) Sr isotope composition in carbonates of the Karatau Group, the southern Urals, and standard curve of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variations in the Late Riphean Ocean. *Stratigr. Geol. Correl.*, **11**(5), 415-449.
- Kuznetsov A.B., Gorokhov I.M., Semikhatov M.A., Kislova I.V., Maslov A.V., Krupenin M.T., Prasolov E.M. (2006) New data on Sr- and C-isotopic chemostratigraphy of the Upper Riphean type section (southern Urals). *Stratigr. Geol. Correl.*, **14**(6), 602-628.
- Kuznetsov V.G. (2005) Molar tooth structure – is a specific structure of the Riphean sediments. *Lithosfera*, (4), 136-150. (In Russian)
- Lee J.H., Byrne R.H. (1992) Complexation of trivalent rare earth elements (Ce, Eu, Gd, Tb, Yb) by carbonate ions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 295-302.
- Levashova N.M., Bazhenov M.L., Meert J.G., Kuznetsov N.B., Golovanova I.V., Danukalov K.N., Fedorova N.M. (2013) Paleogeography of Baltica in the Ediacaran: Paleomagnetic and geochronological data from the elastic Zigan Formation, South Urals. *Prec. Res.*, **236**, 16-30.
- Love G.D., Grosjean E., Stalvies C., Fike D.A., Grotzinger J.P., Bradley A.S., Kelly A.E., Bhatia M., Meredith W., Snape C.E., Bowring S.A., Condon D.J., Summons R.E. (2009) Fossil steroids record the appearance of Demospongiae during the Cryogenian period. *Nature*, **457**(7230), 718-721.
- Luo C., Reitner J. (2014) First report of fossil “keratose” demosponges in Phanerozoic carbonates: preservation and 3-D reconstruction. *Naturwissenschaften*, **101**, 467-477.
- Luo C., Reitner J. (2015) “Stromatolites” built by sponges and microbes – a new type of Phanerozoic bioconstruction. *Lethaia*, **49**(4), 555-570.
- Maslov A.V. (2004) Molar-tooth structures: evolution of views on the genesis. *Karbonatnye i osadochnye posledovatel'nosti Urala i sopredel'nykh territorii: sedimento- i litogenez, minerageniya* [Carbonate sedimentary sequences of the Urals and adjacent territories: sedimento- and lithogenesis, minerageny]. Ekaterinburg, IGG, Ural Branch of RAS, 98-101. (In Russian)
- Maslov A.V., Meert J., Levashova N.M., Ronkin Yu.L., Grazhdankin D.V., Kuznetsov N.B., Krupenin M.T., Fedorova N.M., Ipat'eva I.S. (2013) New Constraints for the Age of Vendian Glacial Deposits (Central Urals). *Doklady Earth Sciences*, **449**, 303-308.
- McCaffrey M.A., Moldowan J.M., Lipton P.A., Summons R.E., Peters K.E., Jeganathan A., Watt D.S. (1994) Paleoenvironmental implications of novel C30 steranes in Precambrian to Cenozoic age petroleum and bitumen. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 529-532.
- Moller P., Bau M. (1993) Rare-earth patterns with positive cerium anomaly in alkaline waters from Lake Van, Turkey. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **117**(3-4), 671-676.
- Nosenko T., Schreiber F., Adamska M., Adamski M., Eitel M., Hammel J., Maldonado M., Muller W.E.G., Nickel M., Schierwater B., Vacelet J., Wiens M., Worheide G. (2013) Deep metazoan phylogeny: When different genes tell different stories. *Mol. Phylog. Evol.*, **67**, 223-233.
- Nothdurft L.D., Webb G.E., Kamber B.S. (2004) 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*, **68**, 263-283.
- Nozaki Y., Zhang J., Amakawa H. (1997) The fractionation between Y and Ho in the marine environment. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **148**(1-2), 329-340.
- Ovchinnikova G.V., Vasilyeva I.M., Semikhatov M.A., Kuznetsov A.B., Gorokhov I.M., Gorokhovskii B.M., Levskii L.K. (1998) U-Pb systematics of Proterozoic carbonate rocks: the Inzer Formation of the Upper Riphean stratotype (Southern Urals). *Stratigr. Geol. Correl.*, **6**, 336-347.
- Ovchinnikova G.V., Vasilyeva I.M., Semikhatov M.A., Gorokhov I.M., Kuznetsov A.B., Gorokhovskii B.M., Levskii L.R. (2000) The Pb-Pb trail dating of carbonates with open U-Pb systems: the Myn'yar Formation of the Upper Riphean stratotype, Southern Urals. *Stratigr. Geol. Correl.*, **8**, 529-543.
- Parekh P.P., Moller P., Dulski P., Bausch W.M. (1977) Distribution of trace elements between carbonate and non-carbonate phases of limestone. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **34**, 39-50.
- Parfenova T.M., Korovnikov I.V., Eder V.G., Melenevskii V.N. (2017) Organic geochemistry of the Lower Cambrian Sinyaya Formation (northern slope of the Aldan anticline). *Russ. Geol. Geophys.*, **58**(5), 586-599.
- Pawlowska M.M., Butterfield N.J., Brocks J.J. (2012) Lipid taphonomy in the Proterozoic and the effect of microbial mats on biomarker preservation. *Geology*, **41**(2), 103-106.
- Peters K.E., Moldowan J.M. (1993) *The biomarker Guide: Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments*. New Jersey: Prentice Hall, Englewood Cliffs, 363 p.
- Petrov A.A. (1984) *Uglevodorody nefi* [Oil hydrocarbons]. Moscow, Nauka Publ., 264 p. (In Russian)
- Petrov P.Y. (2016) Molar tooth structures and origin of peloids in Proterozoic carbonate platforms (Middle Riphean of the Turukhansk Uplift, Siberia). *Lithol. Miner. Resour.*, **51**(4), 290-309.
- Pollock M.D., Kah L.C., Bartley J.K. (2006) Morphology of molar-tooth structures in Precambrian carbonates: Influence of substrate rheology and implications for genesis. *J. Sed. Res.*, **76**, 310-323.
- Putevoditel' geologicheskoi ekskursii po razrezam verkhnego paleozoia i verkhnego dokembriya zapadnogo sklona Yuzhnogo Urala i Priural'ya*. [Guidebook of the geological excursion on the Paleozoic and Upper Precambrian sections of the western slope of the Southern Urals and Cis-Urals] (1995) Ufa, IG, Ufuman Scientific Centre of RAS, 176 p. (In Russian)

- Raaben M.E., Zabrodin V.E. (1972) *Vodoroslevaya problematika verkhnego rifeya (stromatolity, onkolity)* [Upper Riphean algal problematic fossils (stromatolites, oncolites)]. Moscow, Nauka Publ., 130 p. (In Russian)
- Riding R. (2004) *Solenopora* is a chaetetid sponge, not an alga. *Palaeontology*, **47**(1), 117-122.
- Semikhatov M.A., Chumakov N.M., Kuznetsov A.B. (2015) Isotope age of boundaries between the general stratigraphic subdivisions of the Upper Proterozoic (Riphean and Vendian) in Russia: The evolution of opinions and the current estimate. *Stratigr. Geol. Correl.*, **23**(6), 568-579.
- Shaw H.F., Wasserburg G.J. (1985) Sm-Nd in marine carbonates and phosphates: Implications for Nd isotopes in seawater and crustal ages. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 503-518.
- Shields G.A. (2002) "Molar-tooth microspar": a chemical explanation for its disappearance ~750 Ma. *Terra Nova*, **14**(2), 108-113.
- Shields G.A., Webb G.E. (2004) Has the REE composition of seawater changed over geological time? *Chem. Geol.*, **204**, 103-107.
- Shields-Zhou G.A., Hill A.C., Macgabhann B.A. (2012) The Cryogenian Period. *A Concise Geologic Time Scale* / J.G. Ogg, G.M. Ogg, F.M. Gradstein (Eds). Amsterdam, Elsevier, 393-411.
- Sholkovitz E.R., Landing W.M., Lewis B.L. (1994) Ocean particle chemistry – the fractionation of rare-earth elements between suspended particles and seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**(6), 1567-1579.
- Sinninghe Damsté J.S., van Duin A.C.T., Hollander D., Kohnen M.E.L., de Leeuw J.W. (1995) Early diagenesis of bacteriophanopolyol derives: Formation of fossil homohopanoids. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 5141-5147.
- Smith A.G. (2016) A review of molar-tooth structures with some speculations on their origin. *Belt Basin: Window to Mesoproterozoic Earth* / MacLean J.S., Sears J.W. (Eds). Geol. Soc. Am. Spec. Paper, 522, 71-99.
- Stratotip rifeya. Paleontologiya. Paleomagnetizm*. [Stratotype of the Riphean: Paleontology and Paleomagnetism] (1982). (Keller B.M. Ed.). Moscow, Nauka Publ., 176 p. (In Russian)
- Stratotip rifeya. Stratigrafiya. Geokhronologiya* [Stratotype of the Riphean: Stratigraphy and Geochronology] (1983). (Eds: Keller B.M., Chumakov N.M.). Moscow, Nauka Publ., 184 p. (In Russian)
- Tang H.-S., Chen Y.-J., Santosh M., Zhong H., Yang T. (2013) REE geochemistry of carbonates from the Guanmenshan Formation, Liaohe Group, NE Sino-Korean Craton: Implications for seawater compositional change during the Great Oxidation Event. *Prec. Res.*, **227**, 316-336.
- Taylor M.W., Radax R., Steger D., Wagner M. (2007) Sponge-associated microorganisms: evolution, ecology, and biotechnological potential. *Microbiol. Mol. Biol. Rev.*, **71**, 295-347.
- Taylor S.R., McLennan S.M. (1985) *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Oxford, Blackwell, 312 p.
- Terakado Y., Masuda A. (1988) The coprecipitation of rare-earth elements with calcite and aragonite. *Chem. Geol.*, **69**, 103-110.
- Van Kranendonk M.J., Webb G.E., Kamber B.S. (2003) New geological and trace element evidence from 3.45 Ga stromatolitic carbonates in the Pilbara Craton: support of a marine, biogenic origin and for a reducing Archaean ocean. *Geobiology*, **1**, 91-108.
- Vassoevich N.B. (1973) The main laws that characterize the organic matter of modern and fossil sediments. *Priroda organicheskogo veshchestva sovremennykh i iskopaemykh osadkov* [The nature of the organic matter of modern and fossil sediments]. Moscow, Nauka Publ., 11-59. (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.
- Wilkinson C.R. (1979) Nutrient translocation from symbiotic cyanobacteria to coral reef sponges. *Biologie des Spongiarires*, **291**. (Lévi C., Boury-Esnault N. Eds). Colloques du Centre National Recherche Scientifique, Paris: 373-380.
- 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.
- Zaitseva T.S., Gorokhov I.M., Kuznetsov A.B., Mel'nikov N.N., Yakovleva O.V., Ivanovskaya T.A., Semikhatov M.A., Arakelyants M.M. (2008) Mössbauer characteristics, mineralogy and isotopic age (Rb-Sr, K-Ar) of Upper Riphean glauconites from the UK Formation, the southern Urals. *Stratigr. Geol. Correl.*, **16**(3), 227-247.
- Zaitseva T.S., Gorokhov I.M., Kuznetsov A.B., Konstantinova G.V., Turchenko T.L., Melnikov N.N. (2012) Rb-Sr isotopic systematics of clay minerals from sedimentary rocks of the Vendian of the Southern Urals. *Leningrad School of Lithology*. V. II. St. Petersburg, SPbSU Publ., 57-59. (In Russian)
- Zhong S., Mucci A. (1995) 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*, **59**, 443-453.