

УДК 550.4.02+551.3

DOI: 10.24930/1681-9004-2019-19-6-919-944

Поведение микроэлементов в кислотных вытяжках (уксусной, азотной и соляной) из терригенно-карбонатных пород укской свиты верхнего рифея Южного Урала

С. А. Дуб, Н. В. Чередниченко, Д. В. Киселева, Н. П. Горбунова,
Т. Я. Гуляева, Л. К. Дерюгина

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

Поступила в редакцию 11.12.2018 г., принята к печати 06.06.2019 г.

Объектами исследования являлись 14 образцов известняков и один образец карбонатно-терригенной породы из терригенно-карбонатных отложений укской свиты верхнего рифея Южного Урала. Методика включала в себя установление минерального и химического состава образцов, основным инструментом служил ICP-MS метод определения концентраций малых элементов (микроэлементов). Рентгеноструктурный анализ проводился с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000, содержания породообразующих оксидов в валовых пробах установлены рентгеноспектральным флуоресцентным методом на спектрометрах CPM-35 и Shimadzu XRF 1800. Микроэлементный состав валовых проб и кислотных вытяжек, полученных при использовании уксусной (10%), азотной (36%) и соляной (17%) кислот, определен на спектрометре Perkin Elmer ELAN 9000. *Результаты.* Проанализировано распределение литофильных, редкоземельных и ряда других элементов (Sr, Ni, U) – как в валовых пробах, так и в кислотных вытяжках. Выявлены основные фазы-носители этих элементов. *Выводы.* 1. Использование перечисленных кислот приводит к попаданию в раствор некарбонатной составляющей, в том числе к контаминации карбонатных вытяжек литофильными элементами. В частности, отмечается переход в вытяжки таких элементов, как Rb, Zr, Li, Th, Ti, Sc, Co (наиболее показательны в этом отношении азотная и соляная кислоты, менее интенсивно процесс протекал в уксусной кислоте). 2. Установлено, что основными носителями редкоземельных элементов (РЗЭ) в исследуемых породах являются глинистое вещество (1), акцессорные минералы (2), в том числе фосфатсодержащие зерна, тонкорассеянные (окси)гидроксиды железа и марганца (3) и вторичные карбонатные фазы (4), представленные доломитом. Предполагается, что характер кривых распределения РЗЭ (при нормировании по глинистому сланцу) во многом определяется содержанием в породах последнего из перечисленных компонентов. Доля РЗЭ, связанных в кристаллической решетке кальцита, в общем балансе лантаноидов невелика. Использование кислот с такими концентрациями не позволило получить вытяжку, которая по спектру РЗЭ с высокой вероятностью соответствовала бы распределению РЗЭ в морской воде укского времени. Тем не менее, уксусная кислота больше подходит для достижения этой цели, нежели остальные. 3. Отмечено, что в состав седиментогенного кальцита, помимо стронция, входят также Ni и U.

Ключевые слова: Южный Урал, верхний рифей, укская свита, известняки, микроэлементы, литофильные элементы, редкоземельные элементы, уксусная кислота, азотная кислота, соляная кислота, доломит

Благодарность

Авторы выражают глубокую признательность А.В. Маслову и М.Т. Крупенину за продуктивное обсуждение темы и ряд ценных идей, а также А.Б. Кузнецову за серию конструктивных замечаний.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-05-00062).

Для цитирования: Дуб С.А., Чередниченко Н.В., Киселева Д.В., Горбунова Н.П., Гуляева Т.Я., Дерюгина Л.К. (2019) Поведение микроэлементов в кислотных вытяжках (уксусной, азотной и соляной) из терригенно-карбонатных пород укской свиты верхнего рифея Южного Урала. *Литосфера*, 19(6), 919-944. DOI: 10.24930/1681-9004-2019-19-6-919-944

For citation: Dub S.A., Cherednichenko N.V., Kiseleva D.V., Gorbunova N.P., Gulyaeva T.Ya., Deryugina L.K. (2019) Trace element behaviour in acidic leachates (acetic, nitric and hydrochloric) from siliciclastic-carbonate rocks of the Upper Riphean Uk formation in the Southern Urals. *Litosfera*, 19(6), 919-944. DOI: 10.24930/1681-9004-2019-19-6-919-944

© С.А. Дуб, Н.В. Чередниченко, Д.В. Киселева, Н.П. Горбунова, Т.Я. Гуляева, Л.К. Дерюгина, 2019

Trace element behaviour in acidic leachates (acetic, nitric and hydrochloric) from siliciclastic-carbonate rocks of the Upper Riphean Uk formation in the Southern Urals

Semen A. Dub, Nadezhda V. Cherednichenko, Darya V. Kiseleva, Nadezhda P. Gorbunova, Tamara Ya. Gulyaeva, Lyubov' K. Deryugina

A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, Urals Branch of RAS, 15 Vonsovsky st., Ekaterinburg 620016, Russia, e-mail: sapurin@igg.uran.ru

Received 11.12.2018, accepted 06.06.2019

Research subject. 14 samples of limestone and one sample of carbonate-siliciclastic rock from siliciclastic-carbonate deposits of the Upper Riphean Uk Formation (the Southern Urals) were studied. **Methods.** Mineral and chemical composition of the samples were determined; the main tool for detecting the concentrations of trace elements was the ICP-MS method. X-ray diffraction analysis was carried out using a Shimadzu XRD-7000 diffractometer, the content of major (rock-forming) oxides in bulk samples was established by X-ray fluorescence spectrometry on the SRM-35 and Shimadzu XRF 1800 spectrometers. Microelement composition of bulk samples and acidic leachates obtained with using acetic (10%), nitric (36%) and hydrochloric (17%) acids was determined on a Perkin Elmer ELAN 9000 spectrometer. **Results.** The distribution of lithophile, rare-earth and a number of other elements (Sr, Ni, U) both in bulk samples and in acidic leachates was analyzed. The main carrier phases of these elements were revealed. **Conclusions.** 1. The use of any listed acids leads to the non-carbonate component entering the solution, including contamination of the "carbonate" leachates by lithophile elements. In particular, a transition Rb, Zr, Li, Th, Ti, Sc to leachates was noted. This process is most active in nitric and hydrochloric acids, less intensive in acetic acid. 2. Among the carriers of rare earth elements (REE) in the studied rocks are clays (1), accessory minerals (2), including phosphate-bearing grains, secondary carbonate phases represented by dolomite and, possibly (3), finely disseminated iron and manganese (oxy)hydroxides (4). It is assumed that the REE pattern in limestones is determined by the content of the epigenetic dolomite. The contribution of lanthanides bound in the sedimentary calcite crystal lattice in the total REE pattern is rather large only in relatively "pure" limestones. However, the use of acids with such concentrations did not allow to obtain a leachate, which the REE pattern with high probability corresponds to the distribution of REE in the Uk time seawater. But acetic acid is more effective for achieving this goal than the others. 3. In addition to Sr, sedimentary calcite also contains Ni and U.

Keywords: Southern Urals, Upper Riphean, Uk Formation, limestones, trace elements, lithophile elements, rare-earth elements, acetic acid, nitric acid, hydrochloric acid, dolomite

Acknowledgements

The authors are deeply grateful to A.V. Maslov and M.T. Krupenin for a productive discussion of the topic and a number of valuable ideas, and also to A.B. Kuznetsov for a series of constructive comments.

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

В настоящее время карбонатные породы являются основным объектом хемотратиграфических исследований благодаря их способности при определенных условиях сохранять информацию о составе древней морской воды. Однако главной трудностью при "извлечении" такой информации остается отделение первичной карбонатной составляющей (несущей признаки/"сигнал" среды осадконакопления) от некарбонатной, в том числе терригенной, и от вторичных карбонатных фаз, образование которых обусловлено постседиментационными (катагенетическими и гипергенными) процессами. Для достижения этой цели используются различные методики (Горохов и др., 1995; Кузнецов и др., 2003, 2006; Kouchinsky et al., 2008; Li et al., 2011; и др.). Основным принцип большинства из них – двух- или многоступенчатое воздействие на породы слабыми растворителями (среди которых ацетат аммония, разбавленные уксусная и/или соляная кислоты) для выделения карбонатной фазы, максимально приближенной по элементному со-

ставу к морской воде. В целях получения вытяжек для вычисления значений индикаторов сохранности первичных изотопных систем (таких как Mn/Sr, Fe/Sr, Mg/Ca и др.) и последующего отбора подходящих образцов применяются в основном разбавленные кислоты (в основном 0.5M CH₃COOH или 1–2.5M HCl) (Derry et al., 1992; Kaufman et al., 1993; Семихатов и др., 2004; и отмеченные выше авторы), реже более сильные реагенты (Kouchinsky et al., 2008, 7M HNO₃). В общем случае при изучении микроэлементного состава карбонатной составляющей пород обычно используются азотная и/или соляная кислоты – для относительно "чистых" карбонатов, а также уксусная кислота, в том числе в сочетании с ацетатом натрия, – для отложений с существенной примесью некарбонатного материала (Ling et al., 2013; см. также ссылки в этой работе). Так или иначе, но применение концентрированных растворителей влечет попадание в вытяжки некарбонатных составляющих. При изучении особенностей взаимодействия поликомпонентных карбо-

натных отложений с кислотами разных концентраций с использованием современного высокоточного оборудования в породах могут быть выявлены фазы-носители как породообразующих, так и малых элементов. К сожалению, в современных отечественных публикациях этой проблеме не уделено достаточного внимания¹. Предполагая в той или иной степени заполнить этот пробел, мы рассматриваем особенности растворения карбонатных пород, содержащих различные примеси, в уксусной, азотной и соляной кислотах на основе сопоставления данных по элементному составу проб и полученных из них кислотных вытяжек.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА

Материалом для исследований послужили 14 образцов известняков и один образец карбонатно-глинистой породы, принадлежащих укской свите каратауской серии верхнего рифея Башкирского мегантиклинория, отобранных из разреза Шубино, расположенного на западном крыле Сулеймановской антиклинали (восточная окраина г. Усть-Катав Челябинской области, гора Медведь – рис. 1). Изучение вещественного состава указанных образцов проведено в ЦКП “Геоаналитик” ИГГ УрО РАН (г. Екатеринбург). Определение фазового (минерального) состава 10 из этих образцов (9 образцов известняков и один образец карбонатно-глинистой породы) выполнено с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000 (аналитик Т.Я. Гуляева), содержания породообразующих оксидов в валовых пробах установлены рентгеноспектральным флуоресцентным методом на спектрометрах СРМ-35 и Shimadzu XRF 1800 (аналитики Н.П. Горбунова, Л.А. Татарина, Г.С. Неупокоева, Г.А. Аввакумова), концентрации главных и малых элементов как в валовых пробах, так и в кислотных вытяжках, измерены на ICP-MS спектрометре Perkin Elmer ELAN 9000. Для геохимических исследований были отобраны образцы пород, наименее измененных вторичными процессами (катагенетическими или гипогенными); степень преобразования оценивалась визуально. Какого-либо предварительного разделения минеральных фаз в отдельных образцах не производилось. К сожалению, метод рентгеноструктурного анализа не позволяет уверенно диагностировать в пробах минералы, содержание которых составляет порядка 1% и менее. По этой причине информация о содержании ряда компонентов

¹ В настоящее время широко известны работы с использованием кислотных вытяжек, выполняемые коллективами специалистов из ИГГД РАН (Санкт-Петербург) (для целей изотопной хемотратиграфии) и Института океанологии им. П.П. Ширшова (Москва) (определение микроэлементного состава разных минеральных фаз современных океанских осадков).

в изученных образцах отчасти была получена в результате изучения шлифов.

Подготовка валовых проб для ICP-MS анализа велась по стандартной методике (Вотьяков и др., 2006): навеску массой порядка 100 мг растворяли в смеси азотной, соляной и плавиковой кислот во фторопластовых вкладышах в микроволновой печи SpeedWave 3+ (Berghof) с последующим переводом полученных растворов в нитраты. Методика получения уксуснокислотных вытяжек включала в себя обработку навесок массой порядка 100 мг двумя миллилитрами 10%-й уксусной кислоты ($\approx 1.7M$) при комнатной температуре во фторопластовых бюксах с крышками. Процедура получения азотно-кислотных и солянокислотных вытяжек проходила таким же образом, для этого были использованы 7M HNO₃ и 5M HCl (соответствующие концентрации примерно 36 и 17% (Справочник химика-аналитика, 1976)). Полученные смеси были выдержаны при комнатной температуре в течение 48 ч. Нерастворимые остатки пропущены через фильтр “синяя лента”, промыты дистиллированной водой и взвешены. Во всех случаях количество кислоты было избыточным по отношению к количеству карбоната (и прочих реакционноспособных компонентов). Все полученные содержания элементов пересчитаны на массу растворившегося вещества. При расчетах были учтены фоновые концентрации элементов в кислотах (данные по “холостому опыту”). Уксусно- и азотнокислотные вытяжки (растворы) получены для всех 15 образцов, солянокислотные – только для 5 из них. Источник вещества каждой из проб для всех видов анализов был единым.

ЛИТОТИПЫ И МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ОТЛОЖЕНИЙ

Образцы для исследований отобраны из верхнеукской подсвиты, сложенной преимущественно известняками (Беккер, 1961; Козлов, 1982; Стратотип рифея..., 1983; Путеводитель..., 1995). В изученном разрезе она представлена массивными органогенными постройками, образованными столбчатыми строматолитами *Linella ukka* и *Tungussia bassa* (обр. 1701-06, 1701-18, 1701-20, 1701-38), и межбиогермными фациями – пластовыми строматолитами (обр. 1701-01, 1701-19, 1701-27, 1701-37, 1701-39), глинисто-карбонатными или карбонатно-терригенными (обр. 1701-26) тонкослоистыми породами, а также разнообразными зернистыми карбонатами (обр. 1701-14, 1701-29, 1701-40) (рис. 2а, б). При изучении в шлифах установлено, что практически все указанные разности пород подверглись не очень явно выраженной доломитизации (рис. 2в). В породах отмечается присутствие тонко- и микрокристаллического неравномерно распределенного пирита, в поверхностных условиях иногда преобразованного в оксиды и гидро-

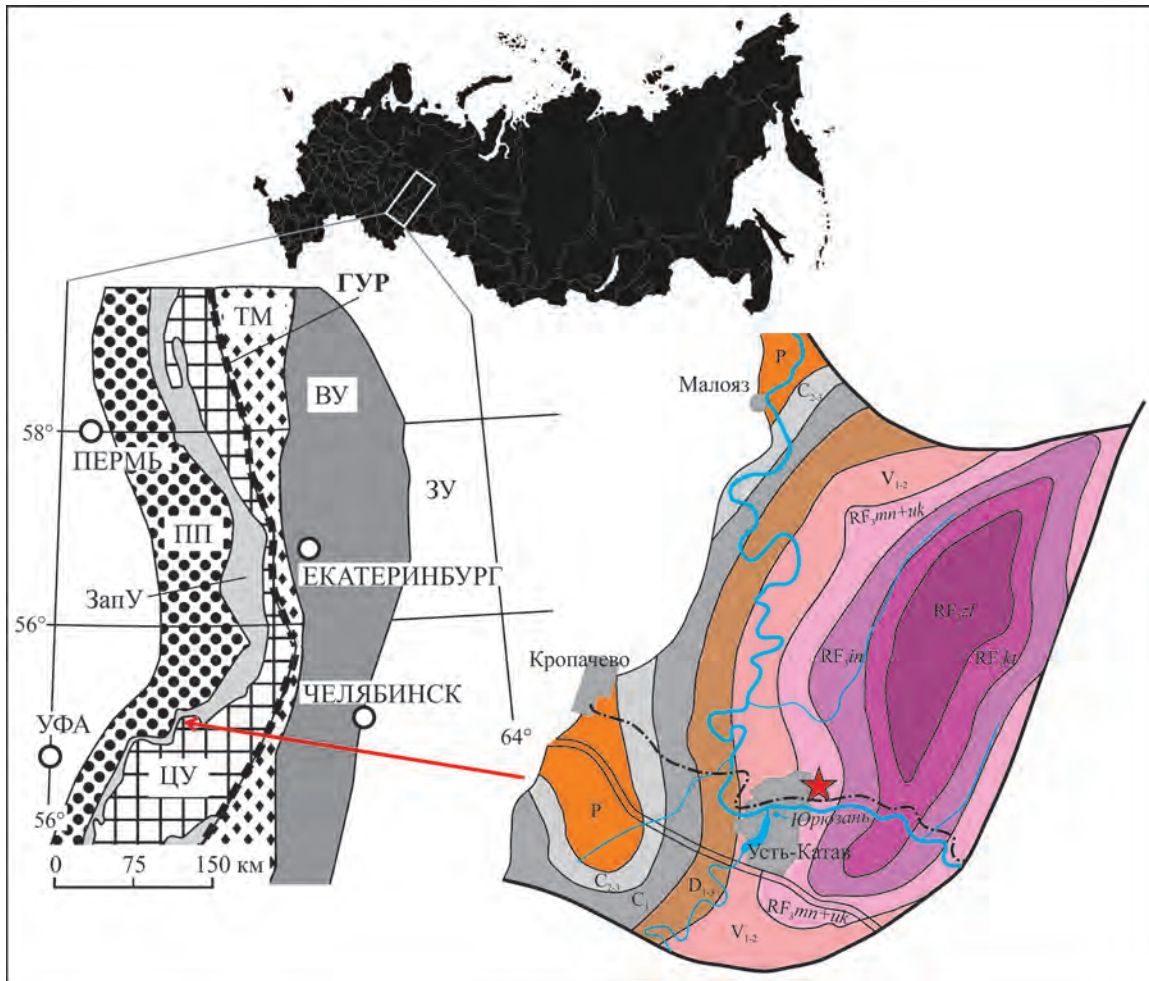


Рис. 1. Расположение наиболее представительного разреза (отмечено красной звездочкой) укской свиты верхнего рифея (при использовании (Путеводитель..., 1995; Пучков, 2000; Государственная..., 2013)).

Мегазоны: ЗУ – Зауральская, ВУ – Восточно-Уральская, ЦУ – Центрально-Уральская, ЗапУ – Западно-Уральская, ТМ – Тагило-Магнитогорская, ПП – Предуральский прогиб, ГУР – Главный Уральский разлом. Стратиграфические подразделения (свиты) каратауской серии верхнего рифея: RF_{zl} – зильмердакская, RF_{kt} – катавская, RF_{in} – инзерская, RF_{mn+uk} – миньярская и укская.

Fig. 1. The location of the most representative section (marked with a red star) of the Uk Formation (Putevoditel'..., 1995; Puchkov, 2000; Gosudarstvennaya..., 2013).

Megazones: ЗУ – Transuralian, ВУ – East Uralian, ЦУ – Central Uralian, ЗапУ – West Uralian, ТМ – Tagil-Magnitogorskian, ПП – Cisuralian foredeep, ГУР – Main Uralian fault. Stratigraphic units (Formations) of the Upper Riphean Karatau Group: RF_{zl} – Zilmerdak, RF_{kt} – Katav, RF_{in} – Inzer, RF_{mn+uk} – Min'yar and Uk.

ксиды железа (в том числе в виде псевдоморфоз) (рис. 2г). В верхней части разреза распространены прослой известняков с текстурами “коренного зуба” (molar tooth structures) (обр. 1701-31). В нижней терригенно-карбонатной пачке подсвиты отобран образец известняков с тонкостолбчатыми стромаатолитами *Patomella kelleri* (обр. 1701-32). Он характеризуется наличием доломита, содержащего 3–5% FeO, и терригенной примеси песчано-глинисто-алевритовой размерности, приуроченной к межстолбиковому заполнению (рис. 2д). Иногда рассеянные терригенные песчано-алевритовые зерна

обнаруживаются и в других образцах. Между карбонатными и карбонатно-терригенными породами существует ряд переходных разновидностей (рис. 2е).

По данным рентгеноструктурного анализа, исследованные нами образцы помимо кальцита содержат переменное количество кварца (от долей процента до 45%, в большинстве проб <4%), глинистые минералы из группы гидрослюдов (в основной выборке – не более 5%, в обр. 1701-26 – до 30%), небольшое количество доломита (преимущественно до 1%, в обр. 1701-32 – до 28%), в редких случаях – следы полевых шпатов (табл. 1).

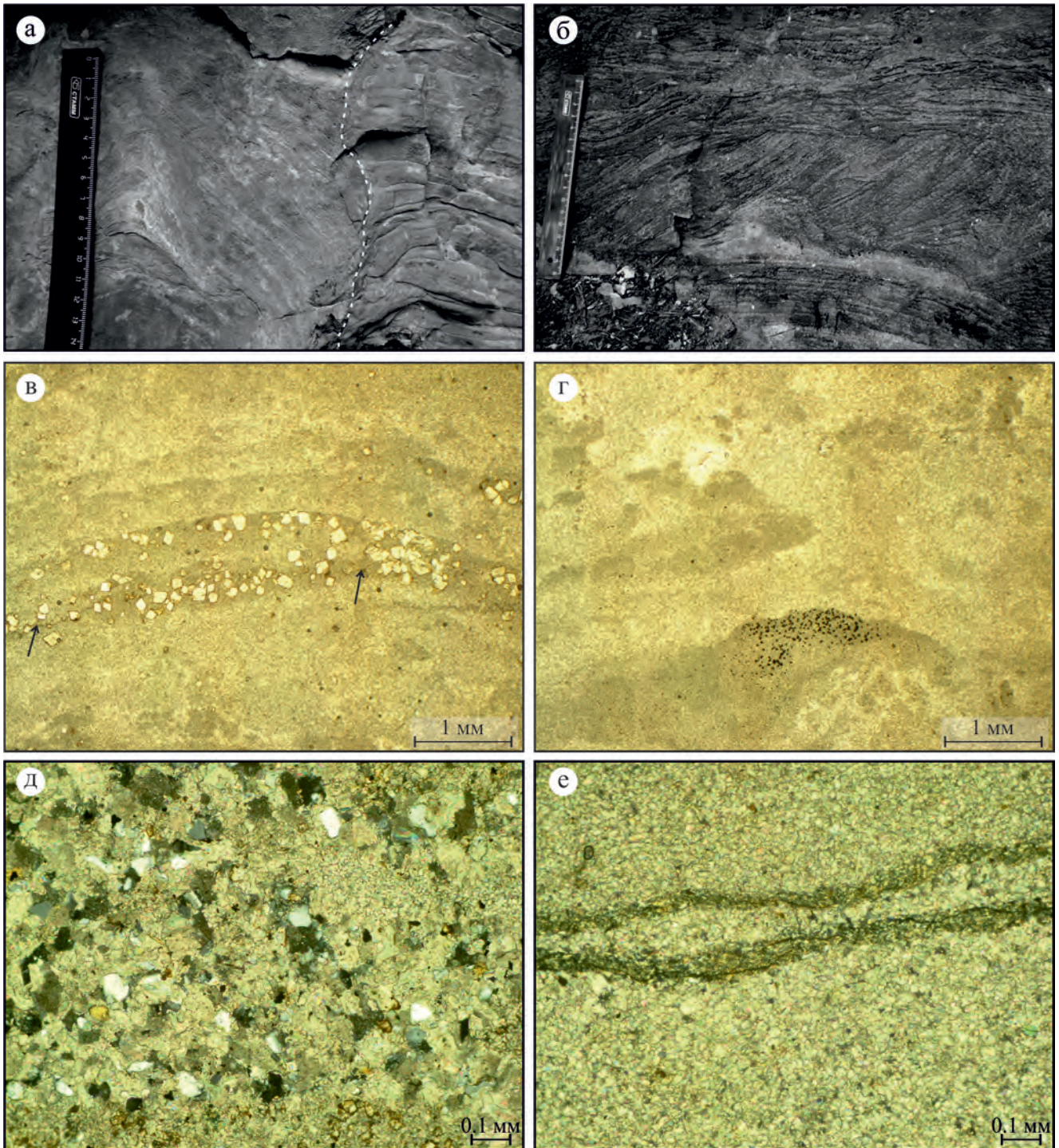


Рис. 2. Наиболее распространенные литотипы известняков верхнеукской подсвиты.

а – Столбчатые строматолиты *Linella* на периферии строматолитовой постройки (слева), граничащей с межбиогермными фациями, представленными пластовыми строматолитами (справа); б – зернистые известняки с многочисленными разнонаправленными косыми сериями слоев. Микрофотографии пород в шлифах: в – внутренняя структура столбчатых строматолитов с неравномерно распределенным тонкокристаллическим субидiomорфным эпигенетическим доломитом; стрелками показан тонкий стилолитовый шов (николи параллельны); г – микрокристаллический пирит, обогащающий отдельные участки пород (николи параллельны); д – примесь песчано-алевритового материала в карбонатной массе, заполняющей межстолбиковое пространство тонкостолбчатых строматолитов (николи скрещены); е – стилолитовые швы, заполненные глинистым веществом, в глинисто-карбонатной породе (николи скрещены).

Fig. 2. The most common limestone lithotypes of the Upper Uk Subformation.

a – *Linella* columnar stromatolites on the periphery of a stromatolite build-up (left), adjacent to the between-bioherm deposits, represented by planar stromatolites (right); б – cross-bedding granular limestones. Microphotographs of rocks in thin sections: в – the internal structure of columnar stromatolites with unevenly distributed fine-crystalline subidiomorphic epigenetic dolomite; arrows show a thin stylolite (parallel nicols); г – microcrystalline pyrite, enriching some components of rock (parallel nicols); д – an admixture of sand-silty material in the carbonate mass filling the intercolumn space of thin columnar stromatolites (crossed nicols); e – wave-like stylolites, filled with clays, in clay-bearing carbonate rock (crossed nicols).

ПОРОДООБРАЗУЮЩИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ВАЛОВЫХ ПРОБАХ И СОДЕРЖАНИЕ НЕРАСТВОРИМОГО ОСТАТКА

Содержание породообразующих оксидов (по данным рентгенофлуоресцентного анализа валовых проб), а также количество нерастворимого остатка (НО) после обработки навесок кислотами приведены в табл. 1. Основная часть НО, по всей видимости, представлена оксидами кремния (SiO_2 – 0.11–54.39%², в среднем 6.57%) и алюминия (Al_2O_3 – 0.1–15.17%, в среднем 1.75%), в меньшей степени – калия (K_2O – 0.02–5.09%, в среднем 0.55%), входящими в состав глинистых частиц и обломочных зерен кварца и полевых шпатов. Количество некарбонатной (терригенной, аутигенной и сингенетичной: железо-марганцевые гидроксиды, некоторые фосфаты, сульфаты, сульфиды и пр.) компоненты можно приблизительно оценить по разности между общей суммой оксидов и суммой CaO и потерь при прокаливании, однако эта величина будет весьма условной, поскольку носителями ряда оксидов (например, MgO, MnO, FeO) также могут частично или полностью являться карбонатные минералы и, наоборот, CaO в некоторых случаях может входить в состав некарбонатных фаз.

Тем не менее, отмеченный параметр (равный 100% – CaO – п.п.п.) в целом сопоставим с содержанием НО после обработки пробы уксусной кислотой. Важно, что он практически всегда немного выше последнего (в среднем 10.47 против 10.1%), что с высокой вероятностью свидетельствует о попадании в уксуснокислотную вытяжку элементов из глинистой составляющей. Среднее количество НО после обработки проб азотной кислотой еще выше – 12.5%. Известно, что некоторые металлы и их соединения пассивируются концентрированной (60–70%) азотной кислотой и не вступают с ней в реакцию (Справочник химика-аналитика, 1976). Однако использованная нами кислота характеризуется меньшей концентрацией и высокой окислительной способностью, поэтому в данном случае большее количество НО, по сравнению с таковым после использования уксусной кислоты, может объясняться последовательным взаимодействием веществ и выпадением в осадок продуктов реакций (в частности, возможно, солей железа). Исключением из отмеченной закономерности явля-

ется лишь обр. 1701-31 (по данным рентгеноструктурного анализа, это практически “чистый” известняк с “molar tooth structures”), для которого уксуснокислотный НО составляет 11%, а азотнокислотный – всего 0.4%. С чем связано такое различие, пока не совсем ясно.

После обработки навесок соляной кислотой количество НО в большинстве случаев меньше, чем после воздействия других кислот (кроме обр. 1701-39, где солянокислотного НО больше, чем уксуснокислотного, и все того же обр. 1701-31, в котором НО_{HCl} больше НО_{HNO_3} , но меньше $\text{НО}_{\text{CH}_3\text{COOH}}$). Несомненно, такая картина указывает на растворение в соляной кислоте некоторого количества некарбонатных компонентов. Считается, что этому процессу легко подвергаются минералы из группы хлорита (Ross, 1969; Brandt et al., 2003; и др.). Согласно экспериментам с кислотными растворами (в том числе содержащими соляную и уксусную кислоты), при низких температурах также взаимодействуют и другие глинистые минералы, в том числе иллит (Kohler et al., 2003). Тем не менее для образца с высоким содержанием гидрослюда (~30%, обр. 1701-26) значительной разницы между количеством НО и суммой некарбонатных оксидов не зафиксировано (см. табл. 1).

КОНЦЕНТРАЦИИ РЯДА ЭЛЕМЕНТОВ В КИСЛОТНЫХ ВЫТЯЖКАХ

В рамках данной работы проанализированы и сопоставлены концентрации литофильных (Rb, Zr, Li, Th, Ti, Sc), “карбонатфильных” (Sr, Mg, Mn), редкоземельных и ряда других (Ni, Co, U) элементов в породах уксусной свиты по валовым пробам и по трем типам кислотных вытяжек. При интерпретации полученных результатов обнаружено, что концентрации отдельных элементов в кислотных вытяжках выше, чем в валовых пробах. Такое явление объясняется тем, что элементы, входящие в состав растворимых в кислотах минералов (прежде всего карбонатов, возможно также и слоистых силикатов, фосфатов или сульфидов определенного состава), легко переходят в раствор и обогащают кислотные вытяжки, в отличие от элементов, входящих в состав инертных по отношению к кислотам компонентов. Сходным образом, теоретически, при анализе нерастворимых остатков мы должны были бы получить более высокие концентрации литофильных элементов по сравнению с таковыми в

² Здесь и далее – проценты от общей массы пробы.

Таблица 1. Минеральный состав, содержания основных породообразующих оксидов (мас. %) и количество нерастворимого остатка (НО, % от массы) в изученных образцах

Table 1. The mineral composition, content of the main rock-forming oxides (wt %) and amount of insoluble residue (НО, % by weight) in studied samples

№ обр.	Литотип	Минеральный состав	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃ общ	П.п.п. хим.	Сумма (СаО + п.п.п.)	НО (уксусная)	НО (азотная)	НО (соляная)
1701-01	ПС	Cal, Qz, HMic	0.52	0.52	1.24	4.96		0.36	51.65	0.067		0.43	40.7	7.71	7.0	8.5	—
1701-06	СС	Cal, Qz	0.47	0.47	0.30	1.23		0.09	54.66	0.023		0.23	42.9	2.48	1.6	4.1	0.7
1701-14	ИЗ	Cal ~ 98%, Qz < 2%	0.53	0.53	0.67	2.58		0.18	53.20	0.037		0.19	42.5	4.34	2.3	5.9	—
1701-18	СС	Cal ~ 98%, Qz < 2%	0.53	0.53	0.62	2.56		0.18	53.34	0.035		0.24	42.4	4.28	2.8	4.9	—
1701-19	ПС	Cal, ~ 98%, Qz до 2%	0.50	0.50	0.66	2.50		0.17	54.00	0.040		0.18	42.0	4.19	2.0	4.5	—
1701-20	СС	Cal ~ 89%, HMic + Chl ~ 6%, Qz 2%, ПШ до 3%	0.81	0.81	1.87	8.02		0.61	47.99	0.104		0.44	40.0	12.03	10.7	13.1	—
1701-26	К-ТП	Qz ~ 45%, HMic ~ 30%, Cal ~ 25%, Mc – доли %	1.42	1.42	15.17	54.39	0.038	5.09	9.17	0.772		3.98	10.1	80.89	82.4	82.5	81.4
1701-27	ПС	Cal			0.19	0.44		0.05	54.95	0.017		0.11	43.7	1.30	0.7	6.2	—
1701-29	ИЗ	Cal > 99%							56.05	0.013		0.09	43.3	0.71	1.0	4.8	0.1
1701-31	МТС	Cal > 99%				0.37			55.01	0.019		0.11	43.8	1.19	11.0	0.4	2.6
1701-32	ТСС (Patomella)	Cal ~ 60%, Dol ~ 28%, Qz ~ 7%, HMic ~ 5%, ПШ доли %	0.23	4.11	2.66	11.53		0.84	40.80	0.180	0.035	1.91	37.7	21.51	16.6	17.2	—
1701-37	ПС	Cal, Qz		0.42	0.36	1.00		0.09	54.44	0.026		0.13	43.4	2.15	1.8	5.8	—
1701-38	П-СС	Cal, 96–97%, Qz 3–4%		0.45	0.78	3.42		0.21	52.84	0.043		0.38	41.8	5.40	4.8	10.2	—
1701-39	ПС	Cal, Qz, HMic		0.39	1.15	4.70		0.30	51.75	0.058		0.33	41.2	7.06	4.6	16.6	5.6
1701-40	ИЗ	Cal, ~ 99%, Qz < 1%		0.40	0.28	0.73		0.08	55.32	0.019		0.14	43.0	1.77	2.2	3.1	—
Среднее значение			0.12	0.77	1.75	6.57	0.012	0.55	49.68	0.10	0.005	0.59	39.90	10.47	10.1	12.5	18.1
Среднее без обр. 1701–26			0.13	0.72	0.79	3.15	0.011	0.23	52.57	0.05	0.005	0.35	42.03	10.04	4.9	7.5	2.2

Примечание. Литотипы: ПС – пластовый строматолит, СС – столбчатый строматолит, П-СС – полого-столбчатый строматолит, ТСС – тонкостолбчатый строматолит, ИЗ – известняк зернистый, К-ТП – карбонатно-терригенная порода, МТС – известняк с текстурой “molar tooth”. Минералы: Cal – кальцит, Qz – кварц, HMic – гидрослюда, Dol – доломит, ПШ – полевой шпат, Mc – микроклин. Зеленые ячейки – образцы, для которых рентгеноструктурный анализ не проводился (минеральный состав предположительный). Голубые пустые ячейки – значения ниже пределов чувствительности прибора. Прочерк – изучение образца не проводилось.

Note. Lithotypes: ПС – planar stromatolite, СС – columnar stromatolite, П-СС – bed-columnar stromatolite, ТСС – thin columnar stromatolite, ИЗ – известняк зернистый, К-ТП – carbonate-terrigenous rock, МТС – limestone with “molar tooth structures”. Minerals: Cal – calcite, Qz – quartz, HMic – hydromica, Dol – dolomite, ПШ – feldspar, Mc – microcline. Green cells are samples for which X-ray analysis was not performed (the mineral composition is presumed). Blue cells are values below the sensitivity limits of spectrometer. Dash – the sample was not studied.

валовых пробах. Поведение элементов, принадлежащих различным группам, при взаимодействии пород с кислотами рассматривается ниже.

Литофильные элементы

В целях выяснения интенсивности растворения перечисленными выше кислотами терригенной компоненты нами проанализированы концентрации ряда литофильных элементов, коэффициенты корреляции которых (R) в валовых пробах с содержаниями SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O и H_2O находятся в пределах 0.87–1. Известно, что данные элементы, как правило, не входят в состав осадочных карбонатов, поскольку ионные радиусы их катионов отличаются от ионного радиуса Ca^{2+} или же большинство из них содержится в морской воде в слишком малых количествах (Taylor, McLennan, 1985; Юдович, Кетрис, 2011). Кислые и щелочные магматические породы характеризуются повышенными концентрациями Li, Rb, Zr и Th, а основные – Ti и Sc (Перельман, 1989; Интерпретация..., 2001; Юдович, Кетрис, 2011), поэтому содержания отмеченных элементов в карбонатных отложениях часто используются как индикаторы состава петрофонда, служившего источником терригенной примеси. К этому ряду следовало бы добавить V и Cr, высокие концентрации которых обычно сигнализируют о наличии в источниках сноса основных пород (в данном случае их концентрации в валовых пробах коррелируют друг с другом и с содержаниями титана, кремнезема, глинозема и H_2O ; $R = 0.89\text{--}1.0$), но поскольку указанные элементы в соединениях имеют изменчивую (в зависимости от окислительно-восстановительной обстановки) растворимость в морской воде (Jones, Manning, 1994; Algeo, Maynard, 2004), здесь они не рассматриваются.

Концентрации Rb, Zr, Li и Ti в уксуснокислотной вытяжке значительно ниже, чем в солянокислотной и тем более в азотнокислотной (табл. 2). При этом все полученные значения не превышают концентраций в валовой пробе. Тем не менее они указывают на частичное растворение терригенного материала, особенно в соляной и азотной кислотах. Уксуснокислотная вытяжка унаследовала в среднем менее 0.5–1% валовых концентраций Ti и Zr и порядка 2–3% – от концентрации Rb. Более высокие соотношения между концентрацией элемента в уксуснокислотной вытяжке и его содержанием в валовой пробе характерны для лития (около 13%) и для тория (до 30%). Если для первого еще можно предполагать частично хемогенную садку, то источником второго, без сомнения, является некарбонатная фаза (концентрации в морской воде 0.17 и 6×10^{-8} г/т соответственно (Taylor, McLennan, 1985)). Соляная и азотная кислоты увлекают значительно большие количества Rb, Zr

и Li из навески, нежели уксусная, причем азотная кислота в этом отношении наиболее активна (например, в вытяжке последней содержится 70% от валовой концентрации Rb, $\approx 27\%$ – Zr и $\approx 61\%$ – Li). Хлороводородным раствором, в сравнении с азотной кислотой, оказалось выщелочено в среднем гораздо больше титана, но такой результат обусловлен лишь высоким содержанием этого элемента в вытяжке из карбонатно-терригенной породы (обр. 1701-26).

Неожиданным оказалось концентрирование в уксуснокислотной вытяжке скандия: в среднем содержание Sc в ней более чем в 2.5 раза превышает таковое в валовой пробе (5.6 и 2.03 г/т). В солянокислотном растворе концентрации данного элемента также высоки. При этом в азотнокислотных вытяжках (за исключением одной – обр. 1701-26) содержания скандия ниже валовых. Маловероятно, что это связано с аналитическими погрешностями, поэтому вопрос о минералах-носителях скандия в исследуемых породах остается открытым. В связи с тем, что его поведение при взаимодействии с кислотами отличается от поведения титана, возможно, эти элементы ассоциируют с разными минеральными фазами. В уксуснокислотных вытяжках без учета обр. 1701-32 наблюдается положительная корреляция Sc с медью (0.77), железом (0.76), ванадием (0.73), галлием (0.71) и мышьяком (0.71), что может указывать на нахождение этого элемента в сульфидах. Действительно, по свидетельству ряда авторов, например (Bolhar, Van Kranendonk, 2007), присутствие Sc в карбонатных породах может указывать на контаминацию проб сульфидами. Микроскопические исследования показали, что часть тонкорассеянного пирита в изученных отложениях подверглась гипергенным процессам, с формированием гидроксидов железа³. Возможно, это способствовало переходу скандия в растворимую кислотами минеральную форму.

Достаточно показательны при сравнении состава вытяжек концентрации в них тория. Содержания этого элемента в породах и вытяжках в среднем несколько ниже, чем его кларк в карбонатных породах (последний составляет 1.8 г/т, согласно (Смыслов, 1974)). Следует признать, что в целом столь низкие величины могут быть близки к пределу чувствительности прибора, но тем не менее отличающиеся друг от друга средние концентрации в вытяжках явно указывают на избирательную реакционноспособность Th-содержащих минераль-

³ Более того, процесс окисления пирита в присутствии воды сопровождается образованием серной кислоты (Бетехтин, 2007). Возможно, указанный процесс повлиял на выщелачивание ряда элементов из навески. Однако в рамках данной работы, по причине низких концентраций сульфидов в породах, данный фактор не учитывался.

Таблица 2. Концентрации некоторых литофильных элементов и Σ РЗЭ в валовых пробах и в кислотных вытяжках, г/т
Table 2. Concentrations of some lithophile elements and Σ REE in bulk samples and acidic leachates, ppm

Параметр	Образцы																Среднее без обр. 1701-26
	1701-01	1701-06	1701-14	1701-18	1701-19	1701-20	1701-26	1701-27	1701-29	1701-31	1701-32	1701-37	1701-38	1701-39	1701-40		
НО средн., %	7.75	2.14	4.10	3.83	3.28	11.85	82.07	3.42	1.94	4.65	16.88	3.78	7.48	8.92	2.65	10.98	5.91
Th, вал. пр.	0.71	0.40	0.31	0.22	0.38	1.59	6.02	0.18	0.11	0.11	3.57	0.30	0.42	0.83	0.39	1.04	0.68
Th, уксусн. в.	0.30	0.15	0.16	0.11	0.21	0.65	0.80	0.05	0.07	0.05	1.40	0.10	0.16	0.29	0.16	0.31	0.28
Th, азотн. в.	0.96	0.40	0.43	0.31	0.49	1.62	14.39	0.14	0.15	0.12	4.11	0.26	0.44	0.78	0.42	1.67	0.76
Th, солян. в.	—	0.32	—	—	—	—	8.78	—	0.12	0.10	—	—	—	0.60	—	1.98	0.29
Rb, вал. пр.	9.17	2.38	3.93	5.13	4.59	18.61	146.91	0.98	0.45	1.02	28.33	2.13	6.36	7.68	2.03	15.98	6.63
Rb, уксусн. в.	0.21	0.13	0.23	0.22	0.16	0.52	2.81	0.03	0.04	0.06	0.58	0.12	0.19	0.21	0.15	0.38	0.21
Rb, азотн. в.	2.22	0.65	1.10	1.25	0.99	5.58	143.39	0.15	0.02	0.12	6.64	0.68	1.65	2.35	0.64	11.16	1.72
Rb, солян. в.	—	0.30	—	—	—	—	24.96	—	0.06	0.09	—	—	—	0.68	—	5.04	0.28
Zr, вал. пр.	10.41	3.80	5.20	4.42	5.45	23.62	122.16	2.08	0.83	2.41	56.40	3.91	7.16	8.58	2.28	17.25	9.76
Zr, уксусн. в.	0.08	0.05	0.04	0.06	0.04	0.06	1.74	0.06	0.04	0.08	0.11	0.07	0.04	0.04	0.03	0.17	0.06
Zr, азотн. в.	1.50	0.44	0.41	0.50	0.57	1.26	56.90	0.34	0.27	0.47	4.49	0.45	0.67	0.64	0.37	4.62	0.89
Zr, солян. в.	—	0.81	—	—	—	—	32.67	—	0.58	0.74	—	—	—	0.86	—	7.13	0.75
Li, вал. пр.	1.25	0.77	0.71	1.69	0.91	3.47	20.66	0.33	0.28	0.34	4.78	0.48	1.60	1.32	1.01	2.64	1.35
Li, уксусн. в.	0.22	0.19	0.15	0.15	0.14	0.31	1.75	0.08	0.11	0.15	1.08	0.11	0.28	0.20	0.20	0.34	0.24
Li, азотн. в.	0.40	Н.о.	0.33	0.46	0.23	1.44	17.21	Н.о.	Н.о.	Н.о.	2.92	Н.о.	0.64	0.32	0.27	1.61	0.5
Li, солян. в.	—	0.11	—	—	—	—	3.02	—	0.05	0.08	—	—	—	0.20	—	0.69	0.11
Ti, вал. пр.	449.10	117.64	146.00	174.17	205.29	764.57	4516.89	93.30	47.93	76.03	1231.46	157.79	275.39	414.24	83.19	583.53	302.6
Ti, уксусн. в.	1.25	1.51	0.96	1.34	1.43	2.04	28.05	1.40	1.00	1.04	3.00	1.43	1.70	1.28	1.34	3.25	1.48
Ti, азотн. в.	7.87	3.45	7.10	5.10	5.14	28.33	50.32	3.36	2.32	2.27	28.40	4.64	6.09	3.71	4.70	10.85	8.03
Ti, солян. в.	—	2.22	—	—	—	—	295.73	—	0.50	0.63	—	—	—	4.08	—	60.63	1.86
Sc, вал. пр.	2.43	1.18	1.41	1.21	1.46	3.97	8.38	Н.о.	0.16	0.13	5.24	0.24	1.55	2.54	0.62	2.03	1.58
Sc, уксусн. в.	5.58	6.88	3.15	2.71	3.33	7.07	10.10	5.44	4.00	5.01	4.87	7.25	5.52	7.01	6.15	5.60	5.28
Sc, азотн. в.	1.34	0.94	0.58	0.05	0.34	2.39	21.75	Н.о.	Н.о.	Н.о.	3.63	Н.о.	0.29	1.20	0.05	2.17	0.77
Sc, солян. в.	—	1.00	—	—	—	—	12.70	—	0.22	0.26	—	—	—	1.20	—	3.08	0.67
Σ РЗЭ, вал. пр.	19.92	16.52	15.93	8.76	15.07	46.55	32.25	6.69	3.69	2.58	66.75	6.92	12.65	19.17	13.28	19.12	18.18
Σ РЗЭ, уксусн. в.	17.90	13.69	14.06	7.85	13.44	40.96	23.12	4.10	3.51	2.43	59.76	5.50	10.91	16.01	11.84	16.34	15.86
Σ РЗЭ, азотн. в.	23.17	17.16	17.33	9.80	16.82	50.23	60.39	7.14	4.26	2.72	74.52	7.29	14.12	21.31	14.55	22.72	20.03
Σ РЗЭ, солян. в.	—	12.83	—	—	—	—	41.34	—	3.34	2.14	—	—	—	15.46	—	15.02	8.44

Примечание. Красным шрифтом выделены содержания элементов в вытяжках, превышающие концентрации в валовой пробе. Солянокислотные вытяжки получены только для обр. 1701-06, 1701-26, 1701-29, 1701-31, 1701-39 (для остальных образцов указан прочерк). Н.о. – не определено.

Note. Red font highlighted the content of elements in leachates, exceeding their concentrations in bulk samples. The hydrochloric acid leachates were obtained only for samples 1701-06, 1701-26, 1701-29, 1701-31, 1701-39 (dash for the remaining samples). Н.о. – not determined.

ных фаз. Так, содержания этого элемента в большинстве азотнокислотных вытяжек выше его концентраций в валовых пробах (в среднем 1.67 против 1.04 г/т). При этом и те, и другие ощутимо выше таковых в уксуснокислотных растворах (данные по соляной кислоте неrepresentative вследствие малой выборки). При исключении из статистики образца 1701-26 средние содержания Th становятся следующими, г/т: вал – 0.68, уксусная кислота – 0.28, азотная кислота – 0.76. Определение минералов-носителей тория имеет большое значение в свете того, что коэффициенты корреляции этого элемента и суммы РЗЭ составляют в валовой пробе 0.69, в уксуснокислотной вытяжке – 0.94, в азотнокислотной – 0.7, следовательно, Th и РЗЭ часто приурочены к одним и тем же фазам. Основными носителями тория в морских осадках являются акцессорные минералы (“резистаты”), глинистое вещество и Fe-Mn-гидроксиды, при этом в последних двух компонентах Th часто находится в сорбированном состоянии (Дубинин, Розанов, 2001; Дубинин, 2004; Юдович, Кетрис, 2011). Предполагается, что повышенные концентрации этого элемента в азотнокислотных вытяжках обусловлены способностью HNO₃ растворять фосфат- (и РЗЭ-)содержащие акцессорные минералы (например, монацит⁴). Известно, что при определенных условиях монацит, как и био(хемо)генные фосфаты, растворяется также в HCl (Аренс, 2001; Jiang et al., 2007). Здесь же следует отметить, что в уксуснокислотных вытяжках у тория возникают сильные корреляционные связи с Mn (0.92), Fe (0.90), Co (0.91), Cu (0.86) и Zn (0.87) – элементами, входящими в состав железо-марганцевых конкреций (Батурин, 1986).

Таким образом, даже 10%-й раствор уксусной кислоты (не говоря уже про азотную и соляную кислоты большей концентрации) при обработке им проб обогащается продуктами растворения терригенного материала. По этой причине применяемые в Sr-изотопных хемотратиграфических исследованиях методики с использованием даже слабых кислот предполагают обязательное проведение предварительного частичного растворения пробы (Горохов и др., 1995; Kouchinsky et al., 2008; Кузнецов и др., 2018). Но даже при таком подходе, в случае обработки оставшейся навески в течение времени до полного прекращения реакции, возможно попадание в раствор элементов из некарбонатной составляющей. По всей видимости, нельзя исключить такой процесс и при частичном растворении реакционноспособных компонентов оставшейся пробы. Так, для минимизации контаминации вы-

тяжки, получаемой для изотопного анализа, литофильными элементами (в том числе нестабильным изотопом ⁸⁷Rb и, соответственно, радиогенным ⁸⁷Sr) было предложено использовать еще более низкие концентрации кислоты (Li et al., 2011). Отечественными исследователями для удаления обогащенных рубидием компонентов применяется нейтральный 1N раствор ацетата аммония (NH₄OAc), растворимость кальцита в котором соответствует таковой в 0.05N HCl (Кузнецов, 2013). Кроме того, опытным путем установлено, что селективное растворение с использованием этого реагента на первом этапе позволяет удалить карбонатную фракцию, некогенетичную с основным карбонатным материалом (Горохов и др., 1995; Кузнецов и др., 2003, 2006; Kuznetsov et al., 2017). Важное значение во всех случаях имеет также время химической обработки проб.

Редкоземельные элементы

Считается, что носителем РЗЭ в карбонатных породах часто является некарбонатная составляющая (нерастворимый остаток), представленная глинистыми минералами, рассеянными фосфатами и Fe-Mn гидроксидами, в том числе в виде пленок вокруг карбонатных зерен (Taylor, McLennan, 1985; Webb, Kamber, 2000; Интерпретация..., 2001; Corpin et al., 2002; Летникова, 2003; Юдович, Кетрис, 2011). Каждая из этих фаз характеризуется своим составом РЗЭ; более того, даже в сходных по составу компонентах, но принадлежащих разным фациям (например, в (окси)гидроксидах железа в зависимости от расстояния до источника гидротерм) спектры распределения лантаноидов могут быть различны (Дубинин, 2004). В то же время известно, что морские карбонатные отложения (хемогенные и биохемогенные) часто обладают распределением РЗЭ, унаследованным от океанской воды (Eldersfield, 1988; Terakado, Masuda, 1988; Webb, Kamber, 2000; Van Kranendonk et al., 2003; Shields, Webb, 2004; Nothdurft et al., 2004; Bolhar, Van Kranendonk, 2007). В связи с тем, что седиментогенные карбонаты обычно характеризуются невысоким суммарным содержанием РЗЭ, преобладание какой-либо из упомянутых некарбонатных фаз в составе породы может определять общую картину распределения лантаноидов. Выявление минералов-носителей РЗЭ в карбонатах укской свиты имеет важнейшее значение, так как последняя считается одним из ключевых объектов для определения окислительно-восстановительных параметров морской воды в позднерифейском бассейне осадконакопления, существовавшем на территории современного Южного Урала (Маслов и др., 2018).

Редкие земли в исследуемых породах распределены неравномерно, их содержания в валовых пробах меняются от 2.58 до 66.75 г/т (см. табл. 2).

⁴ Присутствием в породах именно этого минерала часто объясняются сильные корреляционные связи (0.83–0.86) между торием и легкими лантаноидами в рифейских отложениях (Krupenin et al., 2017).

Приуроченности наибольших концентраций РЗЭ к какому-либо одному литотипу при этом не отмечается. Так, максимальное содержание РЗЭ характерно для образца, включающего в себя тонкостолбчатые строматолиты и терригенно-карбонатную массу, выполняющую межстолбиковое пространство, которые подверглись доломитизации (обр. 1701-32). В одном из образцов столбчатых строматолитов (обр. 1701-20) содержание РЗЭ достигает 46.55 г/т, однако в других, представляющих этот же литотип, Σ РЗЭ составляет всего 8.76–16.52 г/т. Значения этого параметра в пластовых строматолитах лежат в пределах 6.69–19.92, в зернистых известняках – 3.69–15.93 г/т. В карбонатно-глинистых разностях (обр. 1701-26) Σ РЗЭ равна 32.25 г/т. Изложенные данные свидетельствуют о незаконном распределении главных носителей РЗЭ в породах. В целом в валовых пробах среднее значение суммы РЗЭ составляет 19.12 г/т, в уксуснокислотной вытяжке – 16.34, в азотнокислотной – 22.72 г/т (табл. 3). Обогащение последней редкими землями указывает на частичное вхождение их в состав растворимых в HNO_3 , но устойчивых к CH_3COOH компонентов, вероятнее всего, фосфатов (см. выше).

Общепризнано, что морская вода характеризуется повышенными содержаниями редких земель, благодаря их способности к образованию комплексов с неорганическими и органическими лигандами в растворах нейтрального и щелочного типов (Дубинин, 2004). Чистые седиментогенные карбонаты, осажденные в равновесии с окружающей средой, наследуют такое распределение (Webb, Kamber, 2000) – при нормализации концентраций лантаноидов по глинистым сланцам наблюдается увеличение доли тяжелых РЗЭ (ТРЗЭ). Предполагается также, что обогащение ТРЗЭ было типично для морской воды начиная с позднего архея, что нашло отражение в распределении РЗЭ в биохомогенных карбонатных осадках значительного интервала геологической летописи (Bau, Dulsky, 1996; Shields, Webb, 2004; и др.). Однако при сопоставлении полученных нами спектров РЗЭ обнаружилась парадоксальная ситуация: при нормализации средних содержаний лантаноидов по стандарту RPSC (генеральная проба глин и глинистых сланцев Русской платформы)⁵ вместо ожидаемого обогащения вытяжек ТРЗЭ наблюдается их потеря по сравнению с валовыми пробами (рис. 3). Отношение $\text{La}_{\text{SN}}/\text{Sm}_{\text{SN}}$ в среднем (без учета обр. 1701-26) в валовых пробах составляет 0.83, $\text{Nd}_{\text{SN}}/\text{Yb}_{\text{SN}} = 0.82$, тогда как в уксуснокислотных вытяжках эти параметры соответственно равны 0.93 и 1.21 (где SN – содержание элемента, нормированное на его содержание в

глинистом сланце). Вероятно, если бы источником РЗЭ была морская вода, то отношение $\text{Nd}_{\text{SN}}/\text{Yb}_{\text{SN}}$ в уксуснокислотной вытяжке не должно было увеличиться. В средних (также без обр. 1701-26) азотно- и солянокислотных растворах наблюдается следующая картина: $\text{La}_{\text{SN}}/\text{Sm}_{\text{SN}} = 0.80$, $\text{Nd}_{\text{SN}}/\text{Yb}_{\text{SN}} = 0.92$ и $\text{La}_{\text{SN}}/\text{Sm}_{\text{SN}} = 0.99$, $\text{Nd}_{\text{SN}}/\text{Yb}_{\text{SN}} = 0.82$ соответственно. Несколько более крутые углы в тяжелой части спектра (в сравнении со средним спектром валовых проб) могут объясняться способностью сильных кислот растворять некоторые акцессорные минералы.

Отдельного рассмотрения заслуживает распределение РЗЭ в карбонатно-терригенной породе (обр. 1701-26). Для этой пробы (валовые значения) углы наклона кривых как в легкой ($\text{La}_{\text{SN}}/\text{Sm}_{\text{SN}} = 1.76$), так и в тяжелой ($\text{Nd}_{\text{SN}}/\text{Yb}_{\text{SN}} = 0.48$) частях спектра РЗЭ значительно более крутые, нежели угол наклона кривой во всех остальных пробах (см. рис. 3). Очевидно, что существенное обогащение легкими лантаноидами обусловлено высоким количеством некарбонатной компоненты в этой пробе (до 30% гидрослюда). По причине того, что легкие лантаноиды, прежде всего La, часто входят в состав глинистого вещества (Мигдисов и др., 1994), в вытяжках отмечается их деплетирование (существенные количества этих элементов не переходят в раствор). Интерпретация причин крутого угла наклона кривой 1701-26 в области тяжелой части спектра несколько более проблематична. С одной стороны, характер распределения РЗЭ в этой части кривой сильно напоминает таковое в морской воде ($\text{Nd}_{\text{SN}}/\text{Yb}_{\text{SN}} \sim 0.4$) и в современных карбонатных микробиалитах ($\text{Nd}_{\text{SN}}/\text{Yb}_{\text{SN}} = 0.24$, по данным (Webb, Kamber, 2000)) (рис. 4). С другой стороны, ни в одной из вытяжек из обр. 1701-26 такая особенность спектра не сохраняется, напротив, в них наблюдается совершенно противоположная тенденция: отношение $\text{Nd}_{\text{SN}}/\text{Yb}_{\text{SN}}$ в уксуснокислотной вытяжке становится равным 2.41, в азотнокислотной – 1.22, солянокислотной – 1.23, т.е. ТРЗЭ оказываются приурочены в основном к нерастворимому остатку. В то же время установлено, что алевро-песчаные породы, по сравнению с глинистыми, характеризуются “утяжеленным” составом РЗЭ вследствие присутствия в них обломочных зерен циркона (Мигдисов и др., 1994). В шлифе 1701-26 непосредственно такие компоненты обнаружены не были, но на их присутствие указывает высокая концентрация циркония (122/16 г/т) по сравнению со средним содержанием этого элемента в остальных 14 пробах (в среднем 9.76 г/т). Таким образом, основная причина высоких концентраций ТРЗЭ в этом образце – наличие в породе зерен акцессорных минералов. Вероятно, достаточно высокие концентрации РЗЭ в обр. 1701-20 также связаны с присутствием в нем терригенной при-

⁵ Этот стандарт с наибольшим приближением (по сравнению с NASC, PAAS и ES) характеризует средний состав глинистых пород осадочного чехла платформы (Мигдисов и др., 1994).

Таблица 3. Содержание РЗЭ и Y в образцах карбонатных пород верхнеульской подтемы, кислотных выщелках из них и ряде других объектов, г/т
Table 3. The REE and Y contents in bulk samples, acid leachates and other objects, ppm

Эле- менты	Образцы														Среднее	
	1701-01	1701-06	1701-14	1701-18	1701-19	1701-20	1701-26	1701-27	1701-29	1701-31	1701-32	1701-37	1701-38	1701-39		1701-40
Валовые пробы																
La	4.13	3.14	3.19	1.85	3.14	8.66	8.96	1.33	0.65	0.51	12.79	1.42	2.60	3.91	2.46	3.92
Ce	7.59	6.48	6.11	3.30	5.34	18.71	12.75	2.65	1.44	1.01	25.43	2.76	4.72	7.15	4.63	7.34
Pr	0.94	0.76	0.74	0.42	0.69	2.19	1.34	0.31	0.16	0.12	3.35	0.32	0.59	0.94	0.55	0.90
Nd	3.69	3.03	2.95	1.65	2.83	8.85	4.44	1.30	0.64	0.47	13.30	1.29	2.40	3.67	2.29	3.52
Sm	0.75	0.60	0.62	0.31	0.58	1.82	0.84	0.24	0.15	0.09	2.74	0.24	0.48	0.76	0.51	0.72
Eu	0.15	0.12	0.12	0.07	0.12	0.34	0.17	0.04	0.03	0.02	0.50	0.05	0.09	0.14	0.11	0.14
Gd	0.77	0.62	0.65	0.34	0.68	1.81	0.81	0.25	0.18	0.11	2.72	0.25	0.52	0.76	0.69	0.74
Tb	0.11	0.09	0.09	0.05	0.10	0.26	0.14	0.03	0.02	0.01	0.39	0.04	0.07	0.12	0.11	0.11
Dy	0.69	0.52	0.56	0.29	0.61	1.51	0.90	0.21	0.15	0.09	2.22	0.20	0.45	0.65	0.72	0.65
Ho	0.15	0.11	0.12	0.07	0.14	0.32	0.21	0.04	0.04	0.02	0.45	0.04	0.10	0.14	0.17	0.14
Er	0.42	0.67	0.36	0.19	0.42	0.99	0.68	0.13	0.10	0.06	1.30	0.14	0.28	0.43	0.50	0.44
Tm	0.06	0.05	0.05	0.03	0.05	0.13	0.11	0.02	0.01	0.01	0.18	0.02	0.04	0.06	0.07	0.06
Yb	0.40	0.29	0.31	0.16	0.33	0.84	0.78	0.11	0.09	0.05	1.21	0.11	0.26	0.38	0.41	0.38
Lu	0.06	0.04	0.05	0.02	0.05	0.12	0.12	0.02	0.01	0.01	0.17	0.02	0.04	0.06	0.06	0.06
Y	6.04	4.46	5.22	2.76	6.14	11.18	6.94	1.6	1.88	0.90	16.27	1.65	4.35	5.50	8.51	5.56
Уксуснокислотная выщелка																
La	4.01	2.97	2.96	1.76	2.99	7.89	3.33	0.88	0.66	0.52	11.54	1.25	2.46	3.57	2.44	3.28
Ce	7.24	5.49	5.55	3.06	4.95	17.49	8.01	1.72	1.44	1.00	23.91	2.34	4.31	6.41	4.42	6.49
Pr	0.88	0.68	0.67	0.38	0.63	2.00	1.47	0.20	0.15	0.11	3.19	0.26	0.53	0.79	0.51	0.83
Nd	3.26	2.55	2.59	1.46	2.49	7.75	6.43	0.75	0.61	0.44	12.22	0.96	1.98	2.94	1.96	3.23
Sm	0.60	0.49	0.51	0.27	0.50	1.47	1.35	0.14	0.13	0.08	2.43	0.17	0.38	0.55	0.44	0.63
Eu	0.12	0.09	0.10	0.05	0.10	0.28	0.22	0.02	0.03	0.02	0.43	0.03	0.07	0.11	0.09	0.12
Gd	0.59	0.47	0.51	0.27	0.54	1.43	0.96	0.13	0.15	0.08	2.14	0.16	0.39	0.54	0.55	0.59
Tb	0.08	0.06	0.07	0.04	0.08	0.18	0.11	0.02	0.02	0.01	0.29	0.02	0.05	0.07	0.08	0.08
Dy	0.46	0.35	0.45	0.23	0.47	1.05	0.56	0.10	0.13	0.07	1.61	0.13	0.30	0.42	0.53	0.46
Ho	0.10	0.08	0.10	0.05	0.10	0.21	0.11	0.02	0.03	0.01	0.30	0.03	0.06	0.09	0.12	0.09
Er	0.28	0.21	0.27	0.14	0.29	0.58	0.27	0.06	0.08	0.04	0.83	0.08	0.18	0.26	0.36	0.26
Tm	0.04	0.03	0.04	0.02	0.04	0.08	0.03	0.01	0.01	0.01	0.11	0.01	0.02	0.03	0.05	0.03
Yb	0.23	0.18	0.22	0.10	0.23	0.48	0.23	0.05	0.06	0.04	0.67	0.06	0.15	0.21	0.28	0.21
Lu	0.03	0.02	0.03	0.01	0.03	0.06	0.03	0.01	0.01	0.01	0.09	0.01	0.02	0.03	0.04	0.03
Y	5.60	4.16	4.85	2.49	5.54	10.34	4.28	1.07	1.78	0.82	13.90	1.38	3.66	4.88	7.98	4.85
Азотнокислотная выщелка																
La	4.68	3.44	3.45	2.11	3.52	8.97	8.35	1.42	0.75	0.53	13.31	1.51	2.94	4.37	2.71	4.14
Ce	8.91	6.47	6.58	3.71	5.98	20.21	20.69	2.82	1.67	1.06	28.20	2.91	5.26	7.94	5.03	8.49
Pr	1.11	0.84	0.82	0.46	0.78	2.39	3.40	0.35	0.18	0.12	3.85	0.34	0.68	1.04	0.60	1.13
Nd	4.41	3.37	3.24	1.85	3.13	9.86	15.13	1.36	0.75	0.51	15.83	1.36	2.72	4.17	2.51	4.68
Sm	0.88	0.68	0.64	0.35	0.63	2.03	3.54	0.26	0.16	0.11	3.23	0.25	0.54	0.83	0.57	0.98
Eu	0.17	0.13	0.14	0.07	0.13	0.38	0.58	0.05	0.04	0.02	0.58	0.05	0.10	0.16	0.12	0.18
Gd	0.93	0.70	0.72	0.41	0.80	2.14	2.99	0.29	0.21	0.11	3.27	0.28	0.59	0.88	0.78	1.01
Tb	0.13	0.10	0.10	0.05	0.11	0.29	0.40	0.04	0.03	0.02	0.44	0.04	0.08	0.12	0.12	0.14
Dy	0.76	0.57	0.64	0.31	0.68	1.63	2.27	0.22	0.18	0.08	2.46	0.22	0.47	0.70	0.78	0.80
Ho	0.16	0.11	0.14	0.07	0.15	0.33	0.43	0.05	0.04	0.02	0.48	0.05	0.11	0.15	0.19	0.17
Er	0.47	0.35	0.40	0.21	0.44	0.94	1.22	0.14	0.14	0.06	1.37	0.14	0.29	0.45	0.56	0.48
Tm	0.07	0.05	0.06	0.03	0.06	0.13	0.17	0.02	0.02	0.01	0.18	0.02	0.04	0.06	0.08	0.07
Yb	0.43	0.30	0.35	0.16	0.37	0.82	1.05	0.13	0.10	0.06	1.16	0.12	0.27	0.38	0.44	0.41
Lu	0.06	0.04	0.05	0.02	0.05	0.11	0.15	0.02	0.01	0.01	0.16	0.02	0.04	0.05	0.06	0.06
Y	6.12	4.54	5.50	2.80	6.15	11.14	12.21	1.65	1.87	0.83	15.32	1.67	4.10	5.89	8.38	5.88

Таблица 3. Окончание
Table 3. Ending

Элементы	Образцы														Среднее														
	1701-01	1701-06	1701-14	1701-18	1701-19	1701-20	1701-26	1701-27	1701-29	1701-31	1701-32	1701-37	1701-38	1701-39		1701-40													
	Солянокислотная вытяжка																												
La	—	2.72	—	—	—	—	6.19	—	0.62	0.44	—	—	—	3.34	—	2.66													
Ce	—	4.99	—	—	—	—	14.81	—	1.33	0.85	—	—	—	5.96	—	5.59													
Pr	—	0.63	—	—	—	—	2.36	—	0.14	0.10	—	—	—	0.75	—	0.80													
Nd	—	2.36	—	—	—	—	9.81	—	0.56	0.37	—	—	—	2.80	—	3.18													
Sm	—	0.45	—	—	—	—	2.28	—	0.12	0.08	—	—	—	0.53	—	0.69													
Eu	—	0.09	—	—	—	—	0.35	—	0.02	0.01	—	—	—	0.11	—	0.12													
Gd	—	0.47	—	—	—	—	1.92	—	0.15	0.08	—	—	—	0.58	—	0.64													
Tb	—	0.06	—	—	—	—	0.24	—	0.02	0.01	—	—	—	0.08	—	0.08													
Dy	—	0.42	—	—	—	—	1.41	—	0.14	0.07	—	—	—	0.50	—	0.51													
Ho	—	0.09	—	—	—	—	0.28	—	0.03	0.02	—	—	—	0.11	—	0.10													
Er	—	0.26	—	—	—	—	0.80	—	0.10	0.05	—	—	—	0.33	—	0.31													
Tm	—	0.04	—	—	—	—	0.11	—	0.01	0.01	—	—	—	0.04	—	0.04													
Yb	—	0.22	—	—	—	—	0.68	—	0.08	0.05	—	—	—	0.29	—	0.26													
Lu	—	0.03	—	—	—	—	0.10	—	0.01	0.01	—	—	—	0.04	—	0.04													
Y	—	3.55	—	—	—	—	9.33	—	1.52	0.66	—	—	—	4.50	—	3.91													
Некоторые объекты для сравнения																													
	1						2			3			4			5			6										
La	37.500	—	—	—	—	—	143.920	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2552.000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	118.714
Ce	74.800	—	—	—	—	—	235.000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4824.000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	425.429
Pr	8.600	—	—	—	—	—	37.040	—	—	—	—	—	—	—	—	—	594.000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	29.886
Nd	32.200	—	—	—	—	—	159.900	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2240.000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	128.414
Sm	6.200	—	—	—	—	—	39.210	—	—	—	—	—	—	—	—	—	466.000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	29.100
Eu	1.300	—	—	—	—	—	12.900	—	—	—	—	—	—	—	—	—	97.500	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6.963
Gd	5.210	—	—	—	—	—	55.710	—	—	—	—	—	—	—	—	—	485.000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	31.471
Tb	0.790	—	—	—	—	—	9.580	—	—	—	—	—	—	—	—	—	77.800	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4.601
Dy	4.880	—	—	—	—	—	71.730	—	—	—	—	—	—	—	—	—	447.000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	28.814
Ho	0.960	—	—	—	—	—	19.120	—	—	—	—	—	—	—	—	—	92.400	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6.130
Er	2.780	—	—	—	—	—	62.930	—	—	—	—	—	—	—	—	—	253.000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	17.557
Tm	0.410	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.244
Yb	2.730	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	14.886
Lu	0.410	—	—	—	—	—	9.310	—	—	—	—	—	—	—	—	—	31.800	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.219

Примечание. Солянокислотные вытяжки получены только для образ. 1701-06, 1701-26, 1701-29, 1701-31, 1701-39 (для остальных образцов указан прочерк). Обозначения к графе "Некоторые объекты для сравнения": 1 – генеральная проба глины и глинистых сланцев Русской платформы, RPSC (Мигдисов и др., 1994); 2 – современная морская вода, $\times 10^5$ (Taylor, McLennan, 1985); 3 – средний состав РЗЭ в современных микробалятах Большого Барьерного рифа (52 образца) (Webb, Kamber, 2000), $\times 10^3$; 4 – доломит из доломитизированных известняков девона Австралии (образ. LN-01-19) (Nothdurft et al., 2004), $\times 10^3$; 5 – средний состав РЗЭ в доломитах суранской свиты нижнего рифея (Южный Урал) (10 образцов) (Крупенин и др., 1999); 6 – средний состав РЗЭ в гидротенных Fe-Mn микроконкрециях Южной котловины Тихого океана (Дубинин, Свальнов, 2001).

Note. The hydrochloric acid leachates were obtained only for samples 1701-06, 1701-26, 1701-29, 1701-31, 1701-39 (dash for the remaining samples). Legend to the column "Some objects for comparison": 1 – Russian Platform Shale Composite (RPSC) (Migdisov et al., 1994); 2 – modern sea water (Taylor, McLennan, 1985), $\times 10^5$; 3 – average in modern microbialites of the Great Barrier Reef (52 samples) (Webb, Kamber, 2000), $\times 10^3$; 4 – dolomite within the dolomitic limestones (sample LN-01-19), the Devonian of Australia (Nothdurft et al., 2004), $\times 10^3$; 5 – the average in dolomites of the Lower Riphean Suran Formation (the Southern Urals) (10 samples) (Krupenin et al., 1999); 6 – average in hydrogenous Fe-Mn microconcretions of the South Pacific Ocean (Dubinin, Sval'nov, 2001).

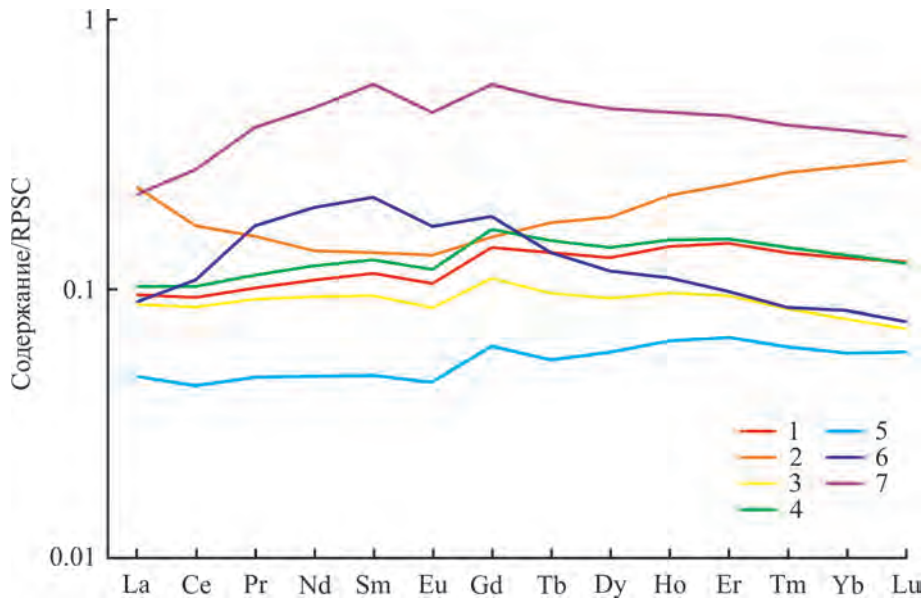


Рис. 3. Нормированное по RPSC распределение РЗЭ в породах укской свиты и кислотных вытяжках из них.

1 – Среднее в 14 валовых пробах (за исключением обр. 1701-26), 2 – в обр. 1701-26, 3 – среднее в 14 уксуснонитричных вытяжках (за исключением обр. 1701-26), 4 – среднее в 14 азотнокислотных вытяжках (за исключением обр. 1701-26), 5 – среднее в 4 солянокислотных вытяжках (за исключением обр. 1701-26), 6 – в уксуснонитричной вытяжке из обр. 1701-26, 7 – в азотнокислотной вытяжке из обр. 1701-26.

Fig. 3. RPSC-normalized REE patterns in the Uk Formation rocks and acidic leachates.

1 – Average in 14 bulk samples (except for sample 1701-26), 2 – sample 1701-26, 3 – average in 14 acetic acid leachates (except for sample 1701-26), 4 – average in 14 nitric acid leachates (except for sample 1701-26), 5 – average in 4 hydrochloric acid leachates (except for sample 1701-26), 6 – acetic acid leachate of sample 1701-26, 7 – nitric acid leachate of sample 1701-26.

В целом достаточно сходные между собой спектры РЗЭ в образцах собственно карбонатных пород (в валовых пробах и в кислотных вытяжках из них в совокупности) свидетельствуют о том, что, вероятнее всего, концентраторами РЗЭ в них являлись один-два главных компонента, а лантаноиды, находящиеся в составе других фаз, вносили лишь небольшие изменения в общую картину распределения РЗЭ. В целях выявления основных носителей нами тщательно проанализированы корреляционные связи этой группы элементов. Детально рассмотренный пример карбонатно-терригенных отложений демонстрирует, что РЗЭ в породах верхнеукской подсвиты частично содержатся в составе алеврито-глинистой примеси. Действительно, их суммарное количество в валовых пробах в некоторой степени зависит от содержания кремнезема, глинозема и оксида калия ($R = 0.37-0.42$). Тем не менее, в карбонатных породах с низким содержанием терригенной составляющей лантаноиды, находящиеся в составе глинистых минералов, не оказывали существенного влияния на общее распределение РЗЭ.

Корреляционные связи у Σ РЗЭ в валовых пробах наиболее сильные с такими элементами, как Со, Fe и Mn (соответственно 0.95, 0.87, 0.89).

В уксуснонитричных вытяжках они сохраняются примерно такими же (0.94, 0.95 и 0.86), к ним добавляется также сильная связь с торием (0.94), в азотнокислотных – корреляции Σ РЗЭ с железом (0.67) и торием (0.7) ослабевают (а с Со и Mn остаются соответственно 0.97 и 0.88). Широко известно, что гидрогенные железо-марганцевые (окси)гидроксиды (в том числе находящиеся в водной среде во взвеси, а в осадках – в виде микроконкреций, конкреций и корок) характеризуются накоплением в своем составе РЗЭ, Со и Th, причем концентрации последних двух элементов обычно напрямую зависят от содержания железа (Батулин, 1986; Бобров, Грамм-Осипов, 1989; Дубинин, Розанов, 2001; Дубинин, 2004; Юдович, Кетрис, 2011; О.Н. Колесник, А.Н. Колесник, 2013). Работами А.В. Дубинина с соавторами (Дубинин, Свальнов, 2001; Дубинин, Стрекопытов, 2001; Дубинин, 2004; и др.) показано, что при использовании реактива Честера ($1M NH_2OH \cdot HCl + 25\% CH_3COOH$, раствор солянокислого гидроксиламина в уксусной кислоте), серной кислоты ($3.5N H_2SO_4$) и соляной кислоты, РЗЭ из железо-марганцевых образований на 88–98% переходят в раствор. Высокий выход этой группы элементов в кислотные вытяжки может свидетельствовать

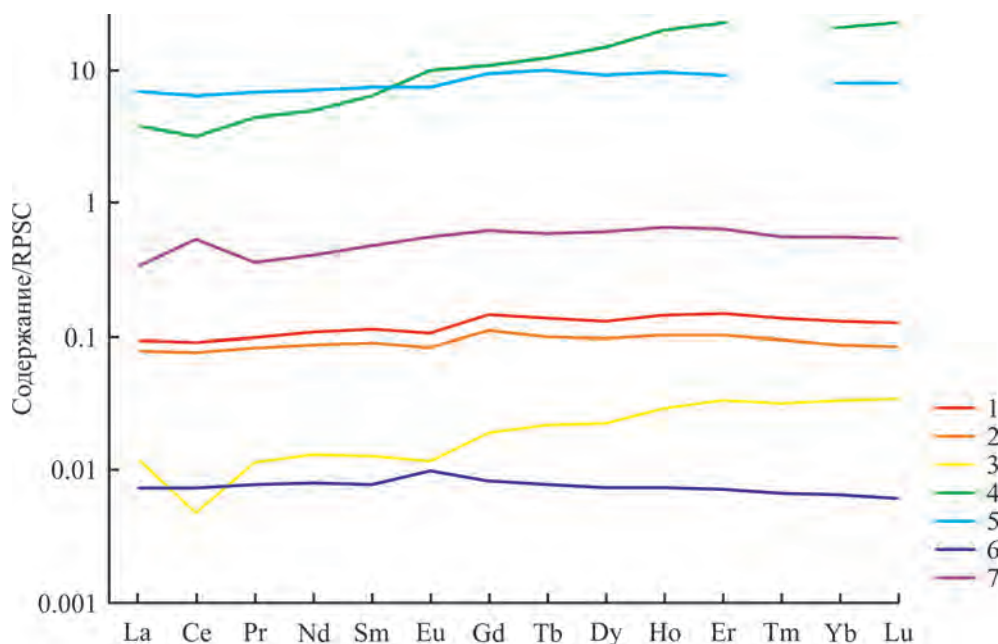


Рис. 4. Нормированное по RPSC распределение РЗЭ в породах укской свиты и ряде других объектов.

1 – Среднее в 14 валовых пробах (за исключением обр. 1701-26); 2 – среднее по 14 пробам во всех кислотных (уксусной, азотной и соляной) вытяжках; 3 – в современной морской воде, $\times 10^5$ (Taylor, McLennan, 1985); 4 – среднее в современных микробиалитах Большого Барьерного рифа (по 52 образцам) (Webb, Kamber, 2000), $\times 10^3$; 5 – в доломитизированном известняке (обр. LN-01-19, 90% доломита) девона Австралии (Nothdurft et al., 2004), $\times 10^2$; 6 – среднее в доломитах суранской свиты нижнего рифея (Южный Урал) (по 10 образцам) (Крупенин и др., 1999), $\times 10^{-1}$; 7 – среднее в гидрогенных Fe-Mn микроконкрециях фракции 50–100 мкм (по четырем горизонтам станции 35) Южной котловины Тихого океана (Дубинин, Свальнов, 2001), $\times 10^{-1}$. Обратите внимание на сходство кривых 1, 2 и 5.

Fig. 4. RPSC-normalized REE patterns in the Uk Formation rocks and in a number of other objects.

1 – Average in 14 bulk samples (except for sample 1701-26); 2 – average in 14 samples in acidic (acetic, nitric and hydrochloric) leachates; 3 – in modern sea water (Taylor, McLennan, 1985), $\times 10^5$; 4 – average in modern microbialites of the Great Barrier Reef (52 samples) (Webb, Kamber, 2000), $\times 10^3$; 5 – in dolomitic limestone (sample LN-01-19, 90% dolomite), the Devonian of Australia (Nothdurft et al., 2004), $\times 10^2$; 6 – the average in dolomites of the Lower Riphean Suran Formation (the Southern Urals) (10 samples) (Krupenin et al., 1999), $\times 10^{-1}$; 7 – average in hydrogenous Fe-Mn microconcretions of a 50–100 μm fraction (along the four horizons of station No. 35) of the South Pacific Ocean (Dubinin, Sval'nov, 2001), $\times 10^{-1}$. Note the similarity of curves 1, 2 and 5.

о нахождении их в изученных объектах в сорбированной форме (Дубинин, 2004). В ряде экспериментов наравне с РЗЭ в указанные вытяжки частично переходили Fe и Mn. К сожалению, данные, полученные при анализе различных отложений и при использовании разных кислот, сопоставить невозможно. Но следует отметить, что в нашем случае время обработки проб кислотами превышало время, необходимое для установления равновесия между концентрациями РЗЭ в растворе (реактив Честера) и в твердой фазе (8 ч (Дубинин, Стрекопытов, 2001)), а количество кислоты также было избыточным по отношению к реакционноспособным компонентам.

Считается, что в карбонатных породах Fe-Mn гидроксиды могут образовывать пленки вокруг зерен (форменных элементов) (Palmer, 1985; Юдович, Кетрис, 2011; Fanton et al., 2002), известны также биогенные железо-марганцевые инкрустации, приуроченные к карбонатным микробиали-

там (Reitner, 1993; Webb, Kamber, 2000). Несмотря на то что содержание отмеченных фаз в карбонатах обычно очень малое, средние суммарные концентрации РЗЭ в них, как правило, достаточно высоки (например, до 1500 г/т в Fe-Mn микроконкрециях (Дубинин, Свальнов, 2001)). Важно отметить, что подобные гидрогенные Fe-Mn гидроксиды часто характеризуются положительной цериевой аномалией (Elderfield, 1988) благодаря особенности Ce^{3+} в кислородной среде переходить в форме Ce^{4+} в состав слабо растворимых соединений. Таким образом, вероятность того, что какая-то доля лантаноидов в карбонатных породах укской свиты связана в рассеянных железо-марганцевых (окси)гидроксидах, достаточно велика.

Известно также, что в железомарганцевых конкрециях не накапливается магний (О.Н. Колесник, А.Н. Колесник, 2013). Между тем в валовых пробах для суммарного содержания лантаноидов характерна сильная корреляция с MgO (0.86). В свою

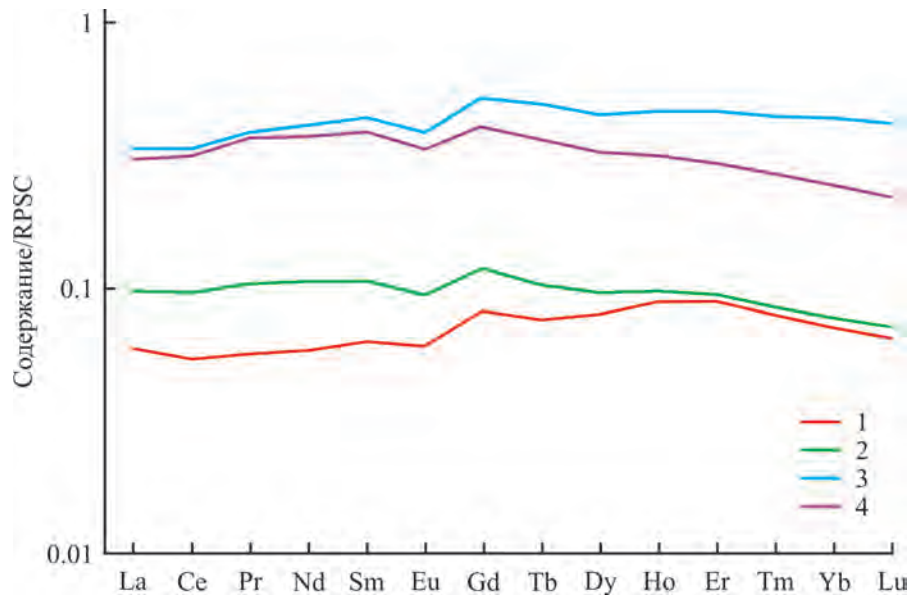


Рис. 5. Нормированное по RPSC распределение РЗЭ в уксуснокислотных вытяжках и обр. 1701-32.

1 – Среднее по 4 уксуснокислотным вытяжкам (обр. 1701-14, 1701-19, 1701-29, 1701-40), 2 – среднее по 10 уксуснокислотным вытяжкам (за исключением указанных в “1” и обр. 1701-26), 3 – обр. 1701-32 (вал), 4 – обр. 1701-32 (уксуснокислотная вытяжка). Обратите внимание на сходство кривых 2 и 4.

Fig. 5. RPSC-normalized REE patterns in acidic leachates of the Uk Formation rocks and in the 1701-32 bulk sample.

1 – Average in 4 acetic acid leachates (samples 1701-14, 1701-19, 1701-29, 1701-40), 2 – average in 10 acetic acid leachates (except listed in “1” and sample 1701-26), 3 – bulk sample 1701-32, 4 – acetic acid leachate of sample 1701-32. Note the similarity of curves 2 and 4.

очередь, этот оксид имеет тесные взаимосвязи с Fe (0.94), Mn (0.87), Co (0.82), Pb (0.79), а также с Y (0.79)⁶. Предположение об ассоциации MgO–РЗЭ подкрепляется фактом накопления редких земель в доломитизированных известняках, в частности в обр. 1701-32. Кроме того, в уксуснокислотных вытяжках форма кривой среднего спектра РЗЭ по большинству проб в целом слабо отличается от формы спектра в этом образце (рис. 5). Все это дает основания полагать, что обогащенные РЗЭ минералы приурочены к доломитизированным участкам в известняках. Однозначно ответить на вопрос, является ли доломит непосредственно концентратом РЗЭ или же фазы-носители последних находятся в тесной ассоциации с карбонатами, на данный момент не представляется возможным, необходимы детальные микроскопические (микронзондовые) исследования. Так или иначе, но первичные спектры РЗЭ в породах укской свиты яв-

но были трансформированы под влиянием эпигенетических процессов, сопровождавшихся приносом вещества. Примеры обогащения лантаноидами метасоматических флюидов известны (Ван, Moeller, 1992; Крупенин, 2005). Также описано явление концентрации редких земель в зонах контактов метасоматических образований с вмещающими породами, как, например, на Исмакаевском месторождении (в южной части Башкирского мегантиклинория) в околорудных доломитах в зоне перехода к магнезитам (Σ РЗЭ 15–237 г/т, в среднем 73 г/т) (Крупенин и др., 2016). В то же время отмечается, что доломитизация часто не оказывает существенного влияния на первичное распределение РЗЭ в известняках, унаследованное от морской воды (Banner et al., 1988; Van, Alexander, 2006; Ling et al., 2013). Можно предположить, что это касается только раннедиагенетической доломитизации или случаев, когда магнезиальный флюид обладает распределением РЗЭ, сходным с таковым в морской воде. В случае наложенной (метасоматической) доломитизации, как было показано на примере девонских известняков Австралии (Nothdurft et al., 2004), спектры распределения РЗЭ в доломитизированных разностях и в неизмененных породах заметно отличаются друг от друга. Интересно, что австралийскими исследователями преобра-

⁶ По результатам обработки данных рентгенофлуоресцентного анализа 57 валовых проб укской свиты установлено, что оксид магния имеет достаточно слабые корреляционные связи (0.21–0.41) с SiO₂, Al₂O₃, K₂O, Fe₂O₃ (общ.) и TiO₂ (Дуб, Горбунова, 2019), что указывает на преимущественное его вхождение в состав доломита, а не хлорита.

зование первичных спектров объясняется не столько самой доломитизацией, сколько миграцией восстановленных вод (с иным, по сравнению с известняками, распределением РЗЭ) по “каналам”, к которым приурочен метасоматоз. Таким образом, вероятность изменения первичного (унаследованного от морской воды) спектра РЗЭ осадков, скорее всего, зависит от природы доломита. Можно также полагать, что в конечном счете степень искажения исходного спектра будет определяться соотношением суммарных содержаний РЗЭ в эпигенетических карбонатах (или в связанных с ними флюидах) и во вмещающих их известняках. Известно, что для изменения первичного распределения РЗЭ в карбонатной породе флюидами необходимо чрезвычайно высокое отношение *вода–порода* (Banner et al., 1988). Такое условие достижимо при минимальном взаимодействии флюидов и вмещающих отложений в течение времени образования доломита, что, возможно, и имело место в случае с породами укской свиты.

Для уточнения гипотез о носителях РЗЭ в породах укской свиты наиболее целесообразно рассмотреть распределение этих элементов, а также некоторые индикаторные отношения в уксуснокислотных вытяжках, предполагая, что последние в наименьшей степени контаминированы фосфатным и глинистым материалом и могут отражать преимущественно состав РЗЭ, находящийся в кристаллической решетке карбонатных минералов или в сорбированном виде в (окси)гидроксидах Fe и Mn. Из 14 спектров РЗЭ, нормированных по RPSC, несколько отличными от остальных распределением РЗЭ характеризуются четыре кривых, в большинстве полученных по образцам (1701-14, 1701-29 и 1701-40) зернистых известняков, а также по образцу (1701-19) пластового строматолита. На фоне остальных они выделяются утяжелением состава РЗЭ и, соответственно, низким значением отношения Nd_{SN}/Yb_{SN} , равным 0.60–0.99 (в нормированных по RPSC спектрах фиксируется обогащение средними лантаноидами, см. рис. 4). При этом одна из указанных проб (обр. 1701-29) характеризуется слабой положительной цериевой аномалией (1.09). Эти зернистые известняки (благодаря высокой суммарной площади поверхности форменных элементов) могут содержать железо-марганцевые пленки, поэтому, вероятно, отмеченное выше распределение РЗЭ отвечает спектру сорбированных в Fe-Mn (окси)гидроксидах лантаноидов⁷. Однако усредненная кривая по этим четырем пробам сходна по форме и с распределением РЗЭ в современной морской воде, отличаясь от него лишь выраженной по-

терей наиболее тяжелых элементов⁸. С учетом того, что эти известняки наиболее чистые, вполне возможно, что основным носителем лантаноидов в них является кальцит. В остальных 10 пробах $Nd_{SN}/Yb_{SN} = 1.06–1.54$. Важно, что максимальное значение этого отношения присуще обр. 1701-32 – интенсивно доломитизированному известняку. Таким образом, можно допустить, что тренд с последовательно деплетированными ТРЗЭ является “доломитовым” (т.е. связан с наличием в породах вторичных магнезиальных карбонатов) (см. рис. 4).

В то же время уксуснокислотные вытяжки характеризуются величинами Y/No в пределах 45.6–67.1 (за исключением пробы 1701-26, в которой этот параметр равен 40.67). Минимальное значение этой величины свойственно обр. 1701-32, что объясняется высоким содержанием в нем доломита (по данным (Nothdurft et al., 2004), доломитизация известняков приводит к снижению в них значения Y/No). Для сравнения: в валовых пробах этот параметр составляет 32.8–50.4, а в азотнокислотных вытяжках – 28.1–48.2 (в солянокислотных – 33.8–47.8). Для морской воды и осадков, образовавшихся в равновесии с ней, характерны значения Y/No от 44 до 74 (Вау, 1996), поскольку данные элементы, несмотря на очень близкий ионный радиус, характеризуются разным временем нахождения в морской воде (Nozaki et al., 1997). Таким образом, в уксуснокислотных вытяжках, в частности, растворены и компоненты, состав РЗЭ в которых унаследован от морской воды. Кроме того, в спектрах как валовых проб, так и кислотных вытяжек, нормированных по RPSC, фиксируется отчетливо выраженная аномалия гадолиния (в валовых пробах Gd/Gd^* в среднем 1.13, в уксуснокислотных вытяжках – 1.15, в азотно- и солянокислотных – 1.17)⁹. Считается, что положительная аномалия гадолиния (как и положительная аномалия лантана) – неотъемлемая черта спектра РЗЭ морской воды (Вау, 1996; Вау, Dulsky, 1996; Ling et al., 2013). Известно, что эта аномалия характерна не только для него. Тем не менее, высокие значения величины Gd/Gd^* в седиментогенных карбонатах могут свидетельствовать о том, что среда осадконакопления не была сильно насыщена кислородом (Ge et al., 2010). Настораживает, однако, что величина аномалии наибольшая в азотно- и солянокислотных вытяжках (что

⁷ В современных железо-марганцевых микроконкрециях из пелагических осадков Южной котловины Тихого океана во фракции 50–100 мкм значение Nd_{SN}/Yb_{SN} составляет 0.64–0.78 (Дубинин, Свальнов, 2001).

⁸ Отмеченную особенность в ассоциации с отсутствующей или слабой положительной цериевой аномалией можно рассматривать как индикатор умеренно бескислородных обстановок в бассейне седиментации (Shuster et al., 2018).

⁹ Величина Gd/Gd^* здесь рассчитана по формуле $Gd_{SN}/(0.33Sm_{SN} + 0.67Tb_{SN})$, а величина Ce/Ce^* – по формуле $Ce_{SN}/(0.5La_{SN} + 0.5Pr_{SN})$ (Webb, Kamber, 2000), где La_{SN} , Ce_{SN} , Pr_{SN} , Sm_{SN} , Gd_{SN} , Tb_{SN} – нормированные по RPSC (Мигдисов и др., 1994) содержания La, Ce, Pr, Sm, Gd и Tb.

опровергает предположение о том, что она ассоциирует только с кальцитом). В целом геохимические характеристики уксуснокислотных вытяжек, с растворенными в них седиментогенным кальцитом и эпигенетическим доломитом, вроде бы сходны с таковыми для морской воды. Но все же нельзя не отметить, что указанные выше признаки могут быть обусловлены наличием в породах реакционноспособных лантаноидов, находящихся в Fe-Mn-пленках.

Несомненно, сорбированные Fe-Mn (окси)гидроксидами РЗЭ имеют водородное происхождение, однако маловероятно, что спектр распределения лантаноидов, извлеченных вытяжкой, можно использовать для определения состава РЗЭ в древней морской воде. Причин, позволяющих так считать, достаточно много: аккумуляция РЗЭ железосодержащей коллоидной фазой начинается еще в пресных водах (Sholkovitz, 1995; Frimmel, 2009); сорбция элементов (окси)гидроксидами происходит часто не в равновесии с окружающим раствором¹⁰; выщелачивание РЗЭ из железо-марганцевых образований уксусной кислотой могло быть избирательным и неполным, т.е. фракционирование РЗЭ было возможно на любом из этапов.

Се-аномалия как в валовых пробах, так и в уксуснокислотных вытяжках в среднем очень слабая отрицательная (0.96), при этом в большинстве валовых проб она является кажущейся (обусловленной наличием положительной аномалии лантана, о которой свидетельствуют преобладающие значения $Pr/Pr^* = Pr_{SN}/(0.5Ce_{SN} + 0.5Nd_{SN})$ менее 1 (Bau, Dulski, 1996; Webb, Kamber, 2000)), между тем в уксуснокислотных вытяжках более чем в половине случаев она оказывается реальной ($Pr/Pr^* > 1$, $Ce/Ce^* < 1$), но очень слабой¹¹. Фациальный состав отложений соответствует обстановкам карбонатных платформ (Дуб, Гражданкин, 2018), содержание $C_{орг}$ в изученных отложениях, как один из возможных индикаторов Eh среды, ничтожно мало (Маслов и др., 2019), что указывает на богатую кислородом среду, ассоциирующую с поверхностными водами океана. Поэтому, возможно, значения Се-аномалии, близкие к 1, объясняются повышенными концентрациями церия, приуроченного к Fe-Mn (окси)гидроксидам. Однако в свете концепции существования в довендское время преимущественно анаэробного (за исключением поверхностного слоя) океана (например, Canfield, 1998; Ling

et al., 2013; Маслов, Подковыров, 2018; Сергеев и др., 2018) можно предполагать и то, что для уксусных карбонатов глубокая отрицательная цериевая аномалия не была характерна в принципе. В пользу этого свидетельствует и то обстоятельство, что цериевая аномалия в принципе отражает усредненное редокс-состояние водной массы (включающей как поверхностные, так и глубинные, и промежуточные воды) (Wallace et al., 2017).

Прочие элементы (Sr, Mn, Ni, Co и U)

Концентрация Sr в валовых пробах составляет 32.9–415.1 (в среднем 165.2) г/т (табл. 4). Эти значения повышаются до 117.7–428.8 (в среднем 182.7) г/т в уксуснокислотной, до 112.6–409.7 (в среднем 179) г/т в азотнокислотной и до 118.2–357.1 г/т в солянокислотной вытяжках. Несомненно, такое явление обусловлено “карбонатфильностью” стронция. При этом наибольшее обогащение стронцием демонстрирует уксуснокислотная вытяжка, поскольку в ней растворено не очень значительное количество некарбонатных минеральных фаз (обедненных Sr).

Важно подчеркнуть, что в уксуснокислотной вытяжке стронций не проявляет значимых корреляционных связей с другими элементами (R от –0.28 до 0.04), кроме никеля (0.34) и урана (0.73). При исключении из выборки обр. 1701-32 и 1701-26 связи Sr с Ni и U усиливаются до 0.43 и 0.78 соответственно¹². В азотнокислотной вытяжке также отмечается заметная корреляция между Sr и U, равная 0.75 (в данном случае U – единственный элемент, проявляющий положительные корреляционные связи со стронцием). Такие наблюдения дают основания предполагать, что Ni и U отчасти входят в кристаллическую решетку кальцита. Между содержаниями Sr и Mn корреляции не отмечается (см. табл. 4), между Sr и Fe_2O_3 связь отрицательная – R = –0.4.

Носителями железа и марганца в карбонатных породах уксусной свиты могут являться терригенные (в том числе глинистые) компоненты, гидроксиды, сульфиды (пирит), а также “вторичные” карбонаты. Детальный анализ корреляционных связей показывает, что эти два элемента в основном концентрируются в разных фазах, а совместно присутствуют преимущественно в составе вторичных карбонатных минералов (доломита), содержание которых в изученных образцах (кроме обр. 1701-32) не очень велико. Об этом свидетельствует тот факт, что коэффициент корреляции между Mn и Fe_2O_3 в валовых пробах равен 0.27, при исключении обр. 1701-32 из рассмотрения R становится равным –0.09.

¹⁰ Обогащение оксидов железа и марганца РЗЭ в общем случае считается непредсказуемым и диспропорциональным (Bau et al., 1996; Webb, Kamber, 2000; Nothdurft et al., 2004).

¹¹ Между параметрами Y/No и Ce/Ce*, которые являются характеристическими для водородных РЗЭ (Shields, Webb, 2004), в уксуснокислотных вытяжках отмечается лишь слабая положительная аномалия R = 0.35 (Маслов и др., 2019).

¹² Связь Sr с Σ РЗЭ в этом случае отчетливая отрицательная, равная –0.42, а с Y – равна –0.46.

Таблица 4. Концентрации Sr, Mn, Co, Ni и U в валовых пробах и кислотных вытяжках, г/т
Table 4. Concentrations of Sr, Mn, Fe, Co, Ni и U in bulk samples and acidic leachates, ppm

Параметр	Образцы																Среднее без 1701-26	Среднее 1701-26
	1701-01	1701-06	1701-14	1701-18	1701-19	1701-20	1701-26	1701-27	1701-29	1701-31	1701-32	1701-37	1701-38	1701-39	1701-40			
НО средн., %	7.75	2.14	4.10	3.83	3.28	11.85	82.07	3.42	1.94	4.65	16.88	3.78	7.48	8.92	2.65	10.98	5.91	
Sr, вал. пр.	162.16	128.23	103.02	107.66	112.43	132.80	32.91	255.49	415.06	259.18	192.35	201.41	118.92	112.69	144.34	165.24	174.69	
Sr, уксусн. в.	186.94	145.12	117.73	119.26	118.64	156.25	132.43	203.56	428.76	289.17	218.63	215.42	126.61	125.53	157.11	182.74	186.33	
Sr, азотн. в.	180.49	134.36	112.62	114.26	112.83	147.35	131.55	281.97	409.67	240.54	201.16	224.16	120.65	129.56	144.08	179.02	182.41	
Sr, солян. в.	—	122.24	—	—	—	—	157.31	—	357.12	222.68	—	—	—	118.19	—	195.51	205.06	
Mn, вал. пр.	69.05	62.36	36.25	42.72	40.58	233.37	39.42	64.90	47.84	38.14	409.30	73.83	61.21	67.96	63.53	90.03	93.65	
Mn, уксусн. в.	72.75	66.47	41.17	41.86	39.71	256.75	111.01	32.53	47.38	42.79	504.56	74.14	63.56	69.90	66.96	102.10	101.46	
Mn, азотн. в.	82.97	69.20	53.21	52.12	45.79	290.80	161.41	51.62	53.69	39.90	528.63	85.03	67.98	81.26	68.11	115.45	112.17	
Mn, солян. в.	—	48.59	—	—	—	—	97.02	—	36.39	31.35	—	—	—	52.12	—	53.09	42.11	
Co, вал. пр.	4.16	3.38	2.58	3.21	3.58	6.13	4.78	3.66	2.58	2.77	7.56	3.69	3.72	4.30	3.16	3.95	3.89	
Co, уксусн. в.	1.91	1.64	1.35	1.32	1.42	2.82	1.79	1.16	1.34	1.63	4.45	1.60	1.59	1.58	1.58	1.81	1.81	
Co, азотн. в.	2.23	1.42	2.05	1.72	1.57	4.12	6.39	1.16	1.07	1.18	6.81	1.30	1.47	1.45	1.13	2.34	2.05	
Co, солян. в.	—	1.06	—	—	—	—	2.74	—	0.83	0.90	—	—	—	0.99	—	1.30	0.95	
Ni, вал. пр.	15.99	16.22	10.80	12.60	14.16	17.11	14.92	64.32	15.53	16.48	15.28	17.81	16.36	17.91	15.98	18.76	19.03	
Ni, уксусн. в.	30.16	31.41	20.64	21.24	23.41	27.99	17.64	24.46	29.33	34.47	18.40	32.75	28.80	28.78	31.79	26.75	27.4	
Ni, азотн. в.	21.76	20.59	20.96	20.59	19.54	23.71	48.07	21.94	20.19	19.15	22.54	23.26	20.49	23.00	21.01	23.12	21.34	
Ni, солян. в.	—	15.17	—	—	—	—	24.20	—	15.12	15.02	—	—	—	15.23	—	16.95	15.14	
U, вал. пр.	0.69	0.44	0.44	0.15	0.28	0.22	0.98	1.03	0.74	0.68	0.48	0.50	0.52	0.50	0.42	0.54	0.51	
U, уксусн. в.	0.28	0.18	0.29	0.07	0.14	0.03	0.07	0.33	0.48	0.40	0.12	0.19	0.23	0.16	0.21	0.21	0.22	
U, азотн. в.	0.73	0.47	0.58	0.16	0.30	0.11	0.55	1.13	1.09	0.84	0.33	0.51	0.59	0.43	0.50	0.55	0.55	
U, солян. в.	—	0.39	—	—	—	—	0.37	—	0.87	0.69	—	—	—	0.33	—	0.53	0.57	

Примечание. Красным цветом выделены содержания элементов в вытяжках, превышающие концентрации в валовой пробе. В скобках (для Ni) даны средние значения без учета выделенной синим цветом концентрации. Солянокислотные вытяжки получены только для проб 1701-06, 1701-26, 1701-29, 1701-31, 1701-39 (для остальных образцов ука- зан прочерк).

Note. Red highlighted the content of elements in leachates, exceeding their concentrations in bulk samples. In parentheses (for Ni) are given the average values without taking into account the concentration highlighted in blue. The hydrochloric acid leachates were obtained only for samples 1701-06, 1701-26, 1701-29, 1701-31, 1701-39 (dash for the remaining samples).

Сильные взаимосвязи ($R > 0.9$) железа (Fe_2O_3) при анализе валовых проб, без учета обр. 1701-32, с Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , K_2O , Be, B, Sc, Ti, V, Zn, Ga, Ge, Rb, Zr, Nb, Ag, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, W, Hf, Tl и Th свидетельствуют о его преимущественном нахождении в некарбонатном веществе (с $\text{CaO } R = -1$).

Более сложной является ситуация с марганцем. В частности, в выборке по валовым пробам он коррелирует с MgO (0.87), Co (0.9), Y (0.84), Pb (0.76) и суммой РЗЭ (0.89). При исключении обр. 1701-32 картина частично меняется, связи ослабевают: MgO (0.18), Co (0.78), Y (0.61), Pb (0.33), сумма РЗЭ (0.72). В выборке по уксуснокислотным вытяжкам помимо Co (0.99), Y (0.84) и суммы РЗЭ (0.95) у марганца возникает связь с Th (0.92); без учета обр. 1701-32: Co (0.95), Y (0.7), сумма РЗЭ (0.9) и Th (0.75). В азотнокислотном растворе картина несколько иная: существенные (более 0.6) корреляционные связи Mn имеет с Ti (0.64), Co (0.84), Y (0.81), Sn (0.83) и суммой РЗЭ (0.88) (наиболее сильные – с La и Ce). Судя по тому, что в вытяжках в целом, по сравнению с валовыми пробами, концентрация Mn увеличивается (см. табл. 4), можно допускать его преимущественное вхождение в состав “вторичных” карбонатных минералов и гидроксидов, однако ощутимые корреляционные связи с литофильными и халькофильными элементами существенно затрудняют определение минералов-носителей.

Высокая концентрация никеля в обр. 1701-27 (64.3 г/т) обусловлена присутствием в нем сульфидов (содержание меди здесь составляет 1044.9 г/т). По этой же причине в валовых пробах наблюдается и очень высокая корреляция Ni и Cu ($R = 0.99$), при исключении обр. 1701-27 из рассмотрения такая связь практически пропадает (R становится равным 0.11). В данной выборке (и без учета обр. 1701-32) Ni имеет сколь-либо значимые корреляционные связи лишь с Mn и Co (соответственно 0.41 и 0.43, что предполагает частичное вхождение этого элемента в состав марганцевых гидроксидов), с остальными элементами корреляция еще более слабая. В уксуснокислотных вытяжках никель ассоциирует (даже с учетом обр. 1701-27) только со стронцием (0.34) и ураном (0.43), при исключении из рассмотрения обр. 1701-32 эти коэффициенты становятся равными 0.44 и 0.39 соответственно. На основании изложенных данных и того факта, что содержание никеля в валовых пробах не проявляет значительных флуктуаций (10.8–17.91 г/т, в среднем 15.51 г/т), а также по причине обогащения этим элементом кислотных вытяжек (CH_3COOH и HNO_3) можно предполагать вхождение этого элемента в первичную карбонатную составляющую пород, т.е. его хемогенную садку в составе изоморфной примеси в кальците. Полученный вывод не противоречит представлениям Я.Э. Юдовича и М.П. Кетрис (2011) о нахождении Ni в морской во-

де в виде растворенного катиона Ni^{2+} , способного взаимодействовать с карбонат- (и бикарбонат-?) анионами.

Кобальт по результатам анализа выборки из 14 уксуснокислотных вытяжек (без обр. 1701-32) коррелирует с Mn (0.95), Y (0.7), Th (0.7) и суммой РЗЭ (0.87), что указывает на его нахождение в (окси)гидроксидах и, возможно, в составе доломитизированных участков пород (см. табл. 4). Между кобальтом и никелем как в валовых пробах, так и в кислотных вытяжках (как с учетом обр. 1701-32 и 1701-27, так и без них) сильных корреляционных связей не наблюдается – эти два сходных по поведению элемента в данном случае сконцентрированы в основном в разных минеральных фазах.

Уран, содержание которого в породах уской свиты крайне низкое (в среднем 0.54 г/т) по большей части ассоциирует с некарбонатной компонентой. Но, скорее всего, источником части U в отложениях являлась и морская вода: в уксуснокислотной вытяжке концентрации этого элемента в среднем составляют более трети от его валовых содержаний (0.21 г/т). В литературе (Adams, Weaver, 1958; Юдович, Кетрис, 2011) подтверждается наличие урана в карбонатной фазе, осаждаемой из морской воды. Такие малые концентрации U, по всей видимости, укрепляют предположение о богатой кислородом среде осадконакопления. Извлечение урана из валовой навески азотной кислотой (примерно одинаковые средние содержания) указывает на его концентрирование в неустойчивой к воздействию этой кислоты некарбонатной компоненте. Как отмечалось выше, между содержанием урана, никеля и стронция обнаружены взаимосвязи, свидетельствующие о том, что эти элементы (в разной доле от их общих содержаний) входят в состав кальцита.

ВЫВОДЫ

Для минимизации попадания в вытяжку литофильных элементов требуется использование более слабых кислот, чем обсуждаемые в данной работе. Для получения информации о составе растворенных в древней морской воде микроэлементов необходимо применение методик, разработанных для хемотратиграфических исследований, в том числе селективного выщелачивания (например, (Горохов и др., 1995; Кузнецов и др., 2003; Li et al., 2011)).

Из рассмотренных в данной работе элементов Rb, Zr, Li и Ti связаны с терригенной компонентой; РЗЭ входят в состав глинистых минералов, фосфат-содержащих терригенных зерен, гидроксидов Mn и Fe, вторичных карбонатных фаз, осадочного кальцита. Устойчивые кластеры элементов образуют также Co, Y, РЗЭ и Th, вероятно в основном ассоциирующие с (окси)гидроксидами железа и марганца (а РЗЭ и Th при этом – еще и с терригенными

фосфатами), а также Sr, Ni и U, частично входящие в кристаллическую решетку кальцита.

В данный момент точно оценить пропорциональный вклад каждого из источников РЗЭ в общую картину распределения лантаноидов в отложениях не представляется возможным. Анализ распределения РЗЭ в уксуснокислотных вытяжках, по сравнению с валовыми пробами, показал, что носителем РЗЭ в породах укской свиты может являться доломит, в меньшей степени лантаноиды приурочены к глинистому веществу и, возможно, к железомарганцевым гидроксидам, вследствие чего спектр гидрогенных РЗЭ при анализе валовых проб и вытяжек оказывается трансформированным. Образование доломита связывается с миграцией магнетитовых флюидов, в том числе обогащенных РЗЭ. Такая миграция, возможно, происходила по стилолитовым швам. Предполагается, что нормированное по сланцу распределение РЗЭ в этих флюидах заметно отличалось от такового во вмещающих известняках.

Вероятнее всего, глубокая отрицательная цериевая аномалия не была характерна для морской воды укского времени и для карбонатов, осаждавшихся в равновесии с ней. Тем не менее на ее величину в изученных пробах могло повлиять присутствие таких минеральных фаз, как железо-марганцевые (оксид) гидроксиды, глинистые минералы, доломит, фосфаты.

Таким образом, становится ясно, что для получения достоверных данных о составе РЗЭ морской воды геологического прошлого при изучении многокомпонентных карбонатных отложений необходимо совершенствовать метод кислотных вытяжек, повысить его селективность в отношении седиментогенной составляющей пород. В случае с карбонатами укской свиты требуется провести мероприятия, позволяющие отделить фазы, содержащие доломит и железо-марганцевые гидроксиды, от кальцитовой матрицы. Среди возможных вариантов решения этой проблемы следующие: 1) использование уксусной кислоты меньшей концентрации, 2) сокращение времени химической обработки проб, 3) работа с образцами, раздробленными до более крупных фракций по сравнению с пудрой (что, в частности, позволит снизить скорость взаимодействия доломита и глинистых минералов с кислотой), 4) использование локальных методов анализа содержания РЗЭ (лазерная абляция, микрозонд).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аренс В.Ж. (2001) Физико-химическая геотехнология. М.: Изд-во Московского государственного горного университета, 656 с.
- Батурин Г.Н. (1986) Геохимия железомарганцевых конкреций океана. М.: Наука, 328 с.
- Беккер Ю.Р. (1961) Возраст и последовательность напластования отложений верхней части каратауской серии Южного Урала. *Изв. АН СССР. Сер. геол.*, (9), 49-60.
- Бетехтин А.Г. (2007) Курс минералогии. М.: КДУ, 721 с.
- Бобров В.А., Грамм-Осипов Л.М. (1989) Редкоземельные элементы в поверхностном слое железомарганцевых конкреций. *Микроэлементный состав осадочных толщ как показатель условий их формирования*. Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 142-151.
- Вотяков С.Л., Киселева Д.В., Шагалов Е.С., Чередниченко Н.В., Дерюгина Л.К., Денисов С.А., Чемпалов А.П., Узких С.Э., Орехов А.А. (2006) Мультиэлементный анализ геологических образцов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на ELAN 9000. *Ежегодник-2005*. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 425-430.
- Горохов И.М., Семихатов М.А., Баскаков А.В., Кутявин Э.П., Мельников Н.Н., Сочава А.В., Турченко Т.Л. (1995) Изотопный состав стронция в карбонатных породах рифея, венда и нижнего кембрия Сибири. *Стратиграфия. Геол. корреляция*, **3**(1), 3-33.
- Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1:1 000 000 (третье поколение). Уральская серия. Лист N40 (Уфа). Геологическая карта доплиоценовых образований. (2013) СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ.
- Дуб С.А., Горбунова Н.П. (2019) Химический состав пород укской свиты верхнего рифея Южного Урала: связь с обстановками осадконакопления и постседиментационными преобразованиями. *Ежегодник-2018*. Тр. ИГГ УрО РАН, вып. 166, 52-58.
- Дуб С.А., Гражданкин Д.В. (2018) Карбонатные фации укской свиты верхнего рифея в разрезе "Медведь" (Шубино): краткий обзор. *Литология и я: от идеи до выводов. Материалы 3-й Всероссийской литологической школы*. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 69-72.
- Дубинин А.В. (2004) Геохимия редкоземельных элементов в океане. *Литология и полезн. ископаемые*, (4), 339-358.
- Дубинин А.В., Розанов А.Г. (2001) Геохимия редкоземельных элементов и тория в осадках и железомарганцевых конкрециях Атлантического океана. *Литология и полезн. ископаемые*, (3), 311-323.
- Дубинин А.В., Свальнов В.Н. (2001) Эволюция осадконакопления по данным изучения аутигенных и биогенных фаз в пелагических осадках Южной котловины Тихого океана. *Геохимия*, (4), 404-421.
- Дубинин А.В., Стрекопытов С.В. (2001) Исследование поведения редкоземельных элементов при выщелачивании океанских осадков. *Геохимия*, (7), 762-772.
- Интерпретация геохимических данных (2001) (Ред. Е.В. Скляр, Д.П. Гладкозуб, Т.В. Донская и др.) М.: Ин-термет инжиниринг, 287 с.
- Козлов В.И. (1982) Верхний рифей и венд Южного Урала. М.: Наука, 128 с.
- Колесник О.Н., Колесник А.Н. (2013) Особенности химического и минерального состава железомарганцевых конкреций Чукотского моря. *Геология и геофизика*, **54**(7), 853-866.
- Крупенин М.Т. (2005) Геолого-геохимические типы и систематика РЗЭ месторождений Южно-Уральской магнетитовой провинции. *Докл. АН*, **405**(2), 243-246.
- Крупенин М.Т., Кузнецов А.Б., Константинова Г.В. (2016) Sr-Nd систематика и распределение РЗЭ в типовых магнетитовых месторождениях нижнего ри-

- фея Южно-Уральской провинции. *Литосфера*, (5), 58-80.
- Крупенин М.Т., Меллер П., Дульски П. (1999) Редкоземельные и малые элементы во флюоритах и вмещающих доломитах Суранского месторождения (нижний рифей, Южный Урал). *Геохимия*, (11), 1165-1177.
- 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. (2018) Стронциевая изотопная хемотратиграфия: основы метода и его современное состояние. *Стратиграфия. Геол. корреляция*, **26**(4), 3-23.
- 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 С-изотопная хемотратиграфия типового разреза верхнего рифея (Южный Урал): новые данные. *Стратиграфия. Геол. корреляция*, **14**(6), 25-53.
- Летникова Е.Ф. (2003) Распределение РЗЭ в карбонатных отложениях различных геодинамических типов (на примере южного складчатого обрамления Сибирской платформы). *Докл. АН*, **393**(2), 235-241.
- Маслов А.В., Гражданкин Д.В., Дуб С.А. (2018) Укская свита верхнего рифея Южного Урала: седиментология, палеобиология, геохимия (к постановке проблемы). *Осадочная геология Урала и прилегающих регионов: сегодня и завтра*. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 199-202.
- 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.
- Маслов А.В., Подковыров В.Н. (2018) Редокс-статус океана 2500-500 млн лет назад: современные представления. *Литология и полезн. ископаемые*, (3), 207-231.
- Мигдисов А.А., Балашов Ю.А., Шарков И.В., Шерстников О.Г., Ронов А.Б. (1994) Распространенность редкоземельных элементов в главных литологических типах пород осадочного чехла Русской платформы. *Геохимия*, (6), 789-803.
- Перельман А.И. (1989) Геохимия. М.: Высш. школа, 528 с.
- Путеводитель геологической экскурсии по разрезам палеозоя и верхнего докембрия западного склона Южного Урала и Приуралья. (1995) Уфа: ИГ УНЦ РАН, 176 с.
- Пучков В.Н. (2000) Палеогеодинамика Южного и Среднего Урала. Уфа: Даурия, 145 с.
- Семихатов М.А., Кузнецов А.Б., Подковыров В.Н., Бартли Дж., Давыдов Ю.В. (2004) Юдомский комплекс стратотипической местности: С-изотопные хемотратиграфические корреляции и соотношение с вендом. *Стратиграфия. Геол. корреляция*, **12**(5), 3-29.
- Сергеев В.Н., Сергеева Н.Д., Сперлинг Э.А., Шарма М., Воробьева Н.Г. (2018) Микробиота калтасинской свиты нижнего рифея Волго-Уральской области в свете новой концепции оксигенизации протерозойского океана. *Геология, полезные ископаемые и проблемы геоэкологии Башкортостана, Урала и сопредельных территорий*. Мат-лы 12-ой Межрегион. науч.-практ. конф. СПб.: Свое издательство, 147-156.
- Смыслов А.А. (1974) Уран и торий в земной коре. Л.: Недра, 231 с.
- Справочник химика-аналитика (1976) (А.И. Лазарев, И.П. Харламов, П.Я. Яковлев, Е.Ф. Яковлева). М.: Металлургия, 184 с.
- Стратотип рифея. Стратиграфия. Геохронология (1983) (Отв. ред. Б.М. Келлер, Н.М. Чумаков). М.: Наука, 184 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П. (2011) Геохимические индикаторы литогенеза (литологическая геохимия). Сыктывкар: Геопринт, 742 с.
- Adams J.A.S., Weaver C.E. (1958) Thorium-to-uranium ratios as indicators of sedimentary processes: example of concept of geochemical facies. *Bull. Amer. Ass. Petrol. Geol.*, **42**(2), 387-430.
- Algeo T.J., Maynard J.B. (2004) Trace element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. *Chem. Geol.*, **206**, 289-318.
- Banner J.L., Hanson G.N., Meyers W.J. (1988) Rare earth element and Nd isotopic variations in regionally extensive dolomites from the Burlington-Keokuk Formation (Mississippian): Implications for REE mobility during carbonate diagenesis. *J. Sed. Petrol.*, **58**, 415-432.
- Bau M. (1996) Controls on the fractionation of isoivalent trace elements in magmatic and aqueous systems: Evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **123**, 323-333.
- Bau M., Alexander B. (2006) Preservation of primary REE patterns without Ce anomaly during dolomitization of mid-Paleoproterozoic limestone and the potential re-establishment of marine anoxia immediately after the "Great Oxidation Event". *South Afr. J. Geol.*, **109**, 81-86.
- 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., Moeller P. (1992) Rare earth element fractionation in metamorphogenic hydrothermal calcite, magnesite and siderite. *Mineral. Petrol.*, **45**, 231-246.
- 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.
- Brandt F., Bosbach D., Krawczyk-Bärsch R., Arnold T., Bernhard G. (2003) Chlorite dissolution in the acid pH range: A combined microscopic and macroscopic approach. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **67**, 1451-1461.
- Canfield D.E. (1998) A new model for Proterozoic ocean chemistry. *Nature*, **396**, 450-453.
- Coppin F., Berger G., Bauer A., Castet S., Loubet M. (2002) Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite. *Chem. Geol.*, **182**, 57-68.
- Derry L.A., Kaufman A.J., Jacobsen S.B. (1992) Sedimentary cycling and environmental change in the Late Proterozoic: Evidence from stable and radiogenic isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 1317-1329.

- Elderfield H. (1988) The oceanic chemistry of the rare-earth elements. *Phil. Trans. Royal Soc. London*, **325**, 105-126.
- Fanton R.C., Holmden C., Nowlan G.S., Haidl F.M. (2002) ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd and Sm/Nd stratigraphy of Upper Ordovician epeiric sea carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **66**(2), 241-255.
- 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.
- Jiang S.-Y., Zhao H.-X., Chen Y.-Q., Yang T., Yang J.-H., Ling H.-F. (2007) Trace and rare earth element geochemistry of phosphate nodules from the lower Cambrian black shale sequence in the Mufu Mountain of Nanjing, Jiangsu province, China. *Chem. Geol.*, **244**, 584-604.
- Jones B., Manning D.A.C. (1994) Composition of geochemical indices used for the interpretation of paleoredox conditions in ancient mudstones. *Chem. Geol.*, **111**, 111-129.
- Kaufman A.J., Jacobsen S.B., Knoll A.H. (1993) The Vendian record of Sr and C isotopic variations in seawater: Implications for tectonics and paleoclimate. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **120**(3-4), 409-430.
- Kohler S.J., Dufaud F. and Oelkers E.H. (2003) An experimental study of illite dissolution kinetics as a function of pH from 1.4 to 12.4 and temperature from 5 to 50°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **67**, 3583-3594.
- Kouchinsky A., Bengtson S., Gallet Y., Korovnikov I., Pavlov V., Runnegar B., Shields G., Veizer J., Young E., Ziegler K. (2008) The SPICE carbon isotope excursion in Siberia: a combined study of the upper Middle Cambrian-lowermost Ordovician Kulyumbe River section, northwestern Siberian Platform. *Geol. Mag.*, **145**(5), 609-622.
- Krupenin M.T., Michurin S.V., Sharipova A.A., Gulyaeva T.Ya., Petrishcheva V.G. (2017) Mineralogical and Geochemical Features of Magnesia-Ferruginous Carbonates of the Avzyan Ore Region of the Southern Ural in Connection With Metasomathosis Regularities. *News of the Ural State Mining University*, **46**(2), 34-42.
- 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.
- Li D., Shields-Zhou G., Ling H.-F., Thirwall M. (2011) Dissolution methods for strontium isotope stratigraphy: Guidelines for the use of bulk carbonate and phosphorite rocks. *Chem. Geol.*, **290**, 133-144.
- Ling H.-F., Chen X., Li D., Wang D., Shields-Zhou G.A., Zhu M. (2013) Cerium anomaly variations in Ediacaran – earliest Cambrian carbonates from the Yangtze Gorges area, South China: implications for oxygenation of coeval shallow seawater. *Prec. Res.*, **225**, 110-27.
- 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.
- Palmer M. R. (1985) Rare earth elements in foraminifera tests. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **73**, 285-298.
- Reitner J. (1993) Modern cryptic microbialite/metazoan facies from Lizard Island (Great Barrier Reef, Australia): Formation and concepts. *Facies*, **29**, 3-40.
- Ross O.J. (1969) Acid dissolution of chlorites: Release of magnesium, iron and aluminium and mode of acid attack. *Clays and Clay Minerals*, **17**, 347-354.
- Shields G.A., Webb G.E. (2004) Has the REE composition of seawater changed over geological time? *Chem. Geol.*, **204**, 103-107.
- Sholkovitz E.R. (1995) The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries. *Aquatic Geochem.*, **1**, 1-34.
- Shuster A.M., Wallace M.W., Hood A.v.S., Jiang G. (2018) The Tonian Beck Spring Dolomite: Marine dolomitization in a shallow, anoxic sea. *Sed. Geol.*, **368**, 83-104.
- 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.
- Wallace M.W., Hood A.V.S., Shuster A., Greig A., Planavsky N.J., Reed C.P. (2017) Oxygenation history of the Neoproterozoic to early Phanerozoic and the rise of land plants. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **466**, 12-19.
- 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.
- 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

- Adams J.A.S., Weaver C.E. (1958) Thorium-to-uranium ratios as indicators of sedimentary processes: example of concept of geochemical facies. *Bull. Amer. Ass. Petrol. Geol.*, **42**(2), 387-430.
- Algeo T.J., Maynard J.B. (2004) Trace element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. *Chem. Geol.*, **206**, 289-318.
- Arens V.Zh. (2001) *Fiziko-khimicheskaya geotekhnologiya* [Physico-chemical geotechnology]. Moscow, Publishing house of Moscow State Mining University, 656 p. (In Russian)
- Banner J.L., Hanson G.N., Meyers W.J. (1988) Rare earth element and Nd isotopic variations in regionally extensive dolomites from the Burlington-Keokuk Formation (Mississippian): Implications for REE mobility during carbonate diagenesis. *J. Sed. Petrol.*, **58**, 415-432.
- Baturin G.N. (1986) *Geokhimiya zhelezomargantsevykh*

- konkretsii okeana* [Geochemistry of ferromanganese nodules of the ocean]. Moscow, Nauka Publ., 328 p. (In Russian)
- Bau M. (1996) Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: Evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **123**, 323-333.
- Bau M., Alexander B. (2006) Preservation of primary REE patterns without Ce anomaly during dolomitization of mid-Paleoproterozoic limestone and the potential re-establishment of marine anoxia immediately after the "Great Oxidation Event". *South Afr. J. Geol.*, **109**, 81-86.
- 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., Moeller P. (1992) Rare earth element fractionation in metamorphogenic hydrothermal calcite, magnesite and siderite. *Mineral. Petrol.*, **45**, 231-246.
- Bekker Yu.R. (1961) Age and deposition sequence in the upper part of the Karatau series of the Southern Urals. *Izv. AN SSSR. Ser. geol.*, (9), 49-60. (In Russian)
- Betekhtin A.G. (2007) *Kurs mineralogii* [Course of mineralogy]. Moscow, KDU Publ., 721 p. (In Russian)
- Bobrov V.A., Gramm-Osipov L.M. (1989) Rare-earth elements in the surface layer of iron-manganese nodules. *Mikroelementnyi sostav osadochnykh tolshch kak pokazatel' uslovii ikh formirovaniya* [The trace element composition of sedimentary strata as an indicator of their formation conditions]. Novosibirsk, IGG SB AN USSR, 142-151. (In Russian)
- 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.
- Brandt F., Bosbach D., Krawczyk-Bärsch R., Arnold T., Bernhard G. (2003) Chlorite dissolution in the acid pH range: A combined microscopic and macroscopic approach. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **67**, 1451-1461.
- Canfield D.E. (1998) A new model for Proterozoic ocean chemistry. *Nature*, **396**, 450-453.
- Coppin F., Berger G., Bauer A., Castet S., Loubet M. (2002) Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite. *Chem. Geol.*, **182**, 57-68.
- Derry L.A., Kaufman A.J., Jacobsen S.B. (1992) Sedimentary cycling and environmental change in the Late Proterozoic: Evidence from stable and radiogenic isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 1317-1329.
- Dub S.A., Gorbunova N.P. (2019) The chemical composition of the rocks of the Upper Riphean Uk Formation in the Southern Urals: relationships with sedimentary environments and epigenesis. *Ezhegodnik-2018*. Tr. IGG UrO RAN, vyp. 166, 52-58. (In Russian)
- Dub S.A., Grazhdankin D.V. (2018) Carbonate facies of the Upper Riphean Uk Formation in the "Medved" section (Shubino): an overview. *Litologiya i ya: ot idei do vyvodov. Materialy 3-i Vserossiiskoi litologicheskoi shkoly* [Lithology and me: from idea to conclusions. Materials of the 3rd All-Russian Lithological School]. Ekaterinburg, IGG UrB RAS, 69-72. (In Russian)
- Dubinin A.V. (2004) Geochemistry of rare-earth elements in the ocean. *Litol. Polezn. Iskop.*, (4), 339-358. (In Russian)
- Dubinin A.V., Rozanov A.G. (2001) Geochemistry of REE and Th in sediments and ferromanganese nodules in the Atlantic Ocean. *Litol. Polezn. Iskop.*, (3), 311-323. (In Russian)
- Dubinin A.V., Sval'nov V.N. (2001) Evolution of sedimentation based on the study of authigenic and biogenic phases in pelagic sediments of the South Basin, Pacific Ocean. *Geokhimiya*, (4), 404-421. (In Russian)
- Dubinin A.V., Strekopytov S.V. (2001) Behavior of rare earth elements during leaching of the oceanic sediments. *Geokhimiya*, (7), 762-772. (In Russian)
- Elderfield H. (1988) The oceanic chemistry of the rare-earth elements. *Phil. Trans. Royal Soc. London*, **325**, 105-126.
- Fanton R.C., Holmden C., Nowlan G.S., Haidl F.M. (2002) ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd and Sm/Nd stratigraphy of Upper Ordovician epeiric sea carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **66**(2), 241-255.
- 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.
- Gorokhov I.M., Semikhatov M.A., Baskakov A.V., Kut'yavin E.P., Mel'nikov N.N., Sochava A.V., Turchenko T.L. (1995) Sr isotopic composition in Riphean, Vendian, and Lower Cambrian carbonates from Siberia. *Stratigr. Geol. Korrel.*, **3**(1), 3-33. (In Russian)
- Gosudarstvennaya geologicheskaya karta Rossiiskoi Federatsii masshtaba 1:1 000 000 (tret'e pokolenie). Ural'skaya seriya. List N40 (Ufa). Geologicheskaya karta dopliotsenovykh obrazovaniy* [State geological map of the Russian Federation in scale 1 : 1 000 000 (third generation). Ural series. Sheet N40 (Ufa). Geological map of pre-Pliocene formations]. (2013) St.Petersburg, Kartograficheskaya fabrika VSEGEI. (In Russian)
- Interpretatsiya geokhimicheskikh dannykh* [Interpretation of geochemical data] (2001) (Red. Ye.V. Sklyarov, D.P. Gladkochub, T.V. Donskaya i dr.). Moscow, Internet Engineering Publ., 287 p. (In Russian)
- Jiang S.-Y., Zhao H.-X., Chen Y.-Q., Yang T., Yang J.-H., Ling H.-F. (2007) Trace and rare earth element geochemistry of phosphate nodules from the lower Cambrian black shale sequence in the Mufu Mountain of Nanjing, Jiangsu province, China. *Chem. Geol.*, **244**, 584-604.
- Jones B., Manning D.A.C. (1994) Composition of geochemical indices used for the interpretation of paleoredox conditions in ancient mudstones. *Chem. Geol.*, **111**, 111-129.
- Kaufman A.J., Jacobsen S.B., Knoll A.H. (1993) The Vendian record of Sr and C isotopic variations in seawater: Implications for tectonics and paleoclimate. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **120**(3-4), 409-430.
- Kohler S.J., Dufaud F., Oelkers E.H. (2003) An experimental study of illite dissolution kinetics as a function of pH from 1.4 to 12.4 and temperature from 5 to 50°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **67**, 3583-3594.
- Kolesnik O.N., Kolesnik A.N. (2013) Specific chemical and mineral composition of ferromanganese nodules from the Chukchi Sea. *Geol. Geofiz.*, **54**(7), 853-866. (In Russian)
- Kouchinsky A., Bengtson S., Gallet Y., Korovnikov I., Pavlov V., Runnegar B., Shields G., Veizer J., Young E.,

- Ziegler K. (2008) The SPICE carbon isotope excursion in Siberia: a combined study of the upper Middle Cambrian-lowermost Ordovician Kulyumbe River section, northwestern Siberian Platform. *Geol. Mag.*, **145**(5), 609-622.
- 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)
- Krupenin M.T. (2005) Geological-geochemical types and REE systematization in deposits of the South Urals magnetite province. *Dokl. AN*, **405**(2), 243-246. (In Russian)
- Krupenin M.T., Kuznetsov A.B., Konstantinova G.V. (2016) Sr-Nd taxonomy and distribution of REE in typical magnetite deposits of the lower Riphean of the South Ural province. *Litosfera*, (5), 58-80. (In Russian)
- Krupenin M.T., Meller P., Dulski P. (1999) Rare-earth and other trace elements in fluorite and in the Lower Riphean host dolomite of the Southern Urals. *Geokhimiya*, (11), 1165-1177. (In Russian)
- Krupenin M.T., Michurin S.V., Sharipova A.A., Gulyaeva T.Ya., Petrishcheva V.G. (2017) Mineralogical and Geochemical Features of Magnesia-Ferruginous Carbonates of the Avzyan Ore Region of the Southern Ural in Connection With Metasomathosis Regularities. *News of the Ural State Mining University*, **46**(2), 34-42.
- Kuznetsov A.B. (2013) *Evolutsiya izotopnogo sostava strontsiya v proterozoiskom okeane*. Avtoref. dis. ... dokt. geol.-min. nauk [Evolution of the isotopic composition of strontium in the Proterozoic ocean. Abstract of Dr. geol. and min. sci. diss.]. St.Petersburg, IGGP of RAS, 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., Semikhatov M.A., Gorokhov I.M. (2018) Strontium Isotope Stratigraphy: Principles and present State of the method. *Stratigr. Geol. Korrel.*, **26**(4), 3-23. (In Russian)
- Kuznetsov A.B., Semikhatov M.A., Gorokhov I.M., Mel'nikov N.N., Konstantinova G.V., Kutyavin E.P., (2003) Sr isotope composition in carbonates of the Karatau Group, Southern Urals, and standard curve of ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr variations in the Late Riphean Ocean. *Stratigr. Geol. Korrel.*, **11**(5), 415-449. (In Russian)
- Kuznetsov A.B., Semikhatov M.A., Maslov A.V., Gorokhov I.M., Prasolov E.M., Krupenin M.T., Kislova I.V. (2006) New data on Sr-and C-isotopic chemostratigraphy of the Upper Riphean type section (Southern Urals). *Stratigr. Geol. Korrel.*, **14**(6), 25-53. (In Russian)
- Letnikova E.F. (2003) The REE distribution in carbonate rocks of different geodynamic types: Evidence from the southern folded framing of the Siberian Platform. *Dokl. AN*, **393**(2), 235-241. (In Russian)
- Li D., Shields-Zhou G., Ling H.-F., Thirwall M. (2011) Dissolution methods for strontium isotope stratigraphy: Guidelines for the use of bulk carbonate and phosphorite rocks. *Chem. Geol.*, **290**, 133-144.
- Ling H.-F., Chen X., Li D., Wang D., Shields-Zhou G.A., Zhu M. (2013) Cerium anomaly variations in Ediacaran – earliest Cambrian carbonates from the Yangtze Gorges area, South China: implications for oxygenation of coeval shallow seawater. *Prec. Res.*, **225**, 110-27.
- Maslov A.V., Grazhdankin D.V., Dub S.A. (2018) Upper Riphean Uk Formation of the Southern Urals: sedimentology, paleobiology, geochemistry (to the problem definition). *Osadochnaya geologiya Urala i prilozhashchikh regionov: segodnya i zavtra* [Sedimentary geology of the Urals and adjacent regions: today and tomorrow]. Ekaterinburg, IGG UrB RAS, 199-202. (In Russian)
- Maslov A.V., Grazhdankin D.V., Dub S.A., Mel'nik D.S., Parfenova T.M., Kolesnikov A.V., Cherednichenko N.V., Kiseleva D.V. (2019) Upper Riphean Uk Formation of the Southern Urals: sedimentology and geochemistry (first research results). *Litosfera*, **19**(5), 659-686. (In Russian)
- Maslov A.V., Podkovyrov V.N. (2018) Ocean Redox State at 2500–500 Ma: Modern Concepts. *Litol. Polezn. Iskop.*, (3), 207-231. (In Russian)
- Migdisov A.A., Balashov Yu.A., Sharkov I.V., Sherstenikov O.G., Ronov A.B. (1994) The abundance of rare-earth elements in main lithological rock-types of the Russian Platform sedimentary cover. *Geokhimiya*, (6), 789-803. (In Russian)
- 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.
- Palmer M. R. (1985) Rare earth elements in foraminifera tests. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **73**, 285-298.
- Perel'man A.I. (1989) *Geokhimiya* [Geochemistry]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 528 p. (In Russian)
- Puchkov V.N. (2000) *Paleogeodinamika Yuzhnogo i Srednego Urala* [Paleogeodynamics of the Southern and Middle Urals]. Ufa, Dauria Publ., 145 p. (In Russian)
- Putevoditel' geologicheskoi ekskursii po razrezam paleozoya 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)
- Reitner J. (1993) Modern cryptic microbialite/metazoan facies from Lizard Island (Great Barrier Reef, Australia): Formation and concepts. *Facies*, **29**, 3-40.
- Ross O.J. (1969) Acid dissolution of chlorites: Release of magnesium, iron and aluminium and mode of acid attack. *Clays and Clay Minerals*, **17**, 347-354.
- Semikhatov M.A., Kuznetsov A.B., Podkovyrov V.N., Bartli J., Davydov Yu.V. (2004) The Yudoma complex of the stratotype area: C-isotope chemo-stratigraphic correlations and a correlation with the Vendian. *Stratigr. Geol. Korrel.*, **12**(5), 3-29. (In Russian)
- Sergeev V.N., Sergeeva N.D., Sperling E.A., Sharma M., Vorobyeva N.G. (2018) The microbiota of the Kaltasa Formation in the Lower Riphean of the Volga-Uralian region in relation to the new concept of the Proterozoic ocean oxygenation. *Geologiya, poleznye iskopayemye i problemy geoekologii Bashkortostana, Urala i sopredel'nykh territorii*. Materialy 12-i Mezhhregional'noi nauchno-prakticheskoi konferentsii [Geology, minerals and geo-ecology problems of Bashkortostan, the

- Urals and adjacent territories]. St.Petersburg, Svoye izdatel'stvo Publ., 147-156. (In Russian)
- Shields G.A., Webb G.E. (2004) Has the REE composition of seawater changed over geological time? *Chem. Geol.*, **204**, 103-107.
- Sholkovitz E.R. (1995) The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries. *Aquatic Geochem.*, **1**, 1-34.
- Shuster A.M., Wallace M.W., Hood A.V.S., Jiang G. (2018) The Tonian Beck Spring Dolomite: Marine dolomitization in a shallow, anoxic sea. *Sed. Geol.*, **368**, 83-104.
- Smyslov A.A. (1974) *Uran i torii v zemnoi kore* [Uran and thorium in the Earth's crust]. Leningrad, Nedra, 231 p. (In Russian)
- Spravochnik khimika-analitika* [Analytical chemist handbook] (1976) (A.I. Lazarev, I.P. Kharlamov, P.Ya. Yakovlev, Ye.F. Yakovleva). Moscow, Metallurgiya Publ., 184 p. (In Russian)
- Stratotip rifeya. Stratigrafiya. Geokhronologiya* [Stratotype of the Riphean: Stratigraphy and Geochronology] (1983) (Otv. red. B.M. Keller, N.M. Chumakov). Moscow, Nauka Publ., 184 p. (In Russian)
- 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.
- Votyakov S.L., Kiseleva D.V., Shagalov E.S., Cherednichenko N.V., Deryugina L.K., Denisov S.A., Chempalov A.P., Uzkikh S.E., Orekhov A.A. (2006) Multielement analysis of geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry on an ELAN 9000. *Ezhegodnik-2005*. Ekaterinburg, IGG UrB RAS, 425-430. (In Russian)
- Wallace M.W., Hood A.V.S., Shuster A., Greig A., Planavsky N.J., Reed C.P. (2017) Oxygenation history of the Neoproterozoic to early Phanerozoic and the rise of land plants. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **466**, 12-19.
- 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.
- Yudovich Ya.E., Ketris M.P. (2011) *Geokhimicheskie indikatory litogeneza (litologicheskaya geokhimiya)* [Geochemical indicators of lithogenesis (lithologic geochemistry)]. Syktyvkar, Geoprint Publ., 742 p. (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.