

УДК 551:550.4:56:57(407.55)

DOI: 10.24930/1681-9004-2021-21-1-23-31

Известняки укской свиты верхнего рифея Южного Урала: влияние контаминации и диагенетических флюидов на распределение редкоземельных элементов и иттрия

А. В. Маслов

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

Поступила в редакцию 02.07.2020 г., принята к печати 06.08.2020 г.

Объект исследования. Изучены геохимические особенности различных литотипов карбонатных пород (зернистые и обломочные известняки, известняки с пластовыми, пластово-столбчатыми и столбчатыми строматолитами) из разреза верхней подсвиты укской свиты. Эта свита завершает разрез верхнерифейской каратауской серии на западном склоне Южного Урала (Башкирский мегантиклинорий). **Материал и методы.** Материалом для исследований стали две коллекции карбонатных пород (11 и 32 образца), общие геохимические особенности которых рассмотрены ранее в публикациях 2019 г. Основной метод исследований – анализ корреляционных взаимосвязей породообразующих компонентов, редких и рассеянных элементов и их индикаторных отношений. **Результаты.** Все изученные литотипы характеризуются сходным содержанием как основных породообразующих компонентов, так и редких и рассеянных элементов, входящих в состав нерастворимого остатка/тонкой терригенной примеси. Это дает основание предполагать, что область накопления карбонатных осадков располагалась вблизи континента, выступавшего источником ощутимого количества тонкой/глинистой взвеси. **Выводы.** Установлено, что между K_2O и редкоземельными элементами (РЗЭ) в карбонатных породах верхнеукской подсвиты наблюдается сильная положительная корреляция, а между РЗЭ и CaO сильная отрицательная корреляция. Это дает основание считать, что содержание РЗЭ в карбонатных породах контролируется преимущественно терригенной/глинистой примесью. Положительная корреляция наблюдается также между РЗЭ и Th, Zr и Al_2O_3 . Все это показывает, что РЗЭ в карбонатных породах присутствуют в основном в составе глинистой примеси. Коэффициент корреляции между Ce/Ce^* и $(Dy/Sm)_N$ составляет 0.20, а между Eu/Eu^* и $(Pr/Sm)_N$ – 0.12. Таким образом, определенного вывода о влиянии диагенетических флюидов на распределение РЗЭ сделать нельзя. Полученные данные показывают, что распределение РЗЭ и Y в исследованной нами коллекции карбонатных пород верхней подсвиты укской свиты Южного Урала контролируется в основном глинистой примесью.

Ключевые слова: известняки, укская свита, верхний рифей, Южный Урал, контаминация, диагенетические флюиды, РЗЭ, иттрий

Источник финансирования

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

Limestones of the Uk Formation (Upper Riphean, the Southern Urals): Effect of contamination and diagenetic fluids on the distribution of rare-earth elements and yttrium

Andrey V. Maslov

A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch of RAS, 15 Akad. Vonsovsky st., Ekaterinburg 620016, Russia, e-mail: amas2004@mail.ru

Received 02.07.2020, accepted 06.08.2020

Research subject. A study was conducted into the geochemical features of various lithotypes of carbonate rocks (granular and clastic limestones, limestones with planar, planar-columnar and columnar stromatolites) from the upper sub-formation of the Uk Formation. This formation crowns the Upper Riphean Karatau Group on the Western slope of the

Для цитирования: Маслов А.В. (2021) Известняки укской свиты верхнего рифея Южного Урала: влияние контаминации и диагенетических флюидов на распределение редкоземельных элементов и иттрия. *Литосфера*, 21(1), 23–31. DOI: 10.24930/1681-9004-2021-21-1-23-31

For citation: Maslov A.V. (2021) Limestones of Uk Formation (Upper Riphean, the Southern Urals): the effect of contamination and diagenetic fluids on the distribution of rare-earth elements and yttrium. *Litosfera*, 21(1), 23–31. DOI: 10.24930/1681-9004-2021-21-1-23-31

Southern Urals (Bashkir meganticlinorium). *Material and methods.* The research material was two collections of carbonate rocks (11 and 32 samples), the general geochemical features of which were previously considered in publications in 2019. The main research method was the analysis of the correlation relationships of the main rock-forming components, trace elements and their indicator relationships. *Research results.* It was established that all lithotypes are characterized by a significant content of both the main rock-forming components and the trace elements that make up the insoluble residue/fine-grained terrigenous admixture. This suggests that the area of accumulation of carbonate sediments was located near the continent, which served as a source of a significant amount of fine-grained/clay suspension. *Conclusions.* A strong positive correlation was observed between K_2O and REE in the carbonate rocks of the Upper Uk Subformation, and a strong negative correlation was observed between REE and CaO . This suggests that the REE content in carbonate rocks is controlled mainly by terrigenous/clay admixture. A positive correlation is also observed between REE and Th, Zr, and Al_2O_3 . All this shows that REE in carbonate rocks are mainly present in clay admixtures. The correlation coefficient between Ce/Ce^* and $(Dy/Sm)_N$ is 0.20, while this coefficient for Eu/Eu^* and $(Pr/Sm)_N$ equals 0.12. Thus, a definite conclusion about the effect of diagenetic fluids on the distribution of REE cannot be made. The data obtained show that the distribution of REE and Y in our collection of carbonate rocks of the Upper subformation of the Uk Formation of the Southern Urals is controlled mainly by clay admixtures.

Keywords: limestones, Uk Formation, Upper Riphean, Southern Urals, contamination, diagenetic fluids, REE, yttrium

Funding information

The investigations were carried out with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research (grant 18-05-00062)

Acknowledgements

The author is sincerely grateful to S.A. Dub and N.S. Glushkova for their help in the preparation of this paper.

ВВЕДЕНИЕ

Мы уже отмечали ранее (Маслов, Дуб, 2019; Маслов и др., 2019), что с конца 1990-х гг. карбонатные породы рассматриваются как возможные источники палеоокеанографической информации (Bau, Moller, 1993; Webb, Kamber, 2000; Van Kranendonk et al., 2003; Bolhar et al., 2004; Shields, Webb, 2004; Bolhar, Van Kranendonk, 2007; и др.). Показано, что в таких породах нормированное по глинистым сланцам распределение РЗЭ и Y демонстрирует обогащение La, Gd и Y, что присуще часто и современной морской воде. Эксперименты по соосаждению РЗЭ с карбонатными минералами дали возможность установить, что значительная часть лантаноидов может входить в их кристаллическую решетку, где замещает Ca (Terakado, Masuda, 1988; Zhong, Mucci, 1995). Однако реальная ситуация не столь оптимистична (Shaw, Wasserburg, 1985; Webb, Kamber, 2000; Bolnar, Van Kranendonk, 2007; и др.).

В публикациях (Маслов, Дуб, 2019; Маслов и др., 2019) были проанализированы особенности распределения РЗЭ и Y в валовых образцах строматолитов (пластовых, пластово-столбчатых и столбчатых), а также обломочных карбонатных и карбонатно-глинистых породах укской свиты каратауской серии Башкирского мегантиклинория, завершающей типовую последовательность рифея Южного Урала. Укская свита подразделяется

на две подсвиты – нижнюю, терригенно-карбонатную, и верхнюю – собственно карбонатную (Маслов и др., 2002). Нижняя подсвита (мощность 70–150 м) сложена глауконит-кварцевыми песчаниками и алевролитами, глинистыми сланцами, известняками и известковистыми доломитами. Верхняя подсвита (140–300 м) объединяет преимущественно серые, темно- и светло-серые строматолитовые и зернистые известняки.

Для геохимических исследований из разреза верхнеукской подсвиты на восточной окраине г. Усть-Катава (рис. 1) в 2017 и 2018 гг. были отобраны образцы различных литотипов (калькаренинты, известняки с обломками строматолитов, пластовые, пластово-столбчатые и столбчатые строматолиты и др. (Маслов, Дуб, 2019; Маслов и др., 2019)), в которых методами РФА и ICP-MS в ИГГ УрО РАН (г. Екатеринбург) определены содержания основных породообразующих компонентов, а также редких и рассеянных элементов. В результате установлено, что в зернистых известняках сумма РЗЭ составляет от 3.7 до 15.9 г/т, в пластовых и пластово-столбчатых строматолитах она изменяется от 6.7 до 19.9 г/т, а в столбчатых варьирует от 16.5 до 66.8 г/т. Отношение Y/No максимально (≈ 50) в калькаренинтах. В пластовых и пластово-столбчатых строматолитах, а также в известняках с обломками строматолитов его величина варьирует в пределах 38–44. Известняки со столбчатыми строматолитами характеризуются значениями Y/No от

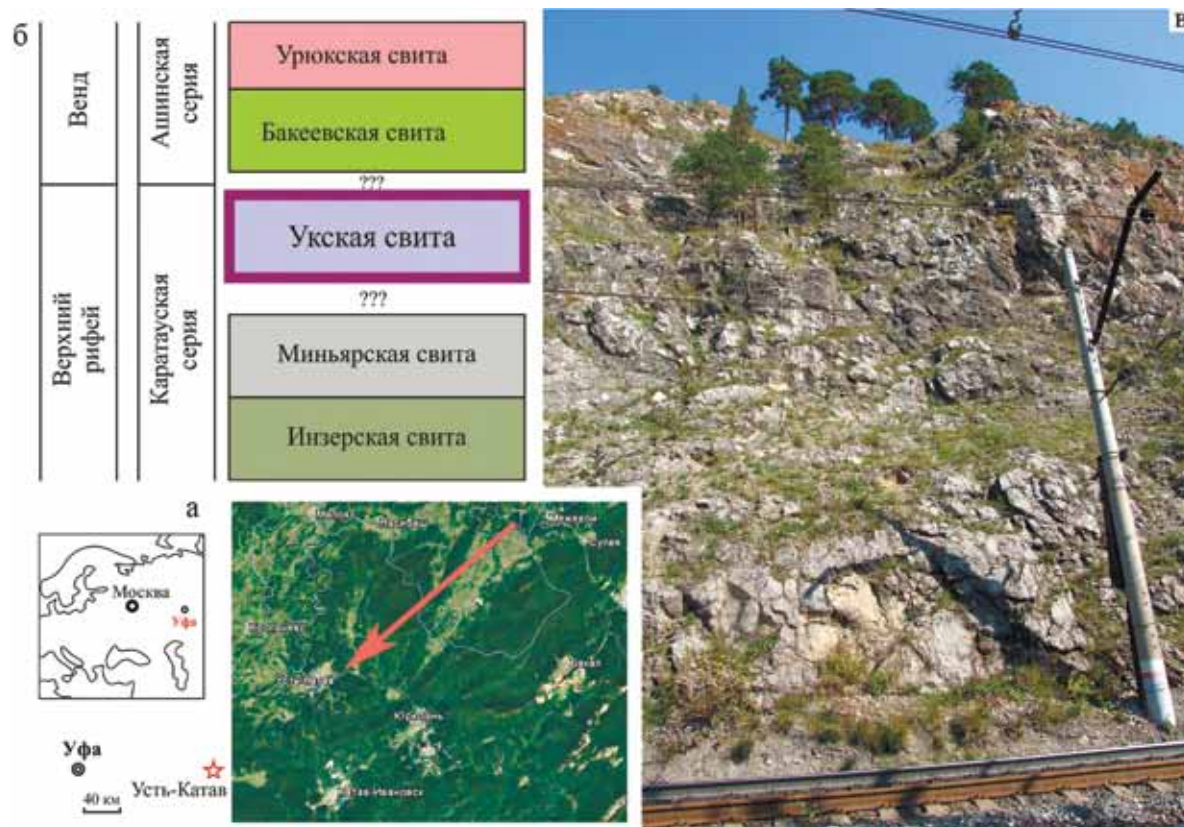


Рис. 1. Обзорная схема и положение наиболее полного разреза укской свиты на восточной окраине г. Усть-Катава (а), стратиграфическая колонка отложений верхней части каратауской серии верхнего рифея и нижней части ашинской серии венда Башкирского мегантиклинория (б) и общий вид исследованного разреза (в).

Fig. 1. The overview scheme and position of the most complete section of the Uk Formation on the eastern outskirts of Ust'-Katav town (a), a stratigraphic column of the upper part of the Upper Riphean Karatau Group and the lower part of the Vendian Asha Group (b) and general view of the studied cross-section (v).

≈35 до 40. Корреляция между Y/No и содержанием Th и Pb в выборке, представленной карбонатными и карбонатно-глинистыми породами, умеренная отрицательная, между Y/No и Cu – очень слабая отрицательная, между Ce/Ce* и Y/No – слабая положительная. Значения $(La/Yb)_N^1$ во всех исследованных образцах, включая и карбонатно-глинистую породу, отрицательные. Величины $(Gd/Yb)_N$ в собственно карбонатных породах, напротив, положительные (1.15–1.39). Пластовые и пластово-столбчатые строматолиты характеризуются небольшими положительными аномалиями Gd и Y и такими же отрицательными аномалиями Ce (в ряде случаев реальными) и Eu. В валовых пробах не наблюдается заметного обогащения тяжелыми лантаноидами, характерного для средней океанической воды. Средняя величина La/La^* , рассчитанная по формуле $(La_N)/(3Pr_N - 2Nd_N)$ (Bolhar et al.,

2004; Tang et al., 2013), в валовых пробах карбонатных пород составляет ≈1.09, тогда как в современной морской воде это отношение ≈2.6.

В то же время при проведении указанных исследований не до конца освещенным остался вопрос о возможном влиянии контаминации и диагенетических (в широком смысле) флюидов на распределение РЗЭ и Y в валовых пробах карбонатных пород верхней подсвиты укской свиты верхнего рифея Южного Урала. Настоящая публикация призвана в какой-то мере заполнить этот пробел.

ПОДХОДЫ К ИССЛЕДОВАНИЮ

Известно, что контаминация карбонатных пород “посторонними примесями” в основном связана с присутствием в них терригенного обломочного материала, в первую очередь тонкого/глинистого, оксидов Fe и Mn, а также сульфидов (Frimmel, 2009). Так, в работе (Nothdurft et al., 2004) показано, что даже 2% глинистой примеси может изме-

¹ Здесь и далее значок “N” указывает на нормирование по среднему постархейскому австралийскому глинистому сланцу (PAAS) (Taylor, McLennan, 1985).

нить распределение РЗЭ и Y в морских карбонатных породах так, что все (и положительные, и отрицательные) аномалии исчезнут, а нормированные к глинистому сланцу (PAAS или NASC, составная проба северо-американского глинистого сланца) их спектры окажутся сходными с обычными спектрами для глинистых пород. Считается, что установить наличие контаминации в карбонатных породах можно на основании анализа концентраций в них ряда элементов, например Zr, Th и Al. Они связаны с различными обломочными компонентами (в нашем случае – с цирконом и глинистыми минералами), следовательно, положительная корреляция между РЗЭ и Zr, Th и Al будет указывать на контроль распределения лантаноидов в карбонатных породах со стороны глинистых и иных некарбонатных фаз.

Аналогичным образом для установления влияния контаминации на распределение в карбонатных породах лантаноидов может быть использован анализ корреляционных связей отношения Y/Но с Pb (типичный компонент сульфидов) и Cu (характерный компонент оксидов) (Wang et al., 2014). Положительная корреляция между Y/Но и Pb, а также Cu дает основание предполагать, что распределение лантаноидов и Y в карбонатных породах определяется некарбонатной примесью. На это же указывает и положительная корреляция между названным параметром (а также суммой РЗЭ) и содержанием Zr. К такого же рода индикаторам относятся, по всей видимости, Σ РЗЭ и содержание K_2O (индикатор терригенной/глинистой примеси), с одной стороны, а также Σ РЗЭ и содержание CaO , с другой.

Изменение первичного распределения РЗЭ и Y в карбонатных породах может происходить также под воздействием диагенетических (в широком смысле) флюидов (Brookins, 1989; Shields, Stille, 2001; Wang et al., 2014; и др.). Возможное их влияние на спектры распределения лантаноидов обычно оценивается путем анализа величин корреляции между Ce/Ce^* и $(Dy/Sm)_N$ (Shields, Stille, 2001), а также Eu/Eu^{*2} и $(Pr/Sm)_N$ (Bolhar, Van Kranendonk, 2007). И в том, и в другом случае при влиянии диагенетических флюидов на породы корреляция будет положительной.

ФАКТИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

Для данной работы мы использовали аналитические данные для карбонатных пород верхнеукской подсвиты, приведенные в табл. 1. На основе этих же материалов в публикации (Маслов и др., 2019) были рассмотрены особенности нормированных по PAAS спектров РЗЭ и Y в карбонатно-глинистых и карбонатных породах верхнеукской подсвиты.

² Значения цериевой и европиевой аномалий рассчитаны в данном случае по формулам $Ce/Ce^* = 2Ce_N/(La_N + Pr_N)$ и $Eu/Eu^* = Eu_N/(0.67Sm_N + 0.33Tb_N)$.

Изучение указанной таблицы показывает, что карбонатные породы содержат от 0.02 до 0.84 мас. % оксида калия (это составляет от 0.6 до 22.8% от содержания его в PAAS). Содержание Cu в них варьирует от 1.6 до 10.8 г/т (3.1–21.5% от содержания в PAAS). Доля Rb в исследованных нами карбонатных породах варьирует от 0.3 до 17.7% от его содержания в среднем постаршейском австралийском сланце. Минимальное содержание Y равно 0.8 г/т (3.1% от содержания его в PAAS), тогда как максимальное составляет 56.4 г/т ($\approx 209\%$ от PAAS).

Иная ситуация свойственна для Zr. Хотя минимальная и максимальная его концентрация в карбонатных породах различаются более чем на порядок (соответственно 0.2 и 3.2 г/т), это не превышает 1.5% от содержания циркония в PAAS, а следовательно, обломочные зерна циркона в карбонатных породах, входящих в состав нашей выборки, по всей видимости, практически отсутствуют.

Содержание Pb в верхнеукских известняках составляет от 5.3 до 45.5% от его концентрации в PAAS, а содержание Th варьирует в пределах 0.8–24.5% от его концентрации в среднем постаршейском австралийском глинистом сланце. Существенно варьирует в них также и суммарное содержание лантаноидов. Минимальная величина данного параметра составляет 3.7 г/т (2% от суммы РЗЭ в PAAS), тогда как максимальная равна 66.8 г/т (36.1% от Σ РЗЭ в PAAS). Примечательно, что повышенные суммарные концентрации лантаноидов присущи известнякам со столбчатыми строматолитами (от 16.5 до 66.8 г/т), тогда как, например, в пластовых строматолитах (биоламинитах) этот параметр варьирует от 6.7 до 19.2 г/т, среднее – 13.6 г/т), хотя и указанные значения составляют от 4 до 10% от суммарного содержания РЗЭ в PAAS.

Приведенные выше данные дают основание думать, что, по всей видимости, область накопления карбонатных осадков верхнеукской подсвиты располагалась не слишком далеко от континента, поставившего в бассейн ощутимое количество тонкой/глинистой алюмосиликоккластики.

ОБСУЖДЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Контаминация и распределение РЗЭ. Между содержанием оксида калия и суммой РЗЭ в карбонатных породах верхнеукской подсвиты (вся выборка, 11 образцов (Маслов и др., 2019)) наблюдается сильная положительная корреляция ($r = 0.97$) (рис. 2а). Это же свойственно и пластовым строматолитам (биоламинитам, 5 образцов (врезка на рис. 2а)). Напротив, между суммой лантаноидов и содержанием оксида кальция во всей выборке корреляция сильная отрицательная ($r = -0.97$). Для биоламинитов величина $r_{CaO-РЗЭ}$ также отрицательная (-0.92) (врезка на рис. 2б). Это дает основание считать, что содержание РЗЭ в карбонатных породах верхней под-

Таблица 1. Содержание ряда основных породообразующих компонентов (мас. %) и редких и рассеянных элементов (г/т) в различных литотипах карбонатных пород верхней подсвиты укской свиты

Table 1. Content of a number of main rock-forming components (wt %) and trace elements (ppm) in various lithotypes of carbonate rocks of the upper subformation of the Uk Formation

Компонент	Литотипы										
	1	2	3					4	5		
	Номера образцов										
	1701-29	1701-14	1701-19	1701-01	1701-27	1701-39	1701-37	1701-38	1701-32	1701-06	1701-20
SiO ₂ , мас. %	0.11	2.58	2.50	4.96	0.44	4.70	1.00	3.42	11.53	1.23	8.02
Al ₂ O ₃	0.10	0.67	0.66	1.24	0.19	1.15	0.36	0.78	2.66	0.30	1.87
CaO	56.05	53.20	54.00	51.65	54.95	51.75	54.44	52.84	40.80	54.66	47.99
K ₂ O	0.02	0.18	0.17	0.36	0.05	0.30	0.09	0.21	0.84	0.09	0.61
Cu, г/т	1.57	2.43	2.82	3.58		10.76	2.26	3.31	6.88	1.98	4.65
Rb	0.45	3.93	4.59	9.17	0.98	7.68	2.13	6.37	28.33	2.38	18.61
Y	1.88	5.22	6.14	6.04	1.60	5.50	1.65	4.35	16.27	4.46	11.18
Zr	0.83	5.20	5.45	10.41	2.08	8.58	3.91	7.16	56.40	3.80	23.62
La	0.65	3.19	3.14	4.13	1.33	3.91	1.42	2.61	12.79	3.14	8.66
Ce	1.44	6.11	5.34	7.59	2.65	7.15	2.76	4.72	25.43	6.48	18.71
Pr	0.16	0.75	0.69	0.94	0.32	0.94	0.32	0.59	3.35	0.76	2.19
Nd	0.64	2.95	2.83	3.69	1.30	3.67	1.29	2.40	13.30	3.03	8.85
Sm	0.16	0.62	0.58	0.75	0.24	0.76	0.25	0.48	2.74	0.60	1.82
Eu	0.03	0.12	0.12	0.15	0.04	0.15	0.05	0.10	0.50	0.12	0.34
Gd	0.18	0.65	0.68	0.77	0.25	0.76	0.25	0.52	2.72	0.62	1.81
Tb	0.02	0.09	0.10	0.11	0.03	0.12	0.04	0.08	0.40	0.09	0.26
Dy	0.15	0.56	0.61	0.69	0.21	0.65	0.20	0.45	2.22	0.52	1.51
Ho	0.04	0.13	0.14	0.15	0.04	0.14	0.04	0.10	0.45	0.11	0.32
Er	0.10	0.36	0.42	0.42	0.13	0.43	0.14	0.28	1.30	0.67	0.99
Tm	0.01	0.05	0.05	0.06	0.02	0.06	0.02	0.04	0.18	0.05	0.13
Yb	0.09	0.31	0.33	0.41	0.11	0.39	0.12	0.26	1.21	0.29	0.84
Lu	0.01	0.05	0.05	0.06	0.02	0.06	0.02	0.04	0.17	0.04	0.12
Pb	1.74	3.37	3.11	2.51	2.79	6.23	1.06	2.43	9.11	2.58	4.97
Th	0.11	0.31	0.38	0.71	0.18	0.83	0.30	0.42	3.57	0.40	1.59
Сумма РЗЭ	3.69	15.93	15.07	19.92	6.69	19.17	6.92	12.65	66.75	16.52	46.55
Ce/Ce*	1.03	0.91	0.84	0.89	0.95	0.86	0.94	0.88	0.89	0.97	0.99
Y/Ho	50.35	41.86	44.23	41.52	37.96	38.19	38.07	43.78	35.95	39.68	34.57
Eu/Eu*	0.94	0.98	0.96	1.00	0.94	0.95	0.93	0.97	0.93	0.98	0.96
(Dy/Sm) _N	1.17	1.08	1.24	1.09	1.00	1.01	0.99	1.11	0.96	1.03	0.99
(Pr/Sm) _N	0.64	0.76	0.74	0.79	0.81	0.78	0.83	0.77	0.77	0.80	0.76

Примечание. 1 – калькаренисты, 2 – известняки с обломками строматолитов, 3 – известняки пластовыми строматолитами, 4 – то же с пластово-столбчатыми строматолитами, 5 – то же со столбчатыми строматолитами.

Note. 1 – calcarenites, 2 – limestone with stromatolite fragments, 3 – limestones by bedded stromatolites, 4 – the same with stratal-columnar stromatolites, 5 – the same with columnar stromatolites.

свиты укской свиты в разрезе на восточной окраине г. Усть-Катава контролируется преимущественно терригенной/глинистой примесью.

Положительная корреляция во всей исследованной нами выборке наблюдается и между суммарным содержанием лантаноидов и концентраци-

ями таких элементов, как Th и Zr, а также оксида алюминия (рис. 3). Торий и сумма РЗЭ обладают выраженной положительной корреляцией, описываемой величиной r , равной 0.97. Биоламиниты обладают примерно таким же значением r (0.92) (врезка на рис. 3а). Для Zr и суммы лантаноидов

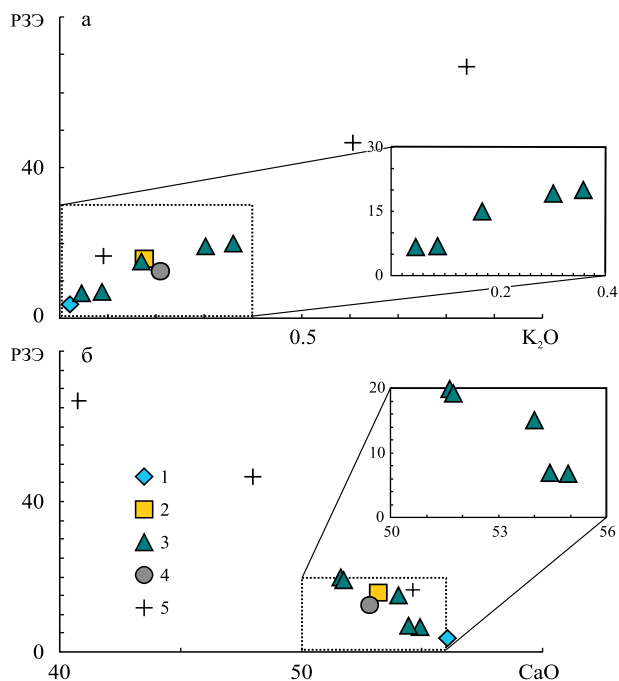


Рис. 2. Распределение фигуративных точек различных литотипов карбонатных пород верхней подсвиты укской свиты на диаграммах K_2O –P3Э (а) и CaO –P3Э (б).

1 – калькаренииты, 2 – известняки с обломками строматолитов, 3 – известняки с пластовыми строматолиитами, 4 – то же, с пластово-столбчатыми строматолиитами, 5 – то же, с тонкостолбчатыми строматолиитами.

Fig. 2. Distribution of data points of various lithotypes of carbonate rocks of the upper subformation of the Uk Formation on the diagrams K_2O –REE (а) and CaO –REE (б).

1 – calcarenites, 2 – limestones with clasts of stromatolites, 3 – limestones with planar stromatolites, 4 – limestones with low-columnar stromatolites, 5 – limestones with thin columnar stromatolites.

этот параметр составляет 0.96. Такая же величина коэффициента корреляции описывает взаимоотношения суммы P3Э и оксида алюминия. Все сказанное служит основанием для вывода о преимущественном присутствии редкоземельных элементов в карбонатных породах верхней подсвиты укской свиты в составе глинистой примеси.

Интересно отметить, что между суммой P3Э и величиной цериевой аномалии наблюдается слабая отрицательная корреляция ($r = -0.13$); иными словами, величина цериевой аномалии тем больше, чем меньше суммарное содержание лантаноидов, контролируемое количеством терригенной/глинистой примеси, в карбонатных породах. Заметно более выраженная отрицательная корреляция существует между суммой лантаноидов и отношением Y/No ($r = -0.60$). Это также предполагает, что

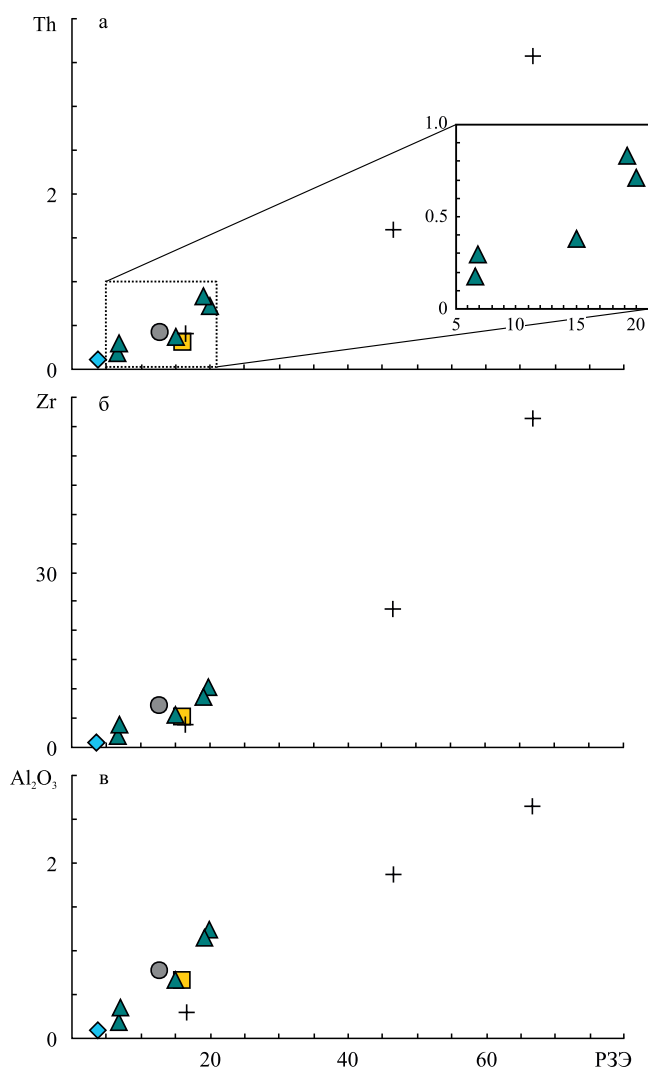


Рис. 3. Распределение фигуративных точек различных литотипов карбонатных пород верхней подсвиты укской свиты на диаграммах P3Э–Th (а), P3Э–Zr (б) и P3Э– Al_2O_3 (в).

Условные обозначения – см. рис. 2.

Fig. 3. Distribution of data points of various lithotypes of carbonate rocks of the upper subformation of the Uk Formation on the diagrams REE–Th (а), REE–Zr (б) и REE– Al_2O_3 (в).

Legend – see Fig. 2.

P3Э-характеристики позднерифейской морской воды могут быть с большим успехом обнаружены в наиболее чистых разностях карбонатных пород, но это, увы, весьма стандартный вывод.

В то же время между величиной отношения Y/No и содержанием Pb, Cu и Zr в карбонатных породах исследованной нами выборки существуют достаточно значимые отрицательные взаимосвязи (рис. 4). Так, величина коэффициента корреляции для

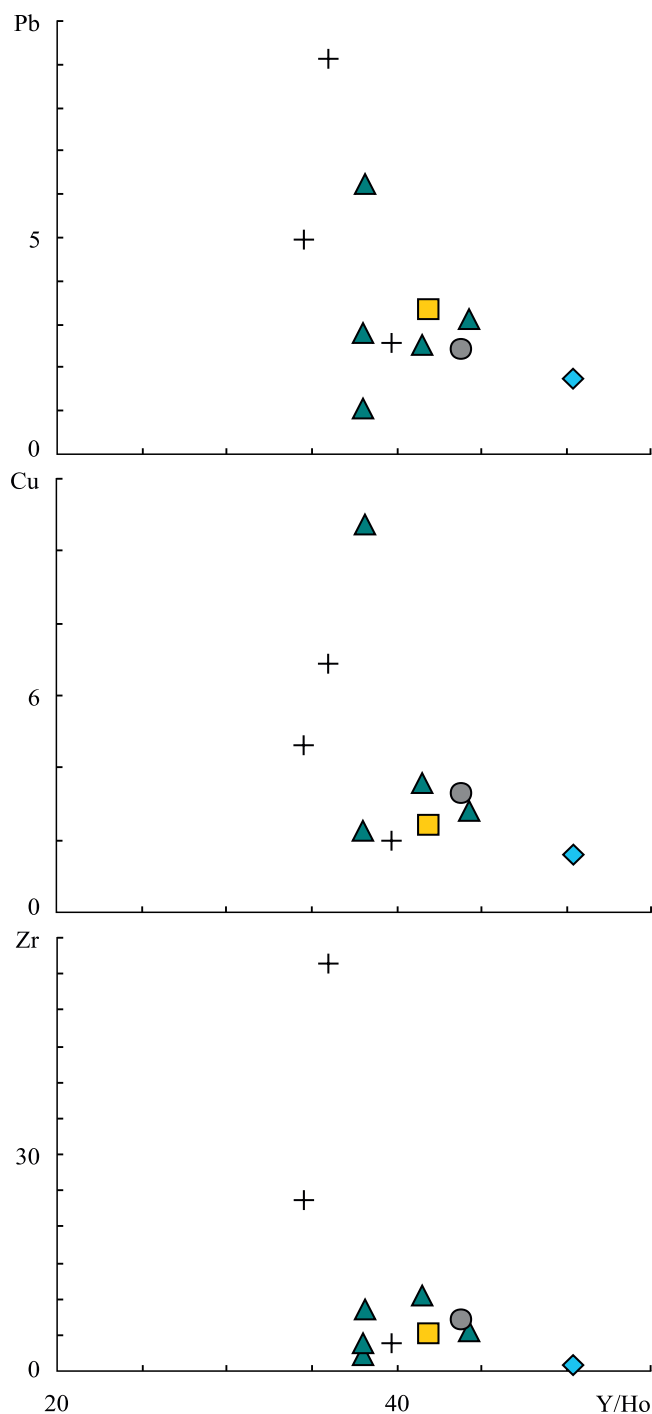


Рис. 4. Распределение фигуративных точек различных литотипов карбонатных пород верхней подсвиты укской свиты на диаграммах Y/Ho–Pb, Y/Ho–Cu и Y/Ho–Zr.

Условные обозначения – см. рис. 2.

Fig. 4. Distribution of data points of various lithotypes of carbonate rocks of the upper subformation of the Uk Formation on the diagrams Y/Ho–Pb, Y/Ho–Cu and Y/Ho–Zr.

Legend – see Fig. 2.

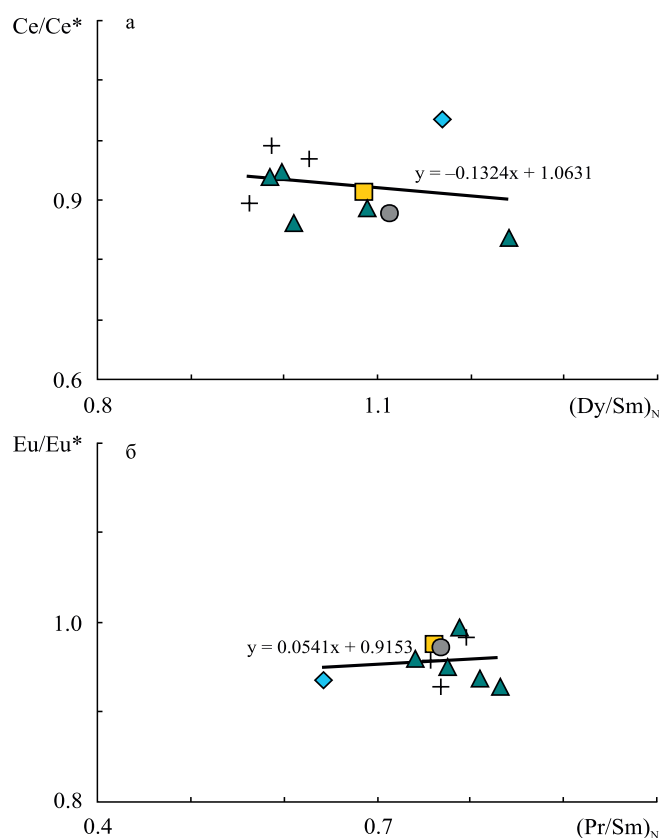


Рис. 5. Распределение фигуративных точек различных литотипов карбонатных пород верхней подсвиты укской свиты (выборка из 11 образцов) на диаграммах $(Dy/Sm)_N$ –Ce/Ce* (а) и $(Pr/Sm)_N$ –Eu/Eu* (б).

Условные обозначения – см. рис. 2.

Fig. 5. Distribution of data points of various lithotypes of carbonate rocks of the upper subformation of the Uk Formation (total 11 samples) on the diagrams $(Dy/Sm)_N$ –Ce/Ce* (a) and $(Pr/Sm)_N$ –Eu/Eu* (б).

Legend – see Fig. 2.

Y/Ho и Pb составляет -0.54 . Для Y/Ho и Cu он равен -0.51 , а для Y/Ho и Zr, несмотря на достаточно низкие общие концентрации последнего в породах, составляет -0.52 . Вместе с тем очевидно, что величина указанного коэффициента для последней пары во многом определяется высоким содержанием циркония в столбчатых строматолитах. Возможно, это является следствием известного для них феномена “улавливания” тонкой терригенной взвеси.

Воздействие флюидов. Коэффициент корреляции между параметрами Ce/Ce* и $(Dy/Sm)_N$ в карбонатных породах верхнеукской подсвиты (выборка из 11 образцов (Маслов и др., 2019)) составляет -0.20 (рис. 5а). Напротив, между параметрами Eu/Eu* и $(Pr/Sm)_N$ можно видеть слабую положительную корреляцию ($r = 0.12$) (рис. 5б). Это не позволяет сделать какого-либо определенного вывода.

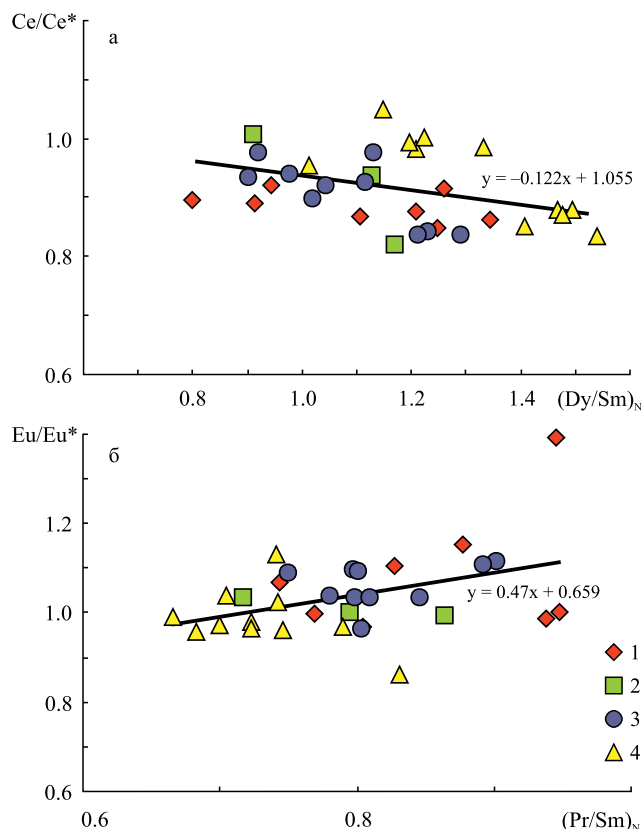


Рис. 6. Распределение фигуративных точек различных литотипов карбонатных пород верхней подсвиты укской свиты (выборка из 32 образцов) на диаграммах $(Dy/Sm)_N$ – Ce/Ce^* (а) и $(Pr/Sm)_N$ – Eu/Eu^* (б).

1 – известняки со столбчатыми строматолитами, 2 – то же с пластово-столбчатыми строматолитами, 3 – то же с пластовыми строматолитами (биоламиниты), 4 – зернистые известняки.

Fig. 6. Distribution of data points of various lithotypes of carbonate rocks of the upper subformation of the Uk Formation (total 32 samples) on the diagrams $(Dy/Sm)_N$ – Ce/Ce^* (a) and $(Pr/Sm)_N$ – Eu/Eu^* (б).

1 – limestones with columnar stromatolites, 2 – the same with planar-columnar stromatolites, 3 – the same with planar stromatolites (biolaminites), 4 – grainy limestones.

да о возможном влиянии диагенетических флюидов на распределение редкоземельных элементов в исследуемой нами выборке.

Можно, конечно, считать, что выборка из 11 образцов является статистически не представительной. Для того чтобы выбраться из данного тупика, была использована выборка ICP-MS данных по содержаниям РЗЭ в 32 образцах, представляющих несколько иной набор литотипов (известняки со столбчатыми строматолитами, известняки с пластово-столбчатыми строматолитами, биоламиниты и зернистые известняки, коллекция С.А. Ду-

ба). Эти данные использованы ранее при подготовке публикации (Маслов, Дуб, 2019). Результаты, однако, и для этой выборки такие же, как и в первом случае: корреляция между Ce/Ce^* и $(Dy/Sm)_N$ весьма слабая отрицательная, а между Eu/Eu^* и $(Pr/Sm)_N$ – весьма слабая положительная (рис. 6).

Таким образом, приведенные данные показывают, что распределение редкоземельных элементов и иттрия в исследованной нами выборке карбонатных пород верхней подсвиты укской свиты контролируется в основном присутствующей в них тонкой/глинистой алюмосиликокластикой. Для получения корректного представления об окислительно-восстановительных параметрах морской воды конца позднего рифея в таком случае необходимо продолжить поиск наименее глинистых разностей карбонатных пород, в которых лантаноиды могут присутствовать в кристаллической решетке кальцита, т. е. являться результатом соосаждения с карбонатными фазами.

Благодарности

Автор искренне признателен за помощь при подготовке настоящей работы С.А. Дубу и Н.С. Глушковой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 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., Дуб С.А. (2019) Распределение редкоземельных элементов и иттрия в карбонатных породах укской свиты (верхней рифей, Южный Урал). *Ежегодник-2018*. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 114–121.
- Маслов А.В., Оловянишников В.Г., Ишерская М.В. (2002) Рифей восточной, северо-восточной и северной периферии Русской платформы и западной мегазоны Урала: литостратиграфия, условия формирования и типы осадочных последовательностей. *Литосфера*, (2), 54–95.
- Bau M., Moller P. (1993) Rare earth element systematics of the chemically precipitated component in Early Precambrian iron formations and the evolution of the terrestrial atmosphere–hydrosphere–lithosphere system. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 2239–2249.
- Bolhar R., Kamber B.S., Moorbath S., Fedo C.M., Whitehouse M.J. (2004) Characterisation of Early Archaean chemical sediments by trace element signatures. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **222**(1), 43–60.
- Bolhar R., Van Kranendonk M.J. (2007) A non-marine depositional setting for the northern Fortescue Group, Pilbara Craton, inferred from trace element geochemistry of stromatolitic carbonates. *Prec. Res.*, **155**, 229–250.
- Brookins D.G. (1989) Aqueous geochemistry of rare-earth elements. *Revi. Miner.*, **21**, 201–225.
- Frimmel H.E. (2009) Trace element distribution in Neoproterozoic carbonates as palaeoenvironmental indicator.

- Chem. Geol.*, **258**, 338-353.
- 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.
- Shaw H.F., Wasserburg G.J. (1985) Sm-Nd in marine carbonates and phosphates: Implications for Nd isotopes in seawater and crustal ages. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 503-518.
- Shields G., Stille P. (2001) Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: an isotopic and REE study of Cambrian phosphorites. *Chem. Geol.*, **175**(1-2), 29-48.
- Shields G.A., Webb G.E. (2004) Has the REE composition of seawater changed over geological time? *Chem. Geol.*, **204**, 103-107.
- Tang H.-S., Chen Y.-J., Santosh M., Zhong H., Yang T. (2013) REE geochemistry of carbonates from the Guanmenshan Formation, Liaohe Group, NE Sino-Korean Craton: Implications for seawater compositional change during the Great Oxidation Event. *Prec. Res.*, **227**, 316-336.
- Taylor 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.
- Wang Q., Lin Z., Chen D. (2014) Geochemical constraints on the origin of Doushantuo cap carbonates in the Yangtze Gorges area, South China. *Sediment. Geol.*, **304**, 59-70.
- 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.
- elements. *Revi. Miner.*, **21**, 201-225.
- Frimmel H.E. (2009) Trace element distribution in Neoproterozoic carbonates as palaeoenvironmental indicator. *Chem. Geol.*, **258**, 338-353.
- Maslov A.V., Grazhdankin D.V., Dub S.A., Melnik D.S., Parfenova T.M., Kolesnikov A.V., Cherednichenko N.V., Kiseleva D.V. (2019) Sedimentology and geochemistry of the Uk Formation, Upper Riphean, South Urals. *Litosfera*, **19**(5), 659-686. (In Russian)
- Maslov A.V., Dub S.A. (2019) Distribution of rare-earth elements and yttrium in the carbonate rocks of the Uk Formation (Upper Riphean, Southern Urals). *Ezhegodnik-2018*. Tr. IGG UB RAS, v. 166, 114-121. (In Russian)
- Maslov A.V., Olovyanishnikov V.G., Isherskaya M.V. (2002) Riphean deposits of eastern, north-eastern and northern periphery of the Russian platform and western megazone of the Urals: lithostratigraphy, formation conditions and types of sedimentary sequences. *Litosfera*, (2), 54-95. (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.
- Shaw H.F., Wasserburg G.J. (1985) Sm-Nd in marine carbonates and phosphates: Implications for Nd isotopes in seawater and crustal ages. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 503-518.
- Shields G., Stille P. (2001) Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: an isotopic and REE study of Cambrian phosphorites. *Chem. Geol.*, **175**(1-2), 29-48.
- Shields G.A., Webb G.E. (2004) Has the REE composition of seawater changed over geological time? *Chem. Geol.*, **204**, 103-107.
- Tang H.-S., Chen Y.-J., Santosh M., Zhong H., Yang T. (2013) REE geochemistry of carbonates from the Guanmenshan Formation, Liaohe Group, NE Sino-Korean Craton: Implications for seawater compositional change during the Great Oxidation Event. *Prec. Res.*, **227**, 316-336.
- Taylor 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.
- Wang Q., Lin Z., Chen D. (2014) Geochemical constraints on the origin of Doushantuo cap carbonates in the Yangtze Gorges area, South China. *Sediment. Geol.*, **304**, 59-70.
- 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

- Bau M., Moller P. (1993) Rare earth element systematics of the chemically precipitated component in Early Precambrian iron formations and the evolution of the terrestrial atmosphere-hydrosphere-lithosphere system. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 2239-2249.
- Bolhar R., Kamber B.S., Moorbath S., Fedo C.M., Whitehouse M.J. (2004) Characterisation of Early Archaean chemical sediments by trace element signatures. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **222**(1), 43-60.
- Bolhar R., Van Kranendonk M.J. (2007) A non-marine depositional setting for the northern Fortescue Group, Pilbara Craton, inferred from trace element geochemistry of stromatolitic carbonates. *Prec. Res.*, **155**, 229-250.
- Brookins D.G. (1989) Aqueous geochemistry of rare-earth