

## О возможном влиянии примеси СаО в терригенных породах Предуральского прогиба на определение состава источников кластики по геохимическим данным

А. В. Маслов<sup>1,2</sup>, Г. А. Мизенс<sup>2</sup>, Л. В. Бадида<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Геологический институт РАН, 119017, г. Москва, Пыжевский пер., 7, стр. 1, e-mail: amas2004@mail.ru

<sup>2</sup>Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, г. Екатеринбург, ул. Акад. Вонсовского, 15, e-mails: mizens@igg.uran.ru, kokshina.lv@gmail.com

Поступила в редакцию 14.07.2022 г., принята к печати 19.09.2022 г.

**Объект исследований.** В статье обсуждаются результаты анализа корреляционных связей между содержанием оксида кальция и ряда других породообразующих оксидов в песчаниках ассельского яруса нижней перми и средне-верхнепермских (уржумско-вятских, согласно последнему варианту ОСШ России) глинистых породах Предуральского прогиба с некоторыми присущими им же отношениями редких и рассеянных элементов (La/Sc, Th/Cr, Th/Co, Ce/Cr и др.), выступающими как традиционные индикаторы состава пород в областях размыва. **Методы.** Анализ величин коэффициентов корреляции между различными парами оксид–индикаторное отношение. Авторы исходили из того, что статистически значимая (как положительная, так и отрицательная) корреляция между оксидом кальция, потерями при прокаливании или оксидом магния, с одной стороны, и величинами индикаторных отношений редких и рассеянных элементов, с другой, предполагают зависимость указанных отношений от особенностей замещения карбонатными минералами алюмосиликатной матрицы. **Результаты.** Установлено, что между содержанием оксида кальция в терригенных породах пермского возраста, составляющих различные интервалы осадочного выполнения Предуральского прогиба, и некоторыми индикаторными отношениями редких и рассеянных элементов существует статистически значимая (на 5%-м уровне достоверности) положительная или отрицательная корреляция (для песчаников ассельского яруса это Th/Cr, Ce/Cr и Eu/Eu\*, для уржумско-вятских глинистых пород – La/Sc, Th/Co, (La/Yb)<sub>N</sub> и др.). Предполагается, что величины указанных отношений в той или иной степени зависят от содержания в терригенных породах карбонатных минералов (в основном кальцита), корродирующих алюмосиликатную матрицу и так или иначе меняющих первичные содержания и соотношения элементов-примесей. Напротив, между содержанием СаО в ассельских песчаниках и величинами La/Sc, Th/Co и другими значимой корреляции нет. В аргиллитах уржумско-вятского стратиграфического интервала отсутствует корреляция между содержанием СаО и величиной отношения Ce/Cr. **Выводы.** Высказано предположение, что статистически незначимая при 5%-м уровне достоверности корреляция между содержанием оксида кальция как в песчаниках, так и в глинистых породах и некоторыми индикаторными отношениями редких и рассеянных элементов может рассматриваться как указание на то, что такие индикаторные отношения могут быть использованы для реконструкции состава пород – источников обломочного материала.

**Ключевые слова:** Предуральский прогиб, песчаники, ассельский ярус, уржумско-вятский стратиграфический интервал, глинистые породы, литогеохимия

### Источник финансирования

Исследования проведены в соответствии с планами научно-исследовательской работы ГИН РАН и в рамках темы № АААА-А18-118053090044-1 государственного задания ИГГ УрО РАН

## Possible influence of CaO admixture in the Pre-Ural Foredeep terrigenous rocks on the determination of the source rocks composition based on geochemical data

Andrey V. Maslov<sup>1,2</sup>, Gunar A. Mizens<sup>2</sup>, Lyudmila V. Badida<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Geological Institute, RAS, 7 Pyzhevsky lane, Moscow 119017, Russia, e-mail: amas2004@mail.ru

<sup>2</sup>Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry UB RAS, 15 Academician Vonsovsky st., Ekaterinburg 620110, Russia, e-mails: mizens@igg.uran.ru, kokshina.lv@gmail.com

**Для цитирования:** Маслов А.В., Мизенс Г.А., Бадида Л.В. (2023) О возможном влиянии примеси СаО в терригенных породах Предуральского прогиба на определение состава источников кластики по геохимическим данным. *Литосфера*, 23(1), 21–37. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2023-23-1-21-37>

**For citation:** Maslov A.V., Mizens G.A., Badida L.V. (2023) Possible influence of CaO admixture in the Pre-Ural Foredeep terrigenous rocks on the determination of the source rocks composition based on geochemical data. *Lithosphere (Russia)*, 23(1), 21–37. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2023-23-1-21-37>

Received 14.07.2022, accepted 19.09.2022

**Research subject.** The article discusses the analysis results of correlations between the calcium oxide content and a number of other rock-forming oxides in the Asselian sandstones and in the Middle–Upper Permian clay rocks of the Pre-Ural trough with some of their inherent ratios of rare and trace elements (La/Sc, Th/Cr, Th/Co, Ce/Cr, etc.), which act as traditional indicators of source rocks composition. **Methods.** Our main method is to analyze the correlation coefficients values between different pairs of oxide-indicator ratios. During the discussion, we proceeded from the fact that a statistically significant (both positive and negative) correlation between calcium oxide, ignition loss, or magnesium oxide, on the one hand, and the values of indicator ratios of rare and trace elements, on the other hand, suggest the dependence of the noted ratios on the features of the aluminosilicate matrix replacement with carbonate minerals. **Results.** We have established, there is a statistically significant positive or negative correlation between the calcium oxide content in Permian terrigenous rocks (different sedimentary intervals of the Pre-Ural Foredeep) and some indicator ratios of rare and trace elements (Asselian sandstones – Th/Cr, Ce/Cr and Eu/Eu\*, Urzhum–Viatsk clay rocks – La/Sc, Th/Co, (La/Yb)<sub>N</sub>, etc.). As a result, the values of these ratios depend to some extent on the carbonate minerals content (mainly calcite) in terrigenous rocks. These carbonate minerals corrode the aluminosilicate matrix and in one way or another change the primary contents and ratios of impurity elements. On the contrary, there is no significant correlation between the CaO content in the Asselian sandstones and the values of La/Sc, Th/Co, etc. There is no correlation between the CaO content and the Ce/Cr ratio in the Urzhum–Viatsk clay rocks. **Conclusions.** We suggest, the correlation (not statistically significant at 5% confidence level) between calcium oxide content (in sandstones and clay rocks) and some indicator ratios of rare and trace elements can be considered as an indication that such ratios can be used to reconstruct the source rocks composition.

**Keywords:** Pre-Ural Foredeep, sandstone, Asselian Stage, clay rocks, Urzhum–Viatsk stratigraphic interval, litho geochemistry

#### Funding information

The research was carried out in accordance with the research work plans of the Geological Institute, RAS and with the State Contract No. AAAA-A18-118053090044-1 of the Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch of RAS

#### Acknowledgements

The authors are sincerely grateful to M.T. Krupenin for sampling assist, O.Yu. Melnichuk for assistance in analysis the research results. The advice and comments of anonymous reviewers, to whom we are also grateful, contributed to a more thorough analysis and discussion of the material.

## ВВЕДЕНИЕ

Литогеохимические особенности терригенных отложений верхнего палеозоя двух впадин Предуральского прогиба (Юрюзано-Сылвинской и Бельской) детально рассмотрены в монографии (Маслов и др., 2015) и ряде предшествующих ей работ (Маслов, Мизенс, 2012; Маслов и др., 2012; Мизенс, Маслов, 2014; и др.). Однако при этом остался вопрос, как влияют на геохимические индикаторы состава пород на палеоводосборах (состава источников кластики) свойственные песчанникам и аргиллитам прогиба высокие содержания оксида кальция.

В настоящей работе на примере песчанников асельского яруса Юрюзано-Сылвинской впадины и уржумско-вятских<sup>1</sup> глинистых пород Бельской

впадины Предуральского прогиба (рис. 1) мы хотим обратиться к этому вопросу, основываясь на результатах анализа корреляционных связей ряда оксидов, в первую очередь оксида кальция, с ключевыми индикаторными отношениями элементов, контролируемые составом пород в областях раз-

ны в конце 1970-х гг. и приведенные в них стратиграфические разбивки не соответствуют современным представлениям о расчленении пермской системы. Так, в Постановлении МСК 2005 г. о модернизации верхнего отдела пермской системы Общей (Восточно-Европейской) стратиграфической шкалы России (Постановления..., 2006) верхняя пермь была подразделена на два отдела (биармийский и татарский), а татарский ярус упразднен. В современной модели пермской системы (Общая стратиграфическая (геохронологическая) шкала, 2022) татарскому ярусу образца 1980-х гг., т. е. тому геологическому телу, что показано на картах масштаба 1 : 200 000, отвечают уржумский, северодвинский и вятский ярусы. В связи с этим далее в тексте мы используем термины *уржумско-вятские отложения / глинистые породы, уржумско-вятский стратиграфический интервал* или *средне-верхнепермские отложения / глинистые породы*, а на рис. 2 вместо индекса P<sub>2t</sub> указан индекс P<sub>2ur</sub>–P<sub>3vt</sub>.

<sup>1</sup> При исследовании терригенных толщ Предуральского прогиба мы ранее использовали схемы (Стратиграфические схемы..., 1993) с уточнениями и дополнениями, основанными на работах (Мизенс, 1997а, б; Маслов и др., 2015; и др.), так как среднемасштабные геологические карты, на которые мы опирались при полевых работах (Геологическая карта..., 1979), составле-

а		б		в	
ОСШ России, 1993 г.		ОСШ России, 2019 г. и позднее		МСШ, 2022 г.	
Отдел	Ярус	Отдел	Ярус	Отдел	Ярус
Верхний	Татарский	Татарский	Вятский	Лопинский	Чансинский
			Северодвинский		Вучапинский
		Биярмийский	Уржумский	Гваделупский	Кептенский
	Казанский		Казанский		Вордский
Нижний	Уфимский	Приуральский	Уфимский	Приуральский	Роудский
	Кунгурский		Кунгурский		Кунгурский
	Артинский		Артинский		Артинский
	Сакмарский		Сакмарский		Сакмарский
	Ассельский		Ассельский		Ассельский

**Рис. 1.** Ярусы и отделы пермской системы в Общей стратиграфической шкале России (а – версия 1993 г.; б – версии 2006–2019 гг. и позднее) и Международной стратиграфической шкале (в – версия 2022 г.).

Прямоугольники с разным фоном справа от схемы “а” – интервалы, геохимические особенности песчаников и глинистых пород которых рассматриваются в данной работе.

**Fig. 1.** Stages and Series of the Permian system in the General Stratigraphic Scale of Russia (a – 1993 version; б – 2006–2019 and later versions) and the International Stratigraphic Scale (в – 2022 and earlier versions).

Rectangles with different backgrounds to the right of scheme “a” are intervals whose geochemical features of sandstones and clayey rocks are considered in this paper.

мыва (La/Sc, Th/Cr, Th/Co, Ce/Cr, Co/Hf, (La/Yb)<sub>N</sub>, Eu/Eu\* и др.) (Интерпретация..., 2001; Geochemistry..., 2003; Маслов и др., 2018, 2020; см. также ссылки в последней работе). Имеется в виду сугубо “химический подход” к проблеме, так как мы пытаемся абстрагироваться в той или иной мере от влияния других факторов (минерального состава и т. п.).

## ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Предуральский прогиб является классической предгорной (краевой) структурой, расположенной в пределах форланда позднепалеозойского уральского орогена. Выполнен он осадочным комплексом (средний карбон–нижний триас), мощность которого варьирует от 1–2 до 6–7 км и более. В прогибе выделяется ряд впадин (с юга на север – Актюбинская, Бельская, Юрюзано-Сылвинская и др.) с несколько различающейся геологической историей (Мизенс, 1997а, б; Маслов и др., 2015).

Данные о содержании породообразующих оксидов, а также редких и рассеянных элементов в песчаниках (выборка из 29 образцов) ассельского яруса и средне–верхнепермских глинистых породах (выборка из 34 образцов) осадочного выполнения Предуральского прогиба (табл. 1, 2) заимствованы из публикации (Маслов и др., 2015). Местоположение опробованных обнажений показано на рис. 2.

Песчаные породы, слагающие разрезы ассельского яруса в Юрюзано-Сылвинской впадине, представлены преимущественно кварцполевошпатовыми, полевошпатовыми и собственно граувакками. Цемент их чаще всего кальцитовый, что в существенной степени затушевывает влияние кальция, присутствующего в кальцийсодержащих полевых шпатах (Мизенс, 1980, 1997а). Среднее содержание<sup>2</sup> оксида кремния составляет в песчаниках  $43.9 \pm 7.6$  мас. % (минимум – 32.4, максимум – 58.4 мас. %). В то время как в средней граувакке Р. Гаррелса и Ф. Маккензи (1974) этот параметр равен 63.7 мас. %. Содержание оксида алюминия варьирует в песчаниках от 6.8 до 11.0 мас. % (среднее –  $8.7 \pm 1.0$  мас. %), что заметно меньше, чем приводят Р. Гаррелс и Ф. Маккензи (1974) для средней граувакки (14.2 мас. %). Содержание  $Fe_2O_3^{*3}$  в ассельских песчаниках изменяется от 3.3 до 6.1 мас. % (в средней граувакке – 6.5 мас. %). Среднее содержание оксида кальция в песчаниках

<sup>2</sup> Содержание основных породообразующих оксидов и редких и рассеянных элементов в песчаниках и глинистых породах установлено методами РФА и ИСП МС соответственно в ИГГ УрО РАН (г. Екатеринбург) в начале 2010-х гг. (подробнее см.: (Маслов и др., 2015)).

<sup>3</sup>  $Fe_2O_3^*$  – суммарное железо в форме трехвалентного железа.

**Таблица 1.** Содержание ряда породообразующих оксидов (мас. %) и редких и рассеянных элементов (г/т) в песчанниках ассельского яруса Юрюзано-Сылвинской впадины**Table 1.** Contents of rock-forming oxides (wt %) and rare and trace elements (ppm) in Asselian sandstones of the Yuryuzan-Sylva depression

Обн. 1044															
Компонент	Образец														
	-13	-22	-14	-25	-2	-7	-20	-26	-21	-16	-24	-2	-18	-5	-4
SiO <sub>2</sub>	32.43	45.64	46.83	44.07	47.75	34.39	39.50	33.63	38.86	45.87	39.18	39.57	47.50	39.88	37.05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.15	9.90	10.14	8.97	9.60	7.17	8.55	7.20	8.95	9.91	8.49	8.79	11.00	9.21	7.99
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	3.89	4.89	5.57	4.62	4.58	3.30	4.29	3.77	4.34	5.74	4.25	4.85	6.01	5.14	4.03
MgO	3.50	3.44	3.63	3.23	3.05	3.06	3.23	3.01	3.02	3.71	2.93	3.04	3.78	3.59	3.00
CaO	25.72	15.30	14.72	17.48	15.31	25.90	21.23	25.52	20.73	15.96	21.68	21.20	14.03	20.80	23.89
K <sub>2</sub> O	0.82	1.18	1.15	0.98	1.18	0.71	0.93	0.75	0.83	1.03	0.99	0.90	0.98	0.94	0.77
П.п.п.	23.50	14.70	14.30	15.90	14.90	23.50	19.10	23.00	19.00	13.60	18.50	18.30	12.60	17.10	20.10
Sc	18.59	23.54	9.12	21.49	20.99	16.83	20.52	14.35	22.64	30.52	22.84	20.84	32.36	24.30	20.30
Cr	45.44	95.30	24.99	71.77	70.23	41.64	95.29	41.61	54.72	83.18	62.62	36.87	79.06	50.87	62.74
Co	16.32	18.15	8.40	21.05	19.18	13.39	19.21	12.92	18.56	24.88	21.04	18.15	21.04	17.85	16.25
La	15.64	17.18	16.99	16.62	20.47	15.31	19.94	13.63	13.72	15.21	17.61	16.46	15.97	14.38	15.05
Ce	28.30	35.54	29.21	32.99	41.13	28.60	39.38	24.25	27.11	31.90	32.78	31.16	33.44	29.12	29.15
Sm	3.77	4.60	3.36	4.08	5.16	3.22	4.49	3.20	3.77	4.59	4.05	4.04	5.01	4.19	3.96
Eu	1.22	1.40	0.97	1.25	1.53	1.08	1.27	1.03	1.26	1.51	1.38	1.36	1.65	1.36	1.31
Gd	4.11	4.37	3.79	4.07	4.97	3.48	4.37	3.32	3.85	4.78	4.34	4.14	5.14	4.42	4.13
Yb	1.95	2.13	1.75	1.99	2.24	1.75	2.02	1.69	2.09	2.47	2.17	2.05	2.86	2.22	2.18
Hf	0.87	1.31	0.73	1.16	1.27	0.75	1.08	0.74	1.02	1.41	1.18	1.01	1.59	1.06	1.08
Th	1.39	1.91	1.09	1.89	2.49	1.20	1.50	1.11	1.55	1.93	1.82	1.47	1.97	1.54	1.43

Таблица 1. Окончание  
Table 1. Ending

Компонент	Обн. 1044										Обн. 3039				
	Образец														
	-15	-19	-6	-3	-28	-8	-27	-2	-3	-8	-1	-7	-5		
SiO <sub>2</sub>	37.80	34.77	41.19	41.80	44.81	35.62	44.98	58.42	57.80	58.42	50.30	54.36	46.69		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.50	6.79	8.68	8.96	9.13	8.05	10.50	8.52	8.64	8.05	8.78	8.83	8.29		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	3.34	3.28	4.59	4.72	4.93	4.86	6.05	4.21	4.23	4.34	5.44	4.49	6.03		
MgO	2.72	2.80	3.18	2.98	3.29	3.09	3.70	3.60	3.57	3.94	7.13	5.55	8.12		
CaO	23.80	25.95	20.62	19.53	17.80	23.72	14.79	10.56	10.97	10.95	11.37	11.11	11.82		
K <sub>2</sub> O	0.96	0.81	0.96	0.84	1.00	0.67	0.87	1.26	1.31	1.12	1.21	1.24	1.12		
П.п.п.	21.00	23.50	17.50	17.50	15.50	19.10	13.80	10.90	11.00	10.90	13.20	12.20	15.80		
Sc	19.36	17.34	155.24	25.09	29.88	15.95	20.65	15.77	16.95	16.14	15.78	13.84	13.77		
Cr	79.10	72.84	413.68	70.64	100.24	46.74	50.03	420.53	384.33	389.42	257.18	238.42	453.51		
Co	14.84	13.83	107.96	20.99	22.09	18.17	20.12	36.29	34.25	29.78	30.57	24.38	50.70		
La	13.32	18.14	89.17	15.93	15.29	12.29	10.24	16.46	16.76	17.01	12.26	13.91	13.89		
Ce	24.49	34.15	177.75	31.66	31.23	23.13	21.12	33.45	33.74	34.55	25.01	27.81	30.56		
Sm	3.39	3.96	24.90	4.46	4.66	2.84	3.28	3.34	3.32	3.44	2.78	2.83	3.13		
Eu	1.07	1.15	7.68	1.37	1.54	0.92	1.06	0.89	0.90	0.86	0.70	0.70	0.82		
Gd	3.48	3.96	25.98	4.33	4.80	2.94	3.39	3.28	3.32	3.32	2.45	2.54	2.92		
Yb	1.78	1.82	12.73	2.21	2.49	1.41	1.59	1.90	1.92	1.88	1.27	1.33	1.41		
Hf	1.02	0.90	6.52	1.21	1.39	1.13	1.33	2.83	3.30	3.52	2.10	2.36	1.57		
Th	1.51	1.43	9.86	1.65	1.85	1.00	1.28	3.57	3.94	3.73	2.64	2.84	2.85		

Примечание. Обн. 1044 расположено на правом берегу р. Уфа выше устья р. Серга, обн. 3039 – на левом берегу р. Юрюзань в 5 км выше с. Малояз.

Note. Outcrop 1044 is located on the Ufa River right bank upstream the Serga River mouth, outcrop 3039 – on the Yuryuzan River left bank, 5 km upstream from the Maloyaz village.

**Таблица 2.** Содержание ряда породообразующих оксидов (мас. %) и редких и рассеянных элементов (г/т) в глинистых породах уржумско-вятского возраста Бельской впадины

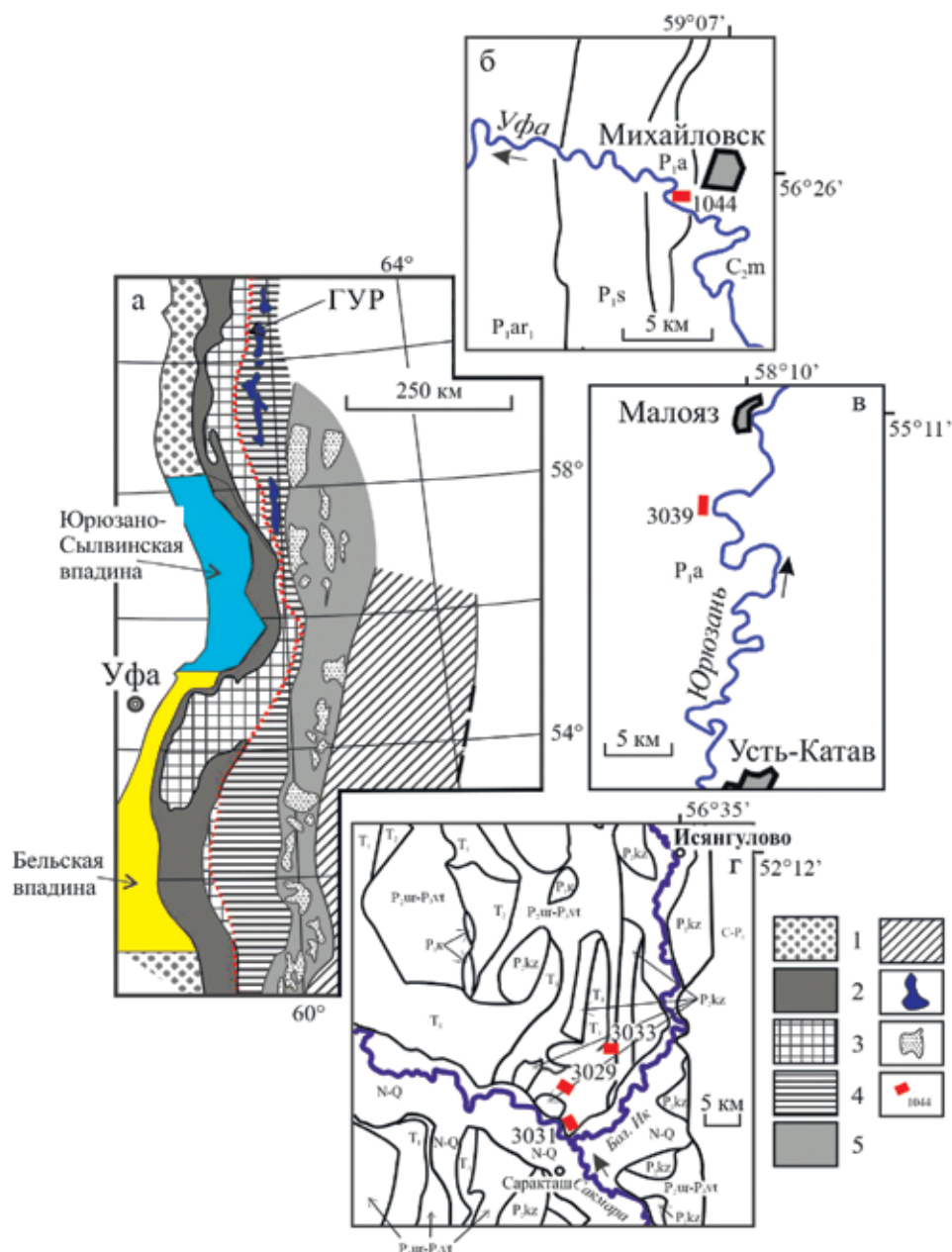
**Table 2.** Contents of rock-forming oxides (wt %) and rare and trace elements (ppm) in the Urzhum-Viatsk clay rocks

Компонент	Обн. 3031															Обн. 3029		
	Образец																	
	-1-1	-1-8	-4-1	-1-6	-2-9	-2-10	-1-7	-1-4	-4-2	-2-7	-3-2	-3-1	-1-2	-1-5	-11-1	-16-1	-7-5	
SiO <sub>2</sub>	51.51	56.07	48.53	53.64	35.00	44.03	52.68	56.52	57.80	23.45	50.59	53.41	53.47	61.73	32.70	41.38	47.33	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.72	12.20	10.29	12.16	8.19	7.41	11.06	12.22	10.01	5.70	10.63	12.02	13.06	12.06	6.32	7.61	9.16	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	7.90	10.30	5.88	8.73	4.85	4.90	9.17	6.15	8.22	3.07	8.35	7.84	7.79	5.05	3.67	4.27	6.12	
MgO	5.71	6.70	9.41	6.58	12.83	12.35	7.50	6.35	9.00	17.80	9.68	8.23	6.47	5.30	12.21	6.30	5.01	
CaO	4.76	1.25	6.69	3.15	12.80	8.85	2.84	3.74	1.76	17.28	3.10	1.67	3.06	3.03	15.50	15.00	11.61	
K <sub>2</sub> O	2.45	2.12	1.91	2.15	1.48	1.34	2.17	1.97	1.56	0.84	2.15	2.27	2.56	1.85	1.03	1.35	1.43	
П.п.п.	11.90	8.70	14.70	10.60	23.10	18.40	12.00	8.80	9.20	30.70	13.00	11.70	10.40	7.10	26.30	21.60	16.60	
Sc	17.56	23.23	13.45	19.85	13.99	11.47	17.72	13.15	15.02	6.65	15.83	16.91	15.60	10.60	7.72	9.67	13.06	
Cr	205.51	506.16	223.31	417.95	304.95	242.07	469.44	165.81	350.68	184.70	330.53	197.20	205.42	129.03	138.11	180.02	225.17	
Co	25.23	42.50	27.69	31.94	27.71	21.99	36.72	22.90	33.63	19.62	27.13	22.77	25.05	16.94	13.08	16.51	23.67	
La	26.14	22.35	23.14	26.37	21.33	20.02	21.14	23.52	18.18	8.78	23.10	26.71	27.89	21.12	14.95	18.35	18.42	
Ce	50.47	42.66	45.35	51.63	42.88	40.79	44.65	47.13	35.30	18.83	44.44	53.84	57.12	41.35	30.43	38.24	38.98	
Sm	4.62	3.81	4.30	4.47	4.07	3.91	3.72	3.82	2.97	1.85	3.73	4.34	4.80	3.78	2.85	3.54	3.63	
Eu	0.99	0.83	0.91	0.96	0.96	0.90	0.83	0.91	0.58	0.45	0.75	0.89	0.98	0.85	0.68	0.81	0.84	
Gd	3.52	3.21	3.34	3.50	3.66	3.24	2.71	2.92	2.21	1.56	2.67	3.04	3.70	2.91	2.60	2.97	3.05	
Yb	2.01	1.70	1.83	1.71	2.02	1.56	1.56	1.47	1.05	0.74	1.32	1.38	1.63	1.22	1.22	1.54	1.71	
Hf	3.50	3.46	3.41	3.07	2.81	2.31	2.97	2.95	2.17	1.24	2.58	2.85	3.14	2.83	1.49	2.03	2.31	
Th	2.08	1.88	2.15	2.00	1.90	1.67	1.74	1.60	1.48	1.22	1.80	1.99	1.87	1.52	1.15	1.37	1.58	

Таблица 2. Окончание  
Table 2. Ending

Компонент	Обн. 3029													Обн. 3032				
	Образец																	
	-9-1	-13-1	-2-4	-15-1	-2-3	-7-4	-17-2	-7-6	-21-1	-13-2	-9-3	-6	-7	-1	-9	-3	-4	
SiO <sub>2</sub>	47.72	55.81	29.73	17.92	37.23	45.32	54.07	47.04	57.18	52.63	45.22	48.13	50.76	46.56	41.12	39.47	46.65	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.49	9.67	6.43	3.38	8.07	9.31	9.88	8.76	10.95	10.23	8.92	12.05	12.00	12.32	10.50	10.12	11.23	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	5.72	5.02	3.64	2.16	5.98	4.70	7.94	4.30	7.65	8.33	6.20	6.20	7.11	7.63	5.32	4.31	5.45	
MgO	9.65	11.65	13.28	20.77	10.84	5.24	10.15	5.33	8.07	7.19	9.11	4.10	3.35	3.97	5.89	4.47	5.40	
CaO	7.95	3.03	15.65	20.96	12.00	12.31	3.85	13.60	1.19	4.14	8.60	9.84	8.66	8.73	13.19	16.63	11.04	
K <sub>2</sub> O	1.39	1.19	0.77	0.49	1.25	1.66	1.49	1.22	1.14	1.75	1.57	2.26	1.81	2.29	2.13	2.04	2.36	
П.п.п.	15.90	10.40	28.60	33.50	22.70	18.60	10.10	17.00	11.10	13.00	17.90	14.40	11.90	14.10	19.60	20.60	15.80	
Sc	10.49	11.44	7.14	5.14	11.43	13.78	15.66	9.69	19.70	23.48	18.76	16.09	17.83	21.42	12.85	11.75	16.77	
Cr	160.05	279.21	117.07	49.28	165.11	160.75	354.21	156.08	335.03	187.16	165.14	110.03	106.78	109.17	83.30	82.47	88.94	
Co	16.91	24.89	20.40	15.67	29.24	33.34	38.91	21.26	45.41	21.19	19.21	20.02	21.25	22.05	17.21	15.11	16.70	
La	18.30	19.63	10.25	8.61	12.53	23.72	16.19	16.43	15.80	23.53	22.87	25.34	23.78	31.58	26.69	25.26	26.61	
Ce	37.60	41.78	24.64	15.77	28.36	48.56	36.90	33.60	35.86	54.43	47.81	50.36	47.62	65.65	54.34	52.06	55.18	
Sm	3.57	3.55	2.44	1.59	2.73	4.47	3.38	2.99	3.65	4.82	4.44	4.78	4.69	6.04	4.93	4.52	5.00	
Eu	0.83	0.85	0.67	0.37	0.69	0.96	0.82	0.72	0.81	1.12	1.05	1.08	1.19	1.42	1.08	0.98	1.13	
Gd	2.93	3.05	3.06	1.33	2.53	3.68	2.82	2.56	2.98	3.97	3.78	3.80	4.10	5.16	3.90	3.66	4.24	
Yb	1.61	1.62	1.41	0.68	1.42	1.74	1.40	1.16	1.62	1.82	1.75	2.03	2.29	2.66	2.02	1.79	2.14	
Hf	2.29	3.42	0.96	1.00	1.62	2.27	2.45	1.96	2.45	4.41	3.52	3.02	3.23	3.27	3.16	2.67	5.21	
Th	1.34	1.74	2.50	3.18	1.53	7.71	1.32	1.26	6.80	1.86	1.56	2.12	2.00	2.54	2.20	2.14	2.30	

Примечание. Обн. 3031 расположено на правом берегу р. Сакмара выше моста у пос. Саракташ; обн. 3029 – на правом борту долины р. Сакмара, на южном склоне горы, расположенной к ССВ от с. Кульчумово; обн. 3032 – на правом борту р. Сакмара, в промыве на развилке дорог Исыгулово–Саракташ и базы отдыха “Красная горка”.  
Note. Outcrop 3031 is located on the Sakmara River right bank upstream the bridge near the Saraktash village; outcrop 3029 – on the Sakmara River valley right side, on the mountain southern slope located NNE of the Kulchumovo village; outcrop 3032 – on the Sakmara River right side, in the rill channel at the fork of the Isyngulovo–Saraktash road and the “Krasnaya Gorka” recreation center.



**Рис. 2.** Положение Юрюзано-Сылвинской и Бельской впадин в общей структуре Уральского складчатого пояса (а) и схематические геологические карты районов исследованных обнажений (б–г) (Геологическая карта..., 1979; Пучков, 2010) с упрощениями и некоторыми изменениями.

C<sub>2m</sub> – московский ярус, C–P<sub>1</sub> – каменноугольно-нижнепермские отложения, P<sub>1a</sub> – ассельский ярус, P<sub>1s</sub> – сакмарский ярус, P<sub>1ar<sub>2</sub></sub> – верхнеартинский подъярус, P<sub>1k</sub> – кунгурский ярус, P<sub>2kz</sub> – казанский ярус, P<sub>2ur</sub>–P<sub>3vt</sub> – уржумско-вятский стратиграфический интервал (бывший татарский ярус), T<sub>1</sub> – нижний триас, T<sub>2</sub> – верхний триас, N–Q – неоген-четвертичные образования.

1 – Предуральский краевой прогиб, 2 – Западно-Уральская зона, 3 – Центрально-Уральская зона, 4 – Тагил-Магнитогорская зона, 5 – Восточно-Уральская зона, 6 – Зауралье, 7 – Платиноносный пояс, 8 – Главная гранитная ось, 9 – исследованные обнажения и их номера (соответствуют номерам в табл. 1, 2). ГУР – Главный Уральский разлом.

**Fig. 2.** Position of the Yuryuzan-Sylva and Belsk depressions in the general structure of the Ural fold belt (a) and schematic geological maps of the studied outcrops' areas (б–г) (Geological map..., 1979; Puchkov, 2010), with simplifications and some changes.

C<sub>2m</sub> – Moscovian Stage, C–P<sub>1</sub> – Carboniferous-Lower Permian deposits, P<sub>1a</sub> – Asselian Stage, P<sub>1s</sub> – Sakmarian Stage, P<sub>1ar<sub>2</sub></sub> – Upper Artinian Substage, P<sub>1k</sub> – Kungurian Stage, P<sub>2kz</sub> – Kazanian Stage, P<sub>2ur</sub>–P<sub>3vt</sub> – Urzhum–Viatsk stratigraphic interval (former Tatar Stage), T<sub>1</sub> – Lower Triassic, T<sub>2</sub> – Upper Triassic, N–Q – Neogene-Quaternary deposits.

1 – Pre-Ural Foredeep, 2 – West-Ural Zone, 3 – Central-Ural Zone, 4 – Tagil-Magnitogorsk Zone, 5 – East-Ural Zone, 6 – Zauralye, 7 – Platinum Belt, 8 – Main granite axis, 9 – studied outcrops and their numbers (correspond to numbers in Tables 1, 2). ГУР – Main Ural Fault.

ассельского яруса составляет  $18.1 \pm 5.3$  мас. % (минимум – 10.6, максимум – 26.0 мас. %), тогда как в средней граувакке этот параметр меньше более чем в 6 раз (2.9 мас. %). Содержание оксида калия варьирует от 0.7 до 1.3 мас. % (среднее –  $1.0 \pm 0.2$  мас. %); в средней граувакке Р. Гаррелса и Ф. Маккензи (1974) содержание  $K_2O$  несколько выше (1.4 мас. %). Наконец, потери при прокаливании (п.п.п.) в песчаниках ассельского яруса Юрюзано-Сылвинской впадины составляют 10.9–23.5 мас. %, тогда как в средней граувакке всего 4.1 мас. % ( $H_2O^+$  и  $CO_2$ ).

По сравнению со средней палеозойской грауваккой (Condie, 1993) средний песчаник ассельского яруса содержит больше Cr и Sc (в 1.8 и 1.4 раза соответственно). Несколько повышено в нем также среднее содержание Co (в 1.2 раза). Напротив, среднее содержание La, Hf и Th меньше, чем содержание указанных элементов в средней палеозойской граувакке (Condie, 1993) (0.6, 0.4 и 0.2 соответственно). В то же время среднее содержание Yb практически сопоставимо.

Среднее значение отношения La/Sc в ассельских песчаниках составляет  $0.83 \pm 0.28$ , диапазон вариаций 0.49–1.86. Для архейских и фанерозойских гранитоидов этот параметр равен 12.50 и 8.00 соответственно (Маслов и др., 2020; см. также ссылки в этой работе). Известково-щелочные базальты палеозоя обладают средней величиной La/Sc 0.32, а андезиты того же возраста – 0.90. Средняя величина Th/Cr в песчаниках ассельского яруса равна  $0.022 \pm 0.009$  (минимум – 0.006, максимум – 0.044). Гранитоиды фанерозоя имеют среднее значение Th/Cr 2.25; для андезитов палеозоя указанное отношение составляет 0.10. Параметр Th/ $Co_{cp}$  составляет  $0.09 \pm 0.02$ . Минимальная величина указанного отношения – 0.06, максимальная – 0.13. Средняя величина отношений Ce/Cr и Co/Hf в песчаниках равна  $0.42 \pm 0.25$  и  $15.05 \pm 4.12$  соответственно. Наконец, параметр  $(La/Yb)_N$  (здесь и далее для нормирования использованы данные для хондрита из работы (Taylor, McLennan, 1995)) варьирует от 3.77 до 7.07 (среднее – 5.49  $\pm$  0.90), а величина Eu/Eu\* изменяется от 0.78 до 1.02 (среднее –  $0.92 \pm 0.07$ ).

Средне-верхнепермские глинистые породы Бельской впадины сложены преимущественно диоктаэдрическим иллитом и разбухающим хлоритом (Мизенс, 1997а). Часто вместе с ними в переменном (от 15 до 65%) количестве присутствует смешанослойный минерал типа хлорит-сметит. Нередко в их составе выявляется и “неразбухающий”/обычный магнезиально-железистый хлорит. Глинистые породы рассматриваемого уровня осадочного выполнения Предуральяского прогиба обладают средним содержанием оксида кремния  $46.5 \pm 9.9$  мас. % (минимум – 17.9, максимум – 61.7 мас. %). В среднем постархейском австралийском глинистом сланце (PAAS) содержание названного оксида составляет 62.8 мас. % (Taylor, McLennan,

1995), а в глинистых породах Русской платформы – 51.3 мас. % (Мигдисов и др., 1994). Содержание оксида алюминия в уржумско-вятских аргиллитах изменяется от 3.4 до 13.1 мас. % (среднее –  $9.9 \pm 2.3$  мас. %), в глинистых породах Русской платформы этот параметр равен 15.2 мас. %, а в PAAS – 18.9 мас. %. Среднее содержание  $Fe_2O_3^*$  в глинистых породах уржумско-вятского интервала разреза равно  $6.2 \pm 1.9$  мас. % (минимум – 2.2, максимум – 10.3 мас. %). Для PAAS этот параметр составляет 7.2 мас. %, для глинистых пород Русской платформы – 6.4 мас. %. Среднее содержание оксида кальция в аргиллитах ( $8.5 \pm 5.5$  мас. %) более чем в 6 раз выше, чем его содержание в PAAS (1.3 мас. %). Для глинистых пород Русской платформы среднее содержание CaO составляет 6.1 мас. % (Мигдисов и др., 1994). Содержание  $K_2O$  в аргиллитах находится в пределах 0.5–2.6 мас. % (среднее –  $1.7 \pm 0.5$  мас. %), тогда как для PAAS этот параметр равен 3.7 мас. % (Taylor, McLennan, 1995), а для глинистых пород Русской платформы – 3.8 мас. %. Среднее значение п.п.п. в рассматриваемых глинистых породах составляет  $16.2 \pm 6.6$  мас. %, его максимальная величина достигает 33.5 мас. %. По данным (Мигдисов и др., 1994), глинистые породы Русской платформы характеризуются значением п.п.п. (в широком смысле термина)  $\approx 5.7$  мас. %.

Уржумско-вятские глинистые породы Бельской впадины обладают сопоставимым с PAAS средним содержанием Sc (0.9 PAAS) и Co (1.1 PAAS). Среднее содержание в них La, Yb и Hf составляет 0.5, 0.6 и 0.5 PAAS соответственно, тогда как Cr и Th характеризуются заметно более высоким и заметно более низким по сравнению с PAAS средним содержанием (1.9 и 0.1 PAAS; в последнем случае мы не можем исключить, что это следствие аналитических ошибок).

Средняя величина отношения La/Sc в аргиллитах составляет  $1.52 \pm 0.33$ . В палеозойских известково-щелочных базальтах и андезитах этот параметр равен 0.32 и 0.90 соответственно (Condie, 1993). Отношение Co/Hf в аргиллитах меняется в интервале величин 3.21–21.18 (среднее –  $10.08 \pm 4.46$ ). Параметр Th/ $Cr_{cp}$  для глинистых пород уржумско-вятского интервала составляет  $0.014 \pm 0.013$  (минимум – 0.004, максимум – 0.065). Значения отношения Th/Co в аргиллитах находятся в интервале величин 0.03–0.23 (среднее –  $0.09 \pm 0.04$ ). Для известково-щелочных базальтов палеозоя величина указанного отношения равна 0.07, а для андезитов того же возраста – 0.22 (Condie, 1993). Средняя величина Ce/Cr составляет для аргиллитов  $0.26 \pm 0.16$  (минимум – 0.08, максимум – 0.65). Параметр  $(La/Yb)_{Ncp}$  в аргиллитах уржумско-вятского интервала Бельской впадины равен  $8.83 \pm 1.76$ ; его значения в индивидуальных образцах отвечают интервалу величин 4.91–13.11. Средняя величина отрицательной европиевой аномалии в аргиллитах составляет  $0.77 \pm 0.03$  (минимум – 0.69, максимум – 0.83).

## ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ ДАННЫХ

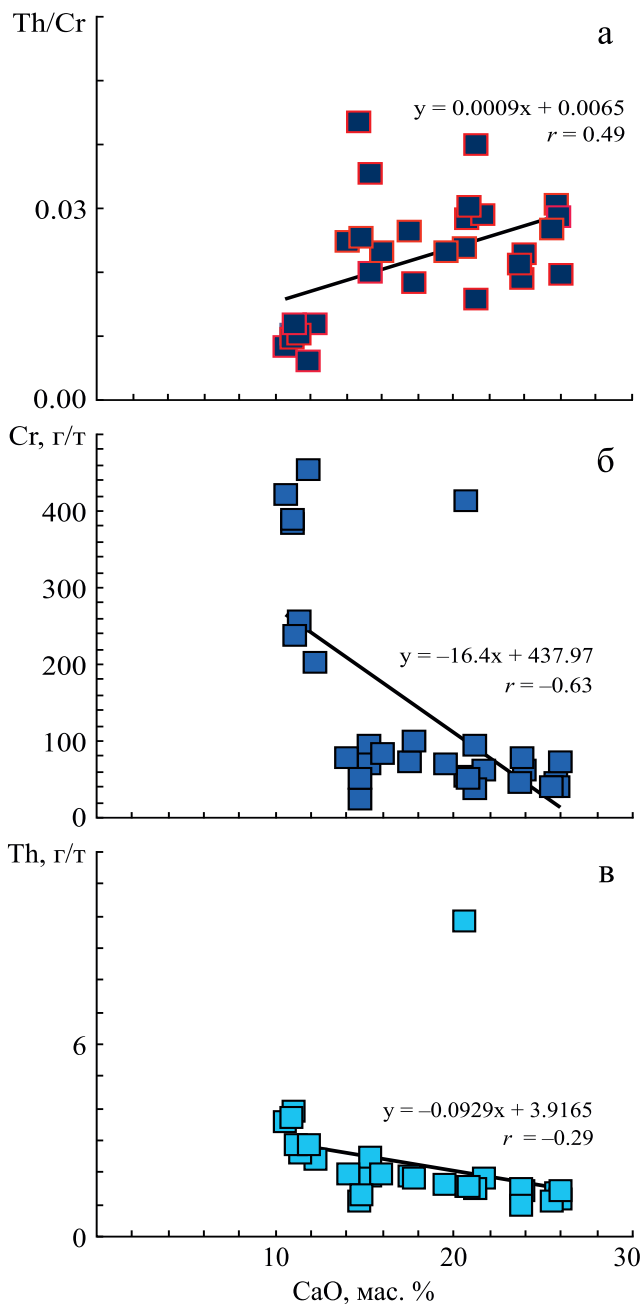
При обсуждении приведенного материала мы исходим из того, что статистически значимая (как положительная, так и отрицательная) корреляция между оксидом кальция, п.п.п. или оксидом магния<sup>4</sup>, с одной стороны, и величинами индикаторных отношений редких и рассеянных элементов или содержанием таких элементов, входящих в формулы этих отношений, с другой, предполагает зависимость указанных отношений не от состава пород на палеоводосборах, а от особенностей замещения карбонатными минералами алюмосиликатной матрицы терригенных пород (как цемента, так и породообразующих минералов и обломков пород). Соответственно, отсутствие такой корреляции позволяет, по всей видимости, сделать вывод, что взаимосвязь между количеством карбоната (седиментогенного или более позднего) в терригенных породах и рассчитываемыми нами по аналитическим данным величинами различных индикаторных отношений не выражена и эти отношения могут рассматриваться как отражающие состав размывавшихся на палеоводосборах комплексов пород.

Так, **песчаники** ассельского яруса Юрюзано-Сылвинской впадины (количество проанализированных образцов  $n = 29$ ) характеризуются значением коэффициента корреляции ( $r$ ) между содержанием оксида кальция, выступающим мерилем содержания в породах кальцита, и отношением Th/Cr, равным 0.49 (рис. 3а); эта корреляция значима при 5%-м уровне достоверности<sup>5</sup> (критическое значение коэффициента корреляции для такого количества образцов составляет 0.423 (Соловов, Матвеев, 1985)) (табл. 3<sup>6</sup>). Корреляция между CaO и Cr значимая (при  $p > 0.05$ ) отрицательная ( $-0.63$ , рис. 3б), таковой же она является для CaO и Th ( $-0.29$ , рис. 3в), но в данном случае эта величина статистически незначима.

<sup>4</sup> Песчаники ассельского яруса характеризуются значимой отрицательной корреляцией между оксидами кальция и магния ( $r = -0.60$ ), следовательно, ожидать присутствия в них доломита трудно. Глинистые породы средней–верхней перми, напротив, имеют положительную статистически значимую взаимосвязь названных оксидов ( $r = 0.37$ ). Это дает основание предполагать присутствие в них наряду с кальцитом и доломита, также в той или иной мере корродирующего алюмосиликатную матрицу. Соответственно, мы рассматриваем корреляцию с индикаторными отношениями не только CaO, но и MgO.

<sup>5</sup> В настоящем исследовании мы пользуемся часто применяемым в геохимии осадочных пород 5%-м значением уровня достоверности, являющимся геохимически значимым (Юдович, Кетрис, 2014; Юдович и др., 2018; Мельничук, 2022; и др.).

<sup>6</sup> В табл. 3, 4 приведены более обширные данные, чем те, что обсуждаются в тексте.



**Рис. 3.** Соотношение между содержанием CaO и величиной Th/Cr (а), содержанием CaO и содержанием Cr (б), содержанием CaO и содержанием Th (в) в песчаниках ассельского яруса Юрюзано-Сылвинской впадины.

**Fig. 3.** Correlation between CaO content and ratio Th/Cr (а), correlation between CaO content and Cr content (б), correlation between CaO content and Th content (в) in the Asselian sandstones of the Yuryuzan-Sylva depression.

Между оксидом кальция и отношением La/Sc в песчаниках ассельского яруса корреляция незначимая ( $r = -0.21$ ) (рис. 4а). Такое же значение коэффи-

**Таблица 3.** Некоторые значения коэффициентов корреляции между СаО и рядом других основных породообразующих оксидов и индикаторными отношениями и содержанием редких и рассеянных элементов в песчаниках ассельского яруса, г/т

**Table 3.** Some values of correlation coefficients between CaO and a number of other main rock-forming oxides and indicator ratios and contents of rare and trace elements in the Asselian sandstones, ppm

Индикаторное отношение, элемент	CaO	*CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	K <sub>2</sub> O	П.п.п.
Th/Cr	<b>0.49</b>	<b>0.50</b>	<b>-0.51</b>	0.25	-0.03	-0.40	0.40
Cr	<b>-0.63</b>	<b>-0.63</b>	<b>0.55</b>	-0.10	0.10	<b>0.61</b>	<b>-0.54</b>
Th	-0.29	-0.29	0.14	0.02	0.03	0.36	-0.31
La/Sc	-0.21	-0.21	0.16	-0.21	-0.14	0.33	-0.10
La	0.10	0.10	-0.14	0.01	-0.06	0.01	0.05
Sc	0.12	0.12	-0.15	0.11	0.04	-0.06	0.04
Th/Co	-0.32	-0.32	-0.16	0.06	-0.28	<b>0.55</b>	-0.32
Ce/Cr	<b>0.56</b>	<b>0.56</b>	<b>-0.51</b>	0.14	-0.04	<b>-0.46</b>	<b>0.50</b>
Ce	0.06	0.06	-0.11	0.04	-0.02	0.04	0.01
Co/Hf	0.26	0.26	0.35	-0.18	0.19	-0.31	0.40
(La/Yb) <sub>N</sub>	-0.20	-0.20	0.40	-0.39	-0.25	0.34	-0.03
Eu/Eu*	<b>0.66</b>	<b>0.66</b>	<b>-0.57</b>	0.16	-0.03	<b>-0.67</b>	<b>0.53</b>

Примечание. Здесь и в табл. 4 полужирным шрифтом указаны значимые при 5%-м уровне достоверности величины коэффициентов корреляции.

Note. Here and in Table 4, bold type indicates the values of the correlation coefficients that are significant at a 5 % confidence level.

коэффициента корреляции характерно и для пары \*CaO<sup>7</sup> и La/Sc (рис. 4б). В то же время для CaO и La, а также CaO и Sc значения  $r$  иные (0.10 и 0.12 соответственно) и при 5%-м уровне достоверности эти корреляционные связи являются незначимыми.

Достаточно выраженная статистически значимая положительная корреляция свойственна CaO и Ce/Cr ( $r = 0.56$ ) (рис. 4в). Следовательно, увеличение содержания в песчаниках карбонатных минералов ведет к возрастанию величины данного индикаторного отношения, что, в свою очередь, формально указывает на размыв в областях сноса все более кислых комплексов пород. При этом между содержанием оксида кальция и Cr в песчаниках ассельской корреляция, как уже отмечалось, заметная отрицательная, а корреляция между CaO и Ce ( $r = 0.06$ ) статистически незначима.

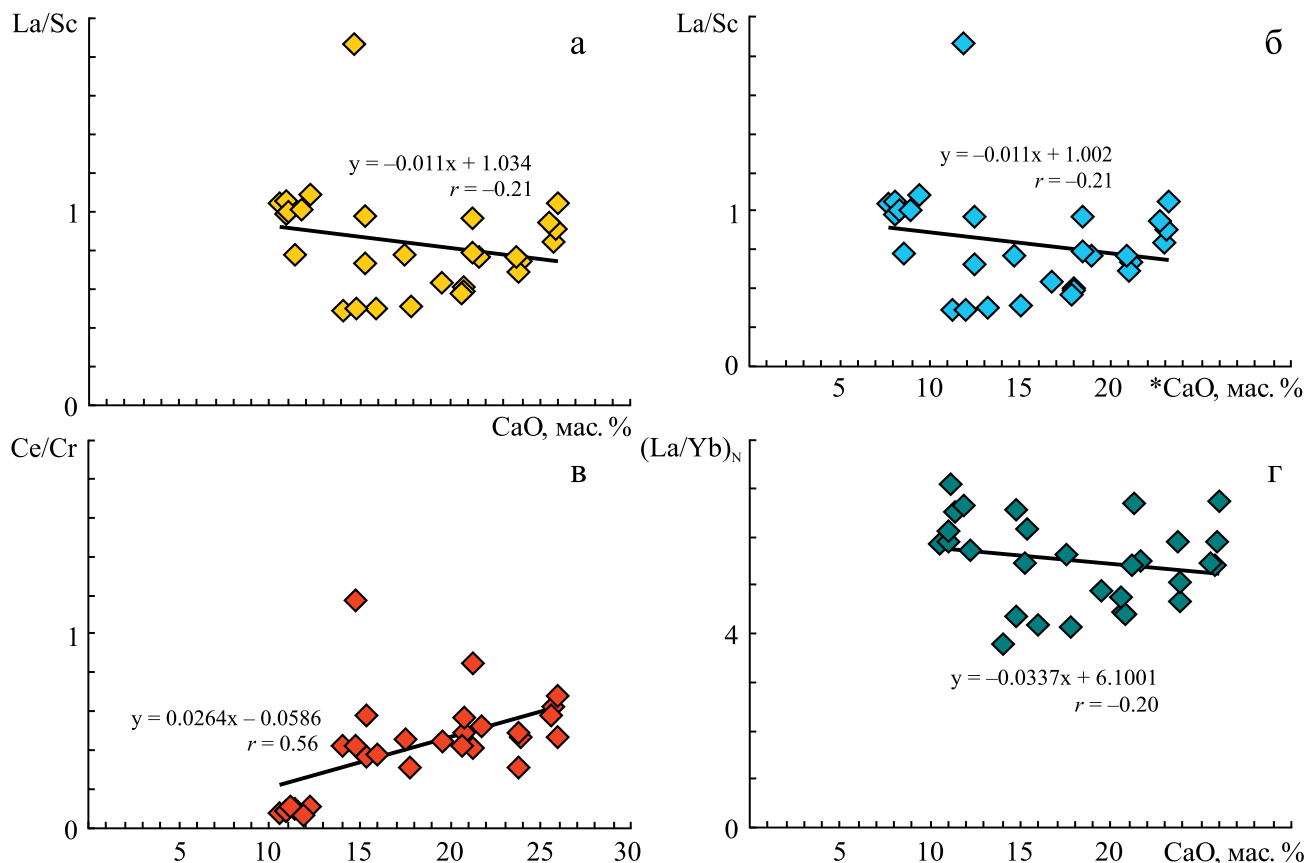
Между содержанием СаО и величиной отношения Th/Co корреляция отрицательная и статистически незначимая (значение  $r_{\text{CaO-Th/Co}}$  для нашей выборки составляет -0.32).

<sup>7</sup> \*CaO – содержание оксида кальция в индивидуальном образце, уменьшенное на содержание СаО в средней граувакке Р. Гаррелса и Ф. Маккензи (1974) (для песчаников) или PAAS (для глинистых пород). Применяя этот параметр, мы предполагаем, что тем самым минимизируем возможный вклад в общее количество СаО Са-содержащих компонентов пород, в том числе Са-содержащих плагиоклазов.

Коэффициент корреляции между содержанием СаО и таким параметром, как Co/Hf, равен 0.26. Такое же значение свойственно и паре \*CaO–Co/Hf. Это статистически незначимые величины при 5%-м уровне достоверности.

Если рассматривать в качестве показателя количества карбонатных минералов в песчаниках величину п.п.п., то корреляция данного параметра с различными отношениями редких и рассеянных элементов характеризуется заметными вариациями. Так, значение коэффициента корреляции для пары п.п.п.–Ce/Cr равно 0.50 (примерно такая же величина  $r$  характерна для пары CaO–Ce/Cr). Это статистически значимые величины. Несколько ниже величина  $r$  для пары п.п.п.–Th/Cr (0.40, это также значимая величина), тогда как между п.п.п. и таким индикатором состава пород на палеоводосборах, как отношение La/Sc, значение  $r$  составляет -0.10 (при 5%-м уровне достоверности это статистически незначимая величина). Аналогично выглядят и соотношения между содержанием в песчаниках СаО и свойственными им величинами индикаторных отношений Th/Cr и La/Sc.

Корреляция между значением (La/Yb)<sub>N</sub> в песчаниках ассельского яруса Юрюзано-Сылвинской впадины и содержанием в них, с одной стороны, СаО (см. рис. 4г), а с другой – \*CaO одинакова (-0.20). Указанное значение  $r$  при 5%-м уровне достоверности является статистически незна-



**Рис. 4.** Соотношение между содержанием CaO и \*CaO и величинами La/Sc (а, б), а также содержанием CaO и Ce/Cr (в) и содержанием CaO и  $(La/Yb)_N$  (г) в песчаниках ассельского яруса.

**Fig. 4.** Correlation between ratio CaO/\*CaO and ratio La/Sc (а, б), correlation between CaO content and ratio Ce/Cr (в), correlation between CaO content and ratio  $(La/Yb)_N$  (г) in the Asselian sandstones.

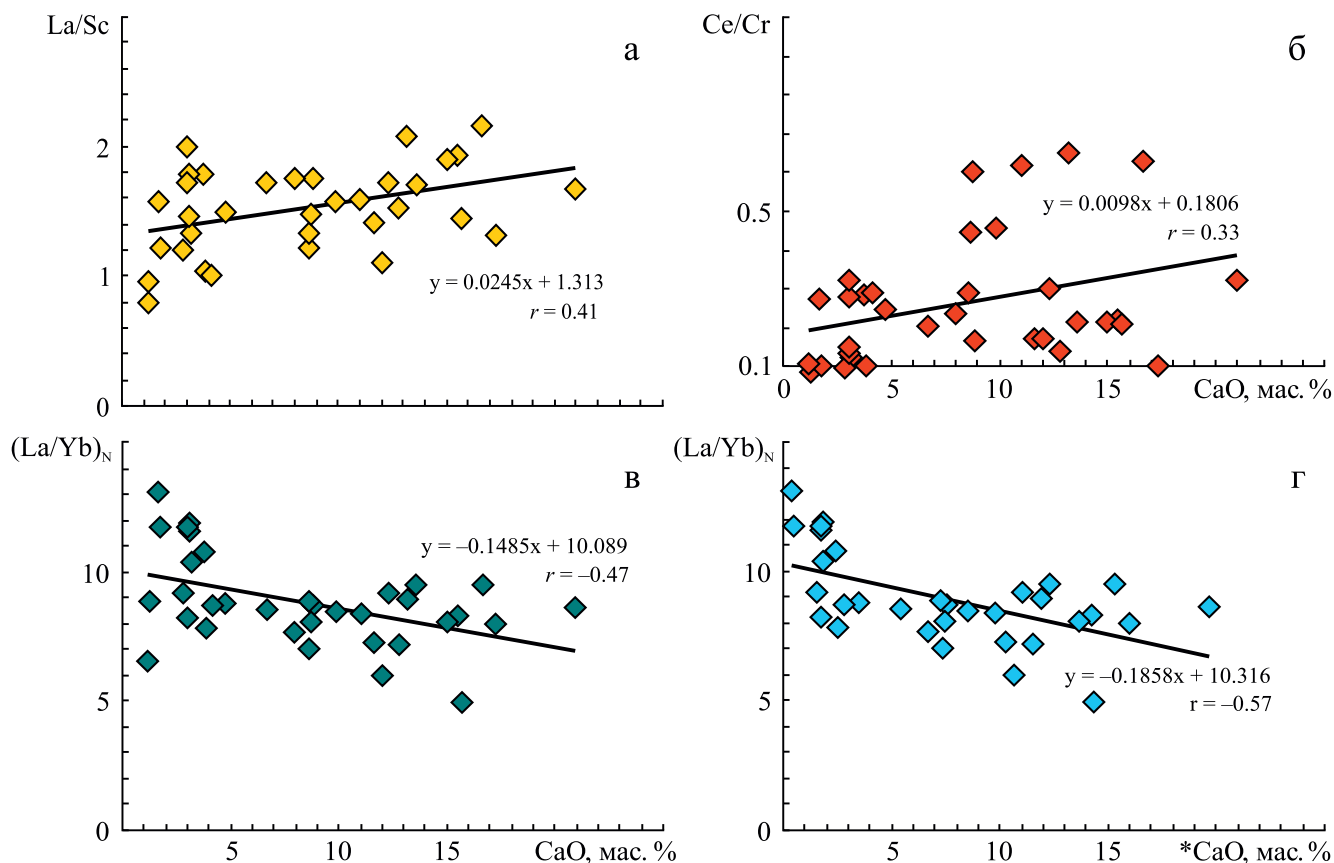
чимым. Между содержанием CaO и значением такого индикатора состава размывавшихся на палеоводосборах пород, как  $Eu/Eu^*$ , наблюдается статистически значимая положительная корреляция ( $r = 0.66$ ).

Значение  $r$  для пары MgO–La/Sc составляет 0.16; статистически значимая корреляция между указанными величинами, соответственно, отсутствует. Для пары MgO– $Eu/Eu^*$  величина коэффициента корреляции равна  $-0.57$  (эта корреляция значимая).

Все проанализированные соотношения демонстрируют зависимость, пусть и в грубом виде, величин индикаторных отношений и содержания редких и рассеянных элементов от содержания в песчаниках карбонатной примеси. Далее мы рассмотрели влияние на указанные параметры содержаний оксидов алюминия и калия, считая, что они могут быть (в самом общем виде) показателями присутствия в песчаниках глинистых минералов. То же сделано и в отношении железа (в форме  $Fe_2O_3^*$ ). В исследованных нами песчаниках ассельского яруса корреляция

между  $Fe_2O_3^*$  и MgO значимая положительная ( $r = 0.50$ ), а между  $Fe_2O_3^*$  и CaO – значимая отрицательная ( $r = -0.58$ ). Глинистые породы уржумско-вятского интервала обладают значимой отрицательной корреляцией между содержанием  $Fe_2O_3^*$  и MgO ( $r = -0.47$ ), а между  $Fe_2O_3^*$  и CaO корреляция также статистически значимая и также отрицательная ( $r = -0.84$ ). Это позволяет предполагать, что сидерит в исследованных нами породах отсутствует или содержание его невелико.

Значение коэффициента корреляции между  $Al_2O_3$  и таким индикатором состава пород на палеоводосборах, как отношение Th/Cr, равно 0.25. Это статистически незначимая корреляция. Для пары  $K_2O$  и La/Sc величина  $r$  несколько больше (0.33), однако и эта корреляция при 5%-м уровне достоверности является статистически незначимой. Между содержанием в песчаниках оксида калия и хрома величина коэффициента корреляции достигает 0.61, тогда как для пары  $K_2O$  и Th значение  $r$  равно 0.36. В первом случае корреляция значимая, во втором – нет.



**Рис. 5.** Соотношение между содержанием CaO и величиной отношения La/Sc (а), содержанием CaO и параметром Ce/Cr (б), величиной  $(La/Yb)_N$  (в), парой \*CaO– $(La/Yb)_N$  (г) в уржумско-вятских глинистых породах Бельской впадины.

**Fig. 5.** Correlation between CaO content and ratio La/Sc (а), correlation between CaO content and ratio Ce/Cr (б), correlation between CaO content and ratio  $(La/Yb)_N$  (в), correlation between \*CaO content and ratio  $(La/Yb)_N$  (г) in the Urzhum–Vyatsk clay rocks.

Наконец, между содержанием в песчаниках асельского яруса  $Fe_2O_3^*$  и величинами La/Sc и Th/Co корреляция отрицательная (–0.14 и –0.28 соответственно) и статистически незначимая.

**Глинистые породы** средней-верхней перми Бельской впадины ( $n = 34$ ; критическое значение коэффициента корреляции для такого количества образцов при 5%-м уровне значимости принимается нами как 0.349 (Соловов, Матвеев, 1985)) обладают положительной статистически значимой корреляцией между содержанием CaO и величиной отношения La/Sc – 0.41 (рис. 5а, табл. 4). При этом с содержанием и лантана, и скандия у оксида кальция корреляция отрицательная (–0.44 (рис. 6а) и –0.68 (рис. 6б) соответственно), статистически значимая при 5%-м уровне достоверности. Пара \*CaO–La/Sc обладает величиной  $r$ , равной 0.30. Корреляция между указанными параметрами статистически не является значимой.

Между содержанием CaO и величиной отношения Th/Cr наблюдается положительная значи-

мая при 5%-м уровне достоверности корреляция ( $r = 0.52$ ). При этом корреляция между CaO и Cr выраженная статистически значимая отрицательная ( $r = -0.64$ ), а между CaO и Th она отсутствует ( $r = 0.01$ ). Примерно такая же ситуация существует между содержанием CaO и величиной отношения Th/Co. Собственно, для пары CaO–Th/Co значение коэффициента корреляции составляет 0.45, эта взаимосвязь статистически значима. Между содержаниями CaO и Co корреляция отрицательная ( $r = -0.60$ ), она тоже статистически значима.

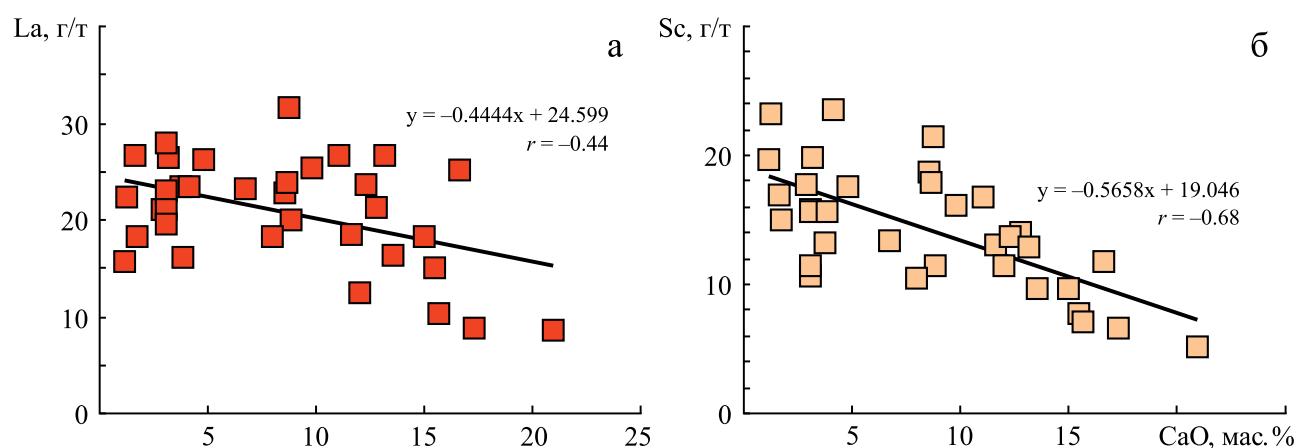
Параметр Ce/Cr и содержание CaO в глинистых породах уржумско-вятского стратиграфического интервала обладают положительной статистически незначимой корреляцией ( $r = 0.33$ ) (см. рис. 5б).

Содержание CaO и параметр \*CaO имеют несколько различную корреляцию с отношением Co/Hf. В первом случае величина  $r$  составляет 0.12, во втором – 0.25; при 5%-м уровне достоверности обе корреляционные связи не являются статистически значимыми.

**Таблица 4.** Некоторые значения коэффициентов корреляции между CaO и рядом других основных породообразующих оксидов и индикаторными отношениями и содержаниями редких и рассеянных элементов в глинистых породах уржумско-вятского стратиграфического интервала, г/т

**Table 4.** Some values of correlation coefficients between CaO and a number of other main rock-forming oxides and indicator ratios and contents of rare and trace elements in clayey rocks of the Urzhum–Vyatsk stratigraphic interval, ppm

Индикаторное отношение, элемент	CaO	*CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	K <sub>2</sub> O	П.п.п.
Th/Cr	<b>0.52</b>	<b>0.54</b>	0.15	–0.29	<b>–0.46</b>	–0.19	<b>0.44</b>
Th	0.01	0.19	–0.09	0.04	–0.08	–0.07	0.02
Cr	<b>–0.64</b>	<b>–0.60</b>	0.02	0.26	<b>0.68</b>	0.15	<b>–0.47</b>
La/Sc	<b>0.41</b>	0.30	–0.09	–0.02	<b>–0.59</b>	0.09	0.22
La	<b>–0.44</b>	<b>–0.50</b>	<b>–0.75</b>	<b>0.82</b>	<b>0.52</b>	<b>0.91</b>	<b>–0.61</b>
Sc	<b>–0.68</b>	<b>–0.64</b>	<b>–0.56</b>	<b>0.74</b>	<b>0.87</b>	<b>0.66</b>	<b>–0.68</b>
Th/Co	<b>0.45</b>	<b>0.51</b>	0.02	–0.21	<b>–0.44</b>	–0.13	<b>0.38</b>
Co	<b>–0.60</b>	<b>–0.53</b>	–0.08	<b>0.33</b>	<b>0.65</b>	0.12	<b>–0.47</b>
Ce/Cr	0.33	0.27	<b>–0.44</b>	0.24	–0.22	<b>0.39</b>	0.08
Co/Hf	0.12	0.25	<b>0.57</b>	<b>–0.54</b>	–0.20	<b>–0.59</b>	<b>0.44</b>
(La/Yb) <sub>N</sub>	<b>–0.47</b>	<b>–0.57</b>	–0.24	<b>0.48</b>	<b>0.40</b>	<b>0.51</b>	<b>–0.54</b>
Eu/Eu*	0.13	0.07	0.09	–0.13	–0.19	–0.27	0.06



**Рис. 6.** Корреляция между содержанием CaO и La (а), а также содержанием CaO и Sc (б) в глинистых породах уржумско-вятского стратиграфического интервала.

**Fig. 6.** Correlation between CaO and La contents (a), correlation between CaO and Sc contents (b) in the Urzhum–Vyatsk clay rocks.

Величины коэффициентов корреляции между п.п.п. в уржумско-вятских глинистых породах и значениями индикаторных отношений элементов-примесей варьируют в широких пределах. Для пары п.п.п.–Ce/Cr коэффициент корреляции равен 0.08 (между CaO и Ce/Cr значение  $r$  составляет 0.33), для пары п.п.п.–La/Sc он составляет 0.22, а для пары п.п.п.–Th/Cr достигает 0.44. Значимой является только последняя из перечисленных величин  $r$ .

Отрицательная статистически значимая корреляция характерна для содержания в рассма-

триваемых аргиллитах CaO и величины  $(La/Yb)_N$  ( $r = -0.47$ ) (см. рис. 5в). Это же свойственно параметру \*CaO и указанному индикаторному отношению ( $r = -0.57$ ) (см. рис. 5г). Таким образом, в самом общем виде, чем меньше в глинистых породах содержание оксида кальция, тем выше величина  $(La/Yb)_N$  и тем она, возможно, ближе к тем величинам, что реально отражают значения данного параметра в поступавшей в область седиментации тонкой алюмосиликоккластике. Реально и при низких концентрациях в аргиллитах оксида кальция (ин-

тервал 1–2 мас. %) значения  $(La/Yb)_N$  варьируют от 6.6 до 13.1. Между содержанием оксида кальция и европиевой аномалией величина корреляции определяется значением  $r$ , равным всего 0.13. При 5%-м уровне достоверности это значение нельзя рассматривать как статистически значимое.

Еще меньше величина  $r$  для пары  $MgO-Eu/Eu^*$  (0.09). Корреляции между содержанием в уржумско-вятских глинистых породах Бельской впадины  $MgO$  и индикаторным отношением  $La/Sc$  определяется величиной  $r = -0.09$  (оба названных значения предполагают, что корреляция оксида магния с указанными индикаторными параметрами не является статистически значимой), тогда как для пары  $CaO-La/Sc$  значение  $r$ , как мы видели, составляет 0.41.

Примечательно, что между двумя основными компонентами глинистых минералов, такими как  $Al_2O_3$  и  $K_2O$ , и рядом индикаторных отношений/показателей состава пород на палеоводосборах также нет выраженной статистически значимой при 5%-м уровне достоверности положительной или отрицательной корреляции. Так, значение коэффициента корреляции для пары  $Al_2O_3-Th/Cr$  составляет  $-0.29$ , а для пары  $K_2O-Th/Cr$  равно  $-0.19$ . Нет статистически достоверной корреляции и между  $K_2O$  и  $La/Sc$  ( $r = 0.09$ ). Это же характерно и для взаимоотношений  $K_2O$  и содержаний  $Cr$  и  $Th$ ; в первом случае значение  $r$  равно 0.15, во втором оно отрицательное ( $-0.07$ ).

Для параметра  $Fe_2O_3^*$  и индикаторных отношений  $La/Sc$  и  $Th/Co$  в средне-верхнепермских глинистых породах характерны статистически достоверные отрицательные величины коэффициента корреляции ( $-0.59$  и  $-0.44$  соответственно).

Суммируя все сказанное, отметим, что между содержанием оксида кальция и в песчаниках, и в глинистых породах пермского возраста, слагающих различные интервалы осадочного выполнения Предуральского прогиба, и некоторыми индикаторными отношениями редких и рассеянных элементов существует статистически незначимая при 5%-м уровне достоверности корреляция. В ряде случаев, напротив, корреляция статистически значимая, как положительная, так и отрицательная. Это предполагает, что величины индикаторных отношений в большей или меньшей степени зависят от особенностей распределения/содержания в терригенных породах кальцита, корродирующего их алюмосиликатную матрицу и так или иначе меняющего первичные содержания и соотношения элементов-примесей. Трудно сказать, на каком (седиментационном или постседиментационном) этапе это происходит, но главное здесь то, что ряд традиционно используемых как показатели состава пород в источниках индикаторных отношений в рассмотренной нами ситуации таковыми выступать, очевидно, не могут.

## ВЫВОДЫ

Если акцентировать здесь внимание только на взаимосвязи в терригенных породах ассельского яруса нижней перми и уржумско-вятского интервала Юрюзано-Сылвинской и Бельской впадин Предуральского прогиба оксида кальция и ряда известных индикаторных отношений редких и рассеянных элементов-показателей состава размывавшихся на палеоводосборах комплексов пород, то можно видеть, что в ассельских песчаниках между содержанием  $CaO$  и такими параметрами, как  $Th/Cr$ ,  $Ce/Cr$  и  $Eu/Eu^*$ , имеется статистически выраженная корреляция. Для первых двух индикаторных отношений она характерна и в отношении введенного нами в данной работе параметра  $^*CaO$ . Таким образом, содержание  $CaO$  в песчаниках контролирует величины названных отношений. Напротив, между содержанием  $CaO$  и значениями  $(La/Yb)_N$ ,  $La/Sc$ ,  $Th/Co$  и  $Co/Hf$  статистически значимой взаимосвязи при 5%-м уровне достоверности нет. Соответственно, величины названных индикаторных отношений в той или иной мере могут являться показателями состава размывавшихся на палеоводосборах пород, и наши выводы, полученные ранее с их использованием (Маслов и др., 2015), не претерпели изменений.

Для глинистых пород средней–верхней перми ситуация несколько иная. Так, статистически значимая корреляция наблюдается между содержанием в них  $CaO$  и значениями таких индикаторных отношений, как  $Th/Cr$ ,  $La/Sc$ ,  $Th/Co$ ,  $(La/Yb)_N$ . Очевидно, что названные параметры не могут рассматриваться как отражающие состав присутствовавших в указанный временной интервал на палеоводосборах комплексов пород, поставлявших обломочный материал в Предуральский прогиб. Напротив, значимая статистически корреляция не характерна для содержания  $CaO$  и величины отношения  $Ce/Cr$  или  $CaO$  и  $Eu/Eu^*$ . Соответственно, именно эти индикаторные отношения могут быть использованы при реконструкциях петрофонда глинистых пород средней–верхней перми Предуральского прогиба (средняя величина  $Eu$  аномалии для названных глинистых пород равна  $0.77 \pm 0.03$ ; для архейско-фанерозойских гранитоидов данный параметр варьирует от 0.34 до 0.48, кислые вулканы и андезиты палеозоя имеют значения  $Eu/Eu^*_{cp} = 0.66$ , а известково-щелочные базальты того же возраста – 1.09 (Condie, 1993)). Приведенные данные позволяют считать, что в составе глинистых пород уржумско-вятского возраста Бельской впадины присутствует заметная доля продуктов размыва основных магматических или вулканических пород. Это не противоречит и ранее сделанным выводам, что на диаграммах  $La/Sc-Th/Co$ ,  $Co/Hf-Ce/Cr$  фигуративные точки глинистых пород перми–нижнего триаса Бельской впадины тя-

готеют в основном к области значений La/Sc и Th/Co, характерных для пород, сложенных преимущественно продуктами разрушения магматических образований основного состава. На диаграмме Zr/Cr–Sc/Th они расположены между точками среднего архейского аргиллита и среднего палеозойского базальта К. Конди и существенно удалены от референтной точки PAAS (Маслов и др., 2015). В то же время понятно, что значения индикаторных отношений, речь о которых идет в настоящей работе, контролируются не только содержанием в песчаниках и глинистых породах карбоната/оксида кальция, но и другими факторами.

Все сказанное имеет не только сугубо теоретический интерес и касается не только осадочного выполнения Предуральского прогиба. Полученные результаты и выводы, очевидно, важны и в случае литогеохимических исследований, например, поверхностных донных осадков морей и океанов, в составе которых карбонат кальция часто играет заметную или существенную роль (Левитан и др., 2007; Демина и др., 2019; и др.).

#### Благодарности

Авторы искренне признательны за помощь в отборе образцов М.Т. Крупнину. Обработка результатов аналитических исследований проведена при содействии О.Ю. Мельничука. Советы и замечания анонимных рецензентов, которым мы также благодарны, способствовали более тщательному анализу и обсуждению материала.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гаррелс Р.М., Маккензи Ф. (1974) Эволюция осадочных пород. М.: Мир, 272 с.
- Геологическая карта Урала. (1979) Масштаб 1 : 500 000. (Отв. ред. И.Д. Соболев). Свердловск: УТГУ, 6 л.
- Демина Л.Л., Новичкова Е.А., Козина Н.В. (2019) Хемостратиграфия дрефта Снорри в Северной Атлантике. *Океанология*, **59**(3), 496-475.
- Интерпретация геохимических данных. (2001) (Отв. ред. Е.В. Скляр). М.: Интермет Инжиниринг, 288 с.
- Левитан М.А., Лаврушин Ю.А., Штайн Р. (2007) Очерки истории седиментации в Северном Ледовитом океане и морях Субарктики в течение последних 130 тыс. лет. М.: ГЕОС, 404 с.
- Маслов А.В., Мельничук О.Ю., Мизенс Г.А., Титов Ю.В., Червяковская М.В. (2020) Реконструкция состава пород питающих провинций. Ст. 2. Лито- и изотопно-геохимические подходы и методы. *Литосфера*, **20**(1), 40-62. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2020-20-1-40-62>
- Маслов А.В., Мизенс Г.А. (2012) Песчаники молассовых последовательностей: некоторые литохимические особенности и геодинамика. *Литосфера*, (1), 14-28.
- Маслов А.В., Мизенс Г.А., Бадида Л.В., Крупнин М.Т., Вовна Г.М., Киселев В.И., Ронкин Ю.Л. (2015) Литогеохимия терригенных ассоциаций южных впадин Предуральского прогиба. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 308 с.
- Маслов А.В., Мизенс Г.А., Крупнин М.Т. (2012) Литохимические особенности песчаников Предуральского прогиба. *Вестн. Перм. ун-та. Геология*, (16), 33-46.
- Маслов А.В., Школьник С.И., Летникова Е.Ф., Вишневская И.А., Иванов А.В., Страховенко В.Д., Черкашина Т.Ю. (2018) Ограничения и возможности литогеохимических и изотопных методов при изучении осадочных толщ. Новосибирск: ИГМ СО РАН, 383 с.
- Мельничук О.Ю. (2022) Верхнедевонские терригенные отложения среднего сегмента Восточно-Уральской мегазоны: особенности вещественного состава и условия осадконакопления. Дис. ... канд. геол.-мин. наук. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 241 с.
- Мигдисов А.А., Балашов Ю.А., Шарков И.В., Шерстеников О.Г., Ронов А.Б. (1994) Распространенность редкоземельных элементов в главных литологических типах пород осадочного чехла Русской платформы. *Геохимия*, (6), 789-803.
- Мизенс Г.А. (1997а) Верхнепалеозойский флиш Западного Урала. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 230 с.
- Мизенс Г.А. (1997б) Об этапах формирования Предуральского прогиба. *Геотектоника*, (5), 33-46.
- Мизенс Г.А. (1980) Петрография и минералогия нижнепермских песчаников западного склона Среднего Урала. Свердловск: ИГГ УНЦ АН СССР, 60 с.
- Мизенс Г.А., Маслов А.В. (2014) Глинистые породы молассовой формации южноуральского сегмента Предуральского прогиба: литогеохимия, состав пород источников сноса и палеотектонические реконструкции. *Геохимия*, (11), 1025-1042.
- Общая стратиграфическая (геохронологическая) шкала (по состоянию на 2022 г.) [https://vsegei.ru/ru/info/stratigraphy/stratigraphic\\_scale/index.php](https://vsegei.ru/ru/info/stratigraphy/stratigraphic_scale/index.php) (дата обращения: 09.09.2022).
- Постановления Межведомственного стратиграфического комитета и его постоянных комиссий. (2006) Вып. 36. СПб.: ВСЕГЕИ, 64 с.
- Пучков В.Н. (2010) Геология Урала и Приуралья (актуальные вопросы стратиграфии, тектоники, геодинамики и металлогении). Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 280 с.
- Соловов А.П., Матвеев А.А. (1985) Геохимические методы поисков рудных месторождений. М.: МГУ, 232 с.
- Стратиграфические схемы Урала. (1993) Екатеринбург: Роскомнедра; ИГГ УрО РАН, 172 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П. (2014) Геохимия марганца. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 540 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Рыбина Н.В. (2018) Геохимия титана. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 432 с.
- Condie K.C. (1993) Chemical composition and evolution of the upper continental crust: contrasting results from surface samples and shales. *Chem. Geol.*, **104**, 1-37.
- Geochemistry of Sediments and Sedimentary Rocks: Evolutionary Considerations to Mineral Deposit-Forming Environments (2003). Ed. by D.R. Lentz. Ottawa, Geological Association of Canada, GeoText, 4, 184 p.
- Taylor S.R., McLennan S.M. (1995) The geochemical evolution of the continental crust. *Rev. Geophys.*, **33**(2), 241-265. <https://doi.org/10.1029/95RG00262>

## REFERENCES

- Condie K.C. (1993) Chemical composition and evolution of the upper continental crust: contrasting results from surface samples and shales. *Chem. Geol.*, **104**, 1-37.
- Demina L.L., Novichkova E.A., Kozina N.V. (2019) Chemostratigraphy of the Snorri Drift in the North Atlantic. *Oceanologiya*, **59**(3), 496-475. (In Russ.)
- Garrels R.M., MacKenzie F.T. (1974) Evolution of Sedimentary Rocks. Moscow, Mir Publ., 272 p. (In Russ.)
- General stratigraphic (geochronological) scale (as of 2022) [https://vsegei.ru/ru/info/stratigraphy/stratigraphic\\_scale/index.php](https://vsegei.ru/ru/info/stratigraphy/stratigraphic_scale/index.php) (accessed 09.09.2022) (In Russ.)
- Geological map of the Urals. Scale 1 : 500 000. (1979) (Ed. by I.D. Sobolev). Sverdlovsk, UTGU, 6 p. (In Russ.)
- Geochemistry of Sediments and Sedimentary Rocks: Evolutionary Considerations to Mineral Deposit-Forming Environments (2003). (Ed. by D.R. Lentz). Ottawa, Geological Association of Canada, GeoText, 4, 184 p.
- Geochemical data interpretation (2001). (Ed. by E.V. Sklyarov). Moscow, Intermet Inzhiniring Publ., 288 p. (In Russ.)
- Levitan M.A., Lavrushin Yu.A., Stein R. (2007) Essays on the history of sedimentation in the Arctic Ocean and Subarctic seas during the last 130 thousand years. Moscow, GEOS Publ., 404 p. (In Russ.)
- Maslov A.V., Mel'nichuk O.Yu., Mizens G.A., Titov Yu.V., Chervyakovskaya M.V. (2020) Reconstruction of the composition of the breeds of the feeding provinces. Article 2. Litho- and isotopic-geochemical approaches and methods. *Lithosphere (Russia)*, **20**(1), 40-62. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2020-20-1-40-62>
- Maslov A.V., Mizens G.A. (2012) Sandstones of molasses sequences: some lithochemical features and geodynamic. *Lithosphere (Russia)*, (1), 14-28. (In Russ.)
- Maslov A.V., Mizens G.A., Badida L.V., Krupenin M.T., Vovna G.M., Kiselev V.I., Ronkin Yu.L. (2015) Litho-geochemistry of terrigenous associations of the southern depressions of the Uralian foredeep. Ekaterinburg, IGG UrO RAN, 308 p. (In Russ.)
- Maslov A.V., Mizens G.A., Krupenin M.T. (2012) Lithochemical features of sandstones of the Uralian foredeep. *Vestn. Perm. Un-ta. Geol.*, **3**(16), 33-46. (In Russ.)
- Maslov A.V., Shkol'nik S.I., Letnikova E.F., Vishnevskaya I.A., Ivanov A.V., Strakhovenko V.D., Cherkashina T.Yu. (2018) Limitations and possibilities of lithochemical and isotopic methods in the study of sedimentary strata. Novosibirsk, IGM SO RAN, 383 p. (In Russ.)
- Melnichuk O.Yu. (2022) Upper Devonian terrigenous deposits of the middle segment of the East Ural megazone: compositional features and sedimentation conditions. Cand. geol. and min. sci. diss. Ekaterinburg, IGG UrO RAN, 241 p. (In Russ.)
- Migdisov A.A., Balashov Yu.A., Sharkov I.V., Sherstennikov O.G., Ronov A.B. (1994) Prevalence of rare earth elements in the main lithological types of rocks of the sedimentary cover of the Russian platform. *Geokhimiya*, (6), 789-803. (In Russ.)
- Mizens G.A. (1980) Petrography and mineralogy of the Lower Permian sandstones of the western slope of the Middle Urals. Sverdlovsk, IGG UNC AN SSSR, 60 p. (In Russ.)
- Mizens G.A. (1997a) Upper Paleozoic flysch of the Western Urals. Ekaterinburg, IGG UrO RAN, 230 p. (In Russ.)
- Mizens G.A. (1997b) On the stages of formation of the Uralian foredeep. *Geotektonika*, (5), 33-46. (In Russ.)
- Mizens G.A., Maslov A.V. (2014) Pelitic Rocks from the Molasse Formation of the Southern Ural Segment of the Uralian Foredeep: Litho-geochemistry, Provenance Composition, and Paleotectonic Reconstructions. *Geochemistry Int.*, **52**(11), 962-978 (translated from *Geokhimiya*, (11), 1025-1042). <https://doi.org/10.1134/S0016702914110056>
- Puchkov V.N. (2010) Geology of the Urals and the Urals region (topical issues of stratigraphy, tectonics, geodynamics and metallogeny). Ufa, DizainPoligraphServis, 280 p. (In Russ.)
- Resolutions of the Interdepartmental Stratigraphic Committee and its Permanent Commissions. (2006) Iss. 36. St.Petersburg, VSEGEI, 64 p. (In Russ.)
- Solovov A.P., Matveev A.A. (1985) Geochemical methods of prospecting for ore deposits. Moscow, Publishing house of Moscow State University, 232 p. (In Russ.)
- Stratigraphic schemes of the Urals. (1993) Ekaterinburg, Roskomnedra; IGG UrO RAN, 172 p. (In Russ.)
- Taylor S.R., McLennan S.M. (1995) The geochemical evolution of the continental crust. *Rev. Geophys.*, **33**(2), 241-265. <https://doi.org/10.1029/95RG00262>
- Yudovich Ya.E., Ketris M.P. (2014) Geochemistry of manganese. Syktyvkar, IG Komi SC UB RAS, 540 p. (In Russ.)
- Yudovich Ya.E., Ketris M.P., Rybina N.V. (2018) Geochemistry of titanium. Syktyvkar, IG Komi SC UB RAS, 432 p. (In Russ.)