

ЛИТОГЕОХИМИЯ КУНГУРСКИХ ЭВАПОРИТОВ ЗАПАДНОГО БОРТА ЮРЮЗАНО-СЫЛВЕНСКОЙ ВПАДИНЫ (ПЕРМСКИЙ КРАЙ)

© 2015 г. Т. А. Калинина, И. И. Чайковский

Горный институт УрО РАН
614007, г. Пермь, ул. Сибирская, 78а
tatyanaak89@mail.ru

Поступила в редакцию 19.09.2014 г.

В настоящей работе приведены новые данные по геохимии кунгурских карбонатных и сульфатных эвапоритов пермской системы, показавшие сложную картину распределения элементов, определяемую как особенностями седиментации, так и его дальнейшей эволюцией. Показано, что основная геохимическая специализация акцессорных элементов обусловлена не столько химизмом морской воды, сколько присутствием кластического материала, формирующегося преимущественно за счет разрушения фемических пород уральской складчатой области. При эпигенетическом изменении эвапоритов происходит вынос большинства элементов с образованием самостоятельных минеральных фаз (пирит, целестин, барит, флюорит, повелит, ванадинит, гидроксиды железа и марганца).

Ключевые слова: литогеохимия, петрогенные и акцессорные элементы, эвапориты, “классический” разрез кунгура.

ВВЕДЕНИЕ

Среди химических элементов, участвующих в процессе аридного соленакопления, Н.М. Страхов (1960) выделял две группы – терригенных и галогенных. Первая группа включает в себя элементы-примеси, входящие в состав обломков минералов, механическим путем принесенных в бассейн осадконакопления. Их присутствие отражает состав питающей провинции. Элементы второй группы принимают активное участие в образовании эвапоритовых минералов и отражают геохимический состав вод солеродного бассейна.

Поведение малых химических элементов по разрезу нижнепермских эвапоритов Пермского Прикамья освещено только в работах А.М. Кропачева (Кропачев, 1960, 1973; Ибламинов, Кропачев, 1973), использовавшего лишь результаты приближенно-количественного спектрального анализа. Полученные им данные позволили сделать выводы только об общих особенностях распределения элементов-примесей без анализа причин и учета эпигенетических преобразований пород. Макроэлементы анализировались лишь при разведке месторождений гипса и доломита и в научной литературе никак не освещены.

В настоящей работе приведены новые данные по геохимии карбонатных и сульфатных пород “классического кунгура” пермской системы, показавшие сложную картину распределения элементов, определяемую как особенностями седиментации, так и его дальнейшей эволюцией.

ХАРАКТЕРИСТИКА РАЙОНА ИССЛЕДОВАНИЯ

Нижнепермский эвапоритовый комплекс пород распространен почти на половине площади Пермского края и приурочен к верхней части геологического разреза Среднего и Северного Приуралья. Он располагается на восточной окраине Восточно-Европейской платформы и в Предуральском краево́м прогибе. Накопление эвапоритов происходило в двух соединяющихся бассейнах – в Соликамской впадине на севере и Юрюзано-Сылвенской на юге. В стратиграфическом отношении эвапориты в пределах рассматриваемой территории встречаются в отложениях филипповского и иренского горизонтов кунгурского яруса, а также соликамского горизонта уфимского яруса пермской системы.

Палеотектонические условия в нижнепермское время обусловили меридиональную литолого-фациальную зональность эвапоритового разреза (Оборин, Хурсик, 1973). Первые эвапоритовые отложения появляются в верхней части филипповского горизонта. На платформенной части Среднего Приуралья он характеризуется преимущественно карбонатным типом разреза (филипповская свита), а в Предуральском краево́м прогибе постепенно сменяется на карбонатно-сульфатный (карнауховская свита), сульфатно-карбонатный и сульфатно-терригенный (лекская свита). Подобная литолого-фациальная смена фиксируется и для отложений иренского горизонта (рис. 1). С запада на восток платформенные сульфатно-

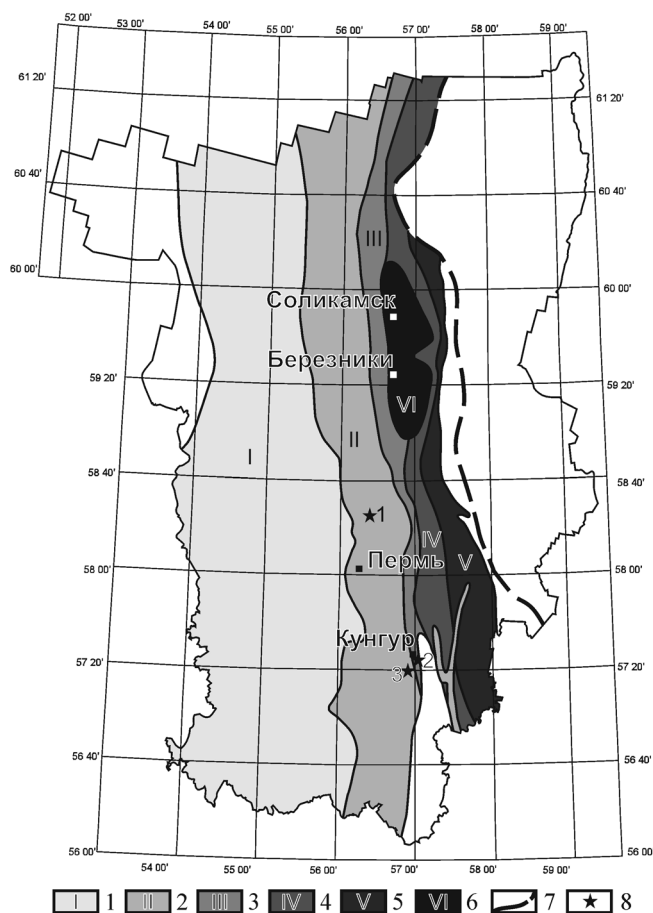


Рис. 1. Схема распространения эвапоритов иренского горизонта в пределах Пермского края по (Оборин, Хурсик, 1973) с упрощением.

1–6 – типы разреза: 1 – сульфатно-карбонатный, 2 – карбонатно-сульфатный, 3 – мергельно-карбонатно-сульфатный, 4 – сульфатно-карбонатно-глинистый, 5 – сульфатно-терригенный, 6 – глинисто-сульфатно-гало-генный); 7 – граница складчатого Урала; 8 – объекты изучения (1 – Чумкассский гипсовый карьер, 2 – Ледяная гора, 3 – Шубинский гипсовый карьер).

Fig. 1. The occurrence of the Lower Permian (Kungur) evaporites within Perm Country (Оборин, Хурсик, 1973) with simplification.

1–6 – section types: 1 – sulphate-carbonate, 2 – carbonate-sulphate, 3 – carbonate-sulphate with marls, 4 – carbonate-sulphates-clay, 5 – sulphate-terrogenous, 6 – clay-sulphate-salt; 7 – border of the Urals; 8 – objects of study (1 – Chumkasskoe gypsum deposit, 2 – Ledanaya gora, 3 – Shubinskoe gypsum deposit).

карбонатные породы фациально замещаются сначала карбонатно-сульфатным “классическим” разрезом кунгура (иренская свита), а затем мергельно-карбонатно-сульфатными, глинисто-сульфатно-гало-генными (березниковская свита), сульфатно-карбонатно-глинистыми (поповская свита) и сульфатно-терригенными (кошелевская свита) отложениями. Последние эвапориты появляются в

низах соляно-мергельной толщи соликамской свиты соликамского горизонта, залегающей со стратиграфическим несогласием.

В настоящей работе представлены результаты изучения карбонатно-сульфатного разреза нижнепермских эвапоритов, охватывающих верхнюю часть филипповской свиты филипповского горизонта и иренскую свиту иренского горизонта кунгурского яруса. В строении последней выделяется (Международный конгресс..., 1991) три карбонатные (неволинская, елкинская, туйская) и четыре сульфатные (ледянопещерская, шалашинская, демидковская, лунежская) пачки (табл. 1).

Переслаивание карбонатных и сульфатных слоев в разрезе кунгурских эвапоритов позволяет выделить пять ритмопачек, каждая из которых начинается с доломитов, сменяющихся гипсами или ангидритами, в отличие от традиционной схемы (Международный конгресс..., 1991). Такая последовательность отвечает циклу развития эвапоритового бассейна. Сопоставление мощностей показало, что в целом вверх по стратиграфическому разрезу происходит уменьшение мощности карбонатных пачек и увеличение сульфатных, что свидетельствует о регрессии моря и общем повышении солености вод кунгурского палеобассейна. Некоторое увеличение мощности туйских доломитов является результатом временного распреснения лагуны. Такие особенности формирования кунгурских эвапоритов уже отмечались ранее (Герасимов, 1937; Золотова, 1961; Игнатьев, 1976; Копнин, 1973; Софроницкий, Золотова, 1957).

Изучение структурно-вещественных особенностей нижнепермских эвапоритов (Калинина, 2011, 2013) показало, что для сульфатных пачек в целом характерно циклическое строение. В подошве прослоев нередко присутствуют шевронные структуры, которые выше по разрезу постепенно сменяются мелкозернистой массивной (центр), а затем линзовидно-желваковой или желваковой (кровля) породой. Такое текстурно-вещественное строение прослоев позволяет предполагать, что садка сульфатного вещества началась с образования крупных кристаллов гипса и их двойниковых агрегатов из слабонасыщенных растворов. Их смена вверх по разрезу мелкозернистым материалом свидетельствует о последующем пересыщении рассолов в бассейне осадконакопления и массовом отложении пелитоморфного гипсового (Macdonald, 1953) или бассанитового (Kinsman, 1965) материала. Изменение массивной текстуры сульфатов на линзовидно-желваковую и желваковую обусловлено увеличением содержания в породе глинисто-карбонатной составляющей. Последнее может свидетельствовать об опреснении палеобассейна и привносе механических осадков. В работах многих исследователей показано, что образование желваков происходило на стадии диагенеза за счет собирательной пе-

Таблица 1. Стратиграфия и литология нижнепермских эвапоритов**Table 1.** Stratigraphy and lithology of Lower Permian evaporites

Система	Отдел	Ярус	Горизонт	Свита	Пачка	Мощность, м	Литологический состав
Пермская	Нижний (приуральский)	Кунгурский	Иренский	Иренская	Лунежская	46–74	Гипс и/или ангидрит
					Тюйская	4–14	Доломит
					Демидковская	25–30	Гипс и/или ангидрит
					Елkinsкая	2–4	Доломит
					Шалашнинская	12–35	Гипс и/или ангидрит
						До 3.0	Доломит
					Неволинская	До 6.5	Гипс и/или ангидрит
						До 4.5	Доломит
					Ледянопещерская	30–35	Гипс и/или ангидрит
		Филипповский	Филипповский	Филипповская		50–70	Доломит

рекристаллизации в илистом глинисто-карбонатно-сульфатном материале с пространственной перегруппировкой вещества.

Для карбонатных пачек закономерностей изменения текстур не выявлено. Они характеризуются выдержанным тонкослоистым пелитоморфным либо оолитовым строением, и лишь в краевых частях прослоев встречаются небольшие линзовидно-желваковые обособления гипса. Кроме того, отмечены участки оолитового строения с поровым гипсовым цементом, позволяющие предполагать, что часть сульфата в карбонатных пачках имеет не седиментационную природу, а связана с привносом сульфат-иона на стадии диагенеза.

Выявленная закономерность может отражать практически мономинеральное осаждение как на карбонатной, так и на сульфатной стадии эвапоритового процесса. Низкое содержание примесей в краевых частях карбонатных пачек свидетельствует о незначительном смещении материала, в том числе за счет инфильтрации диагенетических вод.

Попадая в зону гипергенеза, эвапориты в связи с легкой растворимостью претерпевают значительные структурно-вещественные преобразования. Поступление атмосферных вод провоцирует гидратацию ангидрита (Macdonald, 1953; Страхов, 1962), а также последующую перекристаллизацию и растворение сульфатного материала. Гипергенная трансформация карбонатных отложений приводит к выщелачиванию известковой составляющей и преобразованию пелитоморфного доломита в массивный или радиально-лучистый агрегат пинакоидальных кристаллов (Чайковский и др., 2010а; Калинина, Чайковский, 2012). В результате выветривания карбонатно-сульфатных пород происходит перегруппировка элементов и образование новых минеральных фаз (флюорит, пирит, халькопирит, барит, целестин, гидроксиды марганца, вторичные бораты, высокомагнезиальный селадонит) (Чайковский и др., 2010а, б; Калинина, Чайковский, 2012; Калинина, 2013).

Для исследования литогеохимических особенностей кунгурских эвапоритов Прикамья были отобраны образцы из карьеров Чумкаского (лунежская пачка) и Шубинского (лунежская, тюйская, демидковская пачки) гипсовых месторождений, а также из скважины, пробуренной на Ледяной горе (породы шалашнинского, неволинского, ледянопещерского и филипповского возраста). Все эти объекты находятся на западном и северо-западном склонах Юрюзано-Сылвенской впадины. В географическом плане район исследования находится в меридиональной полосе, протягивающейся от г. Кунгура до г. Добрянки (Пермский край). Всего отобрано 25 образцов неизмененных пород из центра и краевых частей пачек, а также с признаками гипергенного преобразования.

Определение макрокомпонентного состава карбонатных и сульфатных пород (25 анализов) выполнялось на рентгенофлуоресцентном энергодисперсионном анализаторе X-Supreme 8000 фирмы Oxford Instruments в Горном институте УрО РАН (г. Пермь). Содержание микроэлементов определялось методом плазменной масс-спектрометрии (ICP-MS) на приборе ELAN 9000 фирмы PerkinElmer (аналитик Д.В. Киселева) в Институте геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН (г. Екатеринбург).

МАКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ

Исследование химического состава пород, составляющих карбонатные и сульфатные пачки, показало их относительно простой состав, где на долю SO_3 , CaO и MgO приходится более 95 мас. % (табл. 2). Основными компонентами сульфатных пород (табл. 3) являются гипс/ангидрит (83.8–98.8 мас. %), доломит (до 14.3), кальцит (до 8.2) и терригенные минералы (0.4–0.88). В карбонатных породах на долю доломита приходится 49.8–91.5 мас. %, кальцита – до 14.5, алломосиликатного материала – 1.1–6.1, гипса – до 36.8.

Таблица 2. Среднее содержание породообразующих компонентов в карбонатных и сульфатных породах (мас. %)**Table 2.** The average content of rock-forming components in carbonate and sulphate rocks (wt %)

Пачка	Разновидность пород	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	SO ₃	Cl
Карбонатные породы*									
Тюйская	Пелитоморфная (1)**	6.93	0.093	0.27	25.60	50.38	0.29	16.01	0.20
	Комковатая (1)	3.66	0.24	0.19	18.65	50.25	0.23	26.72	0.07
Неволинская	Пелитоморфная (3)	8.29	0.16	0.35	30.59	49.11	0.67	10.74	0.10
	Оолитовая (1)	4.22	0.09	0.18	36.95	57.39	0.15	0.87	0.16
Филипповская	Пелитоморфная (1)	7.74	0.22	0.58	34.59	55.51	0.80	0.43	0.13
	Среднее	6.78	0.19	0.32	29.65	51.55	0.49	10.89	0.12
	Минимум	3.03	0.09	0.10	18.65	40.98	0.14	0.38	0.07
	Максимум	17.40	0.34	0.63	37.93	57.39	1.47	26.73	0.20
Сульфатные породы									
Лунежская	Слоистая (1)	1.33	0.04	0.28	0	42.03	0.06	56.15	0.11
	Линзовидно-желваковая (1)	1.27	0.04	0.23	0.12	42.36	0.06	55.74	0.19
Демидковская	Линзовидно-желваковая (2)	1.30	0.07	0.49	2.34	40.28	0.10	55.23	0.19
	Желваковая (1)	3.02	0.05	1.09	10.54	41.66	0.34	43.17	0.12
Шалашнинская	Линзовидно-желваковая (3)	1.27	0.05	0.23	0.27	42.06	0.07	55.95	0.11
	Желваковая (1)	1.65	0.06	0.38	4.54	41.98	0.09	50.63	0.67
Неволинская	Линзовидно-желваковая (2)	1.22	0.11	0.24	0.19	42.27	0.08	55.80	0.09
	Линзовидно-желваковая (2)	1.41	0.05	0.300	0.764	41.66	0.12	55.53	0.17
Ледянопещерская	Слоистая (2)	0.81	0.18	0.20	0.07	41.08	0.09	57.51	0.07
	Среднее	1.37	0.08	0.34	1.52	41.65	0.10	54.78	0.16
	Минимум	0.78	0.04	0.15	0	39.58	0.06	43.17	0.06
	Максимум	3.02	0.18	1.09	10.54	42.52	0.34	57.84	0.67

Примечание. *Рассчитано без учета CO₂; **в скобках указано количество проб.

Note.*Calculated without CO₂; **the number of tests is specified in brackets.

Таблица 3. Нормативный состав карбонатных и сульфатных пород (мас. %)**Table 3.** Norm of carbonate and sulphate rocks (wt %)

Состав	Гипс*	Глина	Доломит	Кальцит
Карбонатные породы				
Средний	13.09	2.28	75.44	9.19
Минимум	0.46	1.13	49.83	0
Максимум	36.76	6.07	91.48	14.49
Сульфатные породы				
Средний	90.77	0.67	4.45	4.11
Минимум	67.02	0.40	0	0
Максимум	98.82	1.51	31.48	8.15

Примечание. *Ангидрит рассчитан на водную фазу.

Note.*Anhydrite is calculated on a water phase.

Для выявления природы глинистой (алюмосиликатной) составляющей в карбонатных и сульфатных породах была построена диаграмма с использованием калиевого и алюмокремниевого модулей (Юдович, Кетрис, 2000), а также опубликованных данных (Дир и др., 1966; Buckley et al., 1978; Соколова, 1982; Рассказов, 1984). Кроме того, использованы собственные локальные химические анализы селадонита, встреченного в разрезе Кунгурской пе-

щеры (Калинина, 2013). Применение алюмокремниевого модуля вместо гидролизатного обусловлено, с одной стороны, возможностью изоморфного вхождения железа и марганца в состав карбонатов, а с другой – присутствием в алевритовой фракции кластогенных (ильменит, магнетит, гематит, хромит и др.) и гипергенных оксидов железа и марганца (Калинина, Чайковский, 2012).

Положение валовых химических составов на типизационной диаграмме (рис. 2) показало, что в карбонатах глинистая составляющая отвечает гипоглиноземистому супер- и гиперщелочному хемотипу, а в сульфатах главным образом – нормоглиноземистому нормощелочному. Относительная обогащенность карбонатов калием, а сульфатов – алюминием может отражать различную степень изменения алюмосиликатного материала. Известно, что присутствие карбонат-иона в подземных водах кор выветривания обуславливает подщелачивание среды, провоцирующее растворение кремнезема в алюмосиликатных минералах и образование легкорастворимых солей. О более значительной степени разложения алюмосиликатного материала при взаимодействии с сульфатно-кальциевыми водами свидетельствуют многочисленные кварцхалцедоновые псевдоморфозы по желвакам ангидрита и наличие рентгеноаморфного вещества в со-

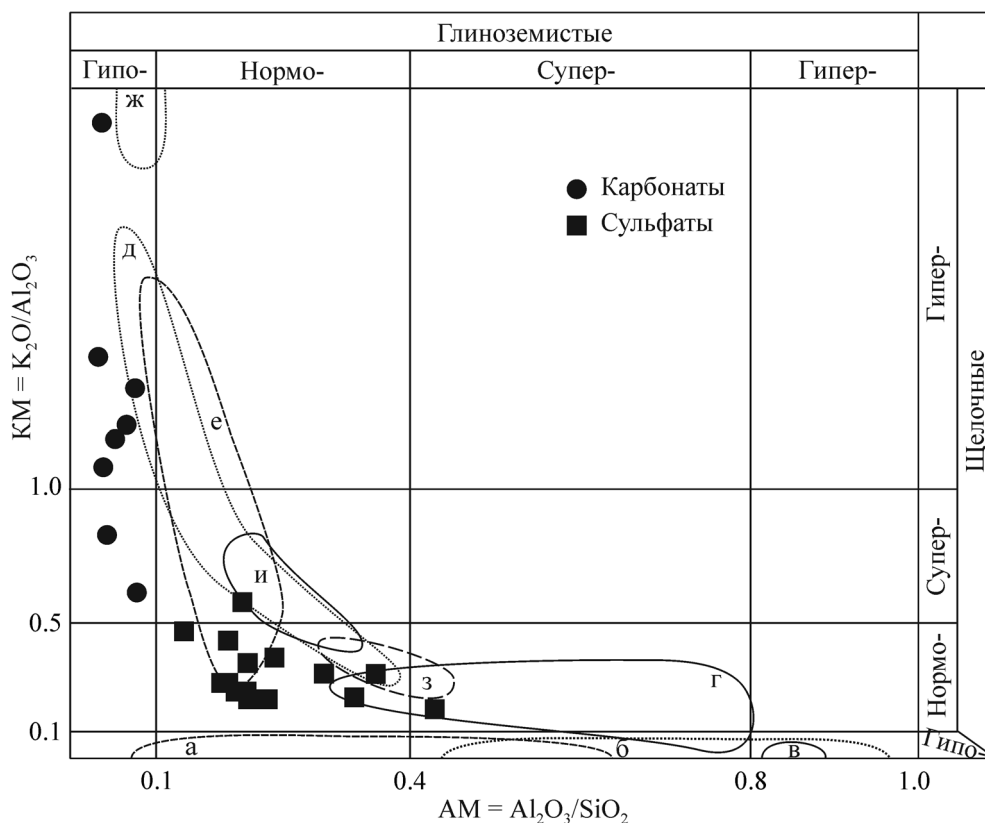


Рис. 2. Типизационная диаграмма калиевый (KM)–алюмокремниевый (AM) модули.

а – смектит, б – хлорит, в – каолинит, г – иллит, д – глауконит, е – селадонит, ж – ферроселадонит, з – Fe-иллит, и – лейкофиллит. Построено по материалам (Дир и др., 1966; Buckley et al., 1978; Соколова, 1982; Рассказов, 1984; Калинина, 2013; Юдович, Кетрис, 2000).

Fig. 2. KM–AM diagram of clay minerals.

а – smectite, б – chlorite, в – kaolinite, г – illite, д – glauconite, е – celadonite, ж – Fe-celadonite, з – Fe-illite, и – leucophyllite. It is constructed after (Дир и др., 1966; Buckley et al., 1978; Соколова, 1982; Рассказов, 1984; Калинина, 2013; Юдович, Кетрис, 2000).

ликамской свите (Кондрашов, Чайковский, 2009; Калинина, 2012). Это дает основание предполагать, что в течение диагенеза глинистый материал сульфатных прослоев подвергся большему гидролизному разложению, чем в карбонатных.

Сопоставление с нормативными составами минералов показало близость алюмосиликатной составляющей карбонатных и сульфатных пачек с глауконитом и селадонитом, являющимися минералами-индикаторами аридного климата (Николаева, Сенин, 1975). Подтверждением данного предположения являются находки гнезд и прожилков богатого калием и железом ферроселадонита в карбонатных пачках Кунгурской Ледяной пещеры, что говорит об его аутигенной природе и формировании при дефиците алюминия в осадках. Состав глинистых алюмосиликатов сульфатных пород также сходен с составом лейкофиллита и Fe-иллита, отмеченных в эвапоритовых отложениях Индерского (Соколова, 1982) и Старобинского

месторождений, а также доломитово-терригенной толщи Прибалтики (Рассказов, 1984).

МИКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ

Отсутствие в отечественной и зарубежной литературе кларков сульфатных и карбонатных эвапоритов обусловило использование в качестве эталонов средние содержания элементов в земной коре (Виноградов, 1988), морской воде (Quinby-Hunt, Turekian, 1983; Quinby-Hunt, Wilde, 1986; Brewer, 1975) и континентальных глинах (Виноградов, 1962).

Сопоставление кларковых содержаний микроэлементов в морской воде и глинах с их кларками в земной коре позволило показать их геохимическую специализацию (рис. 3). Несмотря на достаточно близкие кларки, глины относительно земной коры обогащены В, Cs, Sn, As, Hf, Sb, Hg, Se, Te и обеднены Cd, Au. Малая минерализация морской воды обусловила в целом более низкие содержания

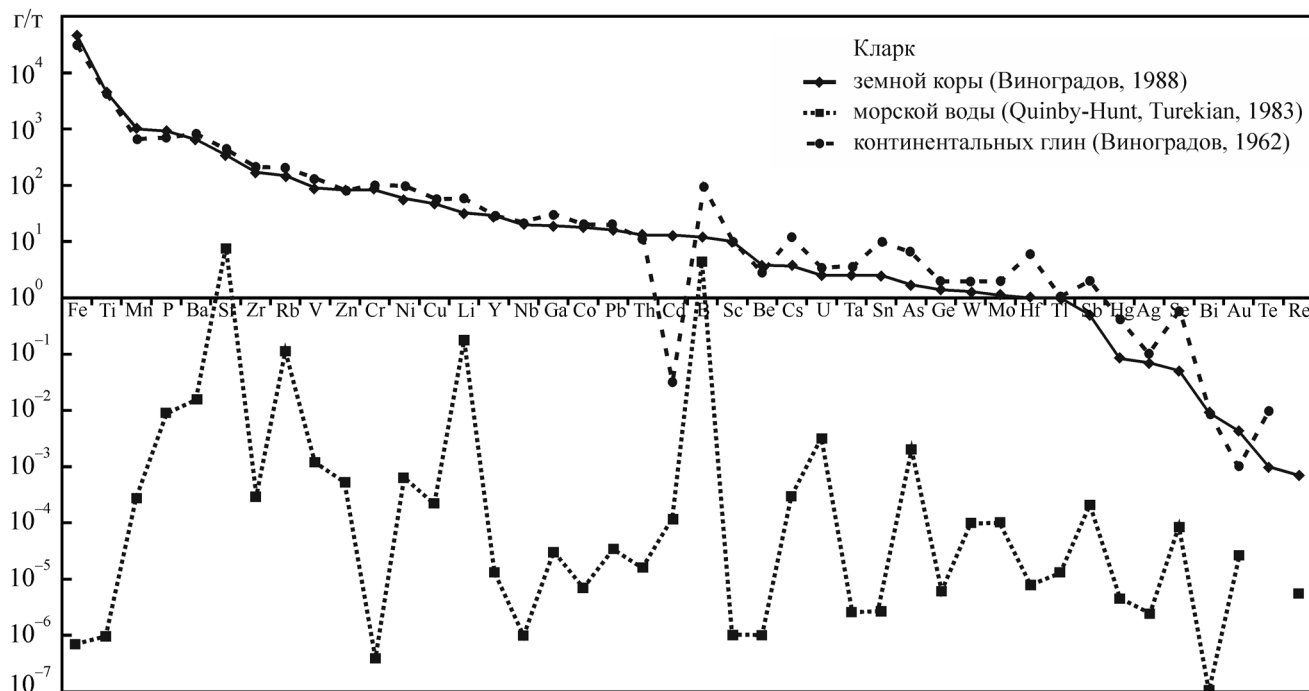


Рис. 3. Сопоставление кларков земной коры, морской воды и континентальных глин.

Fig. 3. Comparison of clarkes of Earth crust, sea water and continental clays.

элементов, чем в земной коре. Наибольшие концентрации отмечаются для Sr, B, Li, Rb, Ba, P и др., а наименьшие – для Fe, Ti, Mn, Cr, Nb, Sc, Be, Bi и др.

Для количественной оценки содержания элементов в морской воде относительно кларка земной коры использовалась диаграмма талассофильности (Перельман, 1989). Элементы с высокой талассофильностью (Cl, S, Br и т.д.) способны накапливаться и надолго задерживаться в воде, а с низкой – быстро выходят из системы. Среди акцессорных элементов наибольшая талассофильность характерна для B, Sr, Re, Li, Au, Se, U, As, а наименьшая – для Fe, Ti, Cr, Nb и Sc (рис. 4).

Сопоставление среднего содержания микроэлементов как карбонатных, так и сульфатных пород с кларком морской воды (рис. 5а, б) показало их обогащенность Fe, Mn, Cr, Co, Ti, Mn, Sc с низкой талассофильностью и обедненность – с высокой (B, Rb, Li, Sr, As, Au, Sb, Cs, U, W).

Сравнение содержания микроэлементов кунгурских эвапоритов с кларком континентальных глин (рис. 5в, г) выявило их обедненность практически всеми элементами, кроме Cd, Sr, Au, Te, Bi, Li в карбонатах и Au, Sr в сульфатах.

Такое соотношение указывает на то, что основная геохимическая специализация кунгурских эвапоритов (Fe, Mn, Cr, Co, Ti, Mn, Sc, с одной стороны, и Cd, Sr, Au, Te, Bi – с другой) определяется не столько химизмом морской воды (Cd, Sr, Au, Te, Bi, Li), сколько присутствием кластического (алеври-

тового и пелитового) материала, формирующегося преимущественно за счет разрушения фемических пород Уральской складчатой области.

Корреляционный анализ микроэлементов с породообразующими оксидами карбонатных и сульфатных пород показал их сильную положительную связь с SiO₂, MgO, CaO, K₂O и отрицательную – с SO₃ (табл. 4). Такое распределение позволяет говорить об осаждении большинства акцессорных элементов при садке карбонатов. Отсутствие корреляционной связи Cu, Zn, As, Sr, Mo, Cd, Sn, Au и Hg свидетельствует об их автономном поведении.

КАРБОНАТНЫЕ ПОРОДЫ

Среди карбонатов отмечаются как не затронутые вторичными процессами тонкослоистые пелитоморфные разности, так и породы с признаками эпигенетических изменений (частичная перекристаллизация и выщелачивание). Сопоставление их состава (табл. 5) показало, что при изменении карбонатов наряду с выносом большинства элементов происходит накопление Co, Cu, Zn, Se, Sr, Cd, Sb, Hg при перекристаллизации и B, Sc, Co, Cu, Se, Sr, Sn, Sb, Te, Re, Au, Hg, Pb, Bi – при выщелачивании.

Парный корреляционный анализ микроэлементов с породообразующими компонентами в пределах каждой группы позволил выявить несколько

Рис. 4. Сопоставление кларков морской воды и земной коры (диаграмма талассофильности).

Здесь и на рис. 5 незакрашенными квадратами обозначены элементы с высокой талассофильностью. Диагонали – линии равных значений кларков.

Fig. 4. Comparison of clarkes of Earth crust and sea water (diagram of thalassophile elements).

Here and on fig. 5 elements designated by unshaded squares are thalassophile ones. Diagonal lines register of equal values of clark.

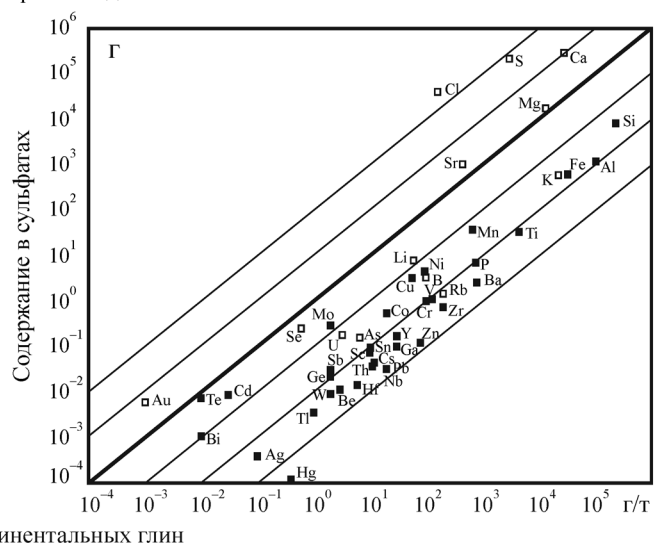
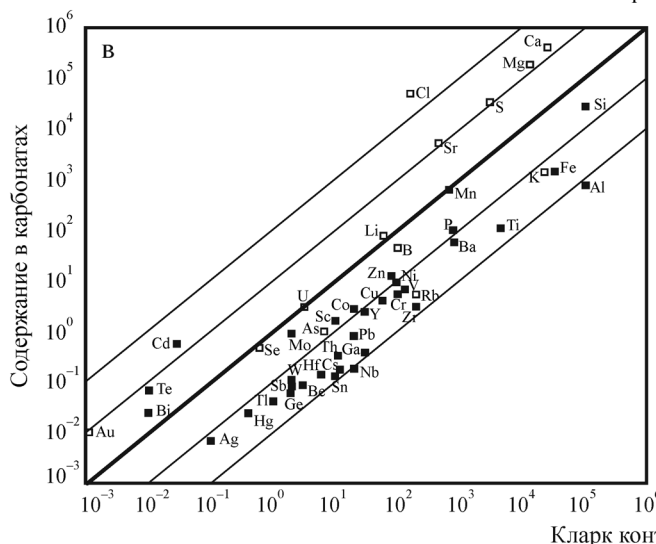
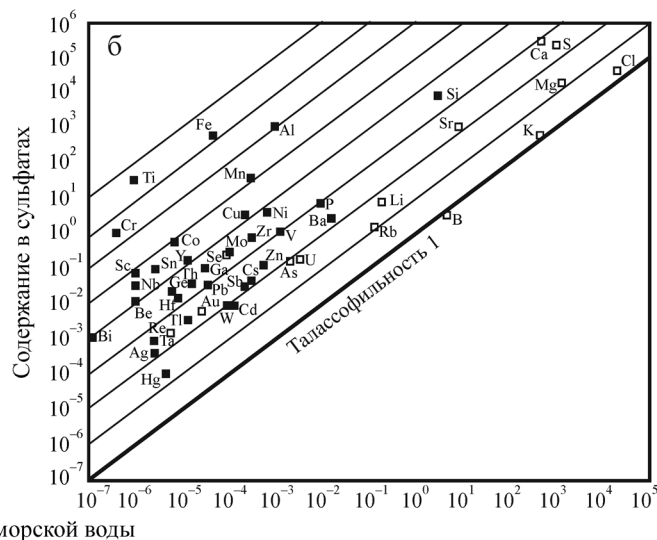
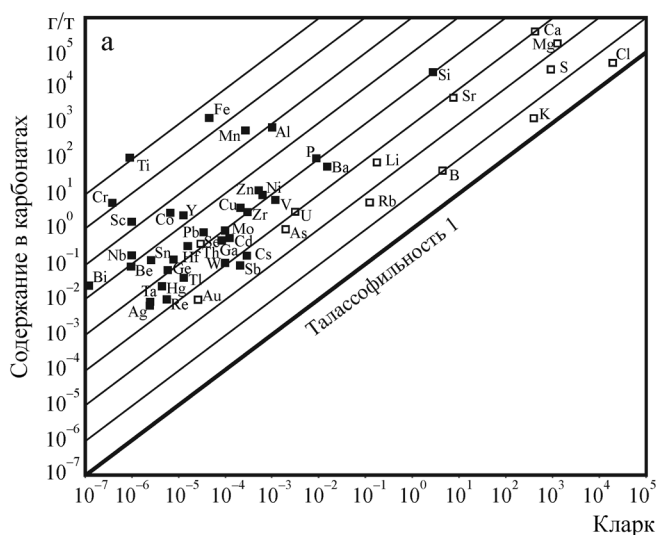
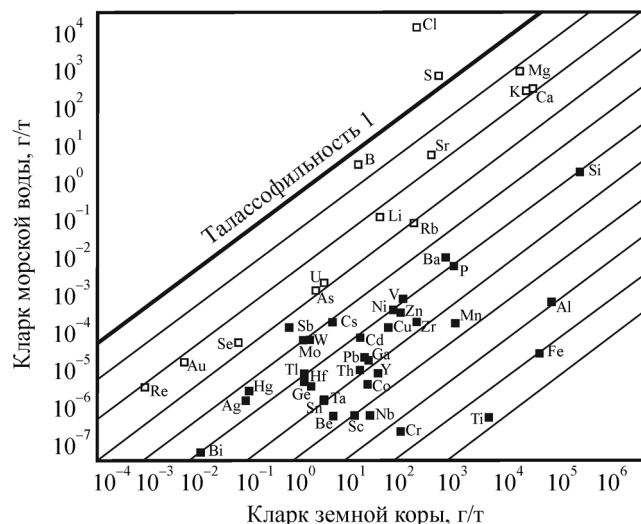


Рис. 5. Сопоставление среднего состава исследованных карбонатных и сульфатных пород с кларками морской воды (а, б) и континентальных глин (в, г).

Fig. 5. Comparison of average composition of the investigated carbonate and sulphate rocks with clarkes of sea water (а, б) and continental clays (в, г).

Таблица 4. Значение коэффициента корреляции микроэлементов с породообразующими оксидами карбонатных и сульфатных пород**Table 4.** The value of the correlation coefficient of trace elements with rock-forming oxides of carbonate and sulfate rocks

Элемент	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	SO ₃	Элемент	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	SO ₃
Li	0.85	0.19	0.40	0.28	0.83	-0.45	Te	0.28	-0.16	0.70	0.73	0.17	-0.68
Be	0.88	0.13	0.79	0.41	0.85	-0.82	Cs	0.77	0.39	0.69	0.36	0.83	-0.71
B	0.61	0.07	0.88	0.69	0.54	-0.88	Ba	0.17	-0.09	0.55	0.57	0.15	-0.51
P	0.88	0.19	0.84	0.49	0.80	-0.86	La	0.85	0.17	0.80	0.45	0.76	-0.82
Cl	0.01	0.14	-0.09	-0.11	-0.10	0.10	Ce	0.85	0.19	0.80	0.45	0.78	-0.82
Sc	0.79	0.10	0.91	0.64	0.74	-0.93	Pr	0.84	0.20	0.81	0.48	0.78	-0.83
Ti	0.83	0.38	0.60	0.19	0.89	-0.63	Nd	0.85	0.19	0.82	0.47	0.79	-0.84
V	0.77	0.29	0.77	0.50	0.79	-0.79	Sm	0.79	0.18	0.86	0.61	0.74	-0.87
Cr	0.77	0.20	0.76	0.53	0.77	-0.79	Eu	0.83	0.18	0.87	0.58	0.76	-0.89
Mn	0.65	0.00	0.76	0.59	0.48	-0.77	Gd	0.84	0.16	0.89	0.58	0.77	-0.90
Fe	0.53	-0.09	0.54	0.40	0.42	-0.55	Tb	0.86	0.16	0.88	0.57	0.80	-0.90
Co	0.41	-0.13	0.62	0.58	0.34	-0.63	Dy	0.86	0.16	0.91	0.59	0.80	-0.92
Ni	0.78	-0.08	0.77	0.47	0.70	-0.80	Ho	0.86	0.19	0.90	0.59	0.81	-0.92
Cu	0.12	0.18	0.05	-0.04	0.11	-0.06	Er	0.86	0.14	0.92	0.61	0.79	-0.94
Zn	0.30	-0.15	0.39	0.41	0.09	-0.39	Tm	0.84	0.18	0.90	0.61	0.80	-0.92
Ga	0.85	0.38	0.64	0.22	0.85	-0.67	Yb	0.86	0.18	0.93	0.61	0.80	-0.95
Ge	0.82	0.30	0.69	0.34	0.74	-0.72	Lu	0.84	0.20	0.88	0.57	0.82	-0.90
As	0.42	0.03	0.46	0.43	0.23	-0.46	Hf	0.90	0.31	0.71	0.24	0.93	-0.75
Se	0.25	-0.14	0.61	0.61	0.14	-0.60	Ta	0.71	0.13	0.44	-0.13	0.73	-0.46
Rb	0.72	0.41	0.62	0.33	0.80	-0.64	W	0.72	0.04	0.80	0.56	0.59	-0.81
Sr	-0.01	-0.31	0.23	0.32	-0.10	-0.22	Re	0.53	-0.01	0.79	0.72	0.40	-0.79
Y	0.85	0.15	0.90	0.61	0.77	-0.92	Au	0.03	-0.18	0.22	0.24	-0.04	-0.22
Zr	0.84	0.32	0.61	0.21	0.87	-0.65	Hg	0.08	-0.22	0.44	0.48	-0.07	-0.43
Nb	0.80	0.40	0.63	0.25	0.87	-0.66	Tl	0.58	0.18	0.63	0.56	0.55	-0.64
Mo	0.23	0.04	0.24	0.26	0.05	-0.24	Pb	0.55	0.09	0.78	0.73	0.47	-0.79
Ag	0.83	0.32	0.64	0.12	0.91	-0.66	Bi	0.74	0.01	0.94	0.71	0.65	-0.95
Cd	0.13	-0.15	0.22	0.29	0.04	-0.22	Th	0.81	0.30	0.71	0.38	0.86	-0.74
Sn	0.14	-0.11	0.21	0.23	0.07	-0.21	U	0.75	0.13	0.88	0.64	0.71	-0.90
Sb	0.38	0.13	0.53	0.49	0.30	-0.54							

ассоциаций (табл. 6), характеризующихся высоким коэффициентом корреляции ($r \geq 0.75$).

Первая и вторая ассоциации, характеризующиеся тесной связью с Al₂O₃, SiO₂ и K₂O, проявляются как в неизмененных, так и эпигенетически преобразованных карбонатах и могут отражать особенности минерального состава кластогенной составляющей, а именно присутствие алевритовой компоненты и высокую адсорбционную способность глинистого материала. В измененных породах часть элементов теряет связь с петрогенными компонентами, что может говорить о трансформации алюмосиликатного вещества и высвобождении Pb, Bi, Sr, Re, B, Te, Co, Sb и Cu с образованием трех независимых ассоциаций. Находки минералов (целестин, бораты, пирит) дают основание предполагать, что стронций и бор образуют самостоятельные фазы, тогда как Pb, Bi, Re, Te, Co, Sb и Cu могут входить в состав сульфидов.

Третья ассоциация, включающая серу и хлор, позволяет предполагать следующее. Легкие лантаноиды при седиментогенезе, вероятно, находились в хлоридной и сульфатной форме, а в про-

цессе эпигенеза сорбировались глинистыми минералами. Для W, Mo, Sn, Zn, Cd, Mn, Fe и As также предполагается сульфатная, сульфидная и хлоридная форма. На стадии гипергенеза к этой ассоциации присоединяется фосфор, что предполагает образование вторичных фосфатов, молибдатов, вольфраматов и гидроксидов. Подтверждением предполагаемой трансформации может служить присутствие в коре выветривания Шубинского гипсового месторождения ванадинита Pb_(4.55-5.12)[(V_(2.44-3.16), P_(0.00-0.63))O₁₂]Cl_(0.00-1.66) и повеллита (Ca_{0.71}Mg_{0.12})[Mo_{1.17}O₄] в ассоциации с гидроксидами железа и марганца (Калинина, Чайковский, 2012).

Тесная положительная связь Ba с MgO свидетельствует о его соосаждении с доломитом: либо в виде изоморфной примеси, либо в виде самостоятельной фазы – виверита или барита. В зоне гипергенеза изоморфный барий высвобождается и образуется новая генерация барита, фиксируемая на многих изученных проявлениях (Калинина, Чайковский, 2012; Калинина, 2013).

Природа положительной связи микроэлементов пятой ассоциации с MgO и обратной с SO₃

Таблица 5. Среднее содержание микроэлементов в пелитоморфной карбонатной породе и породе с признаками эпигенетических изменений (г/т)**Table 5.** The average content of trace elements in pelitomorphic carbonate rock and epigenic changed rocks (ppm)

Элемент	1	2	3	Элемент	1	2	3
Li	104.403	26.009	17.660	Te	0.051	0.055	0.209
Be	0.121	0.041	0.037	Cs	0.231	0.092	0.042
B	50.839	25.856	99.148	Ba	83.244	44.620	27.795
P	141.051	57.188	41.758	La	2.350	0.920	0.368
Sc	1.908	1.014	2.231	Ce	4.235	1.630	0.600
Ti	156.094	56.704	10.516	Pr	0.590	0.215	0.091
V	7.363	4.649	3.589	Nd	2.482	0.961	0.356
Cr	5.687	3.905	1.852	Sm	0.586	0.192	0.174
Mn	597.744	579.110	451.855	Eu	0.152	0.063	0.053
Fe	1515.28	1236.425	629.227	Gd	0.619	0.231	0.223
Co	2.081	4.693	2.575	Tb	0.088	0.043	0.033
Ni	9.347	9.375	8.088	Dy	0.530	0.233	0.267
Cu	3.545	4.205	4.283	Ho	0.114	0.051	0.054
Zn	15.285	17.110	0	Er	0.305	0.137	0.170
Ga	0.483	0.215	0.063	Tm	0.050	0.020	0.036
Ge	0.073	0.037	0.035	Yb	0.284	0.135	0.201
As	0.987	0.535	0.359	Lu	0.044	0.019	0.027
Se	0.396	0.468	1.002	Hf	0.198	0.064	0.075
Rb	8.188	2.528	0.650	Ta	0.011	0	0
Sr	391.328	14864.916	9464.128	W	0.133	0.120	0.065
Y	2.364	1.240	1.267	Re	0.010	0.008	0.021
Zr	4.244	1.684	0.814	Au	0.003	0	0.062
Nb	0.243	0.082	0	Tl	0.063	0.022	0.019
Mo	1.259	0.915	0.180	Pb	0.737	0.519	1.243
Cd	0.246	1.650	0.046	Bi	0.027	0.021	0.040
Sn	0.138	0.084	0.227	Th	0.431	0.159	0.082
Sb	0.084	0.094	0.124	U	3.419	2.927	3.557

Примечание. Проанализированная порода: 1 – неизменная пелитоморфная (4 образца), 2 – частично перекристаллизованная (2 образца), 3 – с полостями выщелачивания (1 образец).

Note. Tested rock: 1 – unchanged pelitomorphic carbonate (4 samples), 2 – partially recrystallized carbonate (2 samples), 3 – carbonate with leaching cavities (1 sample).

Таблица 6. Выявленные ассоциации петрогенных и акцессорных элементов**Table 6.** The revealed associations of petrogenic and accessory elements

Пелитоморфная порода (4)			Порода с признаками эпигенетического изменения (3)		
1	Al ₂ O ₃	Pb, Bi, Sr, Re, Ti, V, Tl, Th, U, B, Te, Nb, Ga, Ge, P, Cr, Co, Sb, Ni, Rb, Cu, Cs, Ag, Be, Sc, Y, Zr, (Sm–Lu), Hf	1	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , K ₂ O	Ti, V, Tl, Th, U, Nb, Ga, Ge, P, Cr, Ni, Rb, Cs, Be, Sc, Y, Zr, Ag, TR, Hf
2	SiO ₂ , K ₂ O	Li, Ag, Ta, Au	2	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , K ₂ O	Li, Ag, Ta
3	SO ₃ , Cl	W, Mo, Sn, Zn, Cd, Mn, Fe, As, (La–Nd)	3		Mn, Fe, W, Mo, Zn, As, Sn, P
4	MgO	Ba	4		U, Pb, Bi, B, Re, Sb, Sn, Te, Se, Sc, Au, Hg
5	MgO	Se, Bi, B, Co, Te	5		Sr
			6		Ba
			7		Cu, Co, Cd

Примечание. В скобках указано количество образцов.

Note. The number of tests is specified in brackets.

остается дискуссионной. Макрокомпонентный состав карбонатов показывает, что наибольшее количество MgO в породе прямо сопоставляется с содержанием сульфат-иона. Последний, осажда-сь, мог содержать **Se, Bi, Co, Te как в виде изо-**

морфной примеси, так и собственных минераль-ных фаз. Взаимосвязь **В с MgO может свидетель-**ствовать о присутствии в осадке боратов магния, нередких для эвапоритовых бассейнов (Иванов, 1994).

СУЛЬФАТНЫЕ ПОРОДЫ

Сульфатные пачки часто характеризуются неоднородным строением за счет присутствия в центральной части реликтовой ангидритовой породы, которая выше и ниже по разрезу гидратирована и превращена в мелко-, среднезернистый гипс. Реже отмечаются участки перекристаллизованного гипса с крупно-, гигантокристаллической структурой, ее формирование связывается с продолжительным транзитом подземных вод.

Распределение макро- и микрокомпонентов в пределах каждой из сульфатных пачек позволило выявить следующие ассоциации:

- 1) Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O , MgO , Cl, P, Ga, Cr, As, Mo;
- 2) V, Cu, Mn, Rb, Ba, Sn;
- 3) Y, Zr, TR, Th, U, Ti, Li, Co, Sb, Cs;
- 4) Fe, Ni, Ge, Sr, Zn, Ag, Tl, Bi, Be;
- 5) Se, Cd, Hf.

Элементы *первой ассоциации* характеризуются повышенными содержаниями в краевых частях прослоев и пониженными – в центральной. Высокое содержание петрогенных компонентов связывается нами с присутствием пелитовой и в меньшей мере алевритовой терригенной примеси, а малых элементов – с высокой сорбционной способностью алюмосиликатного материала.

Концентрация элементов *второй и третьей ассоциаций* постепенно уменьшается от подошвы прослоя к его кровле, отражая, вероятно, эволюцию состава вод бассейна осадконакопления в каждый период сульфатной садки. Снижение содержания этих аксессуарных компонентов в осадке, вероятнее всего, отражает уменьшение примесей в составе воды, связанное с ее метаморфизацией (возрастание эвапоритизации). Кроме того, на фоне общего тренда элементы третьей ассоциации характеризуются повышенными содержаниями в переходных гипс-ангидритовых разностях. Коэффициент концентрации некоторых элементов (табл. 7), по сравнению с неизменными ангидритами, здесь может составлять до 5.45, а с гипсом – до 1.83. Наблюдаемый эффект накопления Y, Zr, TR, Th, U, Ti, Li, Co, Sb, Cs может быть связан со сменой кислотно-щелочных условий на фронте гидратации ангидрита. Подтверждением тому служат результаты многолетних режимных наблюдений в Кунгурской Ледяной пещере (Кунгурская..., 2005), показавшие, что при инфильтрации атмосферных и поверхностных вод через массив происходит увеличение не только их минерализации (от 18.0 до 2300 мг/дм³), но и pH (от 6.1 до 7.7).

Элементы *четвертой ассоциации* характеризуются повышенным содержанием в центральной ча-

Таблица 7. Представительные анализы сульфатных пород (г/т) и коэффициенты концентрации элементов

Table 7. Representative analyses of sulphate rocks (ppm) and concentration coefficient of elements

Элемент	Ангидрит	Гипс-ангидрит	Гипс	Коэффициент концентрации по отношению к	
				ангидриту	гипсу
Li	11.838	17.226	13.619	1.46	1.26
Ti	26.871	41.867	42.700	1.56	0.98
Co	0.671	0.784	0.440	1.17	1.78
Y	0.056	0.167	0.139	2.98	1.20
Zr	0.329	0.971	0.630	2.95	1.54
Sb	0.000	0.020	0.059	–	0.33
Cs	0.014	0.045	0.040	3.20	1.13
La	0.066	0.175	0.134	2.66	1.31
Ce	0.112	0.379	0.290	3.38	1.31
Pr	0.013	0.044	0.038	3.53	1.16
Nd	0.055	0.187	0.130	3.43	1.44
Sm	0.011	0.039	0.050	3.69	0.78
Eu	0.003	0.008	0.009	2.54	0.85
Gd	0.010	0.036	0.021	3.72	1.68
Tb	0.000	0.004	0.006	–	0.67
Dy	0.013	0.032	0.033	2.54	0.97
Ho	0.002	0.006	0.006	2.99	0.99
Er	0.006	0.016	0.011	2.61	1.47
Tm	0.001	0.002	0.007	4.09	0.32
Yb	0.005	0.021	0.015	4.01	1.41
Lu	0.001	0.002	0.000	1.99	–
Hf	0.010	0.025	0.000	2.56	–
Th	0.012	0.049	0.032	4.03	1.53
U	0.029	0.157	0.086	5.45	1.83

сти прослая и существенно более низким в краевых. Такое распределение позволяет предполагать, что при гидратации ангидрита большая часть этих элементов (Fe, Ni, Ge, Sr, Zn, Ag, Tl, Bi, Be) **выщелачивается**, а оставшаяся отмечается в виде самостоятельных минеральных фаз (целестин, пирит, минералы железа). Подобное поведение свидетельствует о подвижности этих компонентов в процессе гипергенного преобразования сульфатных толщ.

Отсутствие закономерностей в пространственном распределении элементов *пятой ассоциации* (Se, Cd, Hf) **позволяет предполагать их автономное поведение**. Возможность миграции и пространственной перегруппировки некоторых халькофилов с образованием собственных минеральных фаз установлена в зоне гипергенеза надсоляной залежи Верхнекамского месторождения (Коротченко *и др.*, 2014).

Сопоставление состава крупно- и гигантозернистых разностей гипса с исходной мелкозернистой породой показало, что перекристаллизация сопровождается выносом Li, Rb, Cs, легких и средних лантаноидов (La–Er) и накоплением Sn, P, Cr, As, Mo, тяжелых лантаноидов (Tm, Yb, Lu) (рис. 6). Наблюдаемое перераспределение лантаноидов, вероятно, отражает щелочной состав растворов, что приводит к перекристаллизации гипса и выносу легких и средних лантаноидов (Химия и технология..., 1978). Увеличение содержания Sn, P, Cr, As и Mo в гигантокристаллическом гипсе может указывать на то, что данная трансформация происходила в мезозойской коре выветривания (Сигов, 1969) в условиях повышенных температур и значительной степени окисления, обеспечивавших подвижность этих элементов. О высокой степени окисления этих элементов свидетельствует присутствие новообразованных фосфатов, молибдатов и ванадатов (Калинина, Чайковский, 2012).

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ БАССЕЙНА

Максимальное содержание алюмосиликатного материала в нижнем доломитовом слое неволинской пачки, в меньшей мере туйской, показало, что наибольший привнос терригенной взвеси в бассейн седиментации пришелся на период их формирования. При этом состав поступающего терригенного материала был более зрелым (гидролизованным) в периоды сульфатной садки и менее измененным – во время карбонатной.

Анализ распределения акцессорных элементов вверх по разрезу карбонатных пачек показал, что большинство элементов (Zr, Th, Nb, Ga, Ge, Mn, Rb, Cs, Ni, K, Al, Si, Y, Zr, Pb, W, Re, Tl, Sn, Ga, Ge, Cd, Mn, Fe, As, Ti, P, V, Cr, Be и Sb) **характеризуется** постепенным уменьшением содержания (рис. 7). Установленная закономерность, в целом, может являться отражением прогрессирующей эвапоритиза-

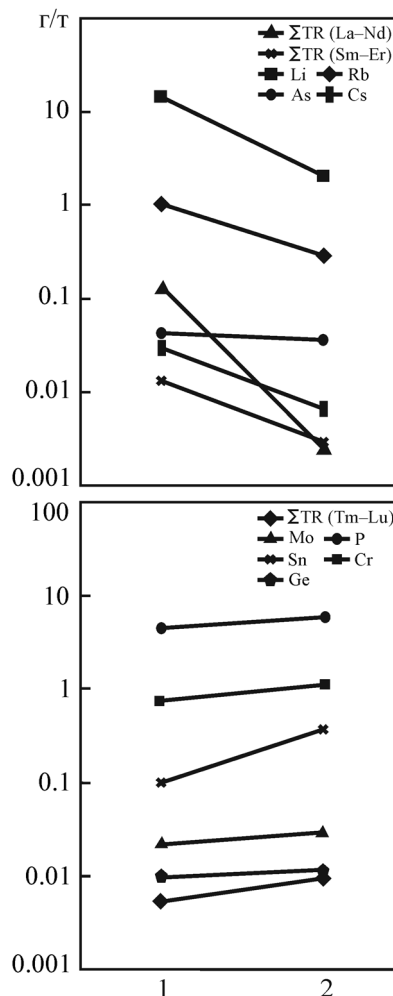


Рис. 6. Элементы-примеси в мелкозернистом (1) и крупно-, гигантозернистом (2) гипсе.

Fig. 6. Composition of microelements in fine-grained (1) and coarse-grained (2) gypsum.

ции бассейна и уменьшения поверхностного стока, несущего терригенный материал. Наблюдаемое на фоне общего убывающего тренда возрастание содержания некоторых элементов (Si, Y, Zr, Pb, W, Re, Tl, Sn, Ga, Ge, Cd, Mn, Fe, As, Ti, P, V, Cr, Be и Sb) в туйских доломитах может быть связано с временным распреснением лагуны в туйское время. Резкое убывание содержания Sr в молодых карбонатных пачках, следующих за филипповскими доломитами, может быть обусловлено сменой карбонатной седиментации сульфатной.

Тенденция к накоплению в более молодых карбонатных пачках отмечена только для Zn, что, вероятно, обусловлено его высокой растворимостью и способностью накапливаться в рассоле (Иванов, 1995).

Зафиксировано накопление Cu, Ag, Li, Ba в промежуточных пачках, что вероятно, обусловлено их фракционированием из системы. Осаждение Ba в

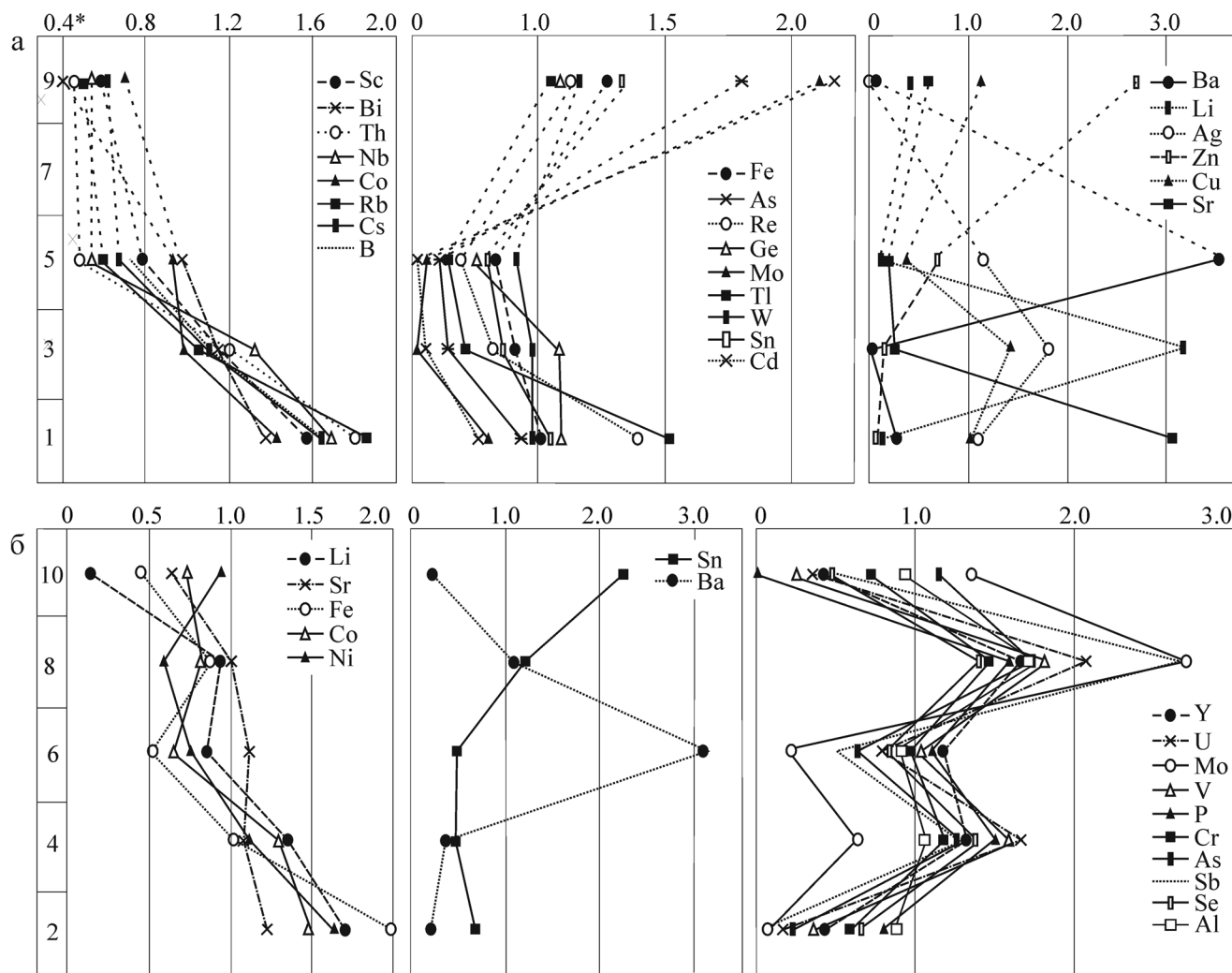


Рис. 7. Распределение типоморфных элементов по разрезу карбонатных (а) и сульфатных (б) пачек.

Цифры на горизонтальной оси соответствуют среднему содержанию элемента в прослое, нормированному по среднему содержанию элемента в карбонатных и сульфатных породах соответственно. Цифрами вдоль вертикальной оси обозначены породы филипповского (1) и иренского (2–10) горизонтов, пачки: 2 – ледянопещерская; 3–5 – неволинская (прослои: 3 – нижний доломитовый, 4 – сульфатный, 5 – верхний доломитовый); 6 – шалашнинская; 7 – елкинская; 8 – демидковская; 9 – туюйская; 10 – лунежская.

Fig. 7. The occurrence of the typomorphic elements on a section carbonate (a) and sulphate (b) rocks.

The numbers on the horizontal axis correspond to the average content of elements in interbed, normalized by the average content of elements in carbonate and sulfate rocks respectively. The numbers along the vertical axis denoted the rocks of the horizons: Filipov (1) and Iren (2–10), bands: 2 – Ledyanaya Peschera; 3–5 – Nevolino (layers: 3 – lower dolomite, 4 – sulphate, 5 – upper dolomite); 6 – Shalashnin; 7 – Yelkino; 8 – Demidkovo; 9 – Tyuy; 10 – Lunezh.

верхнем слое неволинских доломитов предполагается в сульфатной форме, а Cu, Ag, Li – в нижнем слое тех же доломитов, характеризующемся высоким содержанием алюмосиликатного материала, – в сорбированной глинистыми минералами форме.

Характер распределения акцессорных элементов в сульфатных пачках показал следующее. Уменьшение содержания вверх по разрезу отмечается только для Li, Sr, Fe, Ni, Co, что может быть

связано с их высокой растворимостью и накоплением в водной фазе.

Повышенное содержание характерно для Ba в шалашнинской пачке и Sn – в лунежской.

Остальные малые элементы характеризуются бимодальным распределением, аналогичным таковому для алюминия. Максимумы концентрации приурочены к неволинской (сульфатный слой) и демидковской пачкам. Нами предполагается, что при формировании данных отложений происходил

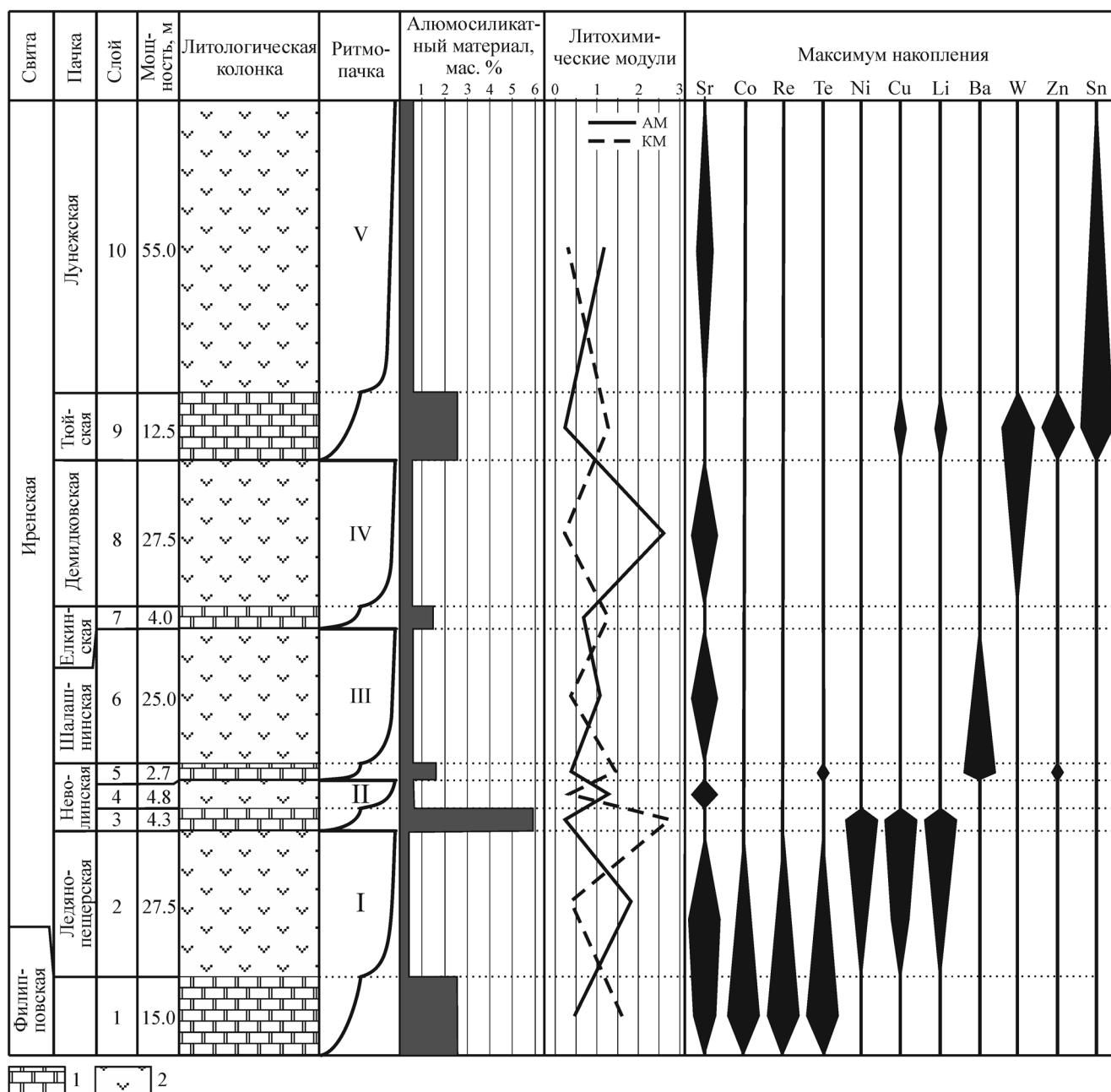


Рис. 8. Геохимическая эволюция кунгурских эвапоритов.

1 — карбонаты; 2 — сульфаты. Литохимические модули нормированы по среднему.

Fig. 8. Geochemical evolution of the Lower Permian (Kungur) evaporites.

1 — carbonates; 2 — sulphates. Lithochemical modules are normalized by average ones.

привнос алюмосиликатного материала, вероятно, в пылевой форме.

Анализ распределения акцессорных элементов в целом по разрезу кунгурских эвапоритов показал, что каждая ритмопачка характеризуется своей геохимической специализацией (рис. 8). Смена по разрезу максимальных концентраций элементов коррелирует с периодами наибольшего привноса

алюмосиликатного (терригенного) материала (филипповский, ранний неволинский, туюнский), однако на их фоне отмечаются элементы, чье осаждение связывается нами с определенной стадией развития эвапоритового бассейна.

Максимальное содержание Sr, Co, Re, Te, Ni, Cu и Li в нижней части разреза свидетельствует о том, что необходимая для их выпадения в осадок сте-

пень насыщения вод существовала только на начальной стадии развития солеродного бассейна.

Накопление **Ba** в третьей и **W, Zn, Sn** в четвертой и пятой ритмопачках позволяет предполагать, что по мере осолонения бассейна воды постепенно насыщались этими элементами, что провоцировало их выпадение в осадок в разные периоды карбонатной и сульфатной садки.

ВЫВОДЫ

Переслаивание карбонатных и сульфатных пачек в разрезе кунгура Юрюзано-Сылвенской палеодепрессии свидетельствует о проявлении пяти циклов развития эвапоритового бассейна, который завершился его полным усыханием. Уменьшение мощности карбонатных пачек и увеличение сульфатных вверх по разрезу свидетельствует об общем повышении солёности вод, связанным с преобладающей регрессией моря. На этом фоне некоторое увеличение мощности туюских доломитов является результатом временного распреснения.

Исследование химического состава кунгурских эвапоритов показало, что при седиментации происходило осаждение практически мономинерального материала: до 91.5% доломита на карбонатной стадии и 99% гипса – на сульфатной, что отражает фракционирование лишь SO_3 , **CaO** и **MgO**. Некоторое разубоживание отмечено только в краевых частях пачек и может быть связано с совместным осаждением доломита и гипса, привносом алюмосиликатного материала и отложением гипса из диагенетических вод в поровом пространстве карбонатов. Увеличение содержания глинисто-карбонатного материала при осаждении сульфатов приводит к существенному пространственному перераспределению материала на стадии диагенеза с появлением линзовидно-желваковых и желваковых текстур.

Различие состава алюмосиликатного материала карбонатных и сульфатных пород, фиксируемое по значениям алюмокремниевых и калиевых модулей, дает основание предполагать, что в течение диагенеза глинистый материал сульфатных прослоев подвергся большему гидролизному разложению, чем в карбонатных. Близость состава терригенной составляющей с глауконитом и селадонитом говорит об ее осаждении в аридных условиях.

Сопоставление состава кунгурских эвапоритов с кларками земной коры, морской воды и континентальных глин показало, что основная геохимическая специализация акцессорных элементов определяется не столько химизмом морской воды, сколько присутствием кластического (алевритового и пелитового) материала, формирующегося преимущественно за счет разрушения фемических пород Уральской складчатой области.

Сильная положительная связь акцессориев с SiO_2 , **MgO**, **CaO**, K_2O и отрицательная – с SO_3 по-

зволяет говорить об осаждении большинства микроэлементов при садке карбонатов. Уменьшение содержания большинства микропримесей в карбонатных пачках вверх по разрезу может являться отражением прогрессирующей эвапоритизации бассейна и уменьшения привносимого терригенного материала. Наблюдаемое на фоне общего убывающего тренда возрастание содержания некоторых элементов в туюских карбонатах связывается с временным распреснением лагуны в туюское время, а в сульфатах демидковской и неволинской пачек – с привносом алюмосиликатного материала воздушными массами (пылевые бури).

Распределение некоторых микроэлементов показало, что в целом их повышенные концентрации сменяются вверх по разрезу: от **Sr, Co, Re, Te, Ni, Cu** и **Li** в нижней части к **Ba** в средней и **W, Zn, Sn** в верхней. Наблюдаемая эволюция может отражать периоды пересыщения вод этими компонентами, однако допускается и изменение состава областей сноса.

Установлено, что эвапориты чутко реагируют на проявление эпигенетических процессов. При изменении карбонатов происходит вынос большинства элементов, накопление **Co, Cu, Zn, Se, Sr, Cd, Sb, Hg** при перекристаллизации и **B, Sc, Co, Cu, Se, Sr, Sn, Sb, Te, Re, Au, Hg, Pb, Bi** при выщелачивании. При этом образуются самостоятельные минеральные фазы (целестин, барит, флюорит, повелит, ванадинит, гидроксиды железа и марганца). Преобразование сульфатов выражается в гидратации ангидрита и перекристаллизации гипса. На фронте гидратации ангидрита, вероятно, за счет увеличения щёлочности накапливаются **Y, Zr, TR, Th, U, Ti, Li, Co, Sb, Cs**, а в крупнозернистом гипсе – **Sn, P, Cr, As, Mo**, тяжелые лантаноиды (**Tm, Yb, Lu**). Большая же часть элементов выносится и может образовывать локальные скопления боратов, целестина, сульфидов.

«Работа выполнена в рамках бюджетной тематики лаборатории ГМПИ ГИ УрО РАН “Проблемы формирования и структурно-вещественной эволюции эвапоритовых толщ Предуральского краевого прогиба” (рег. № 01201350097), молодежного гранта “Геохимия органического и неорганического вещества в эвапоритовых толщах Пермского Прикамья” (рег. № 14-5-НП-259) и программы УрО РАН «Экстремальные (галогеенные и криогенные) процессы в геологической истории Урала»

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Виноградов А.П. (1962) Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных пород земной коры. *Геохимия*. (7), 555-571.
Виноградов А.П. (1988) Избранные труды. Проблемы геохимии и космохимии. М.: Наука, 336 с.

- Герасимов Н.П. (1937) О циклах осадконакопления в верхнем палеозое Пермского Приуралья и о границе карбона и Перми. *Международ. геологический конгресс. XVII сессия: тез. докл. М.; Л.: ОНТИ*, 87-88.
- Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. (1966) Породообразующие минералы. Т. 3: Листовые силикаты. М.: Мир, 318 с.
- Золотова В.П. (1961) Верхний горизонт кунгурского яруса Пермского Прикамья. *Уч. зап. Перм. ун-та*. 18(2), 3-13.
- Ибраминов Р.Г., Кропачев А.М. (1973) Формы нахождения малых (акцессорных) химических элементов в карбонатных породах нижней Перми. *Труды ВНИГНИ (Камское отделение). Вып. 118*. Пермь: Перм. книж. изд-во, 371-381.
- Иванов В.В. (1994) Экологическая геохимия элементов. Кн. 2. Главные р-элементы (Под ред. Э.К. Буренкова). М.: Недра, 303 с.
- Иванов В.В. (1995) Экологическая геохимия элементов. Кн. 4. Главные d-элементы (Под ред. Э.К. Буренкова). М.: Экология, 416 с.
- Игнатьев В.И. (1976) Формирование Волго-Уральской антеклизы в пермский период. Казань: КГУ, 256 с.
- Калинина Т.А. (2011) Структурно-минералогические особенности пород Шубинского месторождения гипса. *Пермская система: стратиграфия, палеонтология, палеогеография, геодинамика и минеральные ресурсы: мат-лы науч. конф.* Пермь: ПГУ, 260-263.
- Калинина Т.А. (2012) Минералогия гипергенеза сульфатоносных пород Чусовской стрелки. *Кристаллическое и твердое некристаллическое состояние минерального вещества: проблемы структурирования, упорядочения и эволюции структуры: мат-лы мин. семинара*. Сыктывкар: Геопринт, 250-252.
- Калинина Т.А. (2013) Структурно-текстурная и минералогическая характеристика пород Кунгурской Ледяной пещеры и их трансформация при карстообразовании. *Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Вып. 16*. Пермь: ПГУ, 201-208.
- Калинина Т.А., Чайковский И.И. (2012) Минералогия коры выветривания на Шубинском месторождении. *Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Вып. 15*. Пермь: ПГУ, 106-114.
- Кондрашов Д.А., Чайковский И.И. (2009) Диагенетические изменения галита в пласте маркирующей глины верхнекамского месторождения. *Проблемы минералогии, петрографии и металлогении: мат-лы науч. чтений памяти П.Н. Чирвинского. Вып. 12*. Пермь: ПГУ, 90-92.
- Копнин В.И. (1973) Условия седиментации кунгурских соленосных отложений в Соликамской впадине Предуральского прогиба. *Тр. ВНИГНИ (Камское отделение). Вып. 118*. Пермь: Перм. книж. изд-во, 221-238.
- Коротченкова О.В. (2014) Типоморфизм сфалерита Верхнекамского месторождения. *Стратегия и процессы освоения георесурсов. Вып. 12*. Пермь: ГИ УрО РАН, 13-15.
- Кропачев А.М. (1960) Малые элементы в ангидритах и эгигенетических гипсах Среднего Предуралья. *Уч. зап. Всесоюз. мин. о-ва*. (89), 598-602.
- Кропачев А.М. (1973) Малые (акцессорные) элементы в основных типах осадочных пород раннепермской эпохи. *Тр. ВНИГНИ (Камское отделение). Вып. 118*. Пермь: Перм. книж. изд-во, 355-370.
- Кунгурская Ледяная пещера: опыт режимных наблюдений. (2005) (Под ред. В.Н. Дублянского). Екатеринбург: УрО РАН, 376 с.
- Международный конгресс "Пермская система земного шара" Путеводитель геологических экскурсий (Под ред. Б.И. Чувашова). (1991) Свердловск: УрО РАН, 153 с.
- Николаева И.В., Сенин Ю.М. (1975) Аутигенные силикаты в осадках шельфа северо-запада Африки. *Кристаллохимия и парагенезы минералов осадочных пород*. Новосибирск: Ин-т геол. и геофиз. СО РАН СССР, 13-31.
- Оборин А.А., Хурсик В.З. (1973) Литофации нижнепермских отложений пермского Предуралья. *Тр. ВНИГНИ (Камское отделение). Вып. 118*. Пермь: Перм. книж. изд-во, 151-183.
- Перельман А.И. (1989) Геохимия. М.: Высш. шк., 528 с.
- Рассказов А.А. (1984) Минералы глин калиеносных отложений. М.: Наука, 71 с.
- Сигов А.П. (1969) Металлогения мезозоя и кайнозоя Урала. М.: Недра, 296 с.
- Соколова Т.Н. (1982) Аутигенное силикатное минералообразование разных стадий осолонения. М.: Наука, 163 с.
- Софроницкий П.А., Золотова В.П. (1957) Нижний горизонт кунгурского яруса Пермского Прикамья. *Уч. зап. Перм. ун-та*. 11(2). Пермь: ПГУ, 5-12.
- Страхов Н.М. (1960) Основы теории литогенеза. М.: Изд-во АН СССР. Т. 1, 212 с. Т. 2, 574 с.
- Страхов Н.М. (1962) Основы теории литогенеза. М.: Изд-во АН СССР. Т. 3, 550 с.
- Химия и технология редких и рассеянных элементов (Под ред. К.А. Большакова) (1978) М.: Высш. шк., 360 с.
- Чайковский И.И., Кадебская О.И., Чиркова Е.П. (2010а) Гипергенный литогенез и рудогенез в эвапоритах Казаковской горы. *Горное эхо: Вестник Горного института УрО РАН*. 3(41). Пермь: ГИ УрО РАН, 64-68.
- Чайковский И.И., Чиркова Е.П., Кадебская О.И., Назарова У.В., Сиразетдинов А.Т. (2010б) Бораты в эвапоритовых толщах Прикамья. *Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Вып. 13*. Пермь: ПГУ, 91-98.
- Юдович Ю.Э., Кетрис М.П. (2000) Основы литохимии. СПб.: Наука, 479 с.
- Brewer P.G. (1975) Minor Elements in Sea Water. *Chemical Oceanography. Chap. 7*. L., N.Y., San Francisco: Academic Press, 415-490.
- Buckley H.A., Bevan J.C., Brown K.M., Johnson L.R., Farmer V.C. (1978) Glauconite and Celadonite: Two Separate Mineral Species. *Miner. Mag.* (42), 373-382.
- Kinsman B. (1965) Wind Waves. Englewood Cliffs. New Jersey: Prentice Hall, 676 p.
- Macdonald G.S. (1953) Angidrite-gypsum equilibrium relationships. *Amer. J. Sci.* 251(12), 884-898.
- Quinby-Hunt M.S., Turekian K.K. (1983) Distribution of elements in sea water. *EOS*. (64), 130-132.
- Quinby-Hunt M.S., Wilde P. (1986) Modeling of dissolved elements in sea water. *Ocean Science and Engineering*. (87), 153-251.

Рецензент М.Т. Крупенин

Lithogeochemistry of Kungurian evaporates western side of Yuryuzan'-Sylva depression (Permian Country)

T. A. Kalinina, I. I. Chaikovsky

Mining Institute, Urals Branch of RAS

New geochemical data on carbonate and sulphate evaporates of Kungurian stage of the Permian system showed a complicated element distribution which is defined both sedimentary features and its further evolution. The main geochemical specialization of trace elements is determined not so much by sea water chemistry as presence of the terrigenous materials from the Urals femic rocks destruction. Epigenic transformation of evaporites leads to element losing and formation of new minerals (pyrite, celestite, barite, fluorite, powellite, vanadinite, iron and manganese hydroxides).

Keywords: *lithogeochemistry, major and accessory elements, evaporites, "classical" section of Kungurian stage.*