

ISSN 0024-497X

Номер 3

Май - Июнь 2023



ЛИТОЛОГИЯ И ПОЛЕЗНЫЕ ИСКОПАЕМЫЕ



www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Номер 3, 2023

Структурно-кристаллохимические особенности смешанослойных иллит-содержащих минералов из катагенетически измененных верхнеюрских нефтематеринских пород <i>В. А. Дриц, Б. А. Сахаров, Б. Б. Звягина</i>	215
Состав и генезис карбонатных стяжений района Парамуширских гидроакустических аномалий (Охотское море) <i>В. В. Петрова, В. А. Рашидов, Н. В. Горькова</i>	230
Индексы химического выветривания и их использование для палеоклиматических реконструкций (на примере разреза венда–нижнего кембрия Подольского Приднестровья) <i>А. В. Маслов, В. Н. Подковыров</i>	249
Ранневендская положительная С-изотопная аномалия в известняках Чернореченской свиты Игарского поднятия (северо-запад Сибирской платформы) <i>Б. Б. Кочнев, Б. Г. Покровский, А. Б. Кузнецов, В. В. Марусин, О. К. Каурова, Н. В. Быкова, Н. А. Иванова</i>	274
Новые данные о возрасте рудовмещающих отложений озерного полиметаллического месторождения (Западное Забайкалье) <i>О. Р. Минина, И. В. Гордиенко, Б. Б. Дамдинов, В. С. Ташлыков, Т. А. Гонегер, М. С. Скрипников, В. С. Ланцева, В. Б. Хубанов, Е. В. Кислов</i>	299
Правила для авторов	315

УДК 551

СТРУКТУРНО-КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СМЕШАНОСЛОЙНЫХ ИЛЛИТ-СОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ ИЗ КАТАГЕНЕТИЧЕСКИ ИЗМЕНЕННЫХ ВЕРХНЕЮРСКИХ НЕФТЕМАТЕРИНСКИХ ПОРОД

© 2023 г. В. А. Дриц^а, *, Б. А. Сахаров^а, **, Б. Б. Звягина^а, ***

^аГеологический институт РАН, Пыжжевский пер., 7, стр. 1, Москва, 119017 Россия

*e-mail: victor.drits@mail.ru

**e-mail: sakharovba@gmail.com

***e-mail: zbella2001@yahoo.com

Поступила в редакцию 12.09.2022 г.

После доработки 08.12.2022 г.

Принята к публикации 09.01.2023 г.

Иллит-сметитовые (I-S) минералы из верхнеюрских нефтеносных сланцев Дании и Северного моря были исследованы комплексом дифракционных и спектроскопических методов. Детальные структуры были определены для выявления механизма постседиментационной трансформации этих сланцев. Обычно в нефтеносных породах осадочных бассейнов генерация нефти происходит одновременно с диа- и катагенетической трансформацией I-S. Полученные результаты демонстрируют связь между этими двумя реакциями: молекулы NH₃, освобожденные из керогена во время максимального нефтеобразования, фиксируются как катионы аммония NH₄ в сметитовых или вермикулитовых межслоях, образуя структурные фрагменты слюды или тобелита. В результате этого твердофазового преобразования формируются смешанослойные структуры, состоящие из слоев иллита, тобелита, сметита и вермикулита (I-T-S-V).

Ключевые слова: нефтематеринские породы, диагенез–катагенез смешанослойных минералов, иллит-тобелит-сметит-вермикулит, кристаллохимические особенности смешанослойных минералов, твердофазовые преобразования.

DOI: 10.31857/S0024497X2370012X, EDN: BMNKHP

Смешанослойные минералы представляют собой замечательный пример одномерного порядка–беспорядка в природных и синтетических кристаллах [Drits, 1997]. Они состоят из слоев разной структуры и состава, которые чередуются в разных пропорциях и с разным распределением. Эффекты смешанослойности наблюдаются среди кристаллов с разнообразными слоистыми и псевдослоистыми структурами: силикатов, филло-манганатов, окислов, карбонатов и др. Существует несколько причин особого интереса к смешанослойным структурам. С дифракционной точки зрения они стимулируют развитие новых теоретических и методологических разработок, так как необычные дифракционные эффекты этих минералов не могут быть интерпретированы с позиций традиционных методов структурного анализа [Дриц, Сахаров, 1976; Drits, Tchoubar, 1990; Moore, Reynolds, 1997; Sakharov, Lanson, 2013]. Исключительно широкая распространенность смешанослойных минералов в различных геологических обстановках континентов и океанов в

пределах верхней оболочки Земли, а также тот факт, что образование некоторых из них приурочено к определенным геологическим условиям, и многие другие факторы позволяют рассматривать эти минералы как важный геохимический индикатор, позволяющий реконструировать историю формирования осадочных бассейнов [Дриц, Косовская, 1990, 1991].

В данной работе приводится обзор результатов изучения комплексом методов глинистых минералов из верхнеюрских сланцев Северного моря, верхнеюрской рифтовой провинции, включающей Центральный грабен и грабен Викингов, где эти сланцы являются наиболее продуктивными нефтематеринскими породами [Drits et al., 1997a, 1997b, 2002a, 2005; Drits, Zviagina, 2009; Lindgreen, 1994; Lindgreen et al., 2000; Sakharov et al., 1999a, 1999b]. Для изучения использовался ядерный материал скважин, пробуренных как в пределах этой провинции, так и вне ее, в частности, в разных участках Норвежско-Датского бассейна. Верхнеюрские сланцы этого бассейна содержали

незрелое органическое вещество с низкой отражательной способностью витринита. Цель проводимых исследований состояла в том, чтобы ответить на два основных вопроса.

1) Имеют ли какие-либо специфические кристаллохимические особенности глинистые минералы, сформировавшиеся в процессе диагенеза–катагенеза в нефтематеринских породах?

2) Каков структурный механизм диа- и катагенетических преобразований этих минералов?

При решении этих вопросов основное внимание было обращено на всестороннее изучение смешанослойных минералов, в частности иллит-смектитов, которые наиболее чувствительны к изменению физико-химических условий вмещающих их пород. Кроме того, интерес к иллит-смектитам определялся следующими тремя факторами.

1) Иллит-смектиты являются промежуточным звеном в ряду структурных преобразований смектита в иллит, известных как иллитизация смектитов. Считается общепризнанным, что иллитизация смектитов, т.е. увеличение К-содержащих иллитовых слоев с глубиной погружения пород и повышением температуры, является характерным для осадочных бассейнов, гидротермально измененной пирокластики, бентонитов и т.п.

2) Иллитизация смектитов происходит одновременно и при тех же температурах и давлениях, что и образование нефти в нефтематеринских породах. Нефтяное окно характеризуется температурным интервалом в 70–130°C и теми же значениями витринитовой отражательной способности (0.5–1.0%), соответствующими максимальной иллитизации смектитов.

3) Термическое разложение органического вещества, приводящее к формированию керогена и сырой нефти, сопровождается выделением молекул NH_3 , которые при восстановительных условиях и умеренно высоких рН преобразуются в растворе в катионы NH_4 . В этих условиях возможна фиксация этих катионов в структуре смешанослойных минералов.

Авторами разработан новый подход к интерпретации дифракционных картин, получаемых от смешанослойных минералов [Drits et al., 1997a, 1997b, 2002a, 2005; Sakharov et al., 1999a; Sakharov, Lanson, 2013]. Реализация данного подхода позволила на принципиально новом уровне изучить структурные характеристики исследуемых смешанослойных иллит-содержащих минералов из глинистых сланцев. В частности, оказалось, что эти минералы состоят из трех типов слоев: слюдистых, смектитовых и вермикулитовых, чередующихся в зависимости от степени постседиментационных преобразований с разной степенью порядка–беспорядка. Разработанный подход позволил с высокой точностью определить содер-

жание каждого из чередующихся типов слоев. Примечательным оказался тот факт, что с увеличением степени постседиментационных преобразований высота слюдистых слоев увеличивалась от 9.98 Å, которая типична для К-содержащего иллита, до 10.05 Å. Был сделан вывод, что слюдистые межслои в исследуемых минералах содержат наряду с К катионы аммония. На основании полученных данных были сделаны два важных вывода.

1) Насыщение К и обезвоживание образцов из нефтематеринских сланцев Северного моря приводит к образованию смешанослойных структур, в которых 9.98 Å К-содержащие слои чередуются с NH_4 -содержащими слоями.

2) В естественном состоянии иллит-содержащие смешанослойные минералы представляют собой четырехкомпонентные структуры, в которых чередуются иллитовые, тобелитовые, смектитовые и вермикулитовые слои (I-T-S-V).

Таким образом, смешанослойные иллит-содержащие минералы из нефтематеринских пород Северного моря отличаются по своим структурно-кристаллическим особенностям от всех известных иллит-смектитовых фаз, ранее описанных в литературе.

МЕТОДОЛОГИЯ

В течение долгого времени структурное изучение смешанослойных фаз ограничивалось рамками двухкомпонентных систем, то есть определением содержания и распределения чередующихся иллитовых и смектитовых слоев [Shutov et al., 1969a, 1969b; Дриц, Сахаров, 1976]. Однако позднее был разработан более общий подход, основанный на моделировании рентгенограмм многокомпонентных и многофазовых смешанослойных систем. В частности, прямое сравнение расчетных и экспериментальных дифракционных картин позволило воспроизвести не только положение отражений, но и их профили и интенсивности, которые в значительной степени зависят от соотношения и характера чередования слоев. В дополнение к частому появлению многокомпонентных смешанослойных фаз, новый метод предложенный первоначально В.А. Дрицем [Drits et al., 1997a, 1997b] и Б.А. Сахаровым [Sakharov et al., 1999a, 1999b], обнаружил существование, а часто и сосуществование смешанослойных фаз, демонстрирующих “необычный” состав и/или порядок распределения чередующихся слоев и фаз [Drits et al., 1997a, 1997b, 2002a, 2002b, 2004, 2005, 2007; Sakharov et al., 1999b, 2004; Lindgreen et al., 2000, 2002; Claret et al., 2004; McCarty et al., 2004, 2008]. Таким образом, этот новый подход ставил под сомнение общепринятое описание иллитизации смектита в диа- и ка-

тагенетических рядах, основанных на обычных критериях идентификации иллит-сметитов.

МУЛЬТИТЕСТОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА И СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ИЛЛИТ-СМЕКТИТОВЫХ МИНЕРАЛОВ

Цель этой части статьи – продемонстрировать, как с помощью процедуры максимально близко моделирования экспериментальных рентгенограмм можно надежно определить структурную модель смешанослойного образца. Для ее достижения исследуются дифракционные картины образца, насыщенного различными обменными катионами (например, Na, Ca, Mg, K, NH₄) и находящегося как в воздушно-сухом, так и гликолированном состоянии. Принцип этого метода заключается в том, что каждая отдельная обработка одного и того же образца является независимой проверкой его статистической структурной модели, потому что каждая обработка изменяет толщину и эффективное рассеяние разбухающих слоев, но сохраняет содержание разбухающих и неразбухающих слоев и характер их распределения. Такой подход позволяет определять структурные параметры, которые трудно или даже невозможно получить другими современными методами.

Моделирование рентгенограмм

Высокая эффективность мультитестового метода была продемонстрирована в работах многих исследователей. Модели смешанослойных структур включают количество (не ограничивающееся двумя компонентами), природу и пропорции различных типов слоев, межслоев и их статистическое чередование. Слоевые последовательности в смешанослойных структурах могут подчиняться различным законам, которые отличаются фактором ближнего порядка, R , равным количеству ближайших предшествующих слоев, которые влияют на вероятность появления конечного слоя данного типа. В случае $R = 0$ разные типы слоев чередуются случайным образом, а при $R = 1$ нахождение слоя данного типа зависит от ближайшего слоя предшественника. В смешанослойных структурах с факторами ближнего порядка $R = 2$ или 3 положение того или иного слоя зависит от двух или трех предшествующих слоев. Для описания чередования слоев в двухкомпонентных структурах, например с $R = 2$, используются коэффициенты P_{ijk} (детальное описание вероятностных параметров, характеризующих различные варианты чередования слоев разных типов с факторами ближнего порядка $R = 0, 1, 2$ или 3 в смешанослойных структурах см. в работах [Дриц,

Сахаров, 1976; Drits, Tchoubar, 1990; Moore, Reynolds, 1997; Sakharov, Lanson, 2013]).

Поскольку различные обработки могут изменить толщину и рассеивающую способность разбухающих межслоев, но не распределение слоев в кристаллитах, согласованная модель структуры при моделировании соответствующих дифрактограмм, получается, когда последовательности слоев в этих моделях практически идентичны для разных рентгенограмм одного и того же образца. Кроме того, относительное содержание различных фаз, определяемое путем моделирования экспериментальных дифрактограмм, должно быть близким.

Инструментальные и экспериментальные факторы (радиус гониометра, длина и толщина ориентированных образцов, массовые коэффициенты поглощения, атомные координаты и др.) вводятся в расчеты с учетом рекомендаций [Drits, Tchoubar, 1990; Moore, Reynolds, 1987, 1997].

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФИКСИРОВАННОГО АММОНИЯ В ИЛЛИТ-СМЕКТИТАХ

Х. Линдгрин [Lindgreen, 1994], используя метод изотопного растворения, с высокой точностью определил содержание фиксированных катионов NH₄ в исследованных I-S образцах и заключил, что способность катионов аммония к фиксации в смешанослойных структурах выше, чем у катионов K. Проблема состояла в том, что применение традиционных методов интерпретации дифракционных картин не позволяло однозначно определять характер распределения катионов K и NH₄ в межслоях преобразованных иллит-сметитовых структур. Ее решение стало возможным при изучении образцов предварительно насыщенных катионами K с последующим их нагреванием при 150°C [Drits et al., 1997a]. Предполагалось, что в таких дегидратированных структурах катионы K и NH₄ могут распределяться двумя возможными способами. В одной из структур они распределены равномерно, то есть каждый межслой содержит одинаковое количество K и NH₄, тогда как в другой каждый межслой содержит либо только катионы K, либо только аммония, NH₄, то есть в такой структуре чередуются иллитовые и тобелитовые слои, высоты которых равны 9.98 Å и 10.33 Å [Eugster, Munoz, 1966] соответственно. В рамках каждой модели были рассчитаны дифракционные картины, соответствующие структурам, в которых соотношение NH₄ : K увеличивалось от 0 : 1 до 1 : 0 с шагом 0.1. Анализ этих картин показал, что позиции базальных рефлексов нечувствительны к распределению катионов K и NH₄. Действительно, регрессионные уравнения, связывающие линейное повышение значений $d(001)$ с увеличением содержа-

ния NH_4 в структурах обеих моделей, оказались практически идентичными. Примечательно, расчеты показали, что значения $d(001)$ и значения полной ширины на полувысоте $\text{FWHN}(00l)$ зависят только от пропорций слоевых типов, а не от катионной заселенности межслоев. Поэтому при фиксированной пропорции типов слоев значения $d(001)$ и $\text{FWHN}(00l)$ изменяются незначительно при разных количествах K и NH_4 в межслоевых промежутках 9.98 и 10.33 Å слоев. Другая особенность сравниваемых дифракционных картин, состояла в том, что после коррекции на угловое уширение, $00l$ рефлексы структур первой модели имели практически одинаковую полуширину на половине высоты (FWHN) рефлекса, тогда как для структур второй модели, в которых чередуются слои разной высоты и рассеивающей способности, последовательное увеличение тобелитовых межслоев (W_{NH_4}) и уменьшение иллитовых ($1 - W_{\text{NH}_4}$) сопровождается увеличением отношения полуширин рефлексов с индексами 005 и 002 ($\text{FWHN}(005)/\text{FWHN}(002)$) вплоть до максимального значения при $W_{\text{NH}_4} = 0.50$, а затем уменьшается при дальнейшем увеличении отношения полуширин. Полученные результаты использовались для интерпретации дифракционных картин представительной коллекции K -насыщенных и прогретых природных образцов с разным содержанием NH_4 . В частности, на основе анализа скорректированных профилей 002 и 005 рефлексов определялись значения $d(002)$, $d(005)$, $\text{FWHN}(002)$, $\text{FWHN}(005)$ и отношения $\text{FWHN}(005)/\text{FWHN}(002)$. Эти экспериментальные значения использовались для определения содержания NH_4 в каждом образце, основываясь на взаимозависимостях между содержанием тобелитовых и иллитовых слоев и соответствующими значениями $d(001) = 5d(005)$ и $\text{FWHN}(005)/\text{FWHN}(002)$.

Реализация данного подхода позволила на принципиально новом уровне изучить структурные характеристики исследуемых смешанослойных иллит-содержащих минералов из сланцев. Наиболее важным результатом проведенных исследований является тот факт, что содержание W_{NH_4} , определенное с высокой точностью для каждого исследованного образца методом изотопного растворения, оказалось идентичным или очень близким количеству аммония, определенного методом рентгеновского анализа [Drits et al., 1997a].

Как уже упоминалось, смешанослойные минералы нефтематеринских сланцев Северного моря состоят из иллитовых, смектитовых и вермикулитовых слоев, чередующихся в зависимости от степени постседиментационных преобразований с разной степенью порядка—беспорядка каждого из чередующихся типов слоев. Разработанный

подход позволил с высокой точностью определить содержание каждого из чередующихся типов слоев. В результате сделаны два важных вывода.

1) Насыщение K и обезвоживание образцов из нефтематеринских сланцев Северного моря приводит к образованию смешанослойных структур, в которых 9.98 Å K -содержащие слои чередуются с 10.33 Å NH_4 -содержащими слоями тобелита.

2) В естественном состоянии иллит-содержащие смешанослойные минералы представляют собой четырехкомпонентные структуры, в которых чередуются иллитовые, тобелитовые, смектитовые и вермикулитовые слои [Drits et al., 1997b].

Вместе с тем исследование I-S из среднемеловых нефтематеринских пород западной Гренландии [Drits et al., 2005] показало, что структурные особенности NH_4 -содержащих I-S более разнообразны, чем те, которые были описаны в структурных моделях [Drits et al., 1997a]. В частности, сочетание высокого содержания разбухающих слоев и низких концентраций фиксированных ионов NH_4 может затруднить и даже сделать невозможным определение фактического распределения катионов K и NH_4 по слюдистым межслоям в I-S. В этом случае необходимо учитывать влияние средней толщины областей когерентного рассеяния, ОКР, и вариации толщин слоев на профили базальных отражений. Таким образом, для создания новой более усовершенствованной методики определения содержания и распределения NH_4 в иллит-смектитах требовалось, во-первых, рассмотреть структурные модели иллит-смектитов, имеющих разное распределение K и NH_4 по слюдистым межслоям, и разные ОКР в условиях отсутствия или наличия флуктуаций толщин слоев разного типа, и, во-вторых, разработать дифракционные критерии, применение которых позволило бы решать поставленную задачу при изучении природных образцов.

Структурные модели

После насыщения иллит-смектитов катионами K и дегидратации смектитовых межслоев K -содержащие смектитовые слои имеют толщину равную 9.98 Å. Дифрактограммы от таких иллит-смектитов содержат целочисленную серию базальных отражений, которые имеют одинаковую полуширину на половине высоты максимума интенсивности (FWHN). Если слюдистые межслои иллит-смектитов наряду с K содержат NH_4 , тогда последние могут иметь одно из двух основных распределений. В модели I катионы K и NH_4 распределены гомогенно, т.е. каждый слюдистый межслой содержит одинаковое количество K и NH_4 . В модели II слюдистые межслои содержат либо K либо NH_4 . Основная дифракционная раз-

ница моделей в том, что базальные рефлексы имеют одинаковый индекс l имеют разные $FWHH(00l)$.

Модель I может иметь две разновидности, модель Ia и Ib. В модели Ia все K-содержащие смектитовые слои имеют одинаковую толщину 9.98 Å. Статистически взвешенная толщина (K + NH₄)-содержащих слюдястых слоев определяется формулой:

$$H = 10.33C_{NH_4} + 9.98C_K,$$

где C_{NH_4} и C_K – относительные содержания K и NH₄.

В отличие от модели Ia в модели Ib толщина K-насыщенных смектитовых слоев варьирует в небольших пределах относительно средней толщины. Представим, что толщина K-насыщенного смектитового слоя равна $(9.98 \pm \epsilon)$ Å, где ϵ является переменной. Если закон распределения ϵ является нормальным гауссианом, тогда вероятность встречаемости слоев с фиксированным значением ϵ определяется Гауссовой функцией со стандартным отклонением $\Delta_S = (\sum_n (\epsilon^2/n))^{1/2}$. Чем больше Δ_S , тем больше интервал, в котором происходят флуктуации слоевых толщин.

В модели II также выделяется две разновидности. Отсутствие флуктуаций слоевых толщин (модель IIa) позволяет рассматривать K-насыщенные и обезвоженные NH₄-содержащие иллит-смектиты как состоящие из двух типов слоев: 9.98 Å иллитовых и K-насыщенных смектитовых и 10.33 Å тобелитовых слоев. В рамках модели IIb из-за флуктуаций толщин K-насыщенных смектитовых слоев смешанослойные структуры должны состоять из трех типов слоев: 9.98 Å иллитовых, 9.98 Å K-смектитовых и 10.33 Å тобелитовых слоев. Величина Δ_S для K-смектитовых слоев является варьируемым параметром.

Для каждой модели Ia, Ib, IIa и IIb значения $d(00l)$ и $FWHH(00l)$ были определены из рассчитанных дифрактограмм, содержащих различные концентрации чередующихся слоев. Содержание 10.33 Å слоев в модели II изменялось от 0 до 50% и области когерентного рассеяния содержали в среднем 5, 6, 8, 12 и 16 слоев. Для модели IIa была получена серия регрессионных уравнений, связывающая концентрацию NH₄ тобелитовых слоев с $d(00l)$, $FWHH(00l)$ и средним числом слоев N в ОКР:

$$W_{NH_4} = 13.910d(005) - 27.751 = 2.782d(001) - 27.751, \quad (1)$$

$$W_{NH_4} = 0.5 - B_N \{ \ln [A_N / FWHH(00l)] \}^{1/2}. \quad (2)$$

В частности для $l = 2$ $A_N = 0.001 + 6.500/N$, $B_N = -0.011 + 17.273/N$, а для $l = 5$ $A_N = 0.414 + 6.061/N$, $B_N = 0.385 + 3.072/N$. Используя эти

уравнения из экспериментально измеренных $d(00l)$, $FWHH(00l)$, можно определить N и W_{NH_4} .

В случае модели IIb учет дополнительного параметра Δ_S приводит к тому, что для решения проблемы необходимо использовать метод моделирования дифракционных картин. Результаты такого моделирования показали, что те же самые профили и $FWHH(00l)$ базальных рефлексов могут быть получены варьируя либо N либо Δ_S .

В качестве примера, демонстрирующего чувствительность рентгеновской дифракции к различному распределению фиксированных катионов K и NH₄ в NH₄-содержащих I-S, приведем результаты анализа дифракционных картин для образца UM1002. Моделирование экспериментальной дифрактограммы этого образца, насыщенного Mg, показало, что количество разбухающих смектитовых слоев в I-S равно 13%. В соответствии со средним содержанием катионов NH₄, W_{NH_4} , определенным по величине $d(005)$ из уравнения 1, отношение $C_K / (C_K + C_{NH_4})$ в слюдоподобных межслоях должно быть равно 0.71, а толщина этих слоев 10.077 Å. Тогда структурная модель, которая состоит из 13% 9.98 Å K-смектитовых и 87% 10.077 Å слюдоподобных слоев, чередующихся случайным образом, показывает, во-первых, что расчетные значения $FWHH(002)$ и $FWHH(005)$ практически совпадают (0.540° и $0.600^\circ 2\theta$) и, во-вторых, что для рефлекса 002 экспериментальное значение $FWHH$ (0.568) близко к расчетному, тогда как для рефлекса 005 экспериментальное значение $FWHH$ (0.800) резко отличается от расчетного (рис 1а). Как было отмечено ранее, уширение базального отражения 005 может быть достигнуто за счет вариаций толщины K-смектитовых слоев. Оказалось однако, что удовлетворительное соответствие экспериментальных профилей рефлексов 002 и 005, наблюдаемых для образца UM1002, и рассчитанных для модели, в которой 13% слоев 9.98 Å K-смектитовых слоев переслаиваются с 87% 10.06 Å слюдоподобными слоями (см. рис. 1б), можно достигнуть только, если стандартное отклонение флуктуаций толщины K-смектитовых слоев было увеличено до не-реально высокого значения $\Delta_S = 0.70$ Å. Поэтому модель сосуществования катионов K и NH₄ в слюдоподобных межслоях следует отвергнуть. Реальная структура NH₄-содержащего I-S в обр. UM1002 соответствует модели, в которой чередуются межслои иллита (63%), тобелита (24%) и K-смектита (13%) (см. рис. 1в, 2).

Детальный анализ показал, что принадлежность NH₄-содержащих иллит-смектитов к модели II может быть получена в следующих двух случаях: во-первых, когда структура характеризуется низким содержанием смектитовых слоев ($W_S < 20\%$) и, во-вторых, даже при $W_S > 20\%$, когда в слюдястых межслоях отношение $C_{NH_4} / (C_{NH_4} + C_K) \geq 0.20$.

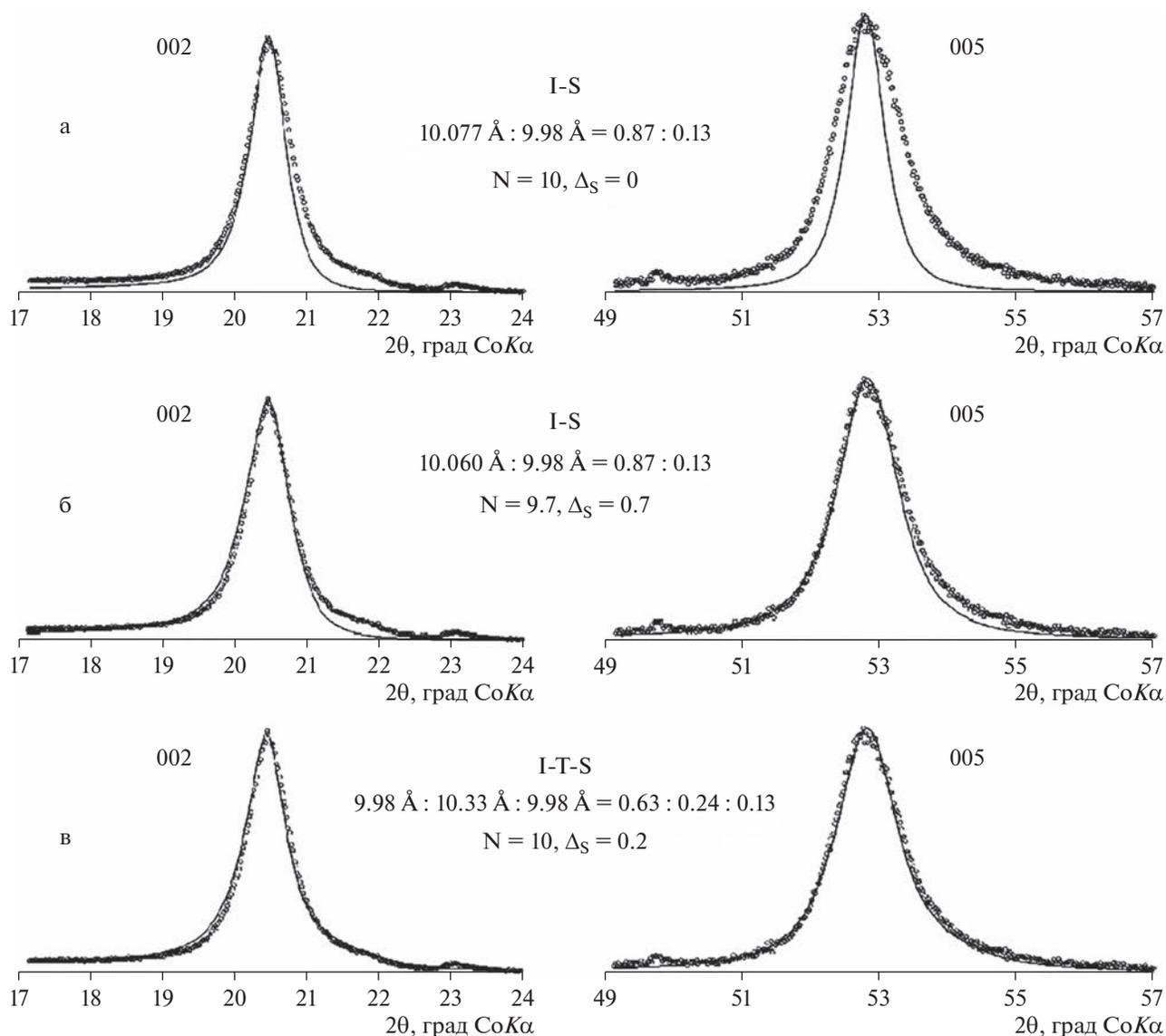


Рис. 1. Экспериментальные дифракционные профили (светлые кружки) базальных отражений 002 и 005 К-насыщенного и прогретого при 150°C образца UM1002 сравниваются с рассчитанными (сплошные линии) для двух структурных моделей I-S, в которых чередуются (K + NH₄)-содержащие слюдоподобные 10.077 Å (а), 10.060 Å (б) и смектитовые 9.98 Å слои и для модели I-T-S, с чередующимися 9.98 Å иллитовыми, 10.33 Å тобелитовыми и 9.98 Å смектитовыми слоями (в).

Анализ дифрактограмм, соответствующих моделям Ia и Ib, показывает, что их отличительной особенностью являются либо одинаковые FWHH(001) (для модели Ia), либо разница между FWHH(002) и FWHH(005) значительно меньше, чем наблюдается для моделей IIa и IIб.

ТОБЕЛИТИЗАЦИЯ СМЕКТИТА И “ТОБЕЛИТОВОЕ ОКНО”

Общее содержание иллитовых слоев во всех изученных смешанослойных I-T-S-V [Drits et al., 2002a, 2002b; Sakharov et al., 1999a, 1999b] является одинаковым и равным (65 ± 3)% независимо от

локализации, глубины погружения пород и температуры. Этот принципиально новый и важный результат показывает, что катагенетические преобразования нефтесодержащих пород не изменяют содержания иллитовых слоев в смешанослойных структурах, но сопровождаются увеличением тобелитовых слоев. Это означает, что эти преобразования сопровождаются не иллитизацией, а тобелитизацией смектитов, т.е. трансформация смектитовых слоев в слюдистые происходит только за счет фиксации аммония. Анализ зависимости содержания новообразованных тобелитовых слоев от температуры и отражательной способности витринита показал, что концентрация этих

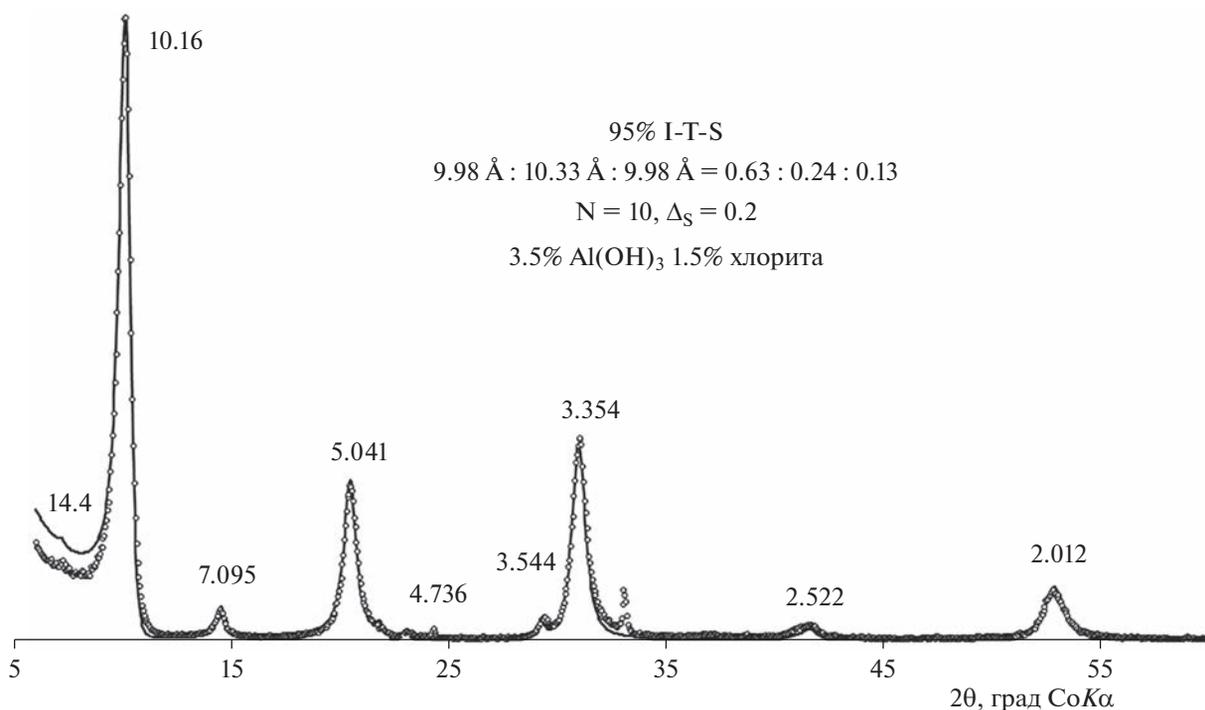


Рис. 2. Экспериментальная дифрактограмма (светлые кружки) К-насыщенного и прогретого при 150°C образца UM1002 сравнивается с рассчитанной дифракционной картиной (сплошная линия) для модели неупорядоченной смешанослойной структуры I-T-S с чередующимися 9.98 Å иллитовыми, 10.33 Å тобелитовыми и 9.98 Å смектитовыми слоями.

слоев не превышает 10% при $T < 100^\circ\text{C}$ и $R_0 < 0.60\%$. При увеличении глубины залегания пород и росте температуры ($110^\circ < T < 140^\circ\text{C}$), и отражательной способности витринита ($0.6 < R_0 < 0.70\%$) содержание тобелитовых слоев, W_{NH_4} , достигает 20–22%. При возрастании R_0 от 0.7 до 1.0% значения W_{NH_4} не увеличиваются. Интервал физико-химических условий, когда максимальное выделение NH_3 , происходящее при $R_0 = 0.6–0.7\%$, совпадает с интенсивной тобелитизацией смектитовых межслоев в иллит-смектитах названо нами “тобелитовым окном”. “Нефтяное окно” соответствует $80^\circ < T < 140^\circ\text{C}$ и $0.6 < R_0 < 1.3$. Таким образом, интенсивная тобелитизация, характеризующаяся “тобелитовым окном”, происходит в пределах “нефтяного окна”, когда высокая концентрация NH_4 и температура в интервале 110–140°C обеспечивают необратимую фиксацию этих катионов в смектитовых межслоях.

*Особенности катионного состава I-T-S-V
и структурный механизм
их катагенетических преобразований*

Проблема определения структурных формул смешанослойных I-T-S-V состояла в том, что исследуемые образцы, особенно на начальной стадии катагенеза, содержали заметные количества

каолинита. Нами разработана методика, позволяющая определять как структурные формулы I-T-S-V, так и концентрацию каолинита. Оказалось, что увеличение межслоевых катионов аммония не сопровождается изменением числа катионов К равного 0.38 ± 0.02 на формульную единицу. Этот результат – еще одно свидетельство тобелитизации смектитов в процессе постседиментационных преобразований нефтематеринских пород.

Увеличение NH_4 тем не менее сопровождается увеличением тетраэдрического и октаэдрического Al и уменьшением октаэдрических катионов Fe и Mg. Таким образом, процесс тобелитизации смектитов можно представить как последовательное замещение смектитовых межслоев тобелитовыми путем миграции межслоевых катионов и части тетраэдрических катионов Si в раствор и катионов Al и NH_4 из раствора. В результате замещения Si на Al увеличивается отрицательный заряд тетраэдрических сеток 2 : 1 слоев и теряется их способность к разбуханию. Тот факт, что содержание К, как и содержание иллитовых слоев в смешанослойных I-T-S-V, не зависит от места их локализации, глубины погружения пород и температуры является свидетельством твердофазового преобразования этих минералов.

Известны три основные модели структурных преобразований глинистых минералов: твердо-

фазовые реакции, кристаллизация или перекристаллизация и вызревание по Освальду. Каждый из этих процессов сопровождается изменением химического состава, но только в случае твердофазовых реакций можно объяснить постоянство содержаний иллитовых слоев при общем увеличении концентраций слюистых слоев за счет тобелизации смектита. Характерной особенностью твердофазовых превращений является то, что размер и особенно форма частиц практически не меняются, тогда как процессы новообразования и вызревания по Освальду сопровождаются ростом размеров частиц, которые приобретают регулярную форму. Независимое подтверждение твердофазовых превращений I-T-S-V получено с помощью атомной силовой микроскопии [Drits et al., 2002a]. Применение этого метода показало, что морфологические особенности индивидуальных частиц I-T-S-V и их размеры практически не зависят от глубины погружения породы.

Селективная сорбция и фиксация катионов аммония

Один из важных вопросов состоял в следующем: почему NH_4 , а не K формирует новообразованные слюистые слои? Одна из возможных причин могла быть связана с тем, что концентрация K в растворе слишком низка по сравнению с NH_4 . Однако, анализ поровых вод показал, что концентрация K в них в несколько раз выше, чем NH_4 . Более того, оказалось, что существует прямо пропорциональная зависимость между количеством фиксированного в структуре аммония и содержанием аммония в растворе. Преимущественная адсорбция NH_4 в слюистых минералах может быть обусловлена разной реакцией катионов, имеющих разный размер, к увеличению межслоевого заряда: чем больше размер катиона, тем легче осуществляется дегидратация межслоя. Ионные радиусы NH_4 и K равны 1.43 и 1.33 Å соответственно. При относительно низких зарядах смектитовых межслоев все катионы гидратированы. С увеличением заряда NH_4 ионы дегидратируются и фиксируются, во-первых, из-за их более крупных размеров и, во-вторых, из-за их способности образовывать водородные связи с базальным кислородом.

Последовательность структурных преобразований смешанослойных I-T-S-V минералов в процессе катагенеза

Анализ вероятностных параметров, характеризующих содержание и распределение иллитовых, тобелиитовых, смектитовых и вермикулитовых слоев в I-T-S-V минералах, позволил выявить характер структурных преобразований этих минералов на разных стадиях катагенетических пре-

образований. Смешанослойные минералы из образцов сланцев, отобранных выше “тобелиитового окна”, состоят из иллитовых, смектитовых и вермикулитовых слоев с ясно выраженной тенденцией к их сегрегации. Такое чередование разнотипных слоев не характерно для катагенетически измененных смешанослойных минералов и свидетельствует об их терригенном происхождении. Характерной особенностью смешанослойных I-T-S-V минералов, сформировавшихся в пределах “тобелиитового окна”, является четкая тенденция к упорядоченному чередованию, при котором не встречаются пары смектитовых слоев.

Источник сноса и исходный материал смешанослойных I-S

Тот факт, что все изученные смешанослойные минералы независимо от их местонахождения и глубины залегания содержат одно и то же количество собственно иллитовых слоев и катионов K, свидетельствует о том, что I-S-V и I-T-S-V сформировались из одного и того же исходного материала, имеющего единый источник сноса. Предполагается, что исходный I-S-V транспортировался из области Фенноскандинавского щита и был представлен продуктами выветривания иллита. Тот факт, что в смешанослойных минералах не измененных катагенезом, чередование I, S и V слоев происходит с тенденцией к сегрегации косвенно подтверждает терригенное происхождение этих минералов, поскольку такой тип чередования разнотипных слоев не свойственен катагенетически измененным смешанослойным структурам.

НЕФТЕМАТЕРИНСКИЕ ПОРОДЫ СРЕДНЕКЕМБРИЙСКИХ–РАННЕОРДОВИКСКИХ ЧЕРНЫХ СЛАНЦЕВ БАЛТИЙСКОГО РЕГИОНА. ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

На примере нефтематеринских верхнеюрских пород Северного моря [Drits et al., 1997a], нами установлено, что процесс образования нефти сопровождается не иллитизацией, как это до сих пор считалось, а тобелиитизацией смектитов, т.е. увеличение слюистых слоев происходит исключительно за счет селективной фиксации катионов аммония в бывших смектитовых и вермикулитовых межслоях. Возникал естественный вопрос: являются ли особенности, установленные для изученных смешанослойных минералов, характерными только для нефтематеринских пород Северного моря или образование I-T-S или I-T-S-V структур является типичным при формировании нефти в постседиментационно преобразованных осадочных породах? Ответ на этот вопрос имеет не только научное, но и практическое значение. Дело в том, что, однажды возникнув, тобелиитовые слои обладают высокой устойчивостью к на-

греванию (свыше 400°C). В этих условиях можно предполагать, что присутствие значительной концентрации тобелитовых слоев в смешанослойных минералах может свидетельствовать о процессах нефтеобразования в породах, в которых по разным причинам не сохранились следы присутствия нефти, но сохранилась специфика смешанослойных структур. Кроме того, если тобелитизация смектитов является процессом типичным для нефтематеринских пород, то К/Аг данные не могут использоваться для временных датировок диагенеза—катагенеза.

В качестве объекта исследования были выбраны глинистые минералы из черных сланцев среднекембрийского-раннеордовикского возраста Балтийского региона [Lindgreen et al., 2000]. Толщина отложений этих сланцев варьирует от 130 м в Дании до 1 м в Эстонии. В период образования Каледонской складчатой зоны черные сланцы вблизи Дании, вдоль ословских фьордов Норвегии и южной Швеции были погружены на глубины до 4.5 км и подвержены температурам до 200–220°C [Jensenis, 1987; Vejebak et al., 1994]. Сланцы центральной Швеции и Эстонии подверглись лишь незначительным постседиментационным преобразованиям. Органическое вещество в этих последних находится в незрелом состоянии по отношению к генерации нефти. Данные пиролиза свидетельствуют о том, что это органическое вещество имеет высокий потенциал для образования нефти (высокое значение S2 пика), но процесс генерации нефти находится лишь на начальной стадии (низкое значение S1 пика). Однако до настоящего времени в рассматриваемом районе нефтематеринские породы так же, как и нефтяные резервуары не обнаружены.

*Кристаллохимические особенности
смешанослойных минералов в зависимости
от степени постседиментационного
изменения пород*

Анализ рентгеновских дифрактограмм показал, что все образцы могут быть подразделены на две основные группы. Первая группа включает образцы начального диагенеза (Эстония, центральная Швеция), тогда как вторая — образцы, подвергнутые глубинному катагенезу — начальному метаморфизму. Тонкая глинистая фракция (<0.5 м) образцов первой группы представлена смесью двух смешанослойных I-S фаз. Одна из них, высокоиллитовая фаза содержит только 5% смектитовых межслоев, тогда как другая, низкоиллитовая, состоит из 75% иллитовых и 25% смектитовых межслоев. В обеих фазах распределение слюдястых и смектитовых слоев осуществляется с максимально возможной степенью порядка при R = 1, т.е. в структурах этих фаз два смежных смектитовых слоя не встречаются. Ха-

рактерным является то, что структурные и вероятностные характеристики высокоиллитовых и низкоиллитовых фаз являются одинаковыми для всех изученных образцов первой группы. В разных образцах изменяется лишь относительное содержание высоко и низкоиллитовых фаз, которое варьирует от 0.45 : 0.55 до 0.30 : 0.70.

Тонкие глинистые фракции образцов второй группы также состоят из смеси двух иллит-содержащих фаз. Одна из них содержит 95% иллитовых и 5% смектитовых слоев, т.е. является полным аналогом высокоиллитовой фазы, обнаруженной в составе образцов первой группы. Детальное изучение показало, что структура другой смешанослойной фазы состоит из чередующихся K-содержащих 9.98 Å иллитовых, NH₄-содержащих 10.33 Å тобелитовых и разбухающих смектитовых слоев. Характерной особенностью этой фазы являлось то, что для всех изученных образцов содержание иллитовых межслоев этой фазы равнялось 75% и, соответственно, сумма тобелитовых и смектитовых слоев составляла 25%.

Полученные результаты, выявившие присутствие значительной концентрации тобелитовых слоев (до 20%) в изученных смешанослойных I-T-S, показывают, что тобелитовые слои являются стабильными даже на уровне аншиметаморфизма и, таким образом, документируют формирование нефти на стадии, предшествовавшей метаморфическому преобразованию сланцев в период образования Каледонской складчатости.

Характерной особенностью всех изученных I-S и I-T-S является одинаковое содержание межслоевых катионов K (0.56 ± 0.02). В пределах каждой группы, образцы имеют почти идентичный катионный состав октаэдров и тетраэдров 2 : 1 слоев. Основная разница, отличающая составы минералов первой и второй групп, состоит в том, что образцы последней содержат заметное количество межслоевых катионов NH₄, имеют более высокую степень замещения Si на Al в тетраэдрах и более низкое содержание октаэдрических катионов Mg и Fe²⁺. Полученные данные о катионном составе изученных смешанослойных минералов и, в частности, одинаковое содержание катионов K подтверждает вывод о том что уменьшение разбухающих слоев в низкоиллитовой фазе происходило, в основном, за счет фиксации NH₄ и образования тобелитовых слоев.

*Проблемы определения степени
постседиментационного изменения
кембрийских черных сланцев Балтики*

Кембрийские черные сланцы вблизи Дании, южной Швеции, Норвегии и Северной Германии находятся рядом с фронтом Каледонской тектонической складчатости. Соответствующие поро-

ды погружались до 4.5 км, подвергались нагреванию до 200–220°C, но позднее в пермский период испытали поднятие. Напротив, черные сланцы центральной Швеции и стран Прибалтики нагревались лишь до 90–100°C [Thomsen et al., 1983; Brangulis et al., 1993; Vuchardt et al., 1997].

Определение отражательной способности витринита показало, что образцы NA, ES и KI первой группы содержат незрелое органическое вещество, тогда как в образцах KV и OP этой же группы зрелость органики соответствует генерации нефти. Образцы второй группы, расположенные рядом с Каледонской складчатостью, находятся на стадии аншиметаморфизма. В то же время, органикохимические данные, полученные с помощью Rock-Eval пиролиза [Wrang, 1983] показывают, что кероген в образцах NA, OP и KV первой группы имеет $T_{\max} = 420\text{--}430^\circ\text{C}$ и очень небольшие пики S1 и S2, определяющие начало генерации нефти. Напротив, образцы AA, OL и SL второй группы имеют только следы S1 и S2 пиков, т.е. они прошли стадии как нефте-, так и газообразования. Образцы второй группы содержат более 90% слюистых межслоев, из которых 10–20% являются тобелитовыми. Значительное количество слюистых межслоев находится в полном соответствии с высокой степенью преобразования I-T-S. Однако, структурные особенности I-T-S не вполне соответствуют тем представлениям, которые имеются в литературе для смешанослойных I-S на стадии аншиметаморфизма. Во-первых, известно, что при 200–300°C происходит кристаллизация $2M_1$ иллитов, а $1M$ иллиты образуются и при более низких температурах [Eslinger, Savin, 1979]. В изученных образцах обнаружено присутствие смеси $1M + 2M_1$ иллитов, суммарное содержание которых не превышает 10%. Морфологические особенности частиц этих иллитов свидетельствуют об их обломочном происхождении. Во-вторых, переход от катагенеза к аншиметаморфической стадии обычно приводит к значительному увеличению толщины областей когерентного рассеяния, достигающих 200–300 Å [Arkai et al., 1996]. Однако, для образцов второй группы средние толщины кристаллитов значительно тоньше и равны 60–80 Å. Возможно, что специфические особенности изученных смешанослойных I-T-S связаны с процессами тобелитизации смектитов и наличием органического вещества.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ, КОНТРОЛИРУЮЩИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КАТИОНОВ ПО ЦИС- И ТРАНС-ПОЗИЦИЯМ В ДИОКТАЭДРИЧЕСКИХ 2 : 1 СЛОИСТЫХ СИЛИКАТАХ

Важнейшим аспектом общей проблемы структурной и кристаллохимической неоднородности минералов является распределение октаэдриче-

ских катионов по цис- и транс-позициям в структурах диоктаэдрических 2 : 1 слоистых силикатов и, в частности, глинистых минералов. Основным структурным элементом 2 : 1 слоистых силикатов является 2 : 1 слой, состоящий из октаэдрической сетки, к которой с двух сторон примыкают тетраэдрические сетки. В общем случае в октаэдрической сетке 2 : 1 слоя имеются три симметрически независимые позиции, различающиеся взаимным расположением гидроксильных групп и анионов кислорода. В транс-октаэдрах ОН-группы располагаются в вершинах телесной диагонали, а в цис-октаэдрах образуют поделенное ребро. В диоктаэдрических слоистых силикатах катионами заняты две из трех симметрически независимых октаэдрических позиций, а третья является вакантной. Несмотря на то, что длительное время считалось, что в диоктаэдрических слоистых силикатах катионами заняты цис-позиции, а транс-октаэдры вакантны (*tv*-структуры), за последние сорок лет получены многочисленные доказательства существования диоктаэдрических 2 : 1 слоистых силикатов в октаэдрических сетках которых вакантной является одна из двух симметрически независимых цис-позиций (*cv*-структуры) (рис. 3). Кроме того, были обнаружены примеры сосуществования *tv*- и *cv*-слоев в структурах смешанослойных минералов иллит-смектит (см. обзор [Drits, Zviagina, 2009] и ссылки, приведенные в нем).

Таким образом, идентификация цис- и транс-вакантных слоев является необходимой составляющей всестороннего изучения структур глинистых минералов. Структурные особенности, методы идентификации, а также факторы, влияющие на распространенность цис-вакантных и транс-вакантных слоистых силикатов подробно рассмотрены в работах [Drits et al., 2006; Drits, Zviagina, 2009].

Для качественного и количественного определения *tv*- и *cv*-слоев в диоктаэдрических 2 : 1 слоистых силикатах и глинистых минералах разработан целый ряд современных дифракционных и недифракционных методов. Дифракционные методы включают 1) сравнение экспериментальных порошковых рентгенограмм с рассчитанными для различных политипов слюд, состоящих из *tv*- или *cv*-слоев; 2) моделирование экспериментальных рентгенограмм от иллитов или иллитовых фундаментальных частиц, в которых чередуются *tv*- и *cv*-слои; 3) полуколичественное определение относительных содержаний *tv*- и *cv*-слоев в смешанослойных структурах на основе обобщенных правил Меринга [Drits, McCarty, 1996]. Простой и эффективный недифракционный метод идентификации *tv*- и *cv*-слоев с помощью термогравиметрического анализа основан на различии температур дегидроксиляции *tv*- и *cv*-слоев иллитов и смектитов [Drits et al., 1998; Drits, 2003].

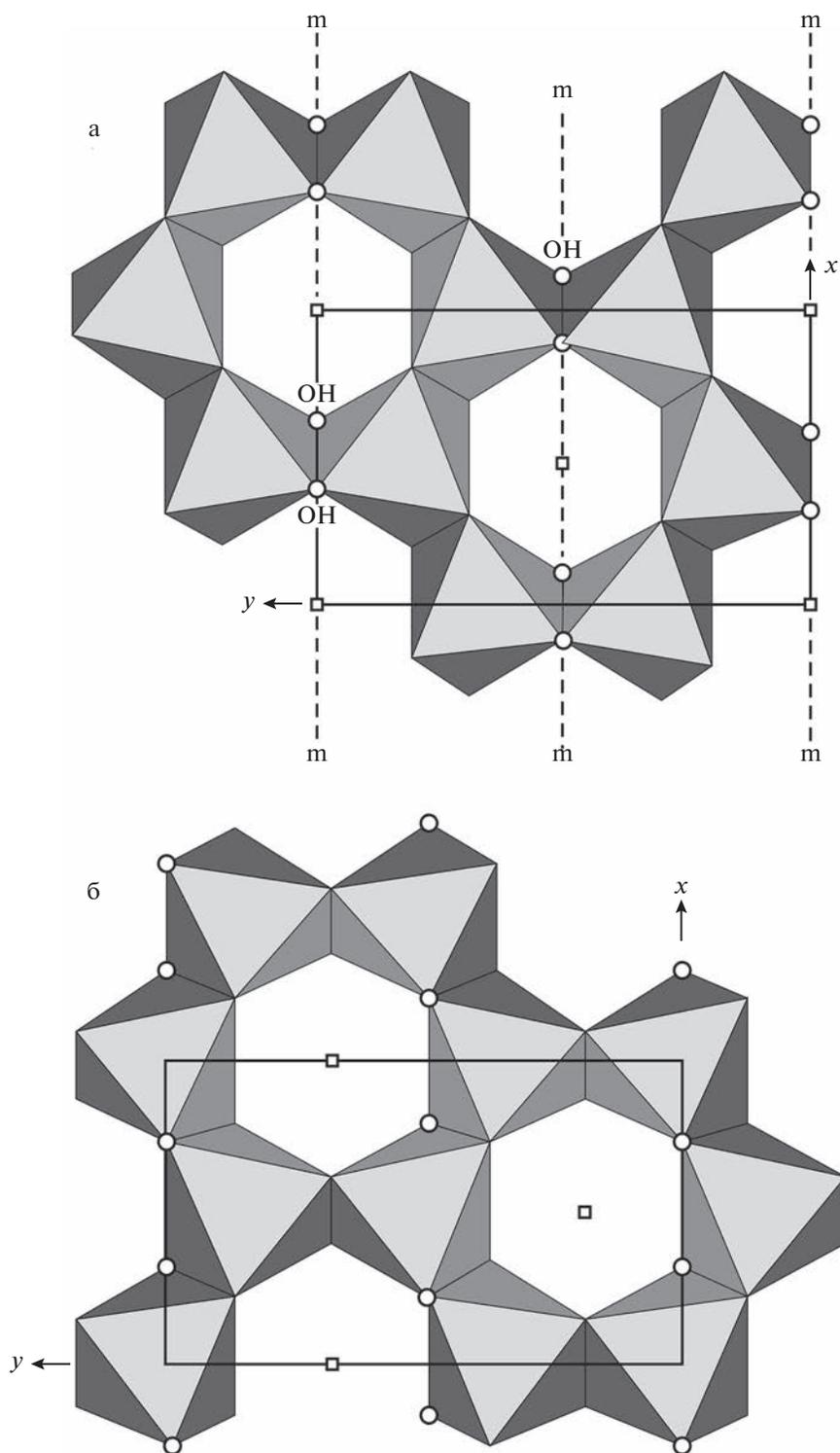


Рис. 3. Фрагменты транс- (а) и цис-вакантной (б) октаэдрических сеток 2 : 1 слоя в проекции на плоскость *ab*. Кружками и квадратами обозначены, соответственно, ОН-группы и вакантные октаэдрические позиции; *m* – плоскости симметрии (модифицировано из работы [Drits et al., 2006]).

Для того, чтобы выявить структурные и кристаллохимические факторы, способствующие формированию *sv*- или *tv*-слоев, был проведен детальный кристаллохимический анализ имеюще-

гося обширного материала по диоктаэдрическим слюдястым минералам, содержащим *sv*- и *tv*-слои [Drits et al., 1996]. Было показано, что в иллитах – тонкодисперсных слюдястых минералах с высо-

ким содержанием Al — отмечаются различные формы существования *сv*-слоев. Так, *сv*-иллиты 1М могут образовываться как мономинеральные фазы или в ассоциации с *tv* 1М и 2М₁ иллитами. С этим согласуются данные о параметрах элементарных ячеек и, в частности, угол моноклинности и величина межслоевого смещения $c \cos \beta / a$. В *tv* 1М структурах последняя величина близка к -0.4 , а в *сv*-структурах — к -0.3 , что является важнейшим критерием идентификации этих разновидностей. Кроме того, существуют иллиты с чередующимися *сv*- и *tv*-слоями, и в таких смешанослойных структурах дифракционные эффекты усредняют величину межслоевого смещения в соответствии с содержанием *сv*- и *tv*-слоев.

Было показано, что в диоктаэдрических слюдястых минералах характер распределения октаэдрических катионов по цис- и транс-позициям подчиняется композиционному контролю. Так, слюды с высоким содержанием Fe и Mg (селадониты, глаукониты, алюмоселадониты и большинство фенгитов) всегда имеют *tv*-структуру. Мусковиты также всегда являются транс-вакантными. В иллитах с содержанием катионов Al в октаэдрах, тетраэдрах и общим содержанием Al, соответственно, менее 1.55, 0.35 и 1.95 атомов на $O_{10}(OH)_2$ преобладают *tv*-слои; в случае, когда указанные параметры превышают соответствующие значения, иллиты могут формироваться с практически любыми соотношениями *сv*- и *tv*-слоев. Таким образом, формирование *tv*-иллитов, в целом, не зависит от катионного состава 2 : 1 слоев; напротив, относительное содержание *сv*- и *tv*-слоев зависит от содержания Al в октаэдрических и тетраэдрических сетках 2 : 1 слоев. Более того, существуют экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что в условиях низкотемпературного диагенеза и в гидротермальных условиях *сv*-иллит 1М с высоким содержанием Al может быть более устойчивым, чем *tv*-разновидность того же состава.

Главными структурными факторами, отвечающими за устойчивость *сv*-иллита 1М являются 1) высокое содержание катионов Al в тетраэдрах и октаэдрах, 2) незначительные различия в индивидуальных расстояниях К—О в межслоевом промежутке и 3) минимизация отталкивания базальных атомов кислорода. С другой стороны, асимметричное строение октаэдрической сетки в *сv*-структуре, по-видимому, снижает устойчивость *сv*-слюдястых минералов 1М. Напротив, симметричная структура 2 : 1 слоев способствует образованию *tv*-иллита, несмотря на менее стабильную конфигурацию межслоевого промежутка.

Полученные результаты свидетельствуют, что для образования *сv*-иллитов 1М необходимы реакционные флюиды с высоким содержанием Al и низким содержанием Fe. В частности, *сv* иллиты

или ассоциации *сv* и *tv* 1М иллитов могут образовываться в результате гидротермальных изменений в районе рудных месторождений. Образование таких месторождений происходит в две стадии: 1) интенсивное выщелачивание кислотными растворами и образование минералов с высоким содержанием Al — каолинит, диккит, пиррофиллит и 2) образование рудного месторождения и иллинизация богатых Al минералов.

Таким образом, можно заключить, что мономинеральный *сv*-иллит 1М, его ассоциация с *tv*-иллитом 1М и смешанослойный иллит 1М с *tv*- и *сv*-слоями чаще всего образуются в результате гидротермальной активности различной природы. Для образования этих минералов требуется исходный материал с высоким содержанием Al и гидротермальные флюиды с низким содержанием Mg и Fe. Слюдистые минералы, содержащие *сv*-слои, встречаются, в основном, в районах рудных месторождений, бентонитах и песчаных осадочных породах.

Формирование *tv*- и *сv*-слоев в смектитах связано с катионным составом слоев и локальным порядком—беспорядком в распределении изоморфных катионов. *Tv*- и *сv*-смектиты вулканического происхождения различаются по составу октаэдрических катионов и характеру их распределения. В *сv*-смектитах с высоким содержанием катионов Mg наблюдается случайное распределение изоморфных октаэдрических катионов, тогда как в Mg-содержащих *tv*-смектитах катионы Mg распределены так, чтобы содержание конфигураций Mg-OH-Mg было минимальным.

Структурный механизм преобразования иллит-тобелит-смектитов в кембрийских сланцах

Полученные ранее данные [Lindgreen et al., 2000] позволяют заключить, что I-T-S второй группы образцов сформировались за счет преобразования низко-иллитовой фазы образцов первой группы, так что образование новых слюдястых слоев происходит только за счет фиксации катионов NH_4 в бывших смектитовых межслоях. Таким образом, структурный механизм преобразования низкоиллитовой фазы является твердофазовым процессом, при котором трансформация смектитовых слоев в тобелитовые происходит за счет увеличения замещения Si на Al в соответствующих тетраэдрических сетках и фиксации NH_4 в межслоях. Кроме того, цис-вакантные 2 : 1 слои, соседние с трансформируемыми смектитовыми межслоями, становятся транс-вакантными. Эта структурная перестройка может сопровождаться такой реорганизацией тетраэдрических сеток *сv* 2 : 1 слоев, при которой происходит не только перераспределение катионов по транс- и цис-октаэдрам, но и образование новой азимутальной

ориентации новообразованных $tv\ 2 : 1$ слоев, либо с такой же ориентировкой как соседние слои или быть развернутыми относительно последних на $\pm 120^\circ$. Такое взаимное расположение слоев обеспечивает октаэдрическую координацию межслоевых катионов, которая является более устойчивой по сравнению с призматической, возникающей при взаимных разворотах смежных слоев на углы кратные $(2n + 1)60^\circ$. Твердофазовое преобразование смешанослойных I-S в I-T-S подтверждается данными силовой атомной микроскопии. Анализ частиц образцов первой и второй групп не выявил сколько-нибудь заметной разницы в их размерах и морфологии.

Таким образом, структурным механизмом формирования NH_4 -содержащих смешанослойных минералов, как в верхнеюрских сланцах Северного моря, так и в кембрийских сланцах Балтийского бассейна, является твердофазное превращение. Однако структурные механизмы в этих двух сланцах различны в деталях. Все образцы I-T-S-V из Северного моря состоят из $tv\ 2 : 1$ слоев независимо от их способности к разбухаемости. Следовательно, превращение I-S-V в I-T-S-V в верхнеюрских сланцах происходило без изменений в распределении октаэдрических катионов и может быть описано как твердотельное преобразование смектитовых межслоевов внутри кристаллитов. Напротив, в кембрийских сланцах переход от I-S фазы к I-T-S сопровождается преобразованием $sv\ 2 : 1$ слоев в $tv\ 2 : 1$ слои в том же объеме кристаллита. Это различие, вероятно, отражает различное происхождение этих глин: I-S Северного моря образовались из выветренного иллита, тогда как кембрийская I-S фаза образовалась из смектита вулканического происхождения.

I-T-S И I-T-S-V СМЕШАНОСЛОЙНЫЕ МИНЕРАЛЫ-ИНДИКАТОРЫ НЕФТЕМАТЕРИНСКИХ ПОРОД В ОСАДОЧНЫХ БАСЕЙНАХ

Результаты детального структурного изучения смешанослойных минералов из Североморских верхнеюрских и Балтийских среднекембрийских сланцев показывают, что процесс формирования нефти в нефтематеринских породах сопровождается тобелитизацией смектитов, а присутствие I-T-S или I-T-S-V в осадочных породах может рассматриваться как одно из независимых свидетельств формирования нефти даже после миграции или термального ее разложения.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования выполнены в рамках государственного задания ГИН РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Дриц В.А., Сахаров Б.А.* Рентгеноструктурный анализ смешанослойных минералов. М.: Наука, 1976. 256 с.
- Дриц В.А., Коссовская А.Г.* Глинистые минералы: смектиты, смешанослойные образования. М.: Наука, 1990. 214 с.
- Дриц В.А., Коссовская А.Г.* Глинистые минералы: слюды, хлориты. М.: Наука, 1991. 177 с.
- Arkai P., Merriman R.J., Brinley R., Peacor D.R., Toth M.* Crystallinity, crystallite size and lattice strain of illite-muscovite and chlorite; comparison of XRD and TEM data for diagenetic to epizonal pelites // *European Journal of Mineralogy*. 1996. V. 8. P. 1119–1137.
- Brangulis A.P., Kanev S.V., Margulis L.S., Pomerantseva R.A.* Geology and hydrocarbon prospects of the Paleozoic in the Baltic region / Ed. J.R. Parker // *Petroleum Geology of Northwest Europe: Proceedings of the 4th Conference*. Geological society, London, U.K., 1993. P. 651–656.
- Buchardt B., Nielsen A.T., Schovsbo N.H.* The Alum shale in Scandinavia // *Geologisk Tidsskrift*. 1997. V. 3. P. 1–30 (in Danish).
- Claret F., Sakharov B.A., Drits V.A. et al.* Clay minerals in the Meuse-Haute Marne Underground laboratory (France): Possible influence of organic matter on clay mineral evolution // *Clays Clay Miner*. 2004. V. 52. P. 515–532.
- Drits V.A.* Mixed-layer minerals / Ed. S. Merlino // *Modular Aspects of Minerals* // *European Notes in Mineralogy*, Eötvös University Press, Budapest. 1997. V. 1. P. 153–190.
- Drits V.A.* Structural and chemical heterogeneity of clay minerals // *Clay Minerals*. 2003. V. 38. P. 403–432.
- Drits V.A., Tchoubar C.* X-ray diffraction by disordered lamellar structures. Heldenberg: Springer-Verlag, 1990. 371 p.
- Drits V.A., McCarty D.K.* A simple technique for a semi-quantitative determination of the trans-vacant and cis-vacant 2 : 1 layer contents in illites and illite-smectites // *Amer. Mineral*. 1996. V. 81. P. 852–863.
- Drits V.A., Lindgreen H., Salyn A.L.* Determination by X-ray diffraction of content and distribution of fixed ammonium in illite-smectite. Application to North Sea illite-smectite // *Amer. Mineral*. 1997a. V. 82. P. 79–87.
- Drits V.A., Sakharov B.A., Lindgreen H., Salyn A.* Sequential structural transformation of illite-smectite-vermiculite during diagenesis of Upper Jurassic shales from North Sea and Denmark // *Clay Miner*. 1997b. V. 32. P. 351–371.
- Drits V.A., Lindgreen H., Salyn A.L., Ylagan R., McCarty D.K.* Semiquantitative determination of trans-vacant and cis-vacant 2 : 1 layers in illites and illite-smectites by thermal analysis and X-ray diffraction // *Amer. Mineral*. 1998. V. 83. P. 1188–1198.
- Drits V.A., Lindgreen H., Sakharov B.A. et al.* Tobelization of smectite during oil generation in oilsource shales. Application to North Sea illite-tobelite-smectite-vermiculite // *Clays Clay Miner*. 2002a. V. 50. P. 82–98.
- Drits V.A., Sakharov B.A., Dainyak L.G. et al.* Structural and chemical heterogeneity of illite-smectites from Upper

- Jurassic mudstones of East Greenland related to volcanic and weathered parent rocks // *Amer. Mineral.* 20026. V. 87. P. 1590–1607.
- Drits V.A., Lindgreen H., Sakharov B.A. et al.* The detailed structure and origin of clay minerals at the Cretaceous/Tertiary boundary, Stevns Klint (Denmark) // *Clay Miner.* 2004. 39. P. 367–390.
- Drits V.A., Sakharov B.A., Salyn A.L., Lindgreen H.* Determination of the content and distribution of fixed ammonium in illite-smectite using a modified X-ray diffraction technique: Application to oil source rocks of western Greenland // *Amer. Miner.* 2005. V. 90. P. 71–84.
- Drits V.A., Lindgreen H., Sakharov B.A. et al.* Formation and transformation of mixed-layer minerals by Tertiary intrusives in Cretaceous mudstones, West Greenland // *Clays Clay Miner.* 2007. V. 55. P. 261–284.
- Drits V.A., Zviagina B.B.* Trans-vacant and cis-vacant 2 : 1 layer silicates: structural features, identification, and occurrence // *Clays Clay Miner.* 2009. V. 57. P. 405–415.
- Eugster H.P., Munoz J.* Ammonium micas: Possible sources of atmospheric ammonia and nitrogen // *Science.* 1966. V. 151. P. 683–686.
- Eslinger E., Savin S.* Oxygen isotope geothermometry of the burial metamorphic rocks of the Precambrian Belt Supergroup, Glacier National Park, Montana // *Geol. Soc. Amer. Bull.* 1973. V. 84. P. 2549–2560.
- Ferrage E., Lanson B., Sakharov B.A. et al.* Investigation of dioctahedral smectite hydration properties by modeling of X-ray diffraction profiles: influence of layer charge and charge location // *Amer. Mineral.* 2007. V. 92. P. 1731–1743.
- Jensenius J.* Regional studies of fluid inclusions in Paleozoic sediments from southern Scandinavia // *Bull. Geol. Soc. Denmark.* 1987. V. 36. P. 221–235.
- Lanson B., Sakharov B.A., Claret F., Drits V.A.* Diagenetic smectite-to-illite transition in clay-rich sediments: a reappraisal of X-ray diffraction results using the multi-specimen method // *Am. J. Sci.* 2009. V. 309. P. 476–516.
- Lindgreen H.* Ammonium fixation during illite-smectite diagenesis in Upper Jurassic shale, North Sea // *Clay Miner.* 1994. V. 29. P. 527–537.
- Lindgreen H., Drits V.A., Sakharov B.A., Salyn A.L., Wrang P., Dainyak L.* Illite-smectite structural changes during metamorphism in black Cambrian Alum shales from the Baltic area // *Amer. Miner.* 2000. V. 85. P. 1223–1238.
- Lindgreen H., Drits V.A., Sakharov B.A. et al.* The structure and diagenetic transformation of illite-smectite and chlorite-smectite from North Sea Cretaceous Tertiary chalk // *Clay Miner.* 2002. V. 37. P. 429–450.
- Lindgreen H., Drits V.A., Jakobsen F.C., Sakharov B.A.* Clay mineralogy of the Central North Sea Upper Cretaceous Tertiary chalk and formation of clay rich layers // *Clays Clay Miner.* 2008. V. 56. P. 693–710.
- McCarty D.K., Reynolds R.C.* Rotationally disordered illite/smectite in paleozoic K-bentonites // *Clays Clay Miner.* 1995. V. 43. P. 271–284.
- McCarty D.K., Drits V.A., Sakharov B.A. et al.* Heterogeneous mixed-layer clays from the Cretaceous Greensand, Isle of Wight, Southern England // *Clays Clay Miner.* 2004. V. 52. № 5. P. 552–575.
- McCarty D.K., Sakharov B.A., Drits V.A.* Early clay diagenesis in Gulf Coast sediments: new insights from XRD profile modeling // *Clays Clay Miner.* 2008. V. 56. P. 359–379.
- McCarty D.K., Sakharov B.A., Drits V.A.* New insights into smectite illitization: a zoned K-bentonite revisited // *Amer. Mineral.* 2009. V. 94. P. 1653–1671.
- Moore D.M., Reynolds R.C., Jr.* X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford: Oxford University Press, 1989. 332 p.
- Moore D.M., Reynolds R.C., Jr.* X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford: Oxford University Press, 1997. 382 p.
- Sakharov B.A., Lindgreen H., Salyn A.L., Drits V.A.* Determination of illite-smectite structures using multispecimen X-Ray diffraction profile filling // *Clays Clay Miner.* 1999a. V. 47. P. 555–566.
- Sakharov B.A., Lindgreen H., Salyn A.L., Drits V.A.* Mixed-layer kaolinite-illite-vermiculite in North Sea shales // *Clay Miner.* 1999b. V. 34. P. 333–344.
- Sakharov B.A., Plancon A., Lanson B., Drits V.A.* Influence of the outer surface layers of crystals on the X-ray diffraction intensity of basal reflections // *Clays Clay Miner.* 2004. V. 52. P. 680–692.
- Sakharov B.A., Lanson B.* X-Ray identification of mixed-layer structures. Modeling of diffraction effects. Chapter 2.3. Handbook of Clay Science. Part B. Techniques and Applications / Eds F. Bergaya, G. Lagaly. Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, N.Y., Oxford: Elsevier, 2013. P. 51–135.
- Shutov V.D., Drits V.A., Sakharov B.A.* On the mechanism of a postsedimentary transformation of montmorillonite into hydromica // *Proceed. Internat. Clay Conf., Tokyo / Ed. L. Heller. Jerusalem, 1969a.* V. 1. P. 523–532.
- Shutov V.D., Drits V.A., Sakharov B.A.* On the mechanism of a postsedimentary transformation of montmorillonite into hydromica / Discussion // *Proceedings of the International Clay Conference, Tokyo / Ed. L. Heller. Jerusalem, 1969b.* V. 2. P. 126–129.
- Thomsen E., Lindgreen H., Wrang P.* Investigation on the source rock potential of Denmark // *Geol. Mijnbouw.* 1983. V. 62. P. 221–239.
- Vejbæk O.V., Stouge S., Poulsen K.D.* Palaeozoic tectonics and sedimentary evolution and hydrocarbon prospectivity in the Bornholm area // *Geol. Surv. Denmark. Serie A.* 1994. V. 34. 23 p.
- Wrang P.* Source rock scanning of Lower Paleozoic deposits from Denmark and Sweden // *Geol. Surv. Denmark, Report.* 1983. 69 p.

Structural and Crystal-Chemical Features of Mixed-Layer Illite-Containing Minerals from Diagenetically Altered Upper Jurassic Oil Source Rocks

V. A. Drits^{1, *}, B. A. Sakharov^{1, **}, B. B. Zviagina^{1, ***}

¹*Geological Institute RAS, Pyzhevsky lane, 7, bld. 1, Moscow, 119017 Russia*

**e-mail: victor.drits@mail.ru*

***e-mail: sakharovba@gmail.com*

****e-mail: zbella2001@yahoo.com*

Illite-smectite (I-S) minerals from the Upper Jurassic oil-bearing rock shales of Denmark and the North Sea were studied by a complex of diffraction and spectroscopic methods. Detailed structures were identified to reveal the mechanism of diagenetic transformation of these shales. Usually, in oil-bearing rocks of sedimentary basins, oil generation occurs simultaneously with the I-S diagenetic transformation. The results obtained demonstrate the relationship between these two reactions: NH₃ molecules released from kerogen during maximum oil formation are fixed as NH₄ ammonium cations in smectite or vermiculite interlayers, forming mica or tobelite structural fragments. As a result of this solid-phase transformation, mixed-layer structures are formed, consisting of layers of illite, tobelite, smectite and vermiculite (I-T-S-V).

Keywords: oil source rocks, diagenesis of mixed-layer minerals, illite-tobelite-smectite-vermiculite, crystal-chemical features of mixed-layer minerals, solid-phase transformations.

СОСТАВ И ГЕНЕЗИС КАРБОНАТНЫХ СТЯЖЕНИЙ РАЙОНА ПАРАМУШИРСКИХ ГИДРОАКУСТИЧЕСКИХ АНОМАЛИЙ (ОХОТСКОЕ МОРЕ)

© 2023 г. В. В. Петрова^а, *, В. А. Рашидов^б, **, Н. В. Горькова^а, ***

^аГеологический институт РАН,

Пыжевский пер., 7, стр. 1, Москва, 119017 Россия

^бИнститут вулканологии и сейсмологии ДВО РАН,

бульвар Пийна, 9, Петропавловск-Камчатский, 683006 Россия

*e-mail: v.petrova.v@gmail.com

**e-mail: rashidva@kscnet.ru

***e-mail: ninagorkova@bk.ru

Поступила в редакцию 11.11.2022 г.

После доработки 20.12.2022 г.

Принята к публикации 09.01.2023 г.

Карбонатные стяжения из района Парамуширских гидроакустических аномалий территориально приурочены к зонам выходов метановых сипов, контролируемых, в свою очередь, глубинными тектонически ослабленными участками дна. По структуре, химическому и минеральному составу стяжения можно классифицировать, как вулканогенно-осадочную породу, состоящую из витро-, лито-, кристаллокластов и захороненной микрофауны, сцементированных карбонатным (арагоновым) цементом. Рассматриваются детали и последовательность минералообразования карбонатных стяжений.

Ключевые слова: карбонатные стяжения, арагонит, метан, углекислый газ.

DOI: 10.31857/S0024497X23700106, **EDN:** BXIEJT

В период с 1982 по 1991 гг. в северо-западной части Охотоморского склона о. Парамушир (рис. 1) в тыловой части Курильской островной дуги были выполнены многочисленные исследования отечественных и зарубежных ученых по изучению гидроакустических аномалий (рис. 2), зафиксированных в водной толще в точке с координатами 50°30.8' с.ш. и 155°18.45' в.д. [Авдейко и др., 1984, 1986; Авдейко, Краснов, 1985; Черткова, Гусева, 1986; Бондаренко, Надежный, 1987; Зоненшайн, 1987; Зоненшайн и др., 1987; Демина и др., 1989; Леин и др., 1989; Надежный, Бондаренко, 1989; Обжиров и др., 1989, 1999, 2007; Черткова, Стунжас, 1990; Обжиров, 1993; Гинзбург, Соловьев, 1994; Соловьев и др., 1994; Soloviev, Ginsburg, 1994, 1997; Баранов и др., 1996; Basov et al., 1996; Гавриленко, 1997; Gaedicke et al., 1997; Веселов и др., 2000, 2006; Матвеева, Соловьев, 2003; Соловьев, 2003; Тектоника ..., 2004; Глумов и др., 2005; Бондаренко, Рашидов, 2006, 2021a; Леин, Иванов, 2009; Шакиров, 2018; Шакиров и др., 2019 и др.].

По своей форме выявленные гидроакустические аномалии напоминали факелы, которые фиксировались от дна моря на глубине около 700 м до глубин 400–200 м и получили в дальнейшем название “Парамуширские гидроакустические аномалии”.

Первоначально было высказано предположение о газогидротермальной природе выявленных гидроакустических аномалий [Авдейко и др., 1984, 1986; Авдейко, Краснов, 1985; Черткова, Гусева, 1986], а позднее – об их газовой природе и развитии в данном районе процессов гидратообразования в верхней части осадочного разреза [Бондаренко, Надежный, 1987].

В 1986 г. в рейсе П¹ научно-исследовательского судна (НИС) “Академик Мстислав Келдыш” с целью изучения предполагаемых гидротермальных выходов дна в районе гидроакустических аномалий было обследовано с помощью подводного обитаемого аппарата (ПОА) “Пайсис” [Зоненшайн, 1987; Зоненшайн и др., 1987; Леин и др., 1989; Черткова, Стунжас, 1990; Баранов и

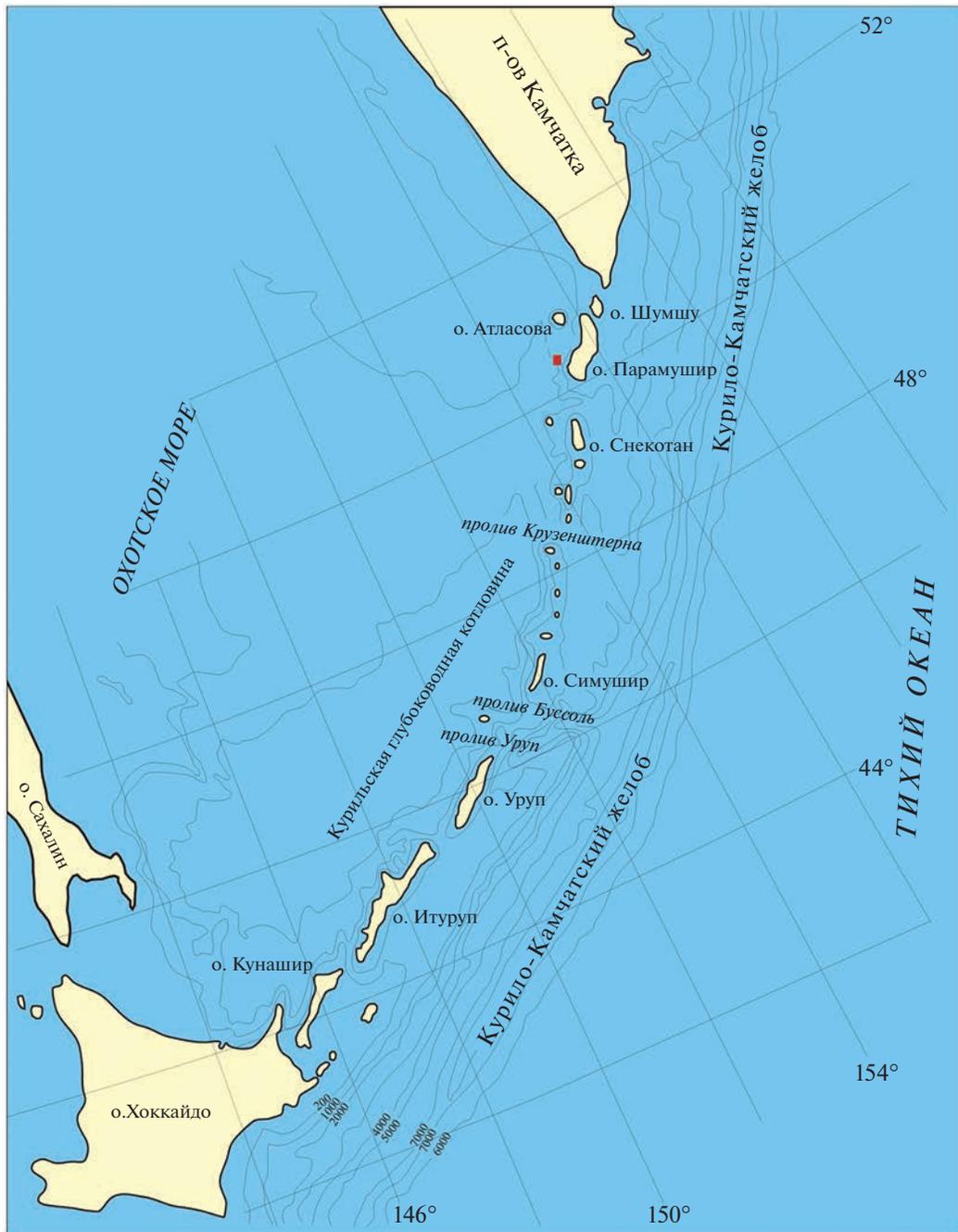


Рис. 1. Местоположение Парамуширских гидроакустических аномалий.

др., 1996]. Выполнено по разным источникам – 10 [Черткова, Стунжас, 1990], 11 [Зоненшайн, 1987; Зоненшайн и др., 1987] или 13 погружений ПОА [Баранов и др., 1996]. По этим данным, характерными формами микрорельефа в районе акустической аномалии являются хаотично расположенные холмы, провальные воронки и ямы. На дне были обнаружены крупные колонии полихет, бактериальные маты, скопления раковин моллюсков, крупные глыбы карбонатных пород.

Здесь же были встречены карбонатные корки, цементирующие грунт [Зоненшайн, 1987; Зоненшайн и др., 1987].

Во время этих исследований никаких гидротермальных источников выявлено не было. В месте проявления гидроакустических аномалий были отмечены рассеянные выделения пузырьков газа в водную толщу, в основном метана. При литологических исследованиях грунтовой трубкой с глубины 3 м ниже дна были подняты газовые гид-

раты [Зоненшайн, 1987; Зоненшайн и др., 1987]. Позднее в этом месте газовые гидраты были подняты в рейсе НИС “Геолог Петр Андропов” [Гинзбург, Соловьев, 1994].

Л.П. Зоненшайн с соавторами связывали образование газового источника (и, соответственно, образование газогидратов) с внедрением вулканических куполов в осадочную толщу и воздействием тепла, вызванного этим явлением [Зоненшайн, 1987; Зоненшайн и др., 1987].

В работе [Богданова и др., 1987] написано, что “... карбонатные стяжения, состоящие из тонкокристаллического арагонита, в некоторых колонках, отобранных в рейсе 11^а НИС “Академик Мстислав Келдыш”, составляют до половины массы осадка, а содержание CaCO_3 изменяется в диапазоне от 45 до 70%”.

Также в 1986 г. сахалинскими учеными в рейсе 31 НИС “Пегас” районе Парамуширских гидроакустических аномалий в трех драгах были подняты алевролитовые желваки причудливой формы с карбонатным цементом и тонкими карбонатными прожилками, и сделан вывод о том, что эти образования, возможно, связаны с гидротермами [Каталог ..., 1992]. Из работ [Астахова, Горбаренко, 1987, 1988; Астахова, Сорочинская, 1989; Астахова, 2007] следует, что одна изученная конкреция сцементирована арагонитом, в образцах присутствует значительное количество органических останков, а также приведены химические составы трех образцов и изотопные составы кислорода и углерода шести образцов.

В 61 рейсе НИС “Академик М.А. Лаврентьев” в 2013 г. в районе Парамуширских гидроакустических аномалий сотрудниками Института биологии моря ДВО РАН были выполнены глубоководные исследования с помощью погружаемого телеуправляемого подводного аппарата “Сомаче” и сделаны интересные находки глубоководных брюхоногих моллюсков-букцинид, а также отмечена аномально высокая концентрация растворенного метана [Гульбин, Ивин, 2015].

В работе [Бондаренко, Рашидов, 2006], основываясь на результатах исследований, выполненных в трех рейсах НИС “Вулканолог” на участке размером 38×22 км, был сделан вывод о том, что Парамуширские гидроакустические аномалии приурочены к долгоживущей, активной, по крайней мере с неогена, зоне глубинных разломов. Активность в пределах выделенной зоны проявилась в значительных вертикальных и, возможно, горизонтальных движениях по разломам, вулканизме и гидротермальной деятельности. Причиной гидротермальной активности явилось формирование, совпадающей с зоной глубинных разломов, зоны грязевого вулканизма и выходов свободных газов в водную толщу. Большая мощность осадочного чехла и высокий тепловой поток

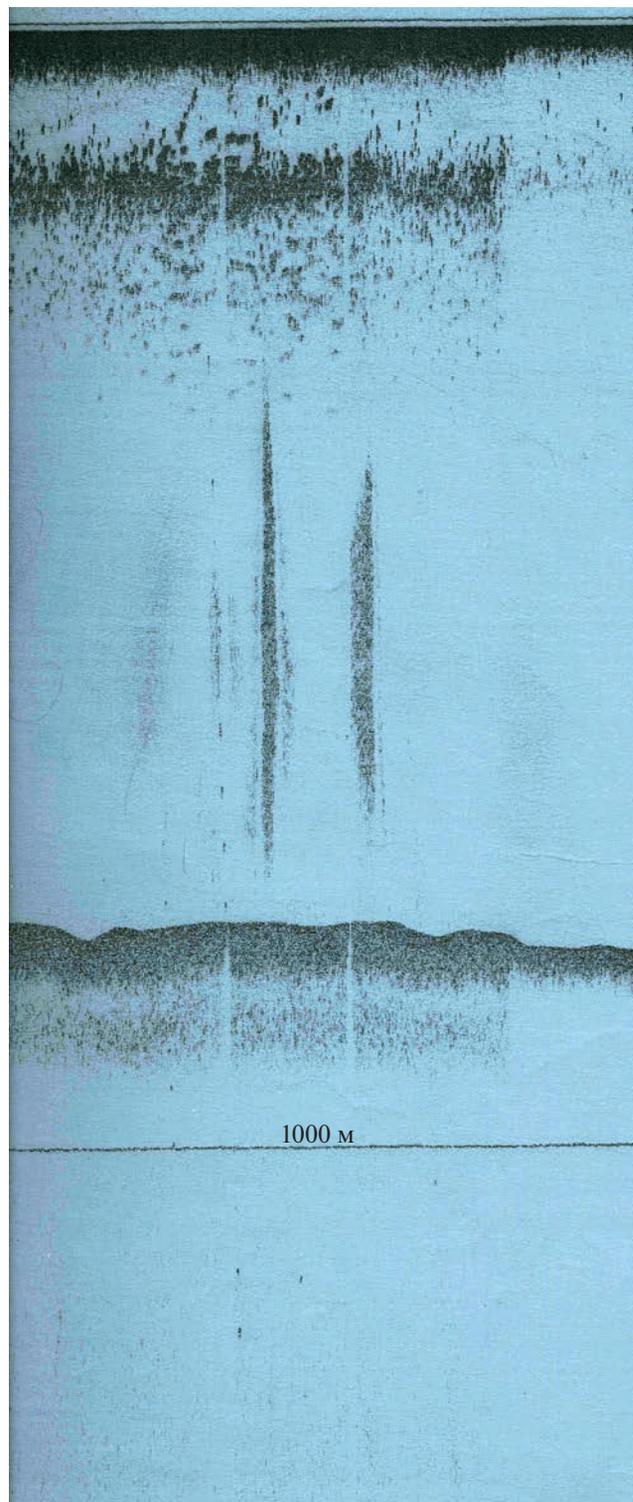


Рис. 2. Акустические помехи в водной толще, зафиксированные на самописце эхолота WD-110M (центральная частота 12,5 кГц) 21.07.1989 г. на ходу НИС “Вулканолог”.

способствовали генерации значительных объемов газа, который мигрируя и связываясь в кристаллогидраты, формирует газонепроницае-



Рис. 3. Морфология карбонатных стяжений, отобранных в районе Парамуширских гидроакустических аномалий в рейсе 11^а НИС “Академик Мстислав Келдыш”.

мый газогидратный экран. Следует отметить, что проявления подводного грязевого вулканизма выявлены и в других районах Курильской островной дуги [Бондаренко, Рашидов, 2011, 2021б].

Информацию о проведении геолого-геофизических работ в районе Парамуширских гидроакустических аномалий в период с 1991 по 2021 гг. авторы настоящей работы не смогли найти ни в опубликованных литературных источниках, ни в сети Интернет. И только 18 августа 2021 г. сотрудники Тихоокеанского океанологического института ДВО РАН во время рейса НИС “Академик М.А. Лаврентьев” на записях эхолотного промера вновь зафиксировали акустические помехи в водной толще, которые отмечались с глубин от 800 м до глубин 600 м [Валитов и др., 2022; <http://xn--80aphn.xn--plai/news/2021-06-15/geologo-geofizicheskaya-ekspeditciya-toi-dvo-ranv-vostochnoy-ch>]. Таким образом, в настоящее время можно уверенно говорить о том, что акустические помехи в водной толще отчетливо фиксируются в этом районе в течение 39 лет.

Отобранные в рейсе 11^а НИС “Академик Мстислав Келдыш” в районе Парамуширских гидроакустических аномалий карбонатные стя-

жения, несмотря на длительную историю исследования донных отложений этого района и имеющиеся публикации [Астахова, Горбаренко, 1987, 1988; Богданова и др., 1987; Астахова и др., 1993; Астахова, Сорочинская, 1999; Астахова, 2007], до сих пор не были детально изучены. Авторы настоящей работы попытались заполнить существующий пробел.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В рамках интеграционных исследований были изучены карбонатные стяжения из коллекции Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, отобранные в рейсе 11^а НИС “Академик Мстислав Келдыш” и представляющие собой уплощенные лепешковидные образования, кораллоподобные веточки, неправильные прямоугольники и квадраты (рис. 3).

Цвет стяжений – белый с оттенками зеленого и серого. Порода средне-, местами плотно сцементирована, хорошо видно ее ажурное строение (рис. 4). В поровых пространствах обычно заключены минеральные и биогенные компоненты вмещающего осадка. При надавливании поро-

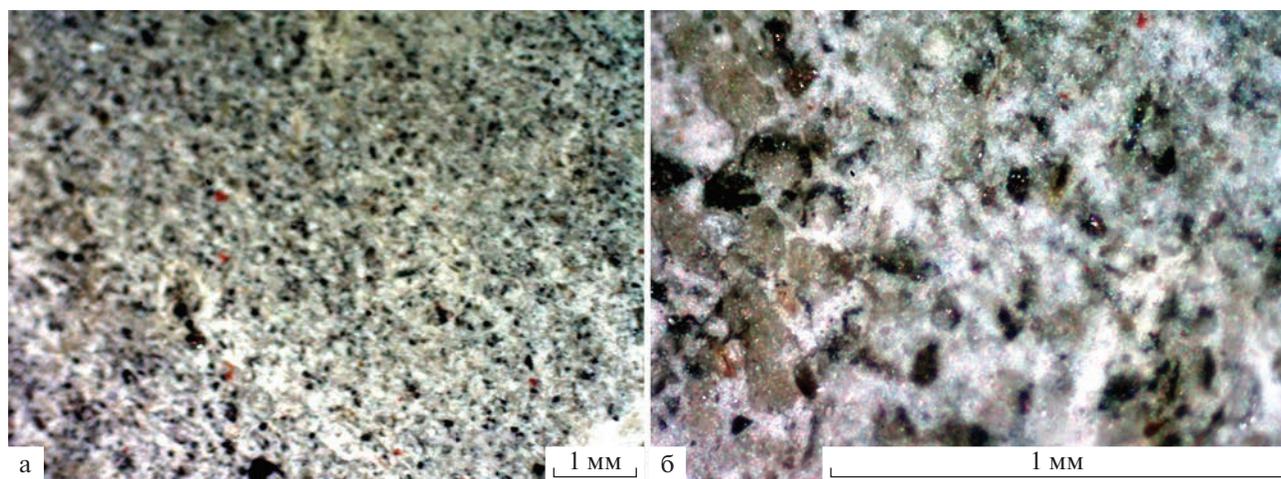


Рис. 4. Структура поверхности карбонатных стяжений.

Съемка в отраженном свете при увеличениях оптического микроскопа: а – 9.6×, б – 32×.

распадается на составляющие песчаной размерности. Стяжения очень слабо реагируют с соляной кислотой.

Исследования проводились с помощью оптического микроскопа фирмы Carl Zeiss Jena и сканирующего электронного микроскопа VEGA3 TESCAN с приставкой для энергетического дисперсионного рентгеновского микроанализа. Для изучения минерального состава использовался рентгеновский аппарат Дрон D-8 advans фирмы Брюкер с Cu-анодом.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Минеральный состав и строение изученных образований хорошо иллюстрирует рис. 5. Видно (см. рис. 5а), что они состоят из разрозненных и неравномерно распределенных свежих минералов (плаггиоклаз, пироксен, магнетит и др.) и обломков вулканитов (стекло, эффузивы) размером от сотых до десятых долей мм, сцементированных слабо и/или хорошо раскристаллизованным арагонитом. Особенностью состава породы [Бондаренко и др., 2022] является нахождение в ней значительного количества органических остатков: известковых скелетов фораминифер, кремневых панцирей диатомей и некоторых других организмов (рис. 6).

Валовый состав карбонатных стяжений подтвержден химическими анализами (табл. 1). Среди породообразующих элементов преобладают высокие содержания CaO и CO₂, а количественное распределение остальных оксидов чрезвычайно неравномерно от образца к образцу. Среди малых элементов обращает на себя внимание повышенное количество Sr, S и частично Ba и V.

Рентгеноструктурный анализ порошка породы (см. рис. 5б), показал, что она состоит из арагони-

та, кварца, плаггиоклаза и небольшого количества смектита. Основной фазой является арагонит, наиболее интенсивные пики которого ($d_{\alpha}/n = 3.40, 3.28, 2.70$) четко проявлены на рентгенограмме. Меньшая интенсивность отмечена для пиков плаггиоклаза, смектита, кварца и для гало вулканического стекла. Рефлексы кальцита на рентгенограммах отсутствуют.

Арагонит присутствует в виде сплошных комковатых масс или тонких кристаллов и удлиненных игл (отношение ширина/длина = 1/(10–15)). Размер игольчатых кристаллов арагонита в длину 0.01–0.1, а в ширину 0.001–0.03 мм. В трещинных и свободных пространствах наблюдаются скопления подобных веерообразных кристаллов, растущих внутрь пустот (см. рис. 6, 7). Среди обломочной части хорошо видны органические остатки и заключенные в пустотах внутри их скелетов новообразованные “шарики” пирита (см. рис. 7).

Арагонит. Этот минерал замечателен тем, что, имея одинаковый химический состав с кальцитом (CaCO₃), является ромбической полиморфной модификацией последнего. Химический состав Припарамуширского арагонита представлен в табл. 2, пересчет анализов на минералогические формулы дан в Приложении к табл. 2. Колебания в содержании CaO (мас. %) в обр. 1413 от 48 до более 53, в обр. 1419 от 53–54.5. Во всех случаях по сравнению с теоретическим составом арагонита (CaCO₃) наблюдается очень небольшое превышение в количестве углерода и недостаток Ca. Стронций, который часто считают для арагонита обязательной примесью, или отсутствует, или присутствует в количестве 1–1.5 мас. %, что в пересчете на формулу минерала составляет не более 0.01 формульных единиц (ф.е.). Как примеси присутствуют Mg, Na, их количество не больше 0.01–0.02 ф.е. Реже отмечаются Fe, Sc, Mo, но их

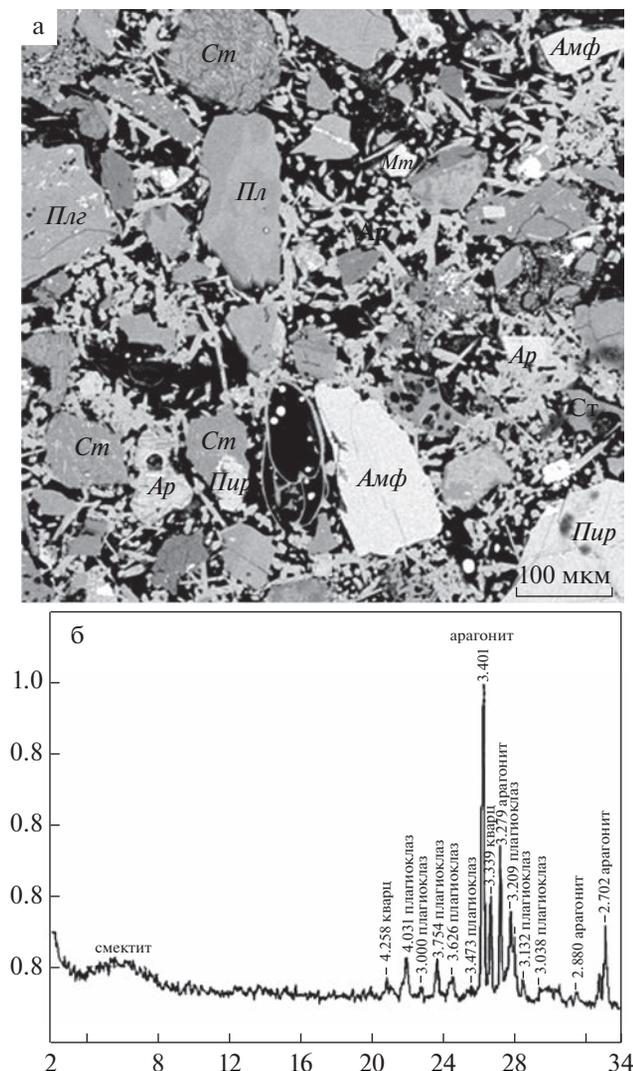


Рис. 5. Структурные особенности и минеральный состав типичного участка драгированной породы.

а – фото участка породы (сканирующий электронный микроскоп VEGA3 TESCAN с приставкой для энергетического дисперсионного рентгеновского микроанализа); б – рентгенограмма порошка драгированной породы (рентгеновский аппарат Дрон D-8 advans фирма Брюкер, Си-анод, число интервалов 1, режим пошаговый. Аналитик Е.В. Покровская, Геологический институт РАН).

Буквенные обозначения (здесь и на последующих рисунках): См – смектит, Кв – кварц, Пл – плагиоклаз, Пир – пироксен, Ар – арагонит, Ст – вулканическое стекло, Эф – эффузивная порода.

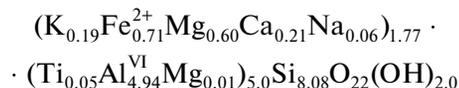
так мало, что можно не учитывать при пересчете на формульный состав.

Плагиоклаз. Это второй минерал по степени распространения в карбонатных стяжениях представлен кристаллами и их обломками. Химический состав плагиоклаза приведен в табл. 3 и в Приложении к ней. Наблюдается широкий разброс в содержании основных минералообразующих

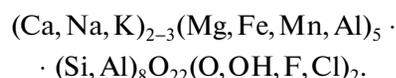
элементов, что отражает колебания состава отдельных зерен плагиоклаза от олигоклаза до битовнита. При этом основные плагиоклазы встречаются чаще. В составе плагиоклазов почти нет элементов-примесей. Единственное исключение составляет калий, но и его количество составляет десятые доли процента, повышаясь только в одном случае – в редко встречаемом олигоклазе до 2.4 мас. %.

Пироксен. Химический состав минерала приведен в табл. 4 и в Приложении к ней. Среди проанализированных зерен можно выделить четыре разновидности. К первой группе относится состав с примерно равным содержанием кальция и магния и с низким железом (5 анализов). Среднее содержание формульных единиц (%): Ca = 42, Mg = 43, Fe = 15. Во второй группе соотношения компонентов примерно такие же, но количество кальция и магния ниже, а железа выше (%): Ca = 35, Mg = 37, Fe = 28 ф.е. (2 анализа). Третья группа характеризуется примерно равным относительно низким количеством кальция и железа и повышенным магния (%): Ca = 27, Mg = 47, Fe = 28 ф.е. (3 анализа). Четвертая группа, самая малочисленная (один анализ), в которой близкие количества железа и кальция и низкий магний (%): Ca = 43, Mg = 18, Fe = 39 ф.е. На диаграмме составов пироксена (рис. 8) видно, что все зерна характеризуют авгит.

В карбонатных стяжениях арагонит, плагиоклаз и пироксен являются основными породообразующими минералами, однако помимо них присутствуют зерна других минералов, среди которых в первую очередь нужно отметить *амфибол*. Он встречается в виде редких пластинчатых обломков коричневого цвета с сильным плеохроизмом и хорошо выраженной спайностью. Химический состав минерала приведен в табл. 5. Пересчет состава приводит к следующей минералогической формуле:



при теоретическом составе моноклинной роговой обманки:



В составе описываемого минерала наблюдается небольшой недостаток суммы катионов (6.8 против теоретического 7–8). Предположительно минерал можно определить, как низкокальциевую роговую обманку группы куммингтонита.

Обломки *кварца* присутствуют в очень небольшом количестве. По химизму это практически чистый SiO₂ с мизерной примесью алюминия и кальция (см. табл. 5). Другим представителем

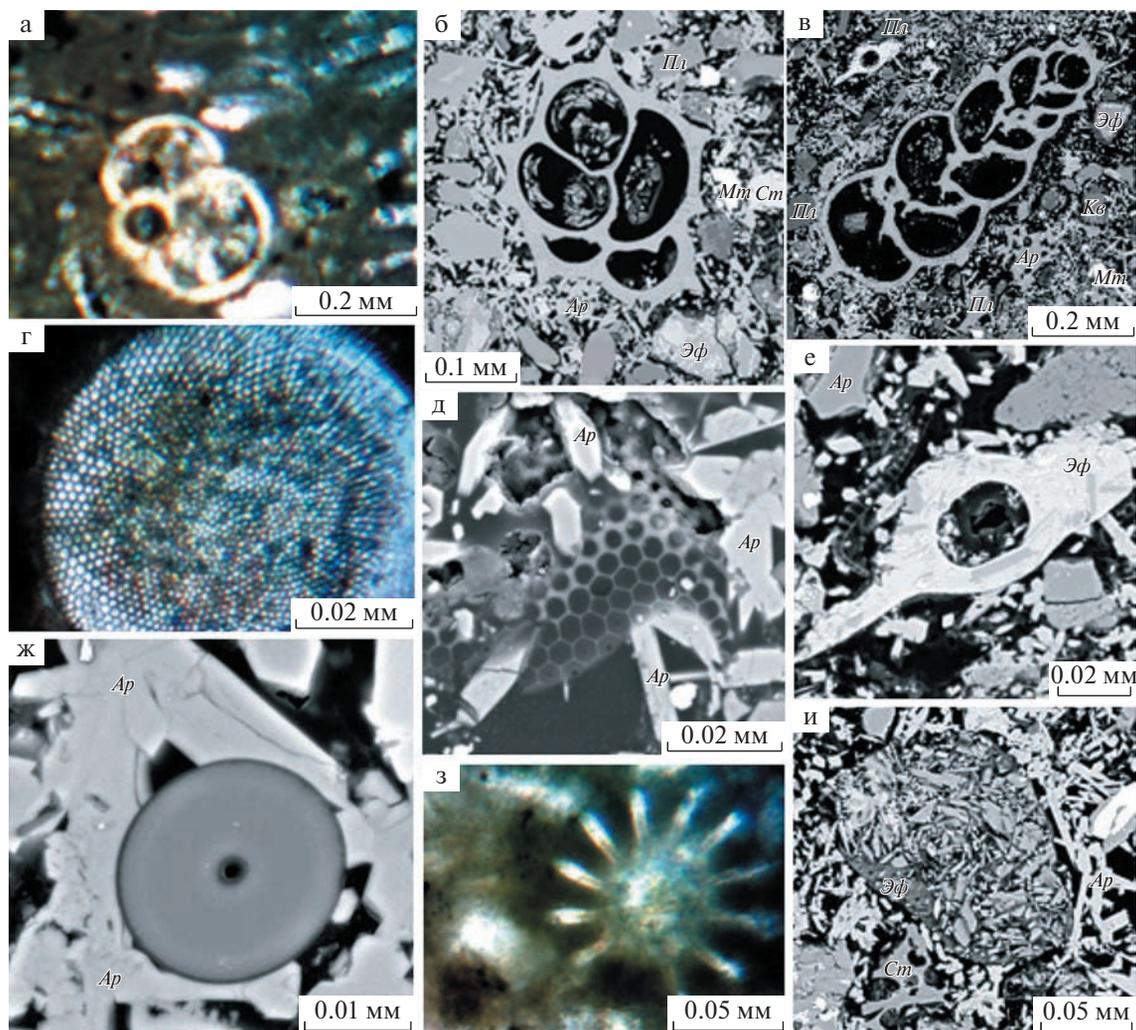


Рис. 6. Разновидности ископаемых организмов и обломков вулканитов, встреченных в отобранных образцах пород. Сканирующий электронный микроскоп, на фото на переднем плане: а, б, в – известковые скелеты фораминифер; г, д – кремневые панцири диатомей; е – обломок слабо раскристаллизованного стекла (фрагмент фото “в”); ж, з – остатки ископаемых микроорганизмов, не определенные авторами; и – обломок плагноклазовой эффузивной породы. На всех фото в цементирующей массе хорошо видны игольчатые и пластинчатые кристаллы арагонита.

кремнезема являются обломки *вулканического стекла*. Встречаются его плотные, тонкоигольчатые, шестоватые и пузырьчатые разновидности. Все они имеют кислый состав (SiO_2 – 73–75, Al_2O_3 – 12–14 мас. %). Характерной особенностью стекла является его калиевая специфика (содержание K_2O от 1.5 до 6 мас. %) (см. табл. 5). Также можно отметить единичные находки таких алюмосиликатов как *цеолит (натролит?)* и *сметит*. Но эти минералы тесно ассоциируют с обломками вулканитов и, по-видимому, также, как и последние, привнесены в осадок извне.

Среди рудных минералов встречены обломочный *магнетит* и новообразованный *пирит* (см. рис. 7). Выделения магнетита трещиноваты, разрушены. Пирит встречается редко и четко приурочен к остаткам микроорганизмов или к краевым

зонам кристаллокластов магнетита. Положение минерала в породе и форма его выделений не вызывают сомнения о главенствующей роли в его образовании сульфатредуцирующих бактерий. Химический состав минералов приведен в табл. 6. Если в анализе магнетита две трети количества суммарного железа пересчитать на трехвалентную форму, то суммарное количество анализа будет 98.62 мас. %, т.е. наблюдается некоторая степень преобразования минерала, что подтверждается недостатком катионов в пересчитанной формуле: $[\text{Mn}_{0.01}\text{Mg}_{0.05}\text{Fe}_{0.47}^{+2}]_{0.53}(\text{V}_{0.02}\text{Ti}_{0.07}\text{Al}_{0.12}\text{Fe}_{2.07}^{+3})_{2.28}]_{2.81}\text{O}_4$. Не исключено, что некоторая часть магнетита замещена гидроксидом железа. Как видно магнетит содержит небольшое количество примесных Al, Ti, V, Mn, Mg. В отличие от магнетита в пирите наблюдается небольшой избыток в анионной ча-

Таблица 1. Химический состав карбонатных стяжений

Обр. №	1413а	1413б	1413в	1419/1	1419/1	1394/1
мас. %						
SiO ₂	38.03	15.42	21.41	21.25	31.04	21.01
TiO ₂	0.45	0.19	0.27	0.31	0.38	0.29
Al ₂ O ₃	8.95	3.19	4.16	5.01	6.20	3.90
Fe ₂ O ₃	1.76	0.53	0.95	1.10	1.77	1.14
FeO	1.56	0.74	0.86	0.94	0.87	0.74
MnO	0.07	0.03	0.04	0.04	0.06	0.04
MgO	3.10	1.37	1.51	1.39	1.70	1.31
CaO	24.14	43.13	39.88	39.73	33.19	40.18
Na ₂ O	2.22	0.90	1.12	1.20	1.62	1.19
K ₂ O	0.98	0.48	0.61	0.66	0.96	0.63
P ₂ O ₅	0.09	0.03	0.04	0.05	0.07	0.04
ппп, %	18.49	33.92	29.06	28.21	22.03	29.45
Сумма	99.84	99.93	99.91	99.89	99.87	99.92
CO ₂	15.93	31.68	27.34	27.12	20.03	26.96
H ₂ O	1.17	0.73	0.92	0.71	0.99	1.01
ppm						
As	<5.0	6.6	<5.0	<5.0	5.3	<5.0
Ba	238	168	193	178	268	152
Co	6.6	<5.0	<5.0	<5.0	<5.0	<5.0
Cr	34	41	33	33	32	33
Cu	37	30	40	28	64	40
Ga	10	<5.0	<5.0	7.2	9.6	5.6
Mo	<2.0	<2.0	<2.0	3.2	8.6	<2.0
Nb	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0
Ni	16	14	9.4	13	13	13
Pb	8.6	<5.0	6.9	<5.0	6.6	7.1
Rb	17	<5.0	5.1	5.4	19	9.3
S	4980	5636	5257	5352	5251	4784
Sc	17	8.4	6.9	9.00	14	5.3
Sr	4385	9233	7830	8028	5981	8102
Th	3.9	7.9	6.7	7.0	5.3	7.0
U	8.4	16	14	14	11	14
V	159	92	134	143	145	127
Y	13	4.1	6.4	6.8	10	6.3
Zn	36	4.2	9.1	9.9	30	10
Zr	47	7.1	8.4	13	30	8.2

Примечание. Данные рентгенофазового анализа, аналитик Б.В. Ермолаев (Геологический институт РАН).

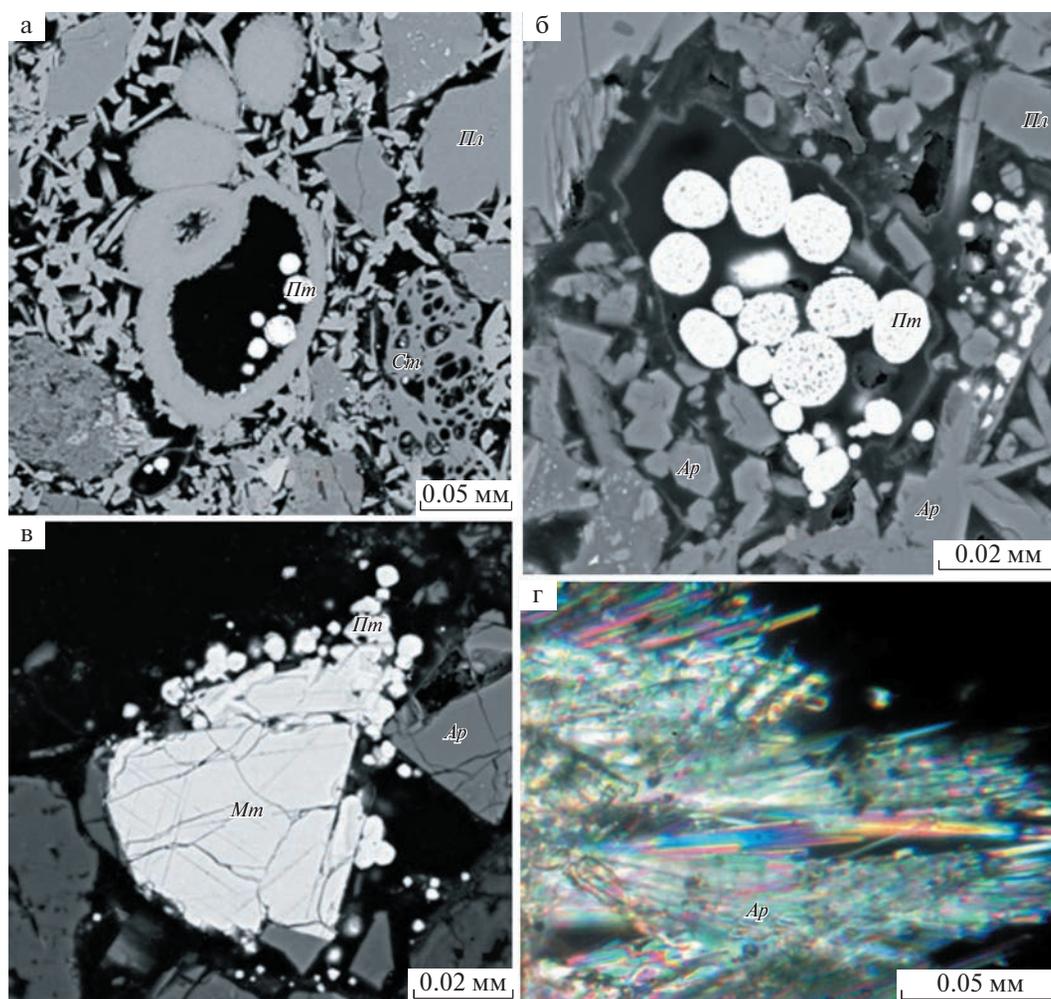


Рис. 7. Морфология магнетита, пирита и арагонита.

Локализация шаровидных друз, состоящих из мельчайших кристаллов аутигенного пирита: а – внутри свободного пространства в скелете фораминиферы; б – в поровом пространстве цементирующей массы породы в ассоциации с новообразованным арагонитом; в – вокруг обломка первичного магнетита; г – заполнение трещинного пространства веерообразным скоплением игольчатых кристаллов арагонита. а–в – сканирующий электронный микроскоп; г – оптический микроскоп.

сти – количество серы несколько выше теоретического (см. табл. 6).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно приведенному материалу, можно констатировать, что карбонатные стяжения по составу и структуре представляют собой туфогенно-осадочную породу, содержащую в разных соотношениях *привнесенные* кристалло-, лито-, витрокласты, а также кремневые и карбонатные микрофаунистические остатки, сцементированные аутигенным арагонитом.

Псевдогалечная форма стяжений, наличие ко-сой слоистости, неравномерное распределение минеральных составляющих в породе указывают на осадконакопление в условиях подвижной вод-

ной среды. Привнос кластической составляющей породы, судя по неоднородному минеральному составу (плагноклазы от начальных номеров альбита до конечных битовнита, одновременное присутствие высококальциевого пироксена, низкокальциевого амфибола, кварца, кислого вулканического стекла), осуществлялся из разных источников в условиях нестабильной гидродинамики вод. Не исключен эоловый привнос пепла. Все перечисленные минеральные составляющие породы, в том числе реакционноспособное вулканическое стекло, не несут признаков вторичного изменения и, соответственно, не могут быть источником кальция для формирования арагонита.

В отношении биогенной составляющей породы можно отметить повышенное количество и разнообразие органических остатков (панцири

Таблица 2. Химический состав арагонита (мас. %)

Альбом	22.03.22												24.03.22				
Обр. №	1413												1419				
Зерно №	2			4		5				13			1		11		
Анализ №	1	2	4	19	21	27	33	37	38	50	51	52	1	12	16	19	20
CaO	53.66	53.65	50.21	52.69	52.64	49.09	51.31	50.46	49.21	50.98	51.25	48.76	54.39	53.38	54.00	54.15	54.53
CO ₂	46.29	50.05	53.34	48.15	50.07	44.24	43.61	44.35	44.85	42.95	45.17	45.17	56.90	46.71	53.30	60.18	54.25
SiO ₂			3.4					0.87	3.12			0.91	2.39				
Al ₂ O ₃		0.17	0.58		0.27		0.12	0.25	1.27			0.31				0.14	
ΣFeO + + Fe ₂ O ₃			0.26					0.18	0.14	0.15	0.21	0.41			0.19		0.18
MgO	0.22	0.20	0.19			2.1		0.13		0.25		0.22	0.95	0.35	0.76		0.63
Na ₂ O			0.32	0.31	0.40	0.52	0.29	0.38	0.7	0.24	0.26	0.24	0.14			0.44	
SrO			1.2	1.14	1.25	0.98	1.17	1.14				1.2	1.12	1.29		1.46	
Sc ₂ O ₃									0.35			0.36		0.42			
MoO		0.51										0.57					0.43
Сумма	100.18	104.58	109.50	102.28	104.62	96.94	96.5	97.75	99.64	94.57	99.57	98.98	112.38	102.15	108.25	116.37	110.02

Приложение к таблице 2. Пересчет приведенных анализов на минералогические формулы арагонита

Образец №	Анализ №	Формула (теоретически CaCO ₃) *)	Положение минерала в породе
1413	1	Ca _{0.93} C _{1.03} O ₃	Стенка скелета фораминиферы
	2	Ca _{0.89} C _{1.05} O ₃	
	4	Na _{0.01} Sr _{0.01} Ca _{0.80} C _{1.09} O ₃	Мелкокристаллический цемент породы
	19	Na _{0.01} Sr _{0.01} Ca _{0.89} C _{1.04} O ₃	
	20	Na _{0.01} Sr _{0.01} Ca _{0.87} C _{1.05} O ₃	
	27	Na _{0.02} Sr _{0.01} Ca _{0.90} C _{1.03} O ₃	Стенка панциря диатомеи
	33	Sr _{0.01} Ca _{0.94} C _{1.02} O ₃	
	37	Sr _{0.01} Ca _{0.99} C _{1.03} O ₃	Мелкокристаллический цемент породы
	38	Ca _{0.90} C _{1.04} O ₃	
	50	Ca _{0.95} C _{1.02} O ₃	
52	Sr _{0.01} Ca _{0.92} C _{1.03} O ₃		
53	Sr _{0.01} Ca _{0.89} C _{1.06} O ₃		
1419	1	Mg _{0.02} Ca _{0.81} C _{1.08} O ₃	Стенка скелета фораминиферы
	12	Na _{0.01} Sr _{0.01} Ca _{0.92} C _{1.03} O ₃	Мелкокристаллический цемент породы
	16	Mg _{0.01} Ca _{0.85} C _{1.07} O ₃	Стенка скелета фораминиферы
	19	Na _{0.01} Sr _{0.01} Mg _{0.01} Ca _{0.77} C _{1.10} O ₃	Мелкокристаллический цемент породы
	20	Mg _{0.02} Ca _{0.84} C _{1.07} O ₃	Стенка скелета фораминиферы

Примечание. *) – присутствие Al и Si рассматриваются как примесь, не входящая в состав минерала.

Таблица 3. Химический состав плагиоклаза (мас. %)

Обр. №	1413							1419
Зерно №	4			5		6		1
Анализ №	16	22	25	29	34	43	4	9
SiO ₂	44.59	52.72	47.88	50.28	56.47	46.76	55.44	46.59
Al ₂ O ₃	34.07	29.12	32.57	29.86	20.99	31.03	25.8	36.91
ΣFeO + Fe ₂ O ₃	0.79	0.4	0.83	0.36	1.17	1.2	0.27	0.57
MnO	1.5							
CaO	17.3	11.09	15.09	12.3	4.41	15.16	8.24	18.45
Na ₂ O	1.5	5.05	2.86	4.08	6.92	2.63	6.45	1.32
K ₂ O				0.19	2.37	0.14	0.37	
Sc ₂ O ₃	0.18							
Сумма	98.43	98.39	99.22	97.08	92.33	96.91	96.56	103.84
Положение в породе	Вкрапленники					Микролиты		Вкрапленник

Приложение к таблице 3. Пересчет приведенных анализов на минералогические формулы плагиоклаза

Образец №	Анализ №	Минералогическая формула	Плагиоклаз №
1413	16	[Na _{0.13} Ca _{0.86} Mn _{0.06}] _{1.05} (Al _{1.86} Fe _{0.03} ³⁺ Si _{2.06}) _{3.95} O ₈	Битовнит 85
	22	[Na _{0.45} Ca _{0.55}] _{1.00} (Al _{1.57} Fe _{0.01} ³⁺ Si _{2.42}) _{4.00} O ₈	Лабрадор 54
	25	[Na _{0.25} Ca _{0.75}] _{1.00} (Al _{1.77} Fe _{0.03} ³⁺ Si _{2.20}) _{4.00} O ₈	Битовнит 74
	29	[Na _{0.37} K _{0.01} Ca _{0.62}] _{1.0} (Al _{1.64} Fe _{0.01} ³⁺ Si _{2.35}) _{4.0} O ₈	Лабрадор 61
	34	[Na _{0.65} K _{0.15} Ca _{0.23}] _{1.03} (Al _{1.20} Fe _{0.05} ³⁺ Si _{2.75}) _{4.0} O ₈	Олигоклаз 22
	43	[Na _{0.24} K _{0.01} Ca _{0.76}] _{1.01} (Al _{1.73} Fe _{0.05} ³⁺ Si _{2.21}) _{3.97} O ₈	Битовнит 77
	46	[Na _{0.58} K _{0.02} Ca _{0.40}] _{1.0} (Al _{1.42} Fe _{0.01} ³⁺ Si _{2.57}) _{4.0} O ₈	Андезин 41
1419	9	[Na _{0.12} Ca _{0.88}] _{1.0} (Al _{1.92} Fe _{0.02} ³⁺ Si _{2.063}) _{4.0} O ₈	Битовнит 88

Примечание. Теоретический состав плагиоклаза [Na,Ca](Al,Si)_{4.0}O₈.

диатомей, скелеты фораминифер, следы бактериальных матов и др.). Карбонатные стяжения на всю глубину пронизаны микропорами, которые могут быть свидетельством жизнедеятельности бактерий, а также путями миграции газов.

Цементирующий породу арагонит распределен достаточно равномерно. Его кристаллографически хорошо оформленные кристаллы расположены в межзерновых пространствах и не приурочены

к каким-либо минеральным или фаунистическим компонентам породы. Важно отметить, что веерообразные друзы удлиненных кристаллов заполняют трещинные пространства. Такое местоположение и форма минерала обычны при его образовании в результате синтеза и свободного роста из раствора. Зональных или концентрически зональных структур арагонита, характерных для его биогенного происхождения, не встречено.

Таблица 4. Химический состав пироксенов (мас. %)

Обр. №	1413										1419			
	4а		5а		6а		13а		1а		Микролит	Вкрапленники		
Фото	9	12	14	31	41	42	47	54	5	7			10	
Анализ №	51.09	50.86	50.71	43.19	50.48	47.34	46.00	42.34	48.11	46.4	52.28			
SiO ₂	0.36	0.49	0.25	1.82	0.29	0.85	1.38	1.76	1.49	1.53	0.98			
TiO ₂	1.93	1.64	2.07	8.58	1.58	6.56	8.53	8.57	8.95	8.81	2.35			
Al ₂ O ₃	8.14	10.36	7.90	13.40	11.87	8.44	15.50	12.26	14.11	13.74	16.10			
ΣFeO + Fe ₂ O ₃	0.65	0.42	0.42	0.49	0.64	0.19	0.4	0.51	0.75	0.56	0.73			
MnO	15.01	15.03	16.21	13.50	14.11	13.97	9.51	14.01	15.25	14.78	14.52			
MgO	21.04	19.8	20.07	11.06	18.95	21.32	14.17	10.89	11.54	11.69	16.55			
CaO				1.5			0.91	1.61	1.69	1.71				
Na ₂ O				0.65			0.63	0.52	0.59	0.56				
K ₂ O														
ΣС ₂ O ₃		0.17												
Сумма	98.22	98.76	97.63	94.20	97.93	98.66	97.03	92.46	102.48	99.79	103.50			
Положение в породе	Вкрапленники				Микролит		Вкрапленник		Микролит		Вкрапленники			

Приложение к таблице 4. Пересчет приведенных анализов на минералогические формулы пироксена

Образец №	Анализ №	Минералогическая формула	Доля элемента, %		
			Ca	Mg	Fe
1413	9	{Ca _{0,851} Mn _{0,021} Fe _{0,128} } _{1,0} [Fe _{0,094} Mg _{0,845} Ti _{0,010} Fe _{0,035} Al _{0,017}] _{1,0} (Al _{0,072} Si _{1,928}) _{2,0} O ₆	43	45	14
	12	{Ca _{0,802} Mn _{0,013} Fe _{0,184} } _{1,0} [Fe _{0,090} Mg _{0,847} Ti _{0,014} Fe _{0,049}] _{1,0} (Fe _{0,004} Al _{0,073} Si _{1,923}) _{2,0} O ₆	41	43	16
	14	{Ca _{0,812} Mn _{0,013} Fe _{0,175} } _{1,0} [Mn _{0,000} Fe _{0,009} Mg _{0,912} Ti _{0,007} Fe _{0,065} Al _{0,006}] _{1,0} (Al _{0,086} Si _{1,914}) _{2,0} O ₆	42	46	12
	31	{Na _{0,114} Ca _{0,465} Mn _{0,016} Fe _{0,184} } _{1,0} [Mg _{0,188}] _{1,0} [Mg _{0,601} Ti _{0,054} Fe _{0,255} Al _{0,090}] _{1,0} (Al _{0,065} Si _{1,694}) _{2,0} O ₆	27	47	26
	41	{Ca _{0,778} Mn _{0,021} Fe _{0,201} } _{1,0} [Fe _{0,137} Mg _{0,806} Ti _{0,008} Fe _{0,043} Al _{0,006}] _{1,0} (Al _{0,065} Si _{1,935}) _{2,0} O ₆	40	41	19
	42	{Ca _{0,857} Mn _{0,006} Fe _{0,137} } _{1,0} [Fe _{0,019} Mg _{0,781} Ti _{0,024} Fe _{0,109} Al _{0,066}] _{1,0} (Al _{0,224} Si _{1,776}) _{2,0} O ₆	45	41	14
	47	{Ca _{0,609} Mn _{0,014} Fe _{0,378} } _{1,0} [Fe _{0,142} Mg _{0,568} Ti _{0,042} Al _{0,248}] _{1,0} (Al _{0,155} Si _{1,845}) _{2,0} O ₆	36	33	31
	54	{Ca _{0,481} Mn _{0,018} Fe _{0,423} } _{1,0} [Fe _{0,078}] _{1,0} [Fe _{0,000} Mg _{0,783} Ti _{0,055} Al _{0,162}] _{1,0} (Al _{0,254} Si _{1,746}) _{2,0} O ₆	27	49	24
1419	5	{Na _{0,118} Ca _{0,444} Mn _{0,023} Fe _{0,195} } _{1,0} [Fe _{0,000} Mg _{0,193}] _{1,0} [Fe _{0,229} Ti _{0,040} Fe _{0,229} Al _{0,107}] _{1,0} (Al _{0,272} Si _{1,728}) _{2,0} O ₆	26	43	25
	7	{Na _{0,122} Ca _{0,462} Mn _{0,017} Fe _{0,164} } _{1,0} [Mg _{0,208}] _{1,0} [Mg _{0,605} Ti _{0,042} Fe _{0,259} Al _{0,094}] _{1,0} (Al _{0,289} Si _{1,711}) _{2,0} O ₆	43	18	39
	10	{Ca _{0,649} Mn _{0,024} Fe _{0,327} } _{1,0} [Fe _{0,148} Mg _{0,792} Ti _{0,027} Fe _{0,118} Al _{0,015}] _{1,0} (Al _{0,087} Si _{1,913}) _{2,0} O ₆	34	41	25

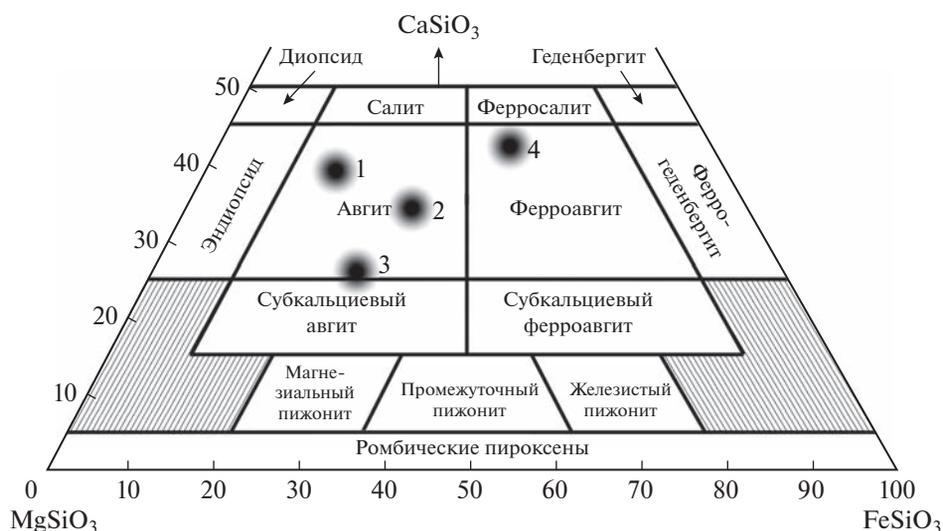


Рис. 8. Диаграмма состава пироксена, заключенного в карбонатных стяжениях. 1–4 – разновидности составов авгита (см. табл. 4).

Судя по примерно одинаковому количеству и отсутствию агрессивных отношений между привнесенными извне и кристаллизующимися на месте компонентами, их консолидация и превращение в осадочную породу были одновременными. В связи с этим наиболее информативные данные об условиях формирования породы можно получить, анализируя параметры становления

цементирующего порою аутигенного минерала – арагонита.

В литературе проблеме генезиса сходных карбонатных стяжений в донных осадках морей уделяется значительное внимание [Астахова, Горбаренко, 1988; Леин и др., 1989; Черткова, Стунжас, 1990; Shoji et al., 2005; Леин, Иванов, 2009; Гептнер, 2010; Обжиров и др., 2012; Лысенко, Шик,

Таблица 5. Химический состав силикатов и алюмосиликатов, встреченных в осадках впадины

Альбом	24.03.22	22.03.22			24.03.22				
Обр. №	1419	1413			1419				
Фото	36	4а			11а		1а		
Анализ №	3	15	17	23	17	18	4	6	3
Минерал	Амфибол	Стекло					Кварц		Опал биогенный
SiO ₂	50.65	73.4	72.93	74.76	77.4	76.34	99.37	99.04	69.78
TiO ₂	0.40	0.54	0.51	0.35	0.39	0.47			
Al ₂ O ₃	26.27	12.29	13.47	12.09	12.39	14.7	0.31	0.61	
ΣFeO + Fe ₂ O ₃	5.32	0.78	2.08	1.16	1.32	2.59	0.23		
MgO	2.59								
CaO	1.23	0.52	2.23	0.48	0.76	2.13	0.09	0.19	0.27
Na ₂ O	0.21	2.34	3.68	1.92	2.52	3.36			0.7
K ₂ O	0.93	5.98	2.94	4.48	5.43	1.38		0.16	
Сумма	87.61	95.86	98.20	95.25	100.21	101.39	100.00	100.00	90.20
Положение в породе	Обломок	Обломки							Край водоросли
		Плотные		Пористые	Плотные		Пористые	Плотные	

Таблица 6. Химический состав гидроксида и сульфидов железа (мас. %)

Обр. №	1419			
Зерно	7			11
Анализ №	13	14	15	21
O	22.78			
S		54.58	56.74	51.61
Si				0.41
Ti	2.87			
Al	1.38			
$\Sigma\text{Fe}^{+2} + \text{Fe}^{+3}$	65.16	42.84	42.47	43.85
Mn	0.62	0.32	0.39	
Mg	0.99			
Ca	0.08	0.20	0.26	0.51
K		0.18	0.13	
V	0.41			
Сумма	94.28	98.11	99.99	96.38
Формула минерала	$\text{Fe}_{2.81}\text{O}_4$	$\text{Fe}_{1.00}\text{S}_{2.22}$	$\text{Fe}_{1.00}\text{S}_{2.32}$	$\text{Fe}_{1.00}\text{S}_{2.05}$

2013; Намсараев и др., 2020; Логвина и др., 2022 и др.]. Показано, что карбонатные стяжения, аналогичные Припарамуширским, генетически связаны с придонными выходами метана (CH_4), который в ходе анаэробного окисления в присутствии сульфатредуцирующих бактерий окисляется микроорганизмами до бикарбоната по реакции: $\text{CH}_4 + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HS}^- + \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$. После этого образующийся бикарбонат реагирует с кальцием из окружающей среды с осаждением карбоната $\text{Ca}_2^+ + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CaCO}_3\downarrow + \text{H}^+$. В отдельных случаях формируется еще и пирит. В большинстве цитируемых выше работ отмечается, что минеральные разновидности CaCO_3 приурочены к местам пузырьковых выходов метана, которые поступают к поверхности через зоны разломов. В этих же местах наблюдается повышенное содержание захороненной микробиоты.

Б.М. Валяев [2013, стр. 3] связывает пути миграции газообразных углеводородов с разрывными и сбросовыми нарушениями в зонах развития грабенных, "... каналы контролируются, как правило, инъекционными структурами типа диапиров, псевдодиапиров, труб (chimneys); наиболее интенсивные из них ассоциируются с грязевыми вулканами". Сходные условия наблюдаются в зоне выходов метановых сипов в районе Парамуширских гидроакустических аномалий [Бондаренко, Рашидов, 2006].

Для подтверждения связи CO_2 , необходимого для формирования карбонатов, с глубинными источниками метана привлекается изотопный состав углерода в карбонате. Считается, что пределы колебаний карбонатного $\delta^{13}\text{C}$ составляют для микробного (от -55 до -100‰) и (от -35 до -50‰) для термогенного метана [Леин, Иванов, 2009]. Обращают на себя внимание близкие значения $\delta^{13}\text{C}$ для разных местонахождений, в которых арагонит является либо основным, либо сопутствующим минералом. Содержание в карбонате $\delta^{13}\text{C}$ (‰): Припарамуширский район (-47.5 до -50.1) [Астахова, Горбаренко, 1988; Леин и др., 1989, Леин, 2004; Леин, Иванов, 2009], Черное море бухта Ласпи (-32.5 до -40.4) [Лысенко, Шик, 2013], Охотское море структура ХАОС (-37.4 до -46.2) [Логвина и др., 2022]. Согласно этим значениям, предполагается, что углекислота в Припарамуширский арагонит поступает с метаном глубинного зарождения, преобразованным в CO_2 , в том числе, благодаря действию метанотрофных бактерий. А.Ю. Леин с соавторами [Леин, Гальченко, 1989; Леин, Иванов, 2009] предлагают этот смешанный термогенно-бактериальный механизм для образования Припарамуширских карбонатов и газогидратов ($\delta^{13}\text{C} = -54.6\text{‰}$). По некоторым версиям CO_2 в Припарамуширский карбонат попадает из газогидратов [Астахова, Горбаренко, 1988; Леин и др., 1989; Черткова, Стунжас, 1990].

Присутствие арагонита отмечается в породах разного генезиса, в том числе, низкотемпературно-гидротермального, осадочного, гипергенного, биогенного и ряда других. Для кристаллизации арагонита гидротермального генезиса благоприятна щелочная среда (рН от 7.4 до 10.8) и относительно низкая температура (от 40 до 100°C) [Силантьев и др., 2009; Тарасов и др., 2018]. С повышением температуры выше 100°C и с течением времени арагонит становится неустойчивым и переходит в кальцит. Арагонит гидротермального генезиса обычно встречается в виде удлиненных игольчатых копьевидных кристаллов, часто объединенных в радиально-лучистые веерообразные или волокнистые скопления.

Практически экспериментальные данные по формированию арагонита и кальцита приводит Г.Я. Ахмедов [2010]. Исследовались карбонатные новообразования на внутренних поверхностях промышленных теплоэнергетических труб, проводящих природные углекислые термальные воды с температурой $70-105^\circ\text{C}$. Показано, что формирование зародышей кристаллов карбонатов начинается тогда, когда вследствие процессов дегазации достигается пересыщение растворов геотермальной воды по CaCO_3 , и возникает образование большого количества микропузырьков,

выполняющих роль центров зародышеобразования. Делается вывод о том, что кальцит формируется при низких пересыщениях растворов и высоких температурах, а арагонит — при высоких пересыщениях и низких температурах.

Таким образом, для кристаллизации *неорганического арагонита* благоприятны следующие параметры минералообразующих растворов: $pH = 7.5-10$, температура $40-100^\circ C$, пересыщение по $CaCO_3$.

Существуют карбонаты, генезис которых является как бы “мостиком” между органическим и неорганическим способом образования. Примером этого могут служить холелиты (желчные камни), многие из которых состоят из минеральных модификаций $CaCO_3$, в том числе из арагонита. В работе Е.В. Машиной и С.Н. Шаниной [2019] показано, что формирование холелитов происходит при непосредственном участии белкового вещества, в частности, белка конхиолина, в составе которого обнаружены высокие содержания кислотных аминокислот. Присутствующие в аминокислотах карбоксильные группы с большим отрицательным зарядом, взаимодействуют с ионами кальция, имеющими положительный заряд. Предполагается, что, адсорбируя ионы кальция из раствора (в цитируемой статье — из желчи), белки могут служить центрами нуклеации кальциевых минералов. Отмечается, что кроме аминокислот в холелитах обнаружены пропионибактерии, способные продуцировать (среди прочих компонентов) углекислый газ. Морфологически арагонитовые холелиты представляют собой шаровидные образования с концентрически зональной внутренней структурой. Процесс образования холелитов происходит в теле человека, т.е. температура кристаллизации арагонита в этом случае около $40^\circ C$.

На уровне наноразмерности генезис *собственно биогенных карбонатов* разбирается в статье З.Б. Намсараева с соавторами [2020]. Анализируя известный литературный и собственный материалы, цитируемые авторы выделяют два типа биогенного минералообразования: 1) высокий уровень — “биологически контролируемое минералообразование”, при котором микроорганизмы относительно высокой организации способны контролировать процесс образования минералов от самой первой стадии формирования кристалла до финального расположения кристалла на поверхности микроорганизма; 2) “биологически индуцированное минералообразование” — более низкий уровень, когда клетки микроорганизмов создают лишь условия для образования минералов, Именно этот уровень характерен для

анаэробных бактерий, в том числе одноклеточных архей.

В процессе образования минералов карбоната кальция с участием микроорганизмов З.Б. Намсараев с соавторами [2020], со ссылками на других исследователей, выделяют следующие этапы:

- образование щелочного геохимического барьера,
- образование пересыщенного по $CaCO_3$ раствора,
- образование коллоидов кальцита,
- нуклеация $CaCO_3$ на бактериальной слизи, где находится иммобилизованный Ca^{2+} ,
- собственно диагенетические преобразования, ведущие к кристаллизации минералов кальция,
- преобразование осадков в породу за счет цементации и уплотнения.

По данным З.Б. Намсараева с соавторами [2020] в анаэробных обстановках на наноуровне минералообразование на этих этапах выражается в том, что в процессе роста бактерии вырабатывают тонкий слой пленки внеклеточных полимеров толщиной ~ 0.02 мкм, прилегающий к клеточной стенке. Позднее этот слой покрывается маленькими сферами “арагонитоподобного” карбоната диаметром $0.08-0.1$ мкм. Кроме того, на поверхности клетки наблюдаются большие сферы и целые глобулы (диаметром $0.12-0.20$ мкм), состоящие из подобных сфер, которые увеличиваясь в размерах, могут отрываться от поверхности клетки.

Как и предполагали предшествующие исследователи, карбонатные стяжения появились благодаря взаимодействию биогенного и, так называемого, термогенного, а точнее гидрогенного процессов минералообразования. Необходимым условием для формирования карбоната является присутствие в зоне минералообразования метана (источника углекислого газа) и простейших микроорганизмов — окислителей метана до бикарбоната.

Новообразованная пористая структура хорошо проявлена на поверхности и внутренних сколах стяжений (см. рис. 4). В результате литификации и постепенного отмирания микроорганизмов формируются неправильной формы карбонатные стяжения.

В условиях постоянного притока метана сквозь осадки, внутри стяжения может создаваться пересыщение по CO_2 . Новообразованные карбонатные сферы и глобулы становятся “затравками” для кристаллизации карбонатов. Можно предположить, что при этом игольчатые и веерообразные кристаллы арагонита, растущие во внутрь свободных межзерновых пространств и в трещинах, могут иметь неорганическое гидрогенное

происхождение. Об этом свидетельствуют и морфологические особенности кристаллов арагонита: их игольчатая и веерообразная форма, а также размер новообразований, достигающий 0.5 мм (см. рис. 7).

Возраст Припарамуширских осадков, в толще которых растут арагонитовые стяжения, определяется, как голоценовый. Когда, как долго и при каких параметрах окружающей среды они росли, неизвестно. Не исключено, что температура минералообразующего раствора могла отличаться от температуры придонной воды в настоящее время, тем более, согласно литературным данным, температура продуцирующих метан предполагаемых грязевулканических резервуаров может колебаться от 18 до 160°C [Kikvadze et al., 2020; Лаврушин и др., 2021]. Не исключено и другое предположение. В условиях относительно ограниченного слабо проницаемого пространства и при значительном пересыщении минералообразующего раствора кристаллографическая ориентировка новообразованного полиморфа CaCO_3 (в частности, арагонита) может наследовать особенности структуры зародышевой затравки даже при низкой температуре.

ВЫВОДЫ

В верхней части осадочного чехла в районе Парамуширских гидроакустических аномалий скопления карбонатных стяжений приурочены к выходам метана (метановым сипам), которые, в свою очередь, тектонически контролируются ослабленными участками дна долгоживущей, активной, погребенной вулканической зоны, выявленной в работе [Бондаренко, Рашидов, 2006].

По внутреннему строению и составу карбонатные стяжения можно определить, как изолированные слабо литифицированные туфогенно-осадочные образования, состоящие из привнесенных кристалло-, лито-, витрокластов и остатков микроорганизмов, сцементированных аутигенными кристаллами карбоната (арагонита).

Как и предполагалось предшествующими исследователями, карбонатные стяжения появились благодаря взаимодействию биогенного и, так называемого, “термогенного”, а точнее гидрогенного процессов минералообразования. Необходимым условием формирования, как биоса, так и новообразованного карбоната, явилось присутствие метана, в результате анаэробного бактериального окисления которого образуется углекислый газ. Образование карбонатов произошло при взаимодействии этого газа с растворенным Са иловых вод [Леин и др., 1989].

Процесс образования карбонатных стяжений происходил двумя сопряженными путями: 1) связывание содержащихся в морской воде катионов кальция верхней белковой отрицательно заряженной поверхностью клеток анаэробных бактерий, формирование по их контурам и границам бактериального мата тончайшей капсулирующей пленки CaCO_3 , создание внутри капсулы повышенной щелочности и пересыщения по CO_2 , образование мельчайших арагонитовых сфер. На протяжении процесса капсулирования не только консервируется форма бактериального мата, но и во внутрь объема капсулы захватывается материал, формирующий вмещающий осадок; 2) на основе зародышевых сфер в условиях щелочного пересыщенного раствора внутри капсулы по законам неорганической кристаллографии происходит рост кристаллов арагонита. Высокая проницаемость созданной бактериями конструкции позволяет осуществляться постоянному притоку и обновлению минералообразующего раствора.

Приведенный материал подтверждает высказанное А.Р. Гептнером [2010] предположение о том, что присутствие необычной формы карбонатных стяжений в морских придонных осадках, может служить поисковым признаком наличия в регионе метановых сипов глубинного заложения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Авдейко Г.П., Гавриленко Г.П., Черткова Л.В., Бондаренко В.И., Рашидов В.А., Гусева В.И., Мальцева В.И., Сазонов А.П. Подводная гидротермальная активность на Северо-западном склоне о. Парамушир // Вулканология и сейсмология. 1984. № 6. С. 66–81.
- Авдейко Г.П., Гавриленко Г.М., Черткова Л.В. “Вулканолог” исследует газовый факел // Природа. 1986. № 7. С. 80–87.
- Авдейко Г.П., Краснов С.Г. Сульфидные руды и их связь с подводными вулканами и гидротермами островных дуг // Вулканология и сейсмология. 1985. № 4. С. 26–39.
- Астахова Н.В. Аутогенные образования в позднекайнозойских отложениях окраинных морей Востока Азии. Владивосток: Дальнаука, 2007. 244 с.
- Астахова Н.В., Горбаренко С.А. К вопросу об источнике углерода в карбонатных образованиях Парамуширской гидротермы и впадины Дерюгина (Охотское море) // Геология Тихого океана // Тезисы докладов III Тихоокеанской школы по морской геологии, геофизики и геохимии, 12–18 октября 1987 г. Ч. 3. Владивосток: ТОИ ДВО РАН, 1987. С. 9–10.
- Астахова Н.В., Горбаренко С.А. Сравнительная характеристика карбонатных образований Охотского моря. М.: ВИНТИ, 1988. 12 с.

- Астахова Н.В., Обжиров А.И., Астахов А.С., Горбаренко С.А.* Аутигенные карбонаты в зонах газовых аномалий окраинных морей востока Азии // Тихоокеанская геология. 1993. Т. 12. № 4. С. 34–40.
- Астахова Н.В., Сорочинская А.В.* Аутигенные карбонаты в верхнеплейстоцен-голоценовых отложениях окраинных морей Северо-Западной части Тихого океана // Тихоокеанская геология. 1999. Т. 18. № 1. С. 41–49.
- Ахмедов Г.Я.* Твердые отложения карбоната кальция в геотермальных системах // Геотермальная энергетика. 2010. № 11(91). С. 75–80.
- Баранов Б.В., Гедике К., Леликов Е.П.* Газовый факел в Охотском море // Природа. 1996. № 9. С. 43–47.
- Богданова О.Ю., Мурдмаа И.О., Купцов В.М., Морозов А.А.* Аутигенные карбонатные стяжения района подводного газового источника на склоне о. Парамушир // Геология Тихого океана // Тезисы докладов III Тихоокеанской школы по морской геологии, геофизики и геохимии, 12–18 октября 1987 г. Ч. 3. Владивосток: ТОИ ДВО РАН, 1987. С. 8–9.
- Бондаренко В.И., Надежный А.М.* Акустические неоднородности осадочного чехла в районе предполагаемого газогидротермального выхода у о. Парамушир // Вулканология и сейсмология. 1987. № 2. С. 100–104.
- Бондаренко В.И., Петрова В.В., Рашидов В.А.* Новые сведения о проявлении подводной газо-гидротермальной активности в пределах Курильской островной дуги // Вулканизм и связанные с ним процессы // Материалы XXV ежегодной научной конференции, посвященной Дню вулканолога, 30–31 марта 2022 г. / Гл. ред. д.г.-м.н. А.Ю. Озеров. Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН, 2022. С. 115–118.
- Бондаренко В.И., Рашидов В.А.* Погребенная подводная вулканическая зона к западу от о. Парамушир (Курильская островная дуга) // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 2006. № 2. Вып. 8. С. 69–85.
- Бондаренко В.И., Рашидов В.А.* Проявления процессов гидратообразования и грязевого вулканизма в районе пролива Буссоль (Курильская островная дуга) // Геология морей и океанов // Материалы XIX Международной научной конференции (Школы) по морской геологии, 14–18 ноября 2011 г. М.: ГЕОС, 2011. Т. 5. С. 38–42.
- Бондаренко В.И., Рашидов В.А.* Подводная газо-гидротермальная активность в пределах Курильской островной дуги // Геосистемы переходных зон. 2021а. Т. 5. № 1. С. 4–13.
- Бондаренко В.И., Рашидов В.А.* Особенности формирования зоны подводных газопроявлений и грязевого вулканизма у подножия вулканического массива Алайд (Курильская островная дуга) // Геология морей и океанов // Материалы XXIV Международной научной конференции (Школы) по морской геологии. Т. IV. М.: ИО РАН, 2021б. С. 198–202.
- Валитов М.Г., Ли Н.С., Шакиров Р.Б. и др.* Геолого-геофизические и океанографические исследования восточной части Охотского моря в 92-м рейсе научно-исследовательского судна “Академик М.А. Лаврентьев” // Океанология. 2022. Т. 62. № 3. С. 502–504.
- Валяев Б.М.* От генезиса традиционных к генезису традиционных и нетрадиционных скоплений и ресурсов углеводородов // Актуальные проблемы нефти и газа. 2013. Вып. 1(7). С. 1–15. <http://oilgasjournal.ru> > vol_7 > valyaev
- Веселов О.В., Куделькин В.В., Чухонцев В.И.* Особенности распространения и образования газовых гидратов в Охотском море // Строение земной коры и перспективы нефтегазоносности в регионах Северо-Западной окраины Тихого океана / Отв. ред. Е.В. Кочергин, В.Н. Сеначин. Южно-Сахалинск: ИМГиГ ДВО РАН, 2000. Т. 1. С. 7–37.
- Веселов О.В., Гордиенко В.В., Куделькин В.В.* Термобарические условия формирования газогидратов в Охотском море // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. 2006. № 3. С. 62–68.
- Гавриленко Г.М.* Подводная вулканическая и гидротермальная деятельность как источник металлов в железо-марганцевых образованиях островных дуг. Владивосток: Дальнаука, 1997. 164 с.
- Гентнер А.Р.* Биохемогенные карбонаты (глендониты) в осадках Белого моря –возможный индикатор зоны дегазации углеводородов // Природа шельфов и архипелагов Европейской Арктики. 2010. Вып. 10. С. 56–63.
- Гинзбург Г.Д., Соловьев В.А.* Субмаринные газовые гидраты. СПб.: ВНИИОкеангеология, 1994. 199 с.
- Глумов И.Ф., Глумов А.И., Кузьмин Ю.Б., Юбко В.М.* Газовые гидраты Мирового океана // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. 2005. № 2. С. 30–40.
- Гульбин В.В., Ивин В.В.* Редкие и интересные глубоководные находки брюхоногих моллюсков-букцинид (Gastropoda: Buccinidae) в Охотском море // Бюллетень Дальневосточного малакологического общества. 2015. Вып. 19. С. 7–16.
- Демина Л.Л., Пашкина В.И., Давыдов М.П.* Поведение металлов в иловых водах в районе выхода газового источника (северо-западный склон о. Парамушир, Охотское море) // Геохимия. 1989. № 6. С. 816–824.
- Зоненшайн Л.П.* Газовый источник на дне Охотского моря // Природа. 1987. № 8. С. 53–57.
- Зоненшайн Л.П., Мурдмаа И.О., Баранов Б.В. и др.* Подводный газовый источник к западу от о. Парамушир // Океанология. 1987. Т. XXVII. Вып. 5. С. 795–800.
- Каталог станций драгирования в Охотском море. Южно-Сахалинск: ИМГиГ ДВО РАН, 1992. 101 с.
- Лаврушин В.Ю., Айдаркожина А.С., Сокол Э.В., Челноков Г.А., Петров О.Л.* Грязевулканические флюиды Керченско-Таманской области: геохимические реконструкции и региональные тренды. Сообщение 1. Геохимические особенности и генезис грязевулканических вод // Литология и полез. ископаемые. 2021. № 6. С. 485–512. <https://doi.org/10.31857/S0024497X21060045>

- Леин А.Ю. Аутигенное карбонатообразование в океане // Литология и полез. ископаемые. 2004. № 1. С. 1–35.
- Леин А.Ю., Гальченко В.Ф., Покровский Б.Г. и др. Морские карбонатные конкреции как результат процессов микробного окисления газогидратного метана в Охотском море // Геохимия. 1989. № 10. С. 1396–1406.
- Леин А.Ю., Иванов М.В. Биогеохимический цикл метана в океане. М.: Наука, 2009. 576 с.
- Логвина Е.А., Крылов А.А., Матвеева Т.В. и др. Аутигенез карбонатов в отложениях газогидротермальной структуры ХАОС (Охотское море) // Вестник СПбГУ. Науки о Земле. 2022. Т. 67. Вып. 1. С. 50–73.
- Лысенко В.И., Шик Н.В. Современные процессы образования карбонатов, связанные с углеводородной дегазацией, в бухте Ласпи (Южный берег Крыма) // Планета Земля, пространство и время. 2013. № 2(12). С. 151–158.
- Матвеева Т.В., Соловьев В.А. Газовые гидраты Охотского моря: закономерности формирования и распространения // Российский химический журнал. 2003. Т. 157. № 3. С. 101–111.
- Машина Е.В., Шанина С.Н. Аминокислотный состав холелитов и его связь с минеральной компонентой // Записки Российского минералогического общества. 2019. Ч. СXLVIII. № 4. С. 95–109.
- Надежный А.М., Бондаренко В.И. Газовые гидраты в Прикамчатско-Припарамуширской части Охотского моря // Докл. АН СССР. 1989. Т. 306. № 5. С. 1192–1195.
- Намсараев З.Б., Мельникова А.А., Руденко А.П., Комова А.В. Процессы образования наноразмерного карбоната кальция микроорганизмами // Российские нанотехнологии. 2020. Т. 15. № 1. С. 25–33.
- Обжиров А.И. Газогеохимические поля придонного слоя морей и океанов. М.: Наука, 1993. 139 с.
- Обжиров А.И., Астахова Н.В., Липкина М.И. и др. Газогеохимическое районирование и минеральные ассоциации дна Охотского моря. Владивосток: Дальнаука, 1999. 184 с.
- Обжиров А.И., Казанский Б.А., Мельниченко Ю.И. Эффект звукорассеивания природной воды в краевых частях Охотского моря // Тихоокеанская геология. 1989. № 2. С. 119–121.
- Обжиров А.И., Коровицкая Е.В., Пестрикова Н.Л., Телегин Ю.А. Нефтегазоносность и газогидраты в Охотском море // Подводные исследования и робототехника. 2012. № 2(14). С. 55–62.
- Обжиров А.И., Пестрикова Н.Л., Шакиров Р.Б. и др. Районы газогидратопроявления в пределах Охотского моря // Вестник ДВО РАН. 2007. № 1. С. 42–51.
- Силантьев С.А., Мироненко М.В., Новоселов А.А. Гидротермальные системы в перидотитовом субстрате медленно-спрединговых хребтов. Моделирование фазовых превращений и баланса вещества. Нисходящая ветвь // Петрология. 2009. Т. 17. № 2. С. 154–174.
- Соловьев В.А. Природные газовые гидраты как потенциальное полезное ископаемое // Российский химический журнал. 2003. Т. 157. № 3. С. 59–69.
- Соловьев В.А., Гинзбург Г.Д., Дуглас В.К., Кренстон Р., Лоренсон Т., Алексеев И.А., Баранова Н.С., Иванова Г.А., Казаев В.П., Лобков В.А., Маширов Ю.Г., Наторхин М.И., Обжиров А.И., Титаев Б.Ф. Газовые гидраты Охотского моря, результаты 21 рейса НИС “Геолог Петр Андропов” // Советская геология. 1994. № 2. С. 10–17.
- Тарасов К.В., Топчиева О.М., Назарова М.А. Минералого-геохимические характеристики осадков термальных вод островов Кунашир, Кетой, Ушишир, Шиашкотан (Курильские острова) // Вестник КРАУНЦ. 2018. № 1. Вып. 37. С. 92–101.
- Тектоника и углеводородный потенциал Охотского моря / Отв. ред. К.Ф. Сергеев. Владивосток: ДВО РАН, 2004. 160 с.
- Черткова Л.В., Гусева В.И. Роль подводных термальных выходов в формировании газогидрохимического состава морских вод Курильской островной дуги // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. № 5. С. 1229–1233.
- Черткова Л.В., Стунжас П.А. Геохимия газов Парамуширского подводного источника (Курильская островная дуга) // Вулканология и сейсмология. 1990. № 3. С. 36–50.
- Шакиров Р.Б. Газогеохимические поля морей Восточной Азии. М.: ГЕОС, 2018. 341 с.
- Шакиров Р.Б., Обжиров А.И., Шакирова М.В., Мальцева Е.В. О газогидратах окраинных морей Восточной Азии: закономерности генезиса и распространения (обзор) // Геосистемы переходных зон. 2019. Т. 3. № 1. С. 65–106.
<https://doi.org/10.30730/2541-8912.2018.2.4.065-106>
- Basov E.I., van Weering T.C.E., Gaedike C. et al. Seismic facies and specific character of the bottom simulating reflector on the western margin of Paramushir island, Sea of Okhotsk // Geo-Marine Letters. 1996. V. 16. Iss. 4. P. 297–304.
- Gaedike C., Baranov B.V., Obzhirov A.I. et al. Seismic stratigraphy, BSR distribution and venting of methane-rich fluids west off Paramushir and Onkotan Islands, northern Kurils // Marine Geology. 1997. V. 136. P. 259–276.
- Kikvadze O.E., Lavrushin B.Yu., Polyak B.G. Chemical geothermometry: application to mud volcanic Waters of the Caucasus region // Front. Earth Sci. Higher Education Press. 2020.
<https://doi.org/10.1007/s11707-019-0810-8>
- Shoji H., Soloviev V., Mazurenko L. et al. “Hydrate-bearing structures in the sea of Okhotsk” Eos Trans // AGU. 2005. V. 86(2). P. 13–24.
<https://doi.org/10.1029/2005EO020001>
- Soloviev V.A., Ginsburg G.D. Formation of submarine gas hydrates // Bulletin of the Geological Society of Denmark. 1994. V. 41. P. 80–85.
- Soloviev V.A., Ginsburg G.D. Water segregation in the course of gas hydrate formation and accumulation in submarine gas seepage fields // Marine Geology. 1997. V. 137. № 1–2. P. 55–68.

Composition and Genesis of Carbonate Constructions in the Region of Paramushir Hydroacoustic Anomalies (Sea of Okhotsk)

V. V. Petrova^{1, *}, V. A. Rashidov^{2, **}, N. V. Gorkova^{1, ***}

¹*Geological Institute, Russian Academy of Sciences, Pyzhevsky lane, 7, bld. 1, Moscow, 119017 Russia*

²*Institute of Volcanology and Seismology, Far East Branch, Russian Academy of Sciences, bul'var Piipa, 9, Petropavlovsk-Kamchatsky, 683006 Russia*

**e-mail: v.petrova.v@gmail.com*

***e-mail: rashidva@kscnet.ru*

****e-mail: ninagorkova@bk.ru*

Carbonate nodules from the area of the Paramushir hydroacoustic anomalies are territorially confined to the zones of methane seeps, controlled, in turn, by deep tectonically weakened bottom areas. According to the structure, chemical and mineral composition, the screeds can be classified as volcanogenic-sedimentary rock, consisting of vitro-, litho-, crystalline clasts and buried microfauna, cemented with carbonate (aragonite) cement. The details and sequence of mineral formation of carbonate nodules are considered.

Keywords: carbonate concretions, aragonite, methane, carbon dioxide.

УДК 551

ИНДЕКСЫ ХИМИЧЕСКОГО ВЫВЕТРИВАНИЯ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ ПАЛЕОКЛИМАТИЧЕСКИХ РЕКОНСТРУКЦИЙ (НА ПРИМЕРЕ РАЗРЕЗА ВЕНДА–НИЖНЕГО КЕМБРИЯ ПОДОЛЬСКОГО ПРИДНЕСТРОВЬЯ)

© 2023 г. А. В. Маслов^а, *, В. Н. Подковыров^б, **

^аГеологический институт РАН,

Пыжевский пер., 7, стр. 1, Москва, 119017 Россия

^бИнститут геологии и геохронологии докембрия РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: amas2004@mail.ru

**e-mail: vpodk@mail.ru

Поступила в редакцию 09.11.2021 г.

После доработки 27.12.2021 г.

Принята к публикации 02.11.2022 г.

В статье представлен обзор различных индексов/индикаторов (индексы Фогта, Паркера, ГМ, SA, CIA, CIW, PIA, MIA и др.), используемых при исследовании профилей/кор выветривания и реконструкции палеоклиматических обстановок накопления осадочных последовательностей. Возможности их продемонстрированы на примере терригенных отложений венда–нижнего кембрия Подольского Приднестровья (юго-западный склон Украинского щита). Распределение значений индекса ba_1 в данном разрезе указывает на присутствие наиболее преобразованного процессами химического выветривания материала в составе аргиллитов нагорянской, нижней части даниловской и средней части студеницкой свит. Для аргиллитов даниловско-збручского интервала значения ГМ близки к GM_{PAAS} . Для пород ярышевско-нагорянского интервала значения ГМ несколько выше, а для аргиллитов нижней части ярышевской свиты, сопоставимы с теми, что свойственны континентальным глинам жаркого тропического климата. Среднее значение индекса SA для аргиллитов всего разреза равно 5.6 ± 0.7 . Аргиллиты грушкинско-нагорянского интервала, где $SA < SA_{PAAS}$, сложены более выветрелым материалом. Величины WIP в аргиллитах могилевской и ярышевской свит, а также верхов збручской свиты, отвечают интервалу их значений между PAAS и средним архейским гранитом. Глинистые породы других свит имеют значения $WIP \leq WIP_{PAAS}$. Величина $CIA_{\text{среднее}}$ для аргиллитов равна 71 ± 4 , что практически соответствует ее значению (70), разделяющему отложения холодного/аридного и теплогумидного климата. Вариации индекса CIW по разрезу симбатны вариациям CIA. Подавляющее большинство аргиллитов характеризуется значениями $PIA > PIA_{PAAS}$. Величина $CRA_{\text{среднее}}$ (91 ± 4) принципиально не отличается от той, что характерна PAAS. Приведенные и другие данные показывают, что на основе интерпретации свойств тонкозернистым обломочным породам значений различных индексов химического выветривания, палеоклимат, существовавший в венде–раннем кембрии на территории Подольского Приднестровья, может рассматриваться как умеренный или теплый гумидный. Сопоставление свойств аргиллитам величин CIA с их значениями в тонкой взвеси современных рек дает основание предполагать, что климат венда и раннего кембрия напоминал современные сухой и гумидный субтропический или сухой тропический с элементами гумидного.

Ключевые слова: индикаторы/индексы химического выветривания, глинистые породы, венд, нижний кембрий, Подольское Приднестровье.

DOI: 10.31857/S0024497X22700033, EDN: IFYSEU

Климат является одним из основных факторов, определяющих общий облик осадочных ассоциаций. Климатический тип осадочного процесса в значительной мере контролирует специфику дифференциации вещества на поверхности нашей планеты [Страхов, 1960–1962, 1963, 1968

и др.; Сеницын, 1980; Методы ..., 1985; Ясаманов, 1985; Холодов, 1993; Тимофеев, 1992, 2000; Климат ..., 2004 и др.]. Учет его имеет существенное значение при реконструкции обстановок формирования как фанерозойских, так и докембрийских осадочных последовательностей, однако в послед-

нем случае расшифровка климатических обстановок накопления терригенных и карбонатных осадков сталкивается со значительными трудностями. Большинство исследователей в настоящее время не без основания считают, что для достоверной реконструкции климата докембрия необходимо использование как литологических, так и литогеохимических данных. Краткий обзор основных приемов, подходов и методов реконструкции палеоклимата, его лито- и геохимических индикаторов дан нами в публикации [Маслов и др., 2003].

Авторы не впервые обращаются к проблеме палеоклиматических реконструкций. Так, например, в работе [Маслов и др., 2003] выполнено сопоставление палеоклиматических данных, полученных литологическими и литогеохимическими методами для стратотипа рифея. В целом, они имеют достаточно хорошую сходимость, однако, для отдельных уровней названного разреза прямо противоположны. Связано это, скорее всего, с недооценкой процессов рециклинга и некорректным перенесением выводов, полученных для отложений первого цикла (first cycle sediments) на образования с заметной долей переотложенного/литогенного материала (second cycle sediments).

В публикациях [Маслов, 2010а, 2010б] рассмотрены литохимические особенности гляциогенных и связанных с ними осадочных образований различных регионов мира. Сопоставление валового химического состава докембрийских диамиктитов с составом среднего постархейского австралийского глинистого сланца (PAAS, [Taylor, McLennan, 1985]) позволило установить, что они не имеют каких-либо специфических литохимических характеристик, однозначно свидетельствующих в пользу формирования их в условиях холодного климата. Это ведет к предположению, что используемый при различных палеоклиматических реконструкциях индекс химического изменения (CIA, [Nesbitt, Young, 1982]) (см. далее) следует рассматривать как важный, но все же вспомогательный инструмент, так как значения его определяются в основном локальными факторами.

Изучение литохимических характеристик глинистых пород венда Непско-Ботубинской антеклизы и Лено-Жуинского района Южной Сибири позволило установить, главным образом по присутствию им величинам CIA, что они сформированы за счет продуктов размыва континентальных кор выветривания умеренного и семиаридного климата [Подковыров и др., 2015; Котова и др., 2016 и др.].

В статье [Маслов и др., 2016] проанализированы палеоклиматические особенности формирования глинистых пород верхнего докембрия Южного Урала. Показано, что среди них преоблада-

ют “тектоносиликат-доминирующие” глинистые породы. Это, а также характер изменения средних значений K_2O/Al_2O_3 , не подтверждает гипотезу М. Кеннеди с соавторами [Kennedy et al., 2006], связывающую рост содержания свободного O_2 в атмосфере позднего рифея и венда с активизацией процесса извлечения глинами из биосферы органического углерода. Рассчитанные для глинистых пород средние величины ряда литогеохимических параметров дали основание считать, что в целом интенсивность процессов выветривания на палеоводосборах во время накопления осадочных последовательностей верхнего докембрия Южного Урала была невысокой.

В перечисленных и других публикациях мы в основном оперировали значениями индекса CIA, тогда как в литературе известно значительное число других индексов/индикаторов интенсивности выветривания и палеоклимата. Как правило, они отражают избирательное удаление из кор выветривания растворимых/подвижных элементов и относительное обогащение их элементами неподвижными/нерастворимыми [Yang et al., 2004 и ссылки там]. Наиболее широко в последние десятилетия для палеоклиматических реконструкций используются индексы WIP [Parker, 1970], CIA [Nesbitt, Young, 1982], CIW [Harnois, 1988], PIA [Fedot et al., 1995], а также — α_E и $\alpha_{Al}E$ [Gaillardet et al., 1999; Garzanti et al., 2013]. Однако будучи основанными на валовом химическом составе отложений, они отражают преимущественно интегральную историю выветривания комплексов пород, слагающих конкретный водосбор, а не непосредственно условия выветривания во время эрозии, переноса и осаждения отложений [Shao, Yang, 2012; Guo et al., 2018].

В случаях крупных водосборов, сложенных разнообразными породами-источниками тонкой алюмосиликокластики, даже речные отложения, т.е. фактически накапливающиеся внутри них, представляются преимущественно материалом, минеральный и химический состав которого отражает параметры и современного, и предшествующего выветривания, а также диагенетической (в широком смысле слова) переработки осадков [Gaillardet et al., 1999; Viers et al., 2009; Dellinger et al., 2014; Garzanti, Resentini, 2016; Guo et al., 2018; Dinis et al., 2020 и ссылки там]. Вычленив “финальный” климатический сигнал из последовательной их цепочки — одна из наиболее сложных задач осадочной геохимии [Cox et al., 1995; Gaillardet et al., 1999; Garzanti et al., 2013]. Возможные подходы к решению названной проблемы намечены в публикациях Э. Гарзанти с соавторами, но они все еще нуждаются в верификации. В морских же обстановках климатический сигнал может быть потерян даже в тонкозернистых осадках, так как здесь разделение минералов по размеру,

привнос аллохтонного материала из областей иного климата, а также аутигенное минералообразование заметно меняют состав глинистых осадков [Dinis et al., 2020].

В настоящей работе предпринята попытка суммировать данные о различных индексах выветривания и рассмотреть результаты реконструкции палеоклимата, получаемые с помощью некоторых из них, на примере хорошо литологически изученного разреза венда и нижнего кембрия Подольского Приднестровья¹ (волынская, могилев-подольская, каниловская и балтийская серии).

ИНДЕКСЫ/ИНДИКАТОРЫ ХИМИЧЕСКОГО ВЫВЕТРИВАНИЯ

В публикации [Duzgoren-Aydin et al., 2002] проанализировано более 30 (и это еще не все их количество) различных индексов химического выветривания, а также рассмотрено их поведение в рамках профиля выветривания, сформированного в субтропиках (район Гонконга) на кислых пирокластических породах. Ниже мы частично используем полученные названными специалистами выводы, а также привлекаем информацию из работ [Rocha Filho et al., 1985; Irfan, 1999; Price, Velbel, 2003; Ban et al., 2017; Ceryan, 2018; Nađłonek, Wojakowska, 2018; Marques et al., 2020]. В основном индексы предложены для исследования процессов выветривания пород кислого и (или) среднего состава во влажных, хорошо дренируемых обстановках [Ruxton, 1968; Irfan, 1996]. Для пород основного состава таких индикаторов существенно меньше. Некоторые индексы, например, индекс Паркера [Parker, 1970], считаются применимыми для всех пород. Большинство индексов рассчитывается по молекулярным количествам оксидов; там, где это делается иначе, далее оговорено особо.

“Абсолютные” индексы выветривания (“Absolute” weathering indices: 1) $(A_w C_f)/(A_f C_w) - 100 = \% \text{ потеря}$; 2) $A_f - A_w C_f/C_w$. Здесь А и С – мас. % подвижного и неподвижного компонентов, w – выветрелый образец/материал, f – свежий образец/материал) предложены в публикации [Merrill, 1906]. Для расчета их необходимо знать состав материнских пород [Ruxton, 1968]. Считается [Reiche, 1943; Duzgoren-Aydin et al., 2002], что положенные в основу названных индексов представления необоснованны.

В работе [Narrowsowitz, 1926] предложена серия различных индикаторов выветривания – индексы SA, K_g, Ba, ba₁, ba₂, ba₃, B и β. Индекс SA (Silica to Aluminium) имеет вид SiO_2/Al_2O_3 . По представ-

лениям [Ruxton, 1968], он может использоваться для пород среднего состава в гумидных обстановках. Напротив, авторы публикации [Rocha Filho et al., 1985] считают возможным применять его при исследовании пород основного состава, а в работах [Irfan, 1996, 1999] предполагается, что это хороший индикатор химического выветривания вулканических пород и гранитоидов. В то же время, как показано в работе [Duzgoren-Aydin et al., 2002], корреляция между SA и степенью выветривания кислых туфов в гумидном профиле выветривания в Гонконге плохая. При использовании индекса SA следует иметь в виду, что его “обратная форма” – Al_2O_3/SiO_2 в речных осадках часто имеет положительную корреляцию со средним размером зерен и долей глинистой фракции [Guo et al., 2018]. С ростом интенсивности выветривания величина SA снижается, но не линейно (рис. 1а). Индекс K_g (Sesquioxide ratio, $SiO_2/(Al_2O_3 + Fe_2O_3)$), по мнению авторов работы [Rocha Filho et al., 1985], должен применяться при исследовании зрелых остаточных продуктов выветривания с высоким содержанием глин. В публикации [Duzgoren-Aydin et al., 2002] показано, что корреляция между K_g и степенью выветривания кислых туфов плохая. Индекс Ba (Potassium–Sodium–Calcium to Aluminium ratio) имеет вид $(K_2O + Na_2O + CaO)/Al_2O_3$. При исследовании профиля выветривания на кислых туфах Гонконга отмечена хорошая корреляция его со степенью выветривания субстрата (см. рис. 1б). Это же характерно для индексов ba₁ (Potassium–Sodium to Aluminium ratio) – $(K_2O + Na_2O)/Al_2O_3$ и ba₃ (Potassium–Sodium–Magnesium to Aluminium ratio) – $(K_2O + Na_2O + MgO)/Al_2O_3$ (см. рис. 1в). Чем меньше значения указанных индексов, тем более выветрелым является исследуемый субстрат. Индекс ba₂ (Calcium–Magnesium to Aluminium ratio, $(CaO + MgO)/Al_2O_3$), напротив, имеет со степенью изменения субстрата плохую корреляцию. Индекс B (Parent normalized ba ratio, $I_{\text{выветрелый}}/I_{\text{свежий}}$, где $I = (K_2O + Na_2O + CaO)/Al_2O_3$), характеризуется хорошей корреляцией со степенью изменения выветриванием материнских пород [Duzgoren-Aydin et al., 2002]. Индекс β (Lixiviation index, индекс выщелачивания) имеет вид $-I_{\text{выветрелый}}/I_{\text{свежий}}$, где $I = (K_2O + Na_2O)/Al_2O_3$. По мнению авторов публикации [Rocha Filho et al., 1985], данный индикатор целесообразно применять к остаточным продуктам выветривания гранитоидов. В работах [Irfan, 1996, 1999], напротив, обосновывается непригодность индекса β для исследования выветривания гранитов и почв. В то же время, по данным [Duzgoren-Aydin et al., 2002], между степенью изменения кислых туфов и величинами β корреляция хорошая.

Т. Фогт [Vogt, 1927] предложил для оценки зрелости отложений Остаточный индекс, получив-

¹ Мы используем этот термин, так как он широко известен специалистам по монографии [Вендская ..., 1985].

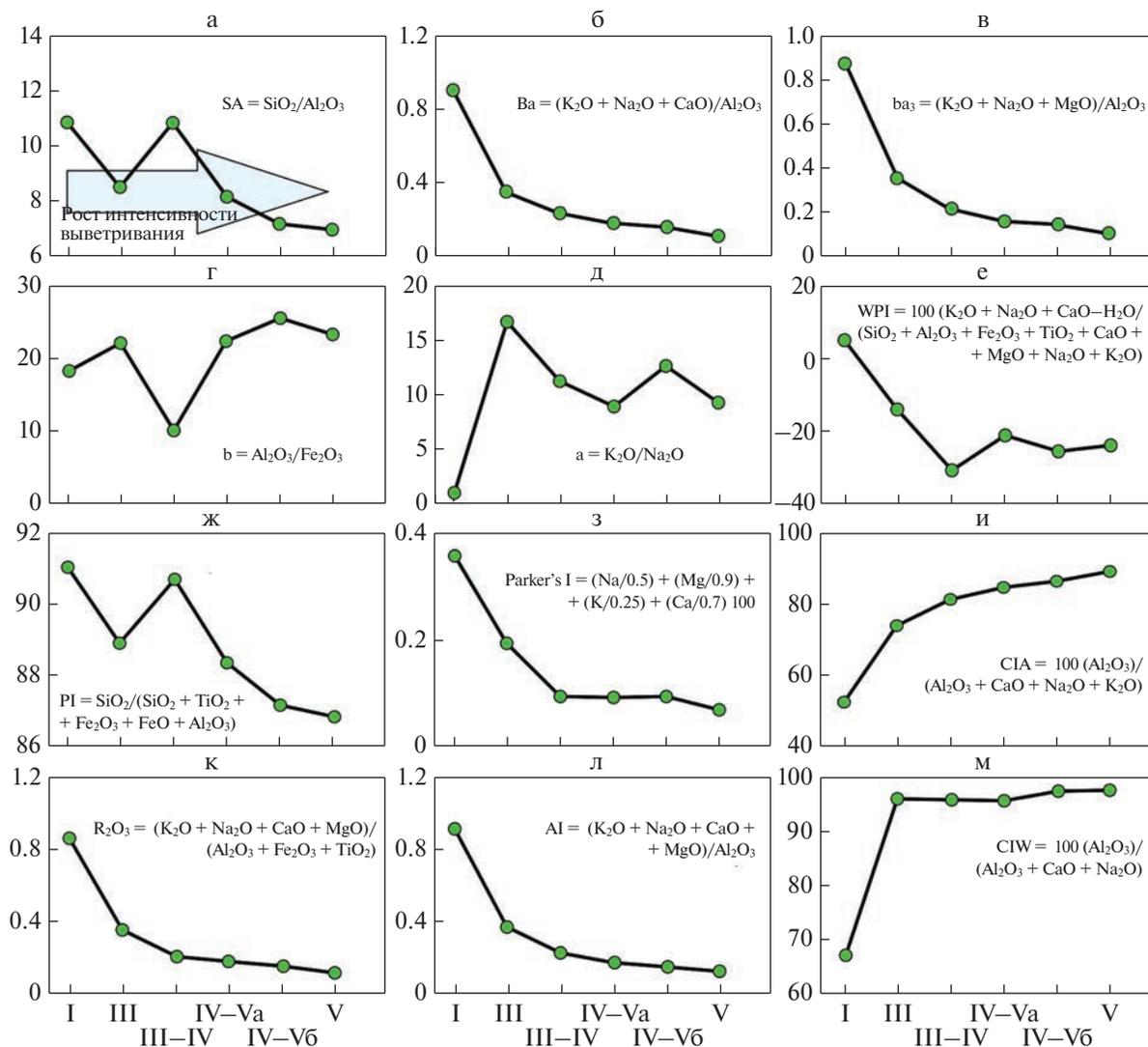


Рис. 1. Вариации значений ряда индексов в коре химического выветривания (мощность ~10 м), образованной по кислым туфам в окрестностях Гонконга, по данным [Duzgoren-Aydin et al., 2002] с некоторыми изменениями. I – невыветрелый/свежий материал; III – умеренно выветрелый материал; III–IV – зона сильно или полностью измененного плагиоклаза; IV–Va – зона сильно или полностью измененных калиевых полевых шпатов; IV–Vб – зона, где очертания первичных компонентов выявляются благодаря неравномерной пропитке гидроксидами железа; V – зона с существенным количеством полуторных оксидов.

ший позднее его имя (Vogt's Residual Index, $V = (Al_2O_3 + K_2O) / (MgO + CaO + Na_2O)$). Предполагается, что содержание калия при выветривании неизменно [Haskins, 2006]. Высокие значения индекса Фогта указывают на сильное выветривание и наоборот.

В публикациях [Jenny, 1931, 1941] использован ряд индикаторов процессов выветривания: индексы a, b, SF, Silica : R_2O_3 , а также Фактор выщелачивания (Leaching factor). Индекс "a" (Potassium to Sodium ratio, K_2O/Na_2O), по мнению [Ruxton, 1968], не отражает происходящих при выветривании изменений. На плохую корреляцию величины индекса "a" и степени изменения субстрата

указывают и авторы публикации [Duzgoren-Aydin et al., 2002]. Индекс "b" (Aluminium to Iron ratio, Al_2O_3/Fe_2O_3) как и индекс "a", плохо соотносится со степенью преобразования процессами выветривания кислых туфов Гонконга [Duzgoren-Aydin et al., 2002] (см. рис. 1г, д). Это характерно также для индексов SF (Silica to Iron ratio, SiO_2/Fe_2O_3) и Silica : $R_2O_3 - SiO_2 / (Al_2O_3 + Fe_2O_3 + TiO_2)$. Фактор выщелачивания – $I_{\text{выветрелый}} / I_{\text{свежий}}$, где $I = (K_2O + Na_2O) / SiO_2$, считается хорошо отражающим влияние выветривания на субстрат любой природы [Birkeland, 1984; Duzgoren-Aydin et al., 2002].

В работе [Reiche, 1943] предложены Потенциальный индекс выветривания (Weathering poten-

tial index, WPI, $100 \cdot (K_2O + Na_2O + CaO - H_2O^+) / (SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3 + TiO_2 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O)$) и Индекс продуктивности (Product index, PI, $100 \cdot SiO_2 / (SiO_2 + TiO_2 + Fe_2O_3 + FeO + Al_2O_3)$). По мнению [Irfan, 1996, 1999], оба индекса – хорошие индикаторы химического выветривания вулканических пород и гранитов. Напротив, по данным [Duzgoren-Aydin et al., 2002], между величинами WPI и PI и степенью преобразования кислых вулканических туфов наблюдается плохая корреляция (см. рис. 1е, ж).

В публикации [Short, 1961] на основе индекса WPI введен Индекс выветривания (Weathering index, WI), рассчитываемый по формуле $I_{\text{выветрелый}} / I_{\text{свежий}}$, где $I = (K_2O + Na_2O + CaO - H_2O^+) / (SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3 + TiO_2 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O)$. Для интенсивно выветрелых образований значения WI составляют от 0.00 до 0.20, для слабо выветрелых – 0.80–1.00. Как указывают авторы обзора [Duzgoren-Aydin et al., 2002] между WI и степенью преобразования кислых туфов Гонконга корреляция плохая.

Индекс Al/Si или Al_2O_3/SiO_2 , как некая мера глинистости, предложен в публикации [Ruxton, 1968]. Позднее он получил название Коэффициент Ракстона (R) [Chittleborough, 1991]. По мнению его автора, индекс R лучше всего подходит для исследования профилей выветривания на однородных породах кислого и среднего состава. Оксид алюминия считается при этом неподвижным. В целом, величина R хорошо коррелирует с потерей общего количества элементов [Price, Velbel, 2003]. Этот индекс широко применяется в работах разных исследователей (см., например, [Retallack et al., 2000; Prochnow et al., 2006; Hamer et al., 2007; Sheldon, Tabor, 2009]), однако его использование имеет ряд ограничений. Одна из основных проблем при использовании коэффициента R состоит в том, что часто трудно оценить добавку к осадкам эолового кремнезема [Sheldon, Tabor, 2009].

Индекс Паркера (Parker's Index, PI), или Индекс выветривания Паркера (Weathering index of Parker, WIP = $100 \times (Na/0.35 + Mg/0.9 + K/0.25 + Ca/0.7)$), предложен в работе [Parker, 1970]. В нем используется соотношение щелочных и щелочноземельных металлов (натрия, калия, магния и кальция) – наиболее подвижных из основных породообразующих компонентов. При применении индекса Паркера отпадает необходимость предполагать, что оксид алюминия является неподвижным/немобильным. Он также учитывает индивидуальную подвижность элементов исходя из прочности их связи с кислородом. Считается, что индекс WIP может использоваться при исследовании процессов выветривания всех типов магматических пород. Однако его примене-

ние к таким образованиям как осадочные феррикреты и бокситы вряд ли будет успешным [Eswaran et al., 1973; Price, Velbel, 2003]. Так как в формуле WIP присутствуют исключительно подвижные элементы, то его значения могут сильно отличаться от тех, что свойственны материнской породе. В целом индекс выветривания Паркера рассматривается многими специалистами как наиболее приемлемый инструмент для изучения процессов выветривания метаосадочных пород [Price, Velbel, 2003]. По данным [Duzgoren-Aydin et al., 2002], между степенью изменения кислых туфов Гонконга и индексом Паркера наблюдается хорошая корреляция (см. рис. 1з). Как показано в работе [Garzanti et al., 2013], на величину WIP влияет разбавление кварцем. Это ведет к переоценке степени выветривания богатых кварцем отложений.

Абсолютный индекс выветривания (Absolute weathering index) впервые использован в публикации [Nesbitt, 1979] при анализе процессов миграции редкоземельных элементов при выветривании девонских гранодиоритов юго-восточной Австралии. “Процент изменения” (% change) рассчитывается на основе мас. % по формуле $(X_{\text{образец}} / I_{\text{образец}}) / (X_{\text{материнская порода}} / I_{\text{материнская порода}}) - 1 \times 100$, где X – любой элемент, а I – элемент, рассматривающийся как немобильный, например, Ti [Nesbitt, Young, 1982].

Б. Кронберг и Г. Несбитт [Kronberg, Nesbitt, 1981] предложили применять для оценки степени выветривания диаграмму $(SiO_2 + CaO + Na_2O + K_2O) / (Al_2O_3 + SiO_2 + Na_2O + K_2O) - (CaO + Na_2O + K_2O) / (Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O)$. Величина $(CaO + Na_2O + K_2O) / (Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O)$ отражает изменение полевых шпатов, сопровождающееся появлением иллита, смектита и других глинистых минералов, тогда как значение отношения $(SiO_2 + CaO + Na_2O + K_2O) / (Al_2O_3 + SiO_2 + CaO + Na_2O + K_2O)$ в основном контролируется содержанием “остаточных” оксидов Al и Si, входящих в состав гиббсита или кварца. Отношение $(CaO + Na_2O + K_2O) / (Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O)$ рядом исследователей (см., например, [Минок и др., 2012]) рассматривается как индекс выветривания B.

Химический индекс изменения (Chemical index of alteration, CIA = $100 \times Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO^* + Na_2O + K_2O)$) предложен в публикации [Nesbitt, Young, 1982] (CaO^* – здесь оксид кальция, содержащийся в силикатной фракции породы. В случае отсутствия данных о содержании в исследуемых породах CO_2 , поправка на карбонатный Ca делается в соответствии с предположением о том, что молекулярное отношение CaO/Na_2O в силикатном материале, не содержащем карбонатов, не превышает 1 [McLennan, 1993]). Индекс дает ко-

личественную оценку степени выветривания калиевых полевых шпатов и плагиоклазов, соотнося накапливающийся в остаточных продуктах выветривания Al с количеством удаляемых из профилей выветривания Na, Ca и K. Значения CIA от 45 до 55 указывают на практически полное отсутствие выветривания, тогда как значение 100 — результат интенсивного выветривания с полным удалением щелочных и щелочноземельных элементов [McLennan, 1993; Sheldon, Tabor, 2009; Li, Yang, 2010] (см. рис. 1и). Однако, как показано в исследовании [Price, Velbel, 2003], не испытывавшие влияния процессов выветривания высокометаморфизованные породы южных Аппалачей имеют значения CIA ~65–88, и, соответственно, продукты их эрозии будут характеризоваться высокими величинами CIA даже без дополнительного химического выветривания на путях транзита. Многократно переотложенные/рециклированные образования могут иметь значения CIA 60–70; выветривание ведет к еще более высоким величинам данного индекса. Вкупе с диаграммой A–CN–K индекс CIA дает возможность оценить тренды выветривания различных минералов и горных пород [Nesbitt, Young, 1984; Nesbitt, 1992; Babechuk et al., 2014]. Указанная диаграмма позволяет установить накопление K в профилях выветривания, а также добавление K в результате метасоматоза и предметаморфических трансформаций [Fedo et al., 1995]. Индекс CIA широко используется для оценки химического выветривания пород различных водосборных бассейнов [McLennan, 1993; Kalm et al., 1996; Ehrmann, 1998; Hong et al., 2007; Liu et al., 2014; Hessler et al., 2017; Dinis et al., 2020 и др.]. В то же время, он неэффективен при оценке изменений на поздних стадиях выветривания, так как во время латеритизации доминирует вынос кремнезема, а в формуле CIA SiO₂ отсутствует [Babechuk et al., 2014]. Влияние пород-источников сноса на CIA можно оценить по корреляции его с отношениями Sc/Th или Ti/Al, широко используемыми для установления состава пород питающих провинций [Taylor, McLennan, 1985; Passchier, Erukanure, 2010; Chetelat et al., 2013; Guo et al., 2018]. Для минимизации влияния на величину CIA гранулометрического состава пород, при ее расчете часто используются только данные о валовом химическом составе тонкозернистых обломочных/глинистых пород.

Индекс “Bases : alumina ratio” = $(K_2O + Na_2O + CaO + MgO)/Al_2O_3$ предложен в статье [Colman, 1982] для исследования основных и ультраосновных пород. При исследовании метасоматически измененных палеопочв или отложений он потенциально подвержен тем же проблемам, что и CIA. Однако если признаков таких изменений нет, то считается, что данный индекс может использоваться успешно [Sheldon, Tabor, 2009]. С. Колма-

ном предложен и индекс “Bases : R₂O₃ ratio” = $(K_2O + Na_2O + CaO + MgO)/(Al_2O_3 + Fe_2O_3 + TiO_2)$. В работе [Duzgoren-Aydin et al., 2002] показано, что между степенью изменения кислых туфов и обоими индексами существует достаточно хорошая корреляция (см. рис. 1к, л).

В работе [Rocha Filho et al., 1985] описан индекс K ($I_{\text{выветрелый материал}}/X_{\text{неизменный материал}}$, где $I = SiO_2/Al_2O_3$, $X = (K_2O + Na_2O + CaO)/Al_2O_3$). В этой же публикации как индекс выветривания (индекс b₁) использовано отношение Al₂O₃/TiO₂. Авторами исследования [Duzgoren-Aydin et al., 2002] установлено, что между степенью изменения выветриванием кислых туфов Гонконга и индексами K и b₁ корреляция плохая.

Индекс LOI (= H₂O (как H₂O⁺, так и H₂O⁻, мас. %)) впервые введен в оборот в работе [Sueoka et al., 1985]. По мере усиления выветривания величина LOI увеличивается. В публикациях [Irfan, 1996, 1999] отмечено, что данный параметр хорошо отражает степень изменения процессами выветривания гранитоидов. Применение его к анализу профиля выветривания по кислым вулканическим туфам показало, что между степенью изменения последних и индексом LOI корреляция весьма плохая [Duzgoren-Aydin et al., 2002].

По мнению автора работы [Harnois, 1988], в формулах индексов выветривания не следует использовать K, так как поведение его при выветривании разной силы различно: если выветривание слабое, этот элемент накапливается в остаточных продуктах, при более интенсивном выветривании калий ведет себя как мобильный компонент. В связи со сказанным Л. Арнуа [Harnois, 1988] предложил использовать химический индекс выветривания (Chemical index of weathering, CIW = $100 \times Al_2O_3/(Al_2O_3 + Na_2O + CaO)$). Считается, что, как и индекс CIA, названный показатель является индикатором процессов преобразования полевых шпатов в глины [Nesbitt, Young, 1989; Fedo et al., 1995; Maynard et al., 1995]. По данным, приведенным в публикациях [Irfan, 1996, 1999], индекс CIW не дает хороших результатов при исследовании процессов выветривания гранитоидов. Авторы работы [Duzgoren-Aydin et al., 2002] считают, что он не отражает и степень изменения кислых туфов (см. рис. 1м).

Для терригенных пород (глинистых сланцев, алевролитов и песчаников) с высоким содержанием карбоната кальция в работе [Cullers, 2000] предложен несколько модифицированный химический индекс выветривания (CIW’), в формуле которого отсутствует CaO. Ряд авторов считает, что данный индикатор является наиболее подходящим для оценки степени выветривания лессов [Buggle et al., 2011]. Чтобы избежать путаницы с индексом CIW [Harnois, 1988] новый индекс было

предложено именовать химический индикатор изменения (Chemical Proxy of Alteration, CPA). Расчет CPA ведется по формуле $100 \times \text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O})$. Важно подчеркнуть, что, так как в ней нет такого компонента, как CaO^* , то данный индекс свободен от неопределенностей, связанных с его вычислением [Buggle et al., 2011]. Кроме того, в его формуле нет и K_2O , поведение которого в палеопрофилях выветривания, как мы видели выше, в значительной степени варьирует.

Химический индекс выветривания (Chemical weathering index, $\text{CWI} = 100 \times (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{LOI}) / \text{все химические компоненты}$). Впервые описан в работе [Sueoka, 1988]. По мнению автора, он хорошо коррелирует с физическими свойствами подвергающихся выветриванию гранитов и может быть использован в разных климатических условиях — от умеренных до тропических. Однако в исследовании [Duzgoren-Aydin et al., 2002] указано на плохую корреляцию CWI и степени выветривания кислых туфов Гонконга.

При расчете многих индексов химического выветривания предполагается, что Al является неподвижным элементом. Однако часто вынос Al все же происходит (вниз по профилю выветривания) вместе с частицами субмикронной размерности [Chittleborough, 1991]. Использование обычных индексов выветривания в таких ситуациях ведет к ошибочному выводу о том, что горизонты А являются менее выветрелыми, чем горизонты В. Автором указанной публикации предложен индекс выветривания (Weathering Ratio, $\text{WR} = [(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O}) / \text{ZrO}_2]$, где ZrO_2 — количество оксида циркония в цирконе), основанный на устойчивых тяжелых минералах во фракции 20–90 мкм. Преимущество его состоит в отсутствии в формуле Al и Si, однако, в целом алгоритм расчета данного индикатора — сложный.

В публикации [Maynard, 1992] для описания процессов выветривания Mg-содержащих минералов введен Mg-индекс, имеющий вид — $100 \times \text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO})$. Автор указывает, что индекс CIA с успехом может применяться как индикатор степени преобразования пород, только если выветривание носит умеренный характер. Также при исследовании кор выветривания часто можно видеть явно повышенные концентрации K_2O , что, скорее всего вызвано процессами диагенеза и циркулирующими в приповерхностных обстановках флюидами [Nesbitt, Young 1989; Duffin et al., 1989]. Следовательно, вместо CIA следует использовать CIA без K_2O (этот индикатор обозначен Дж. Мейнардом как “CIA-K”). При исследовании современных почв значения CIA-K имеют положительную корреляцию с CIA. Mg-индекс не обладает такой корреляцией в случае кислых пород; для основных пород между ним и CIA — корреляция положительная.

Индекс STI (Silica-Titania Index, $100 \times (\text{SiO}_2 / \text{TiO}_2) / [(\text{SiO}_2 / \text{TiO}_2) + (\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3) + (\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2)]$) предложен в работе [De Jayawardena, Izawa, 1994] на основе данных, полученных в результате исследования процессов выветривания метаморфических пород на Шри-Ланке, происходящих в обстановках тропического климата (индекс использован для корреляции степени химического выветривания метаморфических пород в тропиках с их инженерными свойствами). С ростом интенсивности выветривания значения STI снижаются. Так, неизменные гранат-силлиманитовые гнейсы имеют значения STI ~84, а остаточные продукты выветривания по ним — 64–70 [De Jayawardena, Izawa, 1994]. На Шри-Ланке значения STI хорошо коррелируют с величинами индекса Ракстона [Price, Velbel, 2003].

Исходя из того, что при расчете индекса CIW может не учитываться Al, присутствующий в калиевом полевом шпате, авторы публикации [Fedot et al., 1995] посчитали возможным заменить его Плагиоклазовым индексом изменения (Plagioclase Index of Alteration, $\text{PIA} = 100 \times (\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}) / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}^* + \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O})$). Более высокие значения PIA указывают на более сильное химическое выветривание.

В 1995 г. в публикации [Cox et al., 1995] для оценки степени зрелости поступающей в область седиментации тонкой алюмосиликокластики предложен Индекс изменения состава (Index of Chemical Variation, $\text{ICV} = (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{TiO}_2) / \text{Al}_2\text{O}_3$). Рассчитывается по мас. % оксидов. Незрелые глинистые породы с высоким содержанием неглинистых силикатных минералов или смектита и серицита, имеют значения $\text{ICV} > 1$; такие породы характерны для тектонически активных обстановок и отложений первого седиментационного цикла. Более зрелые глинистые породы с большим количеством собственно глинистых минералов или породы с преобладанием минералов группы каолинита, характеризуются величинами $\text{ICV} < 1$. Они присутствуют в разрезах осадочных толщ, накапливавшихся в спокойных (платформенных) тектонических обстановках при активном рециклировании кластики [Weaver, 1989], но могут формироваться и при интенсивном химическом выветривании петрогенного материала [Barshad, 1966].

Индекс мобильности (Mobiles index, $I_{\text{mob}} = (\text{Mob}_{\text{свежая порода}} - \text{Mob}_{\text{выветрелая порода}}) / \text{Mob}_{\text{свежая порода}}$, где $\text{Mob} = (\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{CaO})$) использован для характеристики процессов преобразования полевошпат-содержащих изверженных пород, находящихся в условиях хорошего дренирования [Irfan, 1996]. Данный индекс не следует применять при исследовании выветривания основных и ультраосновных пород или для анализа процессов выветривания, приводящих к образованию

сметита и вермикулита [Irfan, 1999]. Между величиной I_{mob} и степенью выветривания кислых туфов авторы работы [Duzgoren-Aydin et al., 2002] установили достаточно хорошую корреляцию.

Индекс степени химического выветривания (Chemical weathering degree index, $CWD = 100 \times (W_w - W_f)/(W_u - W_f)$), здесь W_w – связанная вода (combined water) в выветрелых породах, W_f – то же в свежих породах, W_u – связанная вода в конечных продуктах выветривания. Предложен в работе [Esaki, Jiang, 1999]. Рассчитывается по мас. % оксидов.

Авторы публикации [Gaillardet et al., 1999] ввели понятие индексы выветривания (αE) для подвижных элементов (E). Они рассчитываются на основе сравнения концентраций подвижных элементов с концентрацией немобильного элемента с аналогичными свойствами в образце и в верхней континентальной коре (UCC). Так, например, для Mg индекс $\alpha Mg = [Al/Mg]_{\text{образец}}/[Al/Mg]_{\text{UCC}}$; в качестве немобильного элемента здесь выступает Al. Кроме Al к числу немобильных отнесены Ti, Th, Sm и Nd, поэтому индекс αE может иметь и другой вид, например, $\alpha Na = [Sm/Na]_{\text{образец}}/[Sm/Na]_{\text{UCC}}$. В то же время, как отмечено в работе [Garzanti et al., 2010], индексы, использующие иные, нежели Al, элементы, сильно зависят от процессов гидравлической сортировки, контролирующей концентрацию в отложениях тяжелых минералов. Чтобы избежать получения некорректных значений αE , предложено рассчитывать его только с использованием Al ($\alpha_{Al}E$) [Garzanti et al., 2013; Guo et al., 2018]. При значениях $\alpha_{Al}E > 1$ содержание элемента E обеднено относительно UCC, при $\alpha_{Al}E < 1$ – обогащено. Следует, однако, иметь в виду, что хотя на величины $\alpha_{Al}E$ гидравлическая сортировка и не влияет, этот параметр реагирует на более тонкие эффекты, например, связанные с сортировкой в суспензии [Bouchez et al., 2011; Garzanti et al., 2011]. Для речных вулкано-плутонокластических тонкозернистых илов значения $\alpha_{Al}E$ рассчитываются относительно среднего состава соответствующих магматических пород [Garzanti et al., 2013].

В работе [Юдович, Кетрис, 2000] одним из главных показателей степени химического выветривания пород на палеоводосборах, т.е. степени “химической зрелости” осадочных образований, выступает гидролизатный модуль ($GM = (Al_2O_3 + TiO_2 + Fe_2O_3 + FeO + MnO)/SiO_2$), рассчитываемый по мас. % оксидов. Он позволяет отделять породы, содержащие продукты гидролиза (каолинит, оксиды Al, Fe, Mn) от тех, в которых преобладает кремнезем. Чем выше величина GM, тем более сильное выветривание претерпели исходные комплексы пород в областях размыва и тем выше зрелость осадочных образований. Так, на-

пример, глинистые породы, содержащие каолинит, либо свободные оксиды алюминия, железа и марганца, характеризуются значениями GM > 0.50.

Для исследования процессов современного почвообразования на гранитоидах, Р. Дармоди с соавторами [Darmody et al., 2005] применили индексы выветривания WI-1 = $(SiO_2 + CaO)/(Fe_2O_3 + TiO_2)$ и WI-2 = $(SiO_2 + CaO)/(Fe_2O_3 + TiO_2 + Al_2O_3)$. Названные авторы обнаружили сильную положительную корреляцию между этими индексами и параметром Si/Al (1/“глинистость”), а также сильную отрицательную корреляцию предложенных ими индексов с CIW [Harnois, 1988]. Однако до настоящего времени индексы WI-1 и WI-2 при исследовании палеопочв почти не применяются. Возможно, это связано с тем, что авторы работы [Kahmann et al., 2008], сопоставив результаты, полученные при использовании ряда разных индексов выветривания, обнаружили, что поведение параметров WI-1 и WI-2 относительно плохо согласуется с другими индексами выветривания.

В публикации [Babechuk et al., 2014] на примере профилей выветривания на базальтах плато Деккан предложен мафический индекс изменения (Mafic index of alteration, MIA). Как и CIA, этот индекс позволяет количественно оценить потерю мобильных элементов (Ca, Mg, Na, K и $\pm Fe$) относительно немобильных ($Al \pm Fe$). Различное поведение Fe при выветривании в окислительных и восстановительных обстановках учитывается двумя разными формулами – $MIA_{(O)}$ и $MIA_{(R)}$. Когда среда выветривания является окислительной, Fe устойчиво к выветриванию; его общее количество ($Fe_2O_3^*$) считается неподвижным вместе с Al_2O_3 . Формула $MIA_{(O)}$ имеет в этом случае вид $100 \times (Al_2O_3 + Fe_2O_3^*)/(Al_2O_3 +$

$Fe_2O_3^* + MgO + CaO^* + Na_2O + K_2O)$. В восстановительной среде Fe^{2+} может быть подвижным и выщелачиваться вместе с Mg во время выветривания основных минералов [Babechuk et al., 2014 и ссылки там]. Формула $MIA_{(R)}$ для таких условий – $100 \times Al_2O_3/(Al_2O_3 + Fe_2O_3^* + MgO + CaO^* + Na_2O + K_2O)$. В обоих случаях для более измененных процессами выветривания пород свойственны более высокие значения индексов; при MIA = 100 мобильные элементы удалены полностью. Визуализация трендов выветривания может быть проведена на тройных диаграммах в системе Al–Fe–Mg–Ca–Na–K. Для количественной оценки степени изменения пород на финальных стадиях выветривания, когда и MIA и CIA неэффективны, авторами предложен Индекс латеритизации (Index of Lateritisation, IOL = $100 \times (Al_2O_3 +$

+ Fe_2O_3^*)/($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3^*$)), рассчитываемый по мас. % оксидов.

Кроме рассмотренных индексов в качестве индикаторов выветривания могут быть использованы и другие отношения элементов с разной подвижностью [Sheldon, Tabor, 2009]. Среди них — Ba/Sr и Th/U [Gallet et al., 1996; Gu et al., 2002], Th/K [Deconinck et al., 2003], K/Na и K/Ca [Yang et al., 2004], Cs/Ti и Rb/Ti [Yan et al., 2007], Rb/K [Roy et al., 2008] и др. Важно, однако, понимать, что перечисленные отношения также имеют ряд ограничений, например, индексы Ba/Sr, Rb/Sr, Sr/Zr, Mg/K и другие следует применять только для отложений, не содержащих карбонатных минералов [Buggle et al., 2011].

В данной работе мы, естественно, не будем оперировать всеми перечисленными индикаторами и индексами химического выветривания, а остановимся на вариациях в глинистых породах венда—нижнего кембрия Подольского Приднестровья только индексов ba_1 , GM, SA, CIA, CIW, PIA, WIP, CPA и MIA(o), т. е. достаточно широко известных. При этом все приводимые ниже авторские суждения касаются в основном климата областей размыва, а не климатических обстановок областей осадконакопления. Надо также иметь в виду, что, так как мы рассматриваем применение ряда перечисленных индикаторов химического выветривания к исследованию глинистых пород, плотность которых сопоставима с плотностью глинистого элювия, то при анализе миграции и подвижности оксидов не учитываем объемные соотношения материнских и выветрелых пород (метод равных объемов, см. [Михайлов, Куликова, 1977]). Не делают этого, по-видимому, во многих случаях и авторы цитируемых выше публикаций, хотя такой подход может привести к ряду неточностей.

ЛИТОСТРАТИГРАФИЯ ВЕНДА—НИЖНЕГО КЕМБРИЯ ПОДОЛЬСКОГО ПРИДНЕСТРОВЬЯ

На территории Подольского Приднестровья (юго-западный склон Украинского щита) в долине р. Днестр и по его притокам от с. Китайгород до г. Ямполь вскрываются венд—нижнекембрийские отложения воынской (грушкинская свита), могилев-подольской (могилевская, ярышевская и нагорьянская свиты), каниловской (даниловская, жарновская, крушановская и студеницкая свиты) и балтийской (окунецкая, хмельницкая и збручская свиты) серий (рис. 2). Они залегают на породах кристаллического фундамента Восточно-Европейской платформы (ВЕП) и перекрыты палеозойскими и мезо-кайнозойским осадочными образованиями [Великанов и др., 1983; Великанов, 2011 и др.].

В основании разреза присутствуют красноцветные гравелиты и грубозернистые аркозовые песчаники, конгломераты и брекчии, а также сероцветные аргиллиты и алевролиты с покровами базальтов *грушкинской свиты* (мощность — 0–70 м). U-Pb-изотопный возраст цирконов, выделенных из базальтов и вулканических туфов этой свиты, составляет 579 ± 4 – 545 ± 4 млн лет [Paszowski et al., 2019, 2021].

Могилевская свита (до 100 м) объединяет светло-серые грубо- и разномзернистые аркозовые песчаники и гравелиты, пачки переслаивания темно-серых аргиллитов и тонкозернистых песчаников, а также светло-серые полевошпат-кварцевые или кварцевые мелко-среднезернистые песчаники и зеленовато-серые и красновато-коричневые слюдястые аргиллиты. *Ярышевская свита* (~100 м) включает глинистые, средне- и мелкозернистые полевошпат-кварцевые песчаники и алевролиты, темно-серые и зеленые аргиллиты, иногда с пропластками бентонитов, крупно- и грубозернистые аркозовые песчаники, туфогенные кремнистые аргиллиты, красно-коричневые пелитовые туффиты и аргиллиты с тонкими пропластками бентонитовых глин, зеленовато-синевато-серые, серо-зеленые аргиллиты и алевролиты с прослоями глинистых и карбонатных песчаников. U-Pb-изотопный возраст цирконов из бентонитов, залегающих в нижней части свиты, составляет 556.78 ± 0.18 млн лет [Soldatenko et al., 2019]. Максимальный возраст осадконакопления для ярышевской свиты оценивается в 551 ± 13 млн лет [Paszowski et al., 2021]. *Нагорьянская свита* (70 м) сложена в нижней части светло-серыми гравелитами и полевошпат-кварцевыми песчаниками, зеленовато-серыми аргиллитами, алевролитами и песчаниками, зеленовато-серыми мелко- и среднезернистыми слюдястыми песчаниками, чередующимися с алевролитами и аргиллитами, а в верхней — темно-серыми аргиллитами с конкрециями фосфоритов (калюсские слои). Максимальный седиментационный возраст последних оценивается в 551.2 ± 4.2 млн лет [Francovschi et al., 2021; Paszowski et al., 2021].

Даниловская свита (до 55 м) залегают на коре выветривания, развитой по породам нагорьянской свиты. В подошве ее фиксируется региональное стратиграфическое несогласие. Свита представлена в нижней части зеленовато-серыми мелкозернистыми песчаниками, алевролитами и аргиллитами, а в верхней — пестрыми и буровато-серыми аргиллитами и алевролитами. Максимальный седиментационный возраст отложений составляет от 542 ± 5 до 529 ± 10 млн лет [Paszowski et al., 2021]. *Жарновская свита* (~40 м) объединяет разномзернистые песчаники, пакеты и пачки чередования зеленовато-серых песчаников, алевролитов и аргиллитов, а также красновато-коричне-

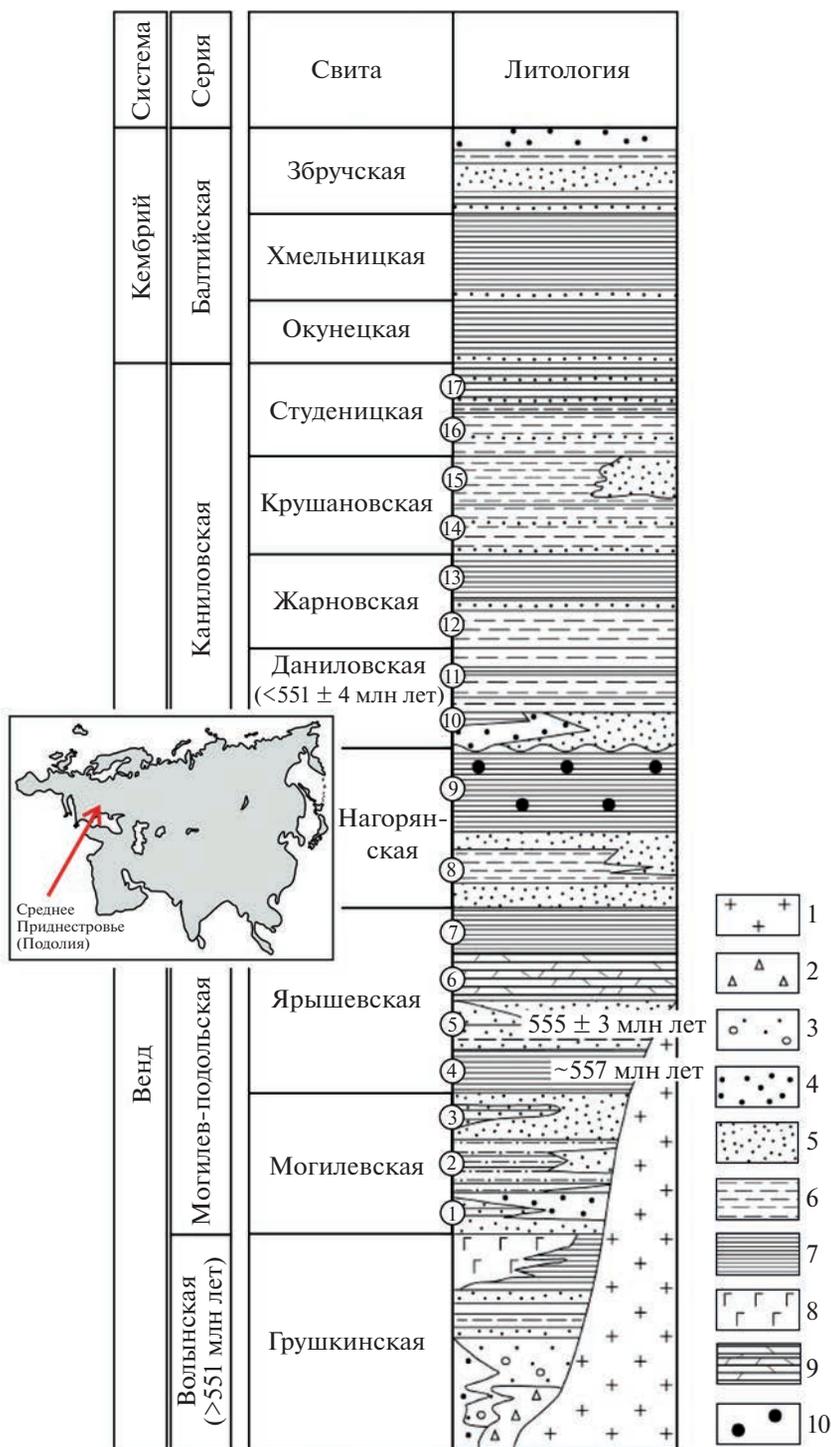


Рис. 2. Обзорная схема и сводный разрез венда и нижнего кембрия Подольского Приднестровья, по [Великанов и др., 1990; Макрофоссилии ..., 2015] с некоторыми изменениями.
 1 – породы фундамента; 2 – брекчии; 3 – конгломераты и гравелиты; 4 – грубо- и крупнозернистые песчаники; 5 – средне- и мелкозернистые песчаники; 6 – алевролиты; 7 – аргиллиты; 8 – базальты; 9 – туфогенные аргиллиты; 10 – конкреции фосфоритов.
 Слои (цифры в кружках): 1 – олчедаевские, 2 – ломозовские, 3 – ямпольские, 4 – лядовские, 5 – бернашевские, 6 – бронницкие, 7 – зиньковские, 8 – джурджевские, 9 – калюсские, 10 – пилиповские, 11 – шебутенецкие, 12 – кулешовские, 13 – староушицкие, 14 – кривчанские, 15 – дурняковские, 16 – поливановские, 17 – комаровские.

вые и буровато-серые аргиллиты и алевролиты. Максимальный возраст осадконакопления варьирует от 547 ± 9 до 531 ± 4 млн лет [Paszowski et al., 2021]. Крушановская свита (до 45 м) включает в нижней части мелко- и среднезернистые песчаники и толщу переслаивания зеленовато-серых песчаников, алевролитов и аргиллитов, а в верхней — буровато-серые алевролиты, аргиллиты и песчаники. Здесь также можно видеть линзы известняков и фосфатных аргиллитов. Студеницкая свита (~60 м) представлена внизу переслаиванием серых песчаников, алевролитов и аргиллитов, а вверху — тонким чередованием серых аргиллитов и алевролитов.

Окунецкая свита (15–17 м) объединяет серые и зеленовато-серые аргиллиты, среди которых присутствуют прослои и линзы алевролитов и мелкозернистых песчаников. U-Pb-изотопный возраст обломочных цирконов, выделенных из песчаников данного подразделения, варьирует от 2.84 млрд лет до 528 млн лет [Paszowski et al., 2021]. Хмельницкая свита (50–65 м) сложена преимущественно темно- и зеленовато-серыми аргиллитами с прослоями алевролитов и глауконит-кварцевых песчаников. Иногда в ее разрезах можно видеть конгломераты и брекчии. Збручская свита (до 45 м) залегает на породах хмельницкой свиты во многих местах с размывом; она включает пачки мелкозернистых кварцевых песчаников, пестроцветных аргиллитов и алевролитов, среди которых наблюдаются внутриформационные конгломераты [Макрофоссилии ..., 2015].

По данным, приведенным в работе [Великанов, 1985], в составе аргиллитов грушкинской свиты основную роль играют иллит и каолинит, наблюдается примесь хлорита, кварца, калиевых полевых шпатов и гематита. В аргиллитах ломозовских, лядовских, бернашевских и зиньковских слоев также преобладают каолинит и иллит. Глинистые породы ямпольских слоев сложены в основном иллитом, а бронницких — иллитом, хлоритом, каолинитом и смектитом. В составе аргиллитов калюсских слоев преобладает иллит, а подчиненную роль играют смектит и каолинит.

Волынская, могилев-подольская и каниловская серии традиционно считаются вендскими, а балтийская — нижнекембрийской [Вендская ..., 1985; Макрофоссилии ..., 2015 и др.], хотя есть и иные точки зрения [Гражданкин и др., 2011; Гриценко, 2018; Grytsenko, 2020]. Основываясь на результатах исследования U-Pb-изотопного возраста и геохимических характеристик (ϵ_{Hf}) обломочных цирконов, авторы публикации [Paszowski et al., 2021] считают нижнекембрийской и каниловскую серию.

Представления о составе пород, источников обломочного материала для осадочных последо-

вательностей венда и нижнего кембрия Подольского Приднестровья, основаны преимущественно на материалах минералого-петрографического изучения песчаников, исследованиях минералов тяжелой фракции и литохимических особенностей обломочных и глинистых пород. Так, по данным А.В. Копелиовича [1965], песчаники могилевской, ярышевской и нагорянской свит сложены продуктами размыва пород Украинского щита, а во время накопления песчаников каниловской серии южнее или юго-западнее Приднестровья появились дополнительные области сноса (Добруджа). Этой же точки зрения придерживались Л.В. Коренчук и В.А. Великанов [1980]. Относительно низкое содержание SiO_2 и высокие концентрации Al_2O_3 , суммарного железа и TiO_2 , свойственные аргиллитам грушкинской, могилевской и ярышевской свит, А.В. Сочава с соавторами [1992] связывают с присутствием в их составе продуктов размыва кор выветривания на кристаллическом фундаменте ВЕП и волинских базальтах. Напротив, аргиллиты каниловской серии обладают повышенными содержаниями MgO и Na_2O , а в их составе существенная роль принадлежит хлориту и смешанослойным образованиям, что предполагает низкую степень преобразования пород областей размыва процессами химического выветривания. Исследование петрохимических особенностей песчаников могилев-подольской и каниловской серий, выполненное Т.М. Сокур [2008], подтвердило представления о формировании пород могилевской свиты за счет переотложения продуктов разрушения кислых кристаллических пород и пестрой гаммы кислых и основных магматических, а также осадочных пород. В публикации [Сокур, Фигура, 2009] охарактеризованы высокоглиноземистые образования верхней части калюсских слоев, источником материала для которых была кора выветривания на кислых кристаллических породах Украинского щита. Распределение редкоземельных элементов (РЗЭ), TiO_2 , Rb, V, Ni, Cr и Co в аргиллитах калюсских слоев указывает на участие в их составе продуктов размыва как кислых, так и основных магматических пород [Francovschi et al., 2020]. Исследование U-Pb изотопных возрастов обломочных цирконов из пород нижней части могилев-подольской серии позволило установить, что среди них присутствует значительное количество зерен с палеопротерозойскими возрастными (2.2–1.9 млрд лет), источниками которых являлись, предположительно, кристаллические породы Сарматии. В песчаниках нагорянской свиты возраст обломочных цирконов в основном отвечает интервалу ~1.80–1.49 млрд лет. Предполагается, что они поступали из Фенноскандии. В песчаниках каниловской серии преобладают кристаллы с возрастными 560–535 млн лет, источники которых

располагались, вероятно, южнее и юго-западнее рассматриваемого региона. Песчаники балтийской серии сложены материалом, поступавшим в область осадконакопления со стороны ВЕП [Paszkowski et al., 2021].

Считается, что формирование нижней части грушкинской свиты происходило в элювиально-делювиальных, континентальных и прибрежно-континентальных обстановках, а верхней части — в прибрежно-морской обстановке. Могилевская свита накапливалась в аллювиальных, дельтовых и прибрежно-морских условиях [Великанов, 1985; Стратиграфия ..., 2013; Paszkowski et al., 2021]. Ярьшевская свита объединяет лагунные и мелководно-морские отложения, а нагорьянская — преимущественно прибрежно- и мелководно-морские [Великанов, 1985]. Такой же генезис имеют, по-видимому, каниловская и балтийская серии.

ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О КЛИМАТЕ ВЕНДА—РАННЕГО КЕМБРИЯ

Сведений о климатических обстановках накопления отложений венда и нижнего кембрия Подольского Приднестровья в литературе немного. Связано это с рядом обстоятельств, одно из которых — скудность надежных литологических индикаторов климата в докембрии вообще. Как подчеркнуто в работах [Chumakov, 2003; Чумаков, Сергеев, 2004], основными литологическими индикаторами для реконструкции климата на протяжении почти 2–2.5 млрд лет геологической истории (вплоть до начала или середины позднего рифея) выступают тиллиты (холодный климат), эвапориты (аридный климат) и карбонатные платформы в строении которых существенную роль играют строматолиты (теплый климат). Не вполне однозначную информацию позволяют получить красноцветы (аридный? климат). Венд в этом отношении несколько более разнообразен, хотя название одной из посвященных ему работ М.А. Федонкина [2000] звучало так — “Холодная зара животной жизни”.

В целом для венда характерно чередование ледникового и безледникового глобального климата [Чумаков, Сергеев, 2004]. В раннем венде² преобладал холодный преимущественно ледниковый климат. Во многих частях ВЕП в рассматриваемую эпоху формировались достаточно мощные ледниковые и марино-гляциальные отложения [Chumakov, 2003; Чумаков, 2015 и др.]. В среднем венде низкие и большую часть средних широт нашей планеты занимал теплый, местами

аридный пояс. В это время на значительной части территории ВЕП в мелководных обстановках³ накапливались в основном в той или иной мере обогащенные органикой глины и алевролиты. В краевых частях бассейна они замещались несколько более грубозернистыми бескарбонатными пестроцветными отложениями с каолинитом [Пиррус, 1980; Чумаков, Сергеев, 2004]. Это предполагает присутствие в областях сноса гумидных кор выветривания, и, таким образом, климат на прилежавшей к бассейну суше был, по всей видимости, теплым и гумидным. В позднем венде реконструируются два высокоширотных эпизодически ледниковых пояса и средне-низкоширотный жаркий, местами аридный. На ВЕП бескарбонатные с признаками аридности красноцветные отложения характерны для решминской и суворовской свит.

По представлениям В.А. Великанова [1985], породы нижней части грушкинской свиты сформировались в условиях аридного климата (преобладание красноцветов, очень слабые признаки химического выветривания и др.).

Вариации величин индексов химического выветривания (CIA и CIW) в глинистых породах верхнего венда и хмельницкой свиты нижнего кембрия Подольского Приднестровья рассмотрены в работе [Сокур, 2014]. Показано, что какой-либо определенной тенденции в изменении названных параметров по разрезу не наблюдается. Так, в аргиллитах ямпольских слоев величина CIA варьирует от 63 до 89, а в аргиллитах зиньковских слоев меняется в интервале от 65 до 85. В аргиллитах джурджевских слоев CIA_{максимум} достигает 91, а в перекрывающих их калюсских аргиллитах этот параметр равен 89. Аргиллиты каниловской серии имеют разброс величин CIA от 72–83 (пилиповские слои) до 76–80 (комаровские слои). Для глинистых пород хмельницкой свиты значения CIA составляют 73–83.

По нашим данным, в целом для верхнего венда—нижнего кембрия Подольского Приднестровья вариации CIA отвечают интервалу значений от 60–65 до 80–85; при этом большая часть аргиллитов характеризуется величинами CIA >70, что предполагает накопление их за счет тонкой алюмосиликокластики, сформированной в условиях теплого климата [Маслов и др., 2017]. Это не про-

² “Ранний”, “средний” и “поздний венд” — условные термины. По данным [Чумаков, Сергеев, 2004], на Русской плите они отвечают лапландскому, редкинскому и котлинскому и ровенскому горизонтам.

³ Детальные исследования состава и стабильных изотопов карбонатных минералов, присутствующих в породах эдиакарского возраста на западе ВЕП от Архангельска до Украины и Молдавии, позволили установить, что устойчивые морские или находившиеся под их влиянием обстановки осадконакопления существовали в указанный период только в Подолии, Молдавии и на северо-западе платформы [Bojanowski et al., 2021]. В ее центральной части в это время преобладало, по всей видимости, континентальное осадконакопление; морские или солоноватые воды вторгались в эти районы редко.

тиворечит данным работы [Пиррус, 1980], в которой отмечено, что базальные уровни котлинского горизонта расположенной северо-восточнее исследуемого нами региона Московской синеклизы характеризуются присутствием заметного количества каолинита, отражающего глубокое химическое выветривание в областях сноса в условиях гумидного климата. В то же время на южном склоне Московской синеклизы глинистые породы венда имеют в основном смектит-иллитовый состав и содержат примесь каолинита, хлорита и смешанослойных минералов [Савко, Додатко, 1991]; возможно, это влияние местных источников сноса. В нагорянское и студеницкое время в область осадконакопления поступал терригенный материал с повышенными значениями CIA. Для некоторых интервалов разреза характерны аргиллиты, как с высокими, так и с относительно низкими CIA (ярышевская свита: CIA_{минимум} – 62, CIA_{максимум} – 81; даниловская свита: CIA_{минимум} – 65, CIA_{максимум} – 77). При весьма небольшой (≤ 2 млн лет) длительности накопления каждой свиты объяснить такие вариации только изменениями климата трудно.

По представлениям [Liivamagi et al., 2018], на территории Волинско-Брестской магматической провинции на базальтах венда развиты коры выветривания и палеопочвенные горизонты в значительной степени сходные с теми, что характерны для современных базальтов Гавайских островов и Коста-Рики. Это позволяет названным авторам считать, что ~550 млн лет назад на ВЕП существовал теплый гумидный климат. Ранее на специфику выветривания базальтов венда Беларуси, выраженную в развитии по ним коры выветривания и трансформации пород до “состояния глиноподобной массы” с развитием смектита по палагониту и темноцветным компонентам, появлением каолинита и соединений железа, указывали Н.Н. Левых и А.С. Махнач [2001]. Об этом же свидетельствуют известные среди докембрийских отложений Калининградской области, Эстонии, Литвы, Беларуси и Украины горизонты палеопочв и коры выветривания с возрастом от ~1350 до ~550 млн лет [Додатко, 1976; Михайлов, Куликова, 1977; Мещерский и др., 2003]. Они представлены в основном каолинитом и гематитом и формировались в условиях теплого гумидного климата преимущественно в окислительных обстановках. Для них характерны низкие значения индекса IOL и, наоборот, высокие величины CIA [Liivamagi et al., 2021]. Значения CIA-K для большинства объектов достигают 80 (максимум – 91), а PIA – 60–85 (максимум – 97).

ФАКТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ

Для разреза венда–нижнего кембрия Подольского Приднестровья – хорошо известного мно-

гим специалистам объекта, в банке данных “PRECESED” (ИГГД РАН, г. Санкт-Петербург, см. [Подковыров и др., 2022]) имеется значительное число валовых химических анализов глинистых пород (~130), что делает получаемую по ним информацию весьма представительной. Ранее эти данные были использованы при реконструкции состава пород-источников тонкой алюмосиликокластики для отложений венда–нижнего кембрия рассматриваемого района [Маслов, Подковыров, 2022]. Они получены в разные годы методами “мокрой химии” в ЦЛ Северо-Западного ПГО (г. Красное Село) и ИСП-МС в ИГГ УрО РАН (г. Екатеринбург). Отбор аргиллитов выполнен из естественных обнажений по берегам р. Днестр и ее притоков – рек Мурафа, Лядова, Ушица, Бернашевка, а также скважин в 1984 г. А.В. Сочавой и В.Н. Подковыровым.

Содержание SiO₂ в аргиллитах рассматриваемой выборки варьирует от ~47 до ~66 мас. %. Среднее содержание Al₂O₃ составляет 18.2 мас. % (минимум – 15.2, максимум – 23.7 мас. %). Минимальное количество суммарного железа в виде FeO равно 3.9 мас. %, максимальное достигает 13.6 мас. %. Среднее содержание оксидов магния и кальция составляет соответственно 2.2 ± 0.6 и 0.7 ± 0.5 мас. %. Среднее содержание Na₂O равно 1.1 ± 0.5 мас. %, величина K₂O_{среднее} примерно в 4 раза больше.

На диаграмме (Na₂O + K₂O)/Al₂O₃–(Fe₂O₃* + MgO)/SiO₂ (диаграмма НКМ–ФМ, [Юдович, Кетрис, 2000]) точки состава глинистых пород волинской, могилев-подольской, каниловской и балтийской серий Подольского Приднестровья локализованы преимущественно в полях I (преимущественно каолинитовые глины), II (преимущественно смектитовые с примесью каолинита и иллита глины) и V (хлорит-смектит-иллитовые глины) (рис. 3а). На диаграмме K/Al–Mg/Al [Tuggeon, Brumsack, 2006] фигуративные точки аргиллитов в основном сосредоточены в области пониженных величин K/Al и Mg/Al (см. рис. 3б), что подтверждает представления о существенной доле каолинита в их составе.

Значения K₂O/Al₂O₃ в глинистых породах рассматриваемого нами разреза, определяющие, по представлениям авторов публикации [Cox et al., 1995], их степень зрелости, варьируют от 0.10 до 0.36 (рис. 4а). Среднее значение данного параметра для аргиллитов всей вендско–нижекембрийской последовательности составляет 0.23 ± 0.05 . При K₂O/Al₂O₃ > 0.30 глинистые породы считаются содержащими заметное количество тонко-растертых полевых шпатов, т. е. не претерпевши-

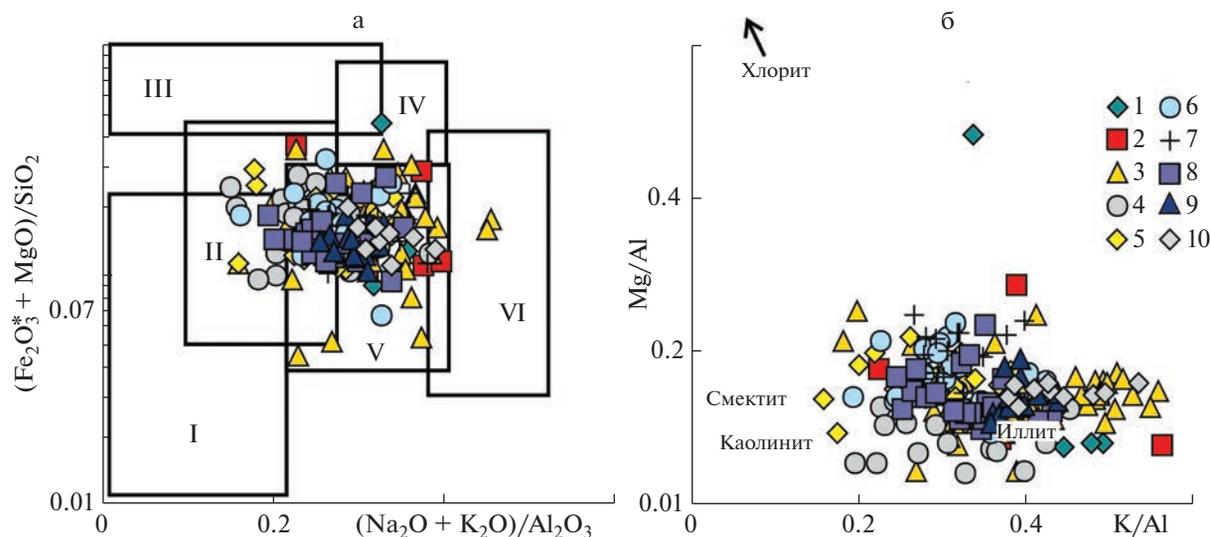


Рис. 3. Положение фигуративных точек аргиллитов венда и нижнего кембрия Подольского Приднестровья на диаграммах $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ – $(\text{Fe}_2\text{O}_3^* + \text{MgO})/\text{SiO}_2$ (а) и K/Al – Mg/Al (б).

Свиты: 1 – грушкинская; 2 – могилевская; 3 – ярышевская; 4 – нагорянская; 5 – даниловская; 6 – жарновская; 7 – крушановская; 8 – студеницкая; 9 – окунецкая и хмельницкая; 10 – збручская.

а – глины: I – преимущественно каолиновые; II – преимущественно смектитовые с примесью каолинита и иллита; III – преимущественно хлоритовые с примесью Fe-иллита; IV – хлорит-иллитовые; V – хлорит-смектит-иллитовые; VI – иллитовые со значительной примесью тонкорастертых полевых шпатов.

ми переотложения [Cox et al., 1995], напротив, при $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 0.30$ полевых шпатов в них практически нет. Для PAAS (по [Condie, 1993]), этот параметр равен 0.20, для среднего архейского гранита, состав которого приводит тот же автор, – 0.33. В разрезе венда–нижнего кембрия Подольского Приднестровья для подавляющего числа аргиллитов характерны значения $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 0.30$, т.е. они сложены достаточно зрелым, прошедшим, по-видимому, не один седиментационный цикл, материалом. Некоторые же образцы аргиллитов могилевской, ярышевской и збручской свит имеют $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 0.30$, т.е. в них преобладает петрогенный материал.

ОБСУЖДЕНИЕ ФАКТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА И ВЫВОДЫ

Параметр $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ (индекс ba_1) изменяется в глинистых породах венда–нижнего кембрия в интервале от 0.17 до 0.55 (среднее – 0.34 ± 0.07) (см. рис. 4б). Величина его для PAAS составляет 0.32, тогда как средний архейский гранит имеет значение данного параметра – 0.71. Исходя из распределения фигуративных точек индивидуальных образцов на кривой изменения значений данного индекса, можно сделать вывод, что наиболее преобразованный процессами химического выветривания материал присутствует

в составе аргиллитов нагорянской, нижней части даниловской и средней части студеницкой свит.

Значения ГМ в аргиллитах венда–нижнего кембрия варьируют от 0.33 до 0.76 (среднее – 0.45 ± 0.08) (см. рис. 4в). GM_{PAAS} равен 0.42, для среднего архейского гранита величина ГМ составляет 0.23, а для бокситов (продуктов интенсивного химического выветривания в тропическом климате) они могут варьировать, по данным [Юдович, Кетрис, 2000], от 3 до 30. Для аргиллитов даниловско-збручского интервала разреза, значения ГМ близки к GM_{PAAS} . Для выборки глинистых пород ярышевско-нагорянского уровня значения ГМ несколько выше, а для ряда аргиллитов нижней части ярышевской свиты величины ГМ сопоставимы с теми, что свойственны континентальным глинам жаркого тропического климата [Ронов, Хлебникова, 1961]. Глинистые породы грушкинской и могилевской свит имеют значения ГМ, так же, как и породы даниловско-збручского уровня, близкие к PAAS.

Минимальная величина индекса SA в исследуемом разрезе составляет 3.7 (аргиллиты нижней части ярышевской свиты), максимальная достигает 7.3 (верхи даниловской свиты) (см. рис. 4г). Среднее значение SA для глинистых пород всего разреза равно 5.6 ± 0.7 . Для среднего архейского гранита SA составляет 9, а для PAAS – 6. В разрезе венда–нижнего кембрия аргиллиты даниловско-

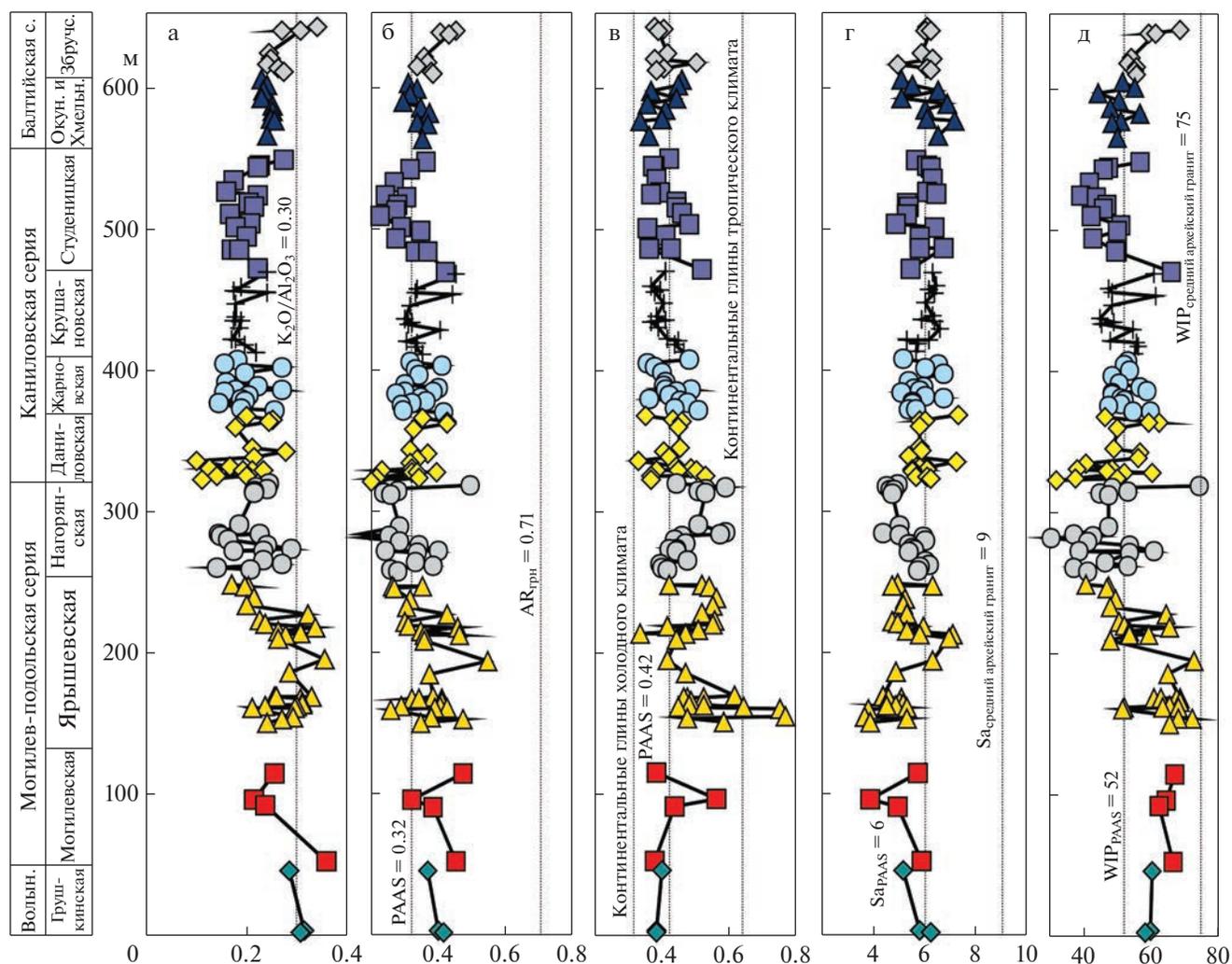


Рис. 4. Вариации отношения K_2O/Al_2O_3 и ряда индексов химического выветривания и модуля ГМ в аргиллитах венда–нижнего кембрия Подольского Приднестровья. Отношения, индексы и модули: а – K_2O/Al_2O_3 ; б – ba_1 , $(Na_2O + K_2O)/Al_2O_3$; в – ГМ, $(Al_2O_3 + TiO_2 + Fe_2O_3 + FeO + MnO)/SiO_2$; г – SA, SiO_2/Al_2O_3 ; д – WIP, $100 \times (Na/0.35 + Mg/0.9 + K/0.25 + Ca/0.7)$. Условные обозначения см. рис. 3.

збручского интервала характеризуются величинами SA, близкими к тем, что характерны для PAAS. Аргиллиты грушкинско-нагорянского интервала в большинстве случаев имеют значения $SA < SA_{PAAS}$. Это дает основание предполагать, что они сложены более выветрелым материалом, чем вышележащие отложения.

Величины индекса WIP в аргиллитах венда–нижнего кембрия варьируют от 30 до 74 (см. рис. 4д). Последние значения, характерные для глинистых пород ярышевской и верхов нагорянской свит, почти в точности равны WIP в средних архейских гранитах (75). В PAAS WIP = 52. Величины WIP в большинстве индивидуальных образцов аргиллитов могилевской и ярышевской свит отвечают интервалу их значений между PAAS и средним ар-

хейским гранитом. Это же свойственно аргиллитам верхов збручской свиты. Глинистые породы других единиц разреза (нижняя и средняя части нагорянской свиты, низы даниловской и почти вся студеницкая свиты) имеют значения WIP близкие к PAAS, либо меньшие.

Значения индекса CIA в глинистых породах Подольского Приднестровья изменяются от 57 до 79 (рис. 5а). Для PAAS этот параметр составляет 69, а для среднего архейского гранита – 54. $CIA_{\text{среднее}}$ для аргиллитов всей выборки равно 71 ± 4 , что практически в точности соответствует величине данного индикатора (70), разделяющей, по мнению авторов работы [Visser, Young, 1990], отложения, накапливавшиеся в обстановках холодного/аридного и теплого/гумидного климата.

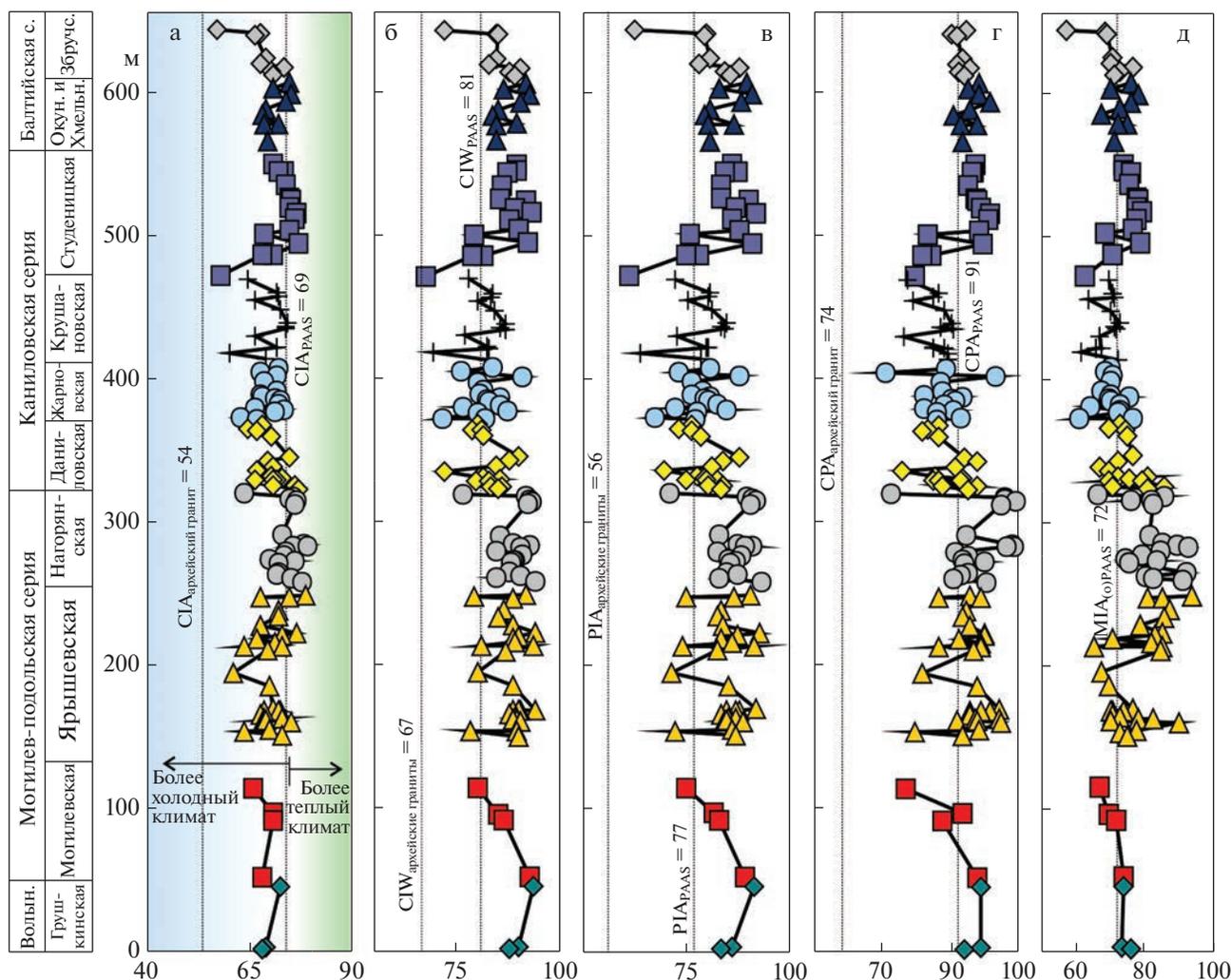


Рис. 5. Вариации ряда индексов химического выветривания в аргиллитах венда–нижнего кембрия Подольского Приднестровья.

Индексы: а – CIA, $100 \times \text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}^* + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$; б – CIW, $100 \times \text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{CaO})$; в – PIA, $100 \times (\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}) / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}^* + \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O})$; г – CPA, $100 \times \text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O})$; д – MIA₍₀₎, $100 \times (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3^*) / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3^* + \text{MgO} + \text{CaO}^* + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$.

Условные обозначения см. рис. 3.

Сказанное не позволяет, основываясь на данных о свойственных аргиллитам различных свит венда–нижнего кембрия величинах CIA, сделать какие-либо определенные выводы относительно палеоклимата. Можно только предполагать, что резкие вариации его в указанный период времени отсутствовали, и в целом он был, скорее всего, достаточно умеренным. Между значениями CIA и ГМ в аргиллитах ярышевской, нагорянской, даниловской, жарновской, окунецкой и збручской свит наблюдается умеренная положительная корреляция (0.20–0.53). Аргиллиты крушановской и студеницкой свит обладают отрицательной корреляцией названных параметров. Еще одно инте-

ресное обстоятельство – для аргиллитов могилевской, ярышевской и нагорянской свит наблюдается слабая или умеренная положительная корреляция между CIA и индикаторами состава пород в областях размыва ($\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и Ti/Al), тогда как глинистые породы каниловской серии такой корреляции не показывают. Из этого следует, что, по-видимому, только значения CIA в аргиллитах каниловской серии в какой-то мере отражают палеоклиматические характеристики времени их формирования.

Средняя величина индекса CIW для глинистых пород нашей выборки составляет 86 ± 5 (минимум – 68, максимум – 95) (см. рис. 5б). Средние

архейские граниты имеют значение данного параметра 67, а PAAS — 81. Вариации CIW снизу вверх по разрезу симбатны вариациям CIA, но для аргиллитов большинства свит (например, грушкинская, ярышевская, нагорянская, студеницкая, окунецкая, хмельницкая и большая часть збручской) величины CIW несколько выше, чем это характерно для PAAS. Глинистые породы даниловской, жарновской и крушановской свит имеют значения CIW сопоставимые с PAAS.

Значения индекса PIA в целом по разрезу меняются от 61 до 93 (среднее — 82 ± 6) (см. рис. 5в). Для PAAS этот параметр равен 77, а для средних архейских гранитов — 56. Подавляющее большинство образцов аргиллитов в разрезе венда—нижнего кембрия Подольского Приднестровья характеризуются значениями PIA большими, чем это характерно для PAAS, и только на ряде уровней (верхи могилевской и нагорянской свит, несколько интервалов в разрезах ярышевской, даниловской, жарновской и крушановской свит, низы студеницкой и верхи збручской свит) присутствуют аргиллиты со значениями $PIA < PIA_{PAAS}$. Особенно ярко это выражено в низах студеницкой и верхах збручской свит.

Химический индикатор изменения (индекс CPA) для аргиллитов рассматриваемого нами разреза варьирует от 80 до 100 (среднее — 91 ± 4) (см. рис. 5г). В PAAS его величина равна 91, а в средних архейских гранитах К. Конди — 74. Вариации CPA в разрезе имеют следующий вид. Вверх по грушкинско-могилевскому интервалу происходит снижение CPA от более 90 до ~83. Подавляющее большинство аргиллитов ярышевской и нагорянской свит обладают значениями $CPA > 90$. Глинистые породы даниловской, жарновской, крушановской и низов студеницкой свит в основном демонстрируют величины $CPA < 90$. Для средних и верхних уровней студеницкой свиты, а также глинистых пород нижнего кембрия свойственны величины CPA от 90 до 95. В целом же, как показано выше, $CPA_{\text{среднее}}$ для аргиллитов венда—нижнего кембрия принципиально не отличается от CPA_{PAAS} .

Основываясь на выводах исследования [Liivamagi et al., 2021] о преимущественно окислительных обстановках выветривания в венде на рассматриваемой территории, мы рассчитали для аргиллитов также значения индекса $MIA_{(O)}$. Средняя его величина для аргиллитов всего разреза составляет 75 ± 7 (минимум — 57, максимум — 94) (см. рис. 5д). Для PAAS этот параметр равен 72. При характеристике MIA, выше мы уже отмечали, что более измененные процессами вы-

ветривания породы обладают более высокими значениями MIA. В случае, когда величина MIA равна ~100, мобильные элементы из пород удалены почти полностью. К такой ситуации в какой-то мере близки глинистые породы верхней части ярышевской и низов нагорянской свит. Значения $MIA_{(O)}$ для подавляющей части аргиллитов других литостратиграфических единиц венда—нижнего кембрия принципиально не отличаются от величины данного индикатора для PAAS.

Приведенные выше данные показывают, что палеоклимат, существовавший в венде—раннем кембрии на юго-западной (в современных координатах) периферии ВЕП не характеризовался какими-либо контрастными изменениями и был, скорее, умеренным или теплым гумидным, что в существенной мере согласуется с представлениями авторов работ [Пиррус, 1980; Liivamagi et al., 2018, 2021 и др.]. Сделанные нами выводы не противоречат и полученным ранее данным о распространении и минеральном составе вендских кор выветривания, известных в западной части ВЕП; о подвижности различных элементов в процессах выветривания [Махнач, Левых, 1973; Додатко, 1976; Савко, Додатко, 1991; Левых, Махнач, 2001 и др.]. Наблюдающийся в ряде районов ВЕП преимущественно смектит-иллитовый состав аргиллитов венда связывался авторами названных выше публикаций со спецификой позднепротерозойских кор выветривания (повышенная мощность зон гидратации и пониженная — зон гидролиза).

Для реконструкции палеоклимата также на основе литогеохимических данных, но в определенной степени независимо от рассмотренных примеров, мы воспользовались приемом, примененным в публикации [González-Álvarez, Kerrich, 2012] при исследовании палеоклиматических обстановок формирования отложений надсерии Белт-Перселл (Скалистые горы, США и Канада). Авторы указанной работы сопоставили свойства глинистым породам надсерии Белт-Перселл значения CIA с теми, что характерны для тонкозернистых осадков современных крупных рек. В результате ими сделан вывод, что аргиллиты указанного подразделения верхнего докембрия Северной Америки сопоставимы по значениям CIA с осадками крупных рек, дренирующих области гумидного умеренного и тропического климата (реки Нил, Амазонка, Ориноко и др.). Аргиллиты формаций Аппекуни и Гриннел имеют величину $CIA_{\text{среднее}} 80 \pm 5$. Соответственно, они могут быть сложены продуктами химического выветривания, сходного с тем, что имеет место в современных обстановках гумидного тропического климата (осадки рек Парана, Меконг и др.).

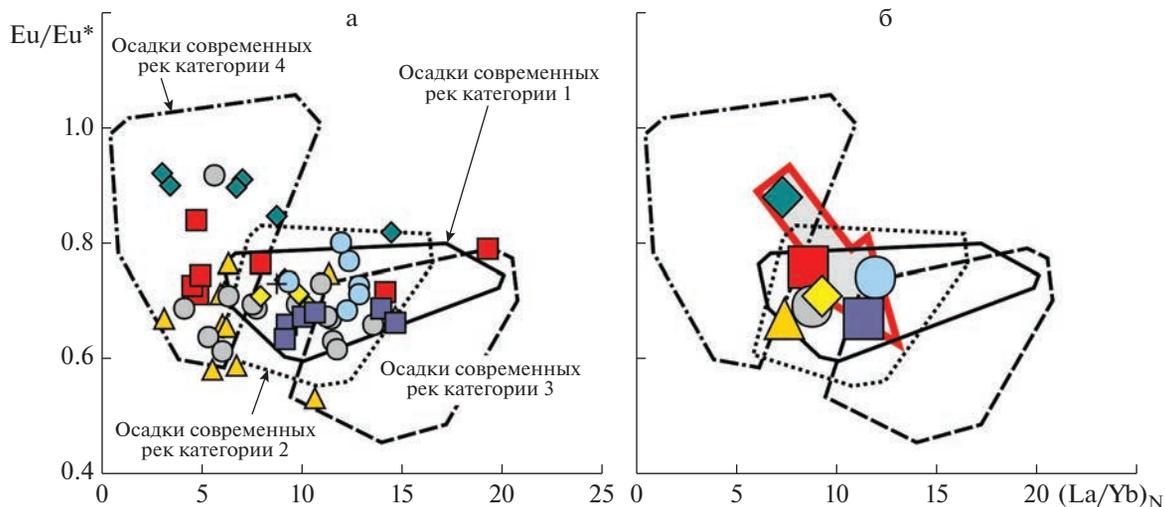


Рис. 6. Распределение индивидуальных (а) и усредненных (б) фигуративных точек аргиллитов венда и нижнего кембрия Подольского Приднестровья на диаграмме $(La/Yb)_N - Eu/Eu^*$ с полями состава осадков современных рек различных категорий, по [Маслов, Шевченко, 2019; Маслов, 2019]. Стрелка отображает омоложение свит в исследованном разрезе. Условные обозначения см. рис. 3.

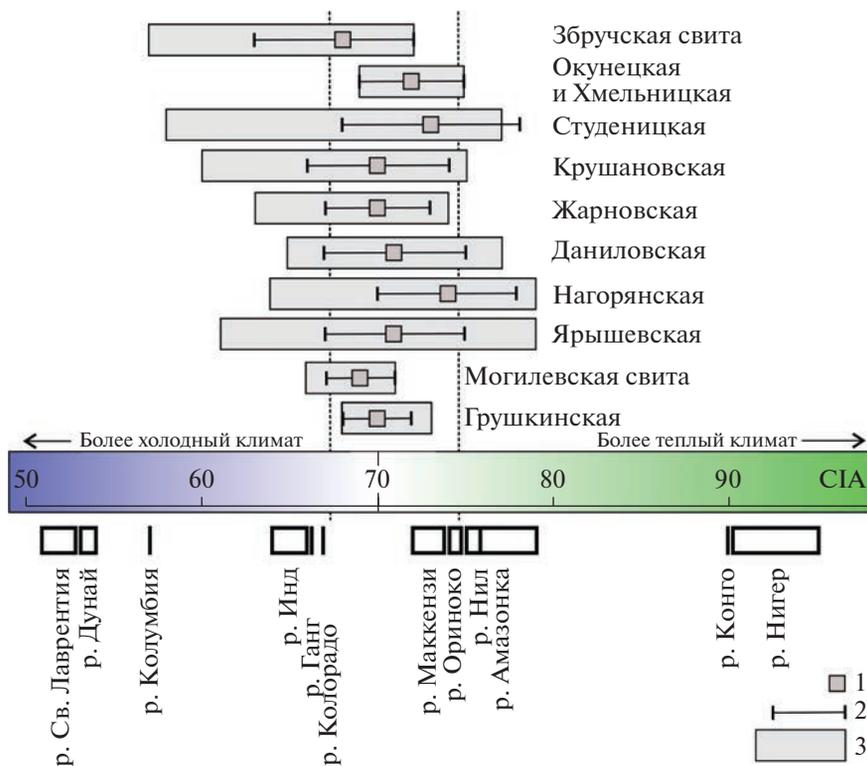


Рис. 7. Вариации средних, минимальных и максимальных значений CIA в аргиллитах различных свит венд–нижнекембрийского разреза Подольского Приднестровья и алеврито-пелитовых осадках некоторых современных крупных рек, по [Maunard, 1993]. 1 – среднее арифметическое значение CIA; 2 – стандартное отклонение ($\pm 1\sigma$); 3 – минимальное и максимальное значения CIA. Вертикальными штрихпунктирными линиями показан интервал вариаций средних для свит значений CIA.

Такой подход представляется нам имеющим право на существование, но не лишенным значительного количества “подводных камней” (см. обзор в работе [Маслов, 2021 и ссылки там]). Тон-

козернистые (алеврито-пелитовые) осадки современных крупных рек разных климатических поясов характеризуются значениями CIA от 51 (р. Св. Лаврентий, зона тундры и тайги) и 54–64

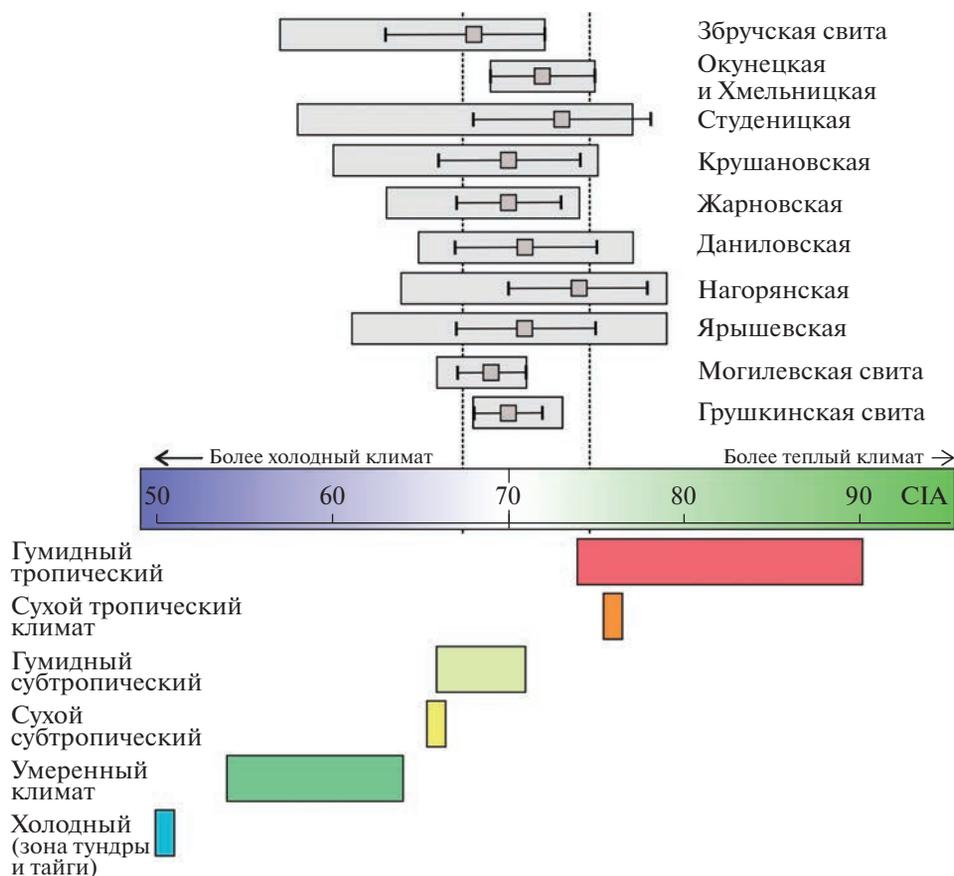


Рис. 8. Средние, минимальные и максимальные значения CIA в аргиллитах различных свит венда и нижнего кембрия Подольского Приднестровья и величины этого же индекса в тонкозернистых обломочных осадках современных крупных рек различных климатических зон, по [McLennan, 1993].
Условные обозначения см. рис. 7.

(реки умеренного гумидного климата, реки Миссисипи, Дунай и др.) до 90–95 (реки тропического климата, реки Конго, Нигер и др.) [McLennan, 1993 и ссылки там; González-Álvarez, Kergich, 2012]. Распределение индивидуальных и усредненных фигуративных точек аргиллитов венда и нижнего кембрия Подольского Приднестровья на диаграмме $(La/Yb)_N - Eu/Eu^*$ (рис. 6), позволяющей судить о категориях рек [Маслов, Шевченко, 2019; Маслов, 2019], показывает, что за исключением грушкинской свиты, все остальные литостратиграфические подразделения указанного разреза объединяют глинистые породы, сложенные материалом, транспортировавшимся в область осадконакопления крупными реками (реки категорий 1 и 2, объяснения см. в работах [Маслов, Шевченко, 2019; Маслов, 2019]). Если это действительно так, то мы можем предполагать, что климат на их водосборах был в той или иной степени похож на климат водосборов рек

Инд, Ганг, Маккензи, Нил, Ориноко или Амазонка (рис. 7), т. е. климат венда–раннего кембрия на юго-западе (в современных координатах) ВЕП напоминал, по всей видимости, современные сухой и гумидный субтропический, и сухой тропический с элементами гумидного (рис. 8). Возвращаясь к началу данного абзаца, отметим специально еще раз – мы понимаем, что казалось бы странно сравнивать безжизненные пространства суши венда и современные тропические области с вечнозелеными лесами и колоссальным количеством органики, по которым текут такие реки, как Амазонка, Конго или Нигер (и, несомненно, тут еще необходим критический анализ сказанного), но аргументами в пользу указанного подхода видятся нами существенное количество каолинита в отложениях венда ВЕП и свойственные им в ряде случаев высокие величины индекса CIA.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы искренне признательны Н.С. Глушковой, выполнившей все иллюстрации к данной работе.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования проведены в соответствии с темами госзадания ГИН РАН (0135-2019-0043) и ИГГД РАН (FMUW-2021-0003).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Великанов В.А.* Опорный разрез венда Подолии // Вендская система. Историко-геологическое и палеонтологическое обоснование. Т. 2. Стратиграфия и геологические процессы. М.: Наука, 1985. С. 35–67.
- Великанов В.А.* Украинский гипостратотип вендской системы // Геол. журнал. 2011. № 1. С. 42–49. (*Великанов В.А.* Украинский гипостратотип вендской системы // Геол. журнал. 2011. № 1. С. 42–49)
- Великанов В.А., Асеева Е.А., Федонкин М.А.* Венд Украины. Киев: Наукова думка, 1983. 162 с.
- Великанов В.А., Коренчук Л.В., Кирьянов В.В. и др.* Венд Подолии. Путеводитель экскурсии III международного симпозиума по кембрийской системе и границе венда и кембрия. Киев: ИГН АН УССР, 1990. 129 с.
- Вендская система. Историко-геологическое и палеонтологическое обоснование. Т. 2. Стратиграфия и геологические процессы / Отв. ред. Б.С. Соколов, М.А. Федонкин. М.: Наука, 1985. 238 с.
- Гражданкин Д.В., Марусин В.В., Меерт Дж. и др.* Котлинский горизонт на Южном Урале // Докл АН. 2011. Т. 440. № 2. С. 201–206.
- Гриценко В.П.* Верхневендська теригенна (піщано-глиниста) формація Поділля // Збірник наукових праць Інституту геологічних наук НАН України. Т. 11. Київ: ІГН НАН України, 2018. С. 38–45. (*Гриценко В.П.* Верхневендская терригенная (песчано-глинистая) формація Подолии // Сборник научных трудов Института геологических наук Украины. Т. 11. Киев: ИГН НАН Украины, 2018. С. 38–45)
- Додатко А.Д.* Коры выветривания Украинского щита / Дисс. ... доктора геол.-мин. наук. Киев: ИГН АН УССР, 1976. 312 с.
- Левых Н.Н., Махнач А.С.* Природа изменений вендских базальтов Беларуси // Литосфера. 2001. № 14. С. 65–72.
- Климат в эпохи крупных биосферных перестроек / Отв. ред. М.А. Семихатов, Н.М. Чумаков. М.: Наука, 2004. 299 с.
- Копелиович А.В.* Эпигенез древних толщ юго-запада Русской платформы. М.: Наука, 1965. 312 с.
- Коренчук Л.В., Великанов В.А.* Вещественный состав нижних свит опорного разреза венда Подольского выступа Украинского щита // Палеогеография и литология венда и кембрия запада Восточно-Европейской платформы / Ред. Б.М. Келлер, А.В. Пейве, А.Ю. Розанов. М.: Наука, 1980. С. 45–56.
- Котова Л.Н., Подковыров В.Н., Граунов О.В.* Литогеохимия тонкозернистых обломочных пород венда Непского свода Сибирской платформы // Литосфера. 2016. № 1. С. 74–87.
- Макрофоссилии верхнего венда Восточной Европы. Среднее Приднестровье и Волынь / Отв. ред. А.Ю. Иванцов. М.: ПИН РАН, 2015. 144 с.
- Маслов А.В.* Возможные “актуальные климатические образы” отложений различных литостратиграфических единиц рифея и венда Урала // Геологический вестник. 2021. № 1. С. 38–45.
- Маслов А.В.* Гляциогенные и связанные с ними осадочные образования: основные литохимические особенности. Сообщение 1. Поздний архей, протерозой // Литология и полез. ископаемые. 2010а. № 4. С. 423–445.
- Маслов А.В.* Гляциогенные и связанные с ними осадочные образования: основные литохимические особенности. Сообщение 2. Палеозой, кайнозой // Литология и полез. ископаемые. 2010б. № 5. С. 496–518.
- Маслов А.В.* К реконструкции категорий рек, сформировавших выполнение осадочных бассейнов рифея в области сочленения Восточно-Европейской платформы и современного Южного Урала // Известия вузов. Геология и разведка. 2019. № 5. С. 28–36.
- Маслов А.В., Крупенин М.Т., Гареев Э.З.* Литологические, литохимические и геохимические индикаторы палеоклимата (на примере рифея Южного Урала) // Литология и полез. ископаемые. 2003. № 5. С. 427–446.
- Маслов А.В., Подковыров В.Н.* Источники тонкой алюмосиликокластики для венд-нижнекембрийских отложений Подольского Приднестровья (синтез литогеохимических данных) // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2022. Т. 30. № 3. С. 3–24.
- Маслов А.В., Подковыров В.Н., Гареев Э.З., Граунов О.В.* Изменения палеоклимата в позднем докембрии (по данным изучения верхнедокембрийского разреза Южного Урала) // Литология и полез. ископаемые. 2016. № 2. С. 129–149.
- Маслов А.В., Подковыров В.Н., Гражданкин Д.В.* Характер изменения ряда литохимических индикаторов обстановок и среды осадконакопления во временной окрестности котлинского кризиса (на примере разрезов венда Подолии) // Ежегодник-2016. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2017. С. 68–75.
- Маслов А.В., Шевченко В.П.* Систематика редких земель и Th во взвеси и донных осадках устьевых зон разных категорий/классов рек мира и ряда крупных рек Российской Арктики // Геохимия. 2019. Т. 64. № 1. С. 59–78.
- Махнач А.С., Левых Н.Н.* Литология и геология кор выветривания, развитых на кристаллическом фундаменте Белоруссии. Минск, 1973. 228 с.
- Методы реконструкции палеоклиматов. М.: Наука, 1985. 198 с.
- Мещерский А.А., Харин Г.С., Чегесов В.К.* Докембрийская кора выветривания кристаллического фундамен-

та в Калининградской области // Литология и полез. ископаемые. 2003. № 1. С. 58–65.

Минюк П.С., Борходоев В.Я., Горячев Н.А., Венрих Ф. Геохимические характеристики осадков озера Эльгыгытгын (Чукотка) – индикаторы источников сноса и палеоклиматических изменений в неоплейстоцене // Современные проблемы геохимии // Материалы Всеросс. совещания. Т. 1. Иркутск: ИГ СО РАН, 2012. С. 206–209.

Михайлов Б.М., Куликова Г.В. Фациальный анализ кор выветривания. Л.: Недра, 1977. 159 с.

Пиррус Э.А. Глинистые минералы в вендских и кембрийских породах и их значение для палеогеографии и стратиграфии // Палеогеография и литология венда и кембрия запада Восточно-Европейской платформы / Ред. Б.М. Келлер, А.В. Пейве, А.Ю. Розанов. М.: Наука, 1980. С. 97–113.

Подковыров В.Н., Котова Л.Н., Голубкова Е.Ю., Ивановская А.В. Литохимия тонкозернистых обломочных пород венда Непско-Жуинского региона Сибирской платформы // Литология и полез. ископаемые. 2015. № 4. С. 337–349.

Подковыров В.Н., Маслов А.В., Котова Л.Н. Литохимия глинистых пород верхнего венда–нижнего кембрия центральной части Московской синеклизы: общие особенности формирования // Геохимия. 2022. Т. 67. № 1. С. 19–36.

Ронов А.Б., Хлебникова З.В. Химический состав важнейших генетических типов глин // Геохимия. 1961. № 6. С. 449–469.

Савко А.Д., Додатко А.Д. Коры выветривания в геологической истории Восточно-Европейской платформы. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1991. 232 с.

Синицын В.М. Введение в палеоклиматологию. Л.: Недра, 1980. 248 с.

Сокур Т.М. Петрохимическая характеристика и геодинамическая обстановка формирования песчаников верхнего венда юго-западной окраины Восточно-Европейской платформы // Геол. журнал. 2008. № 1. С. 63–71.

Сокур Т.М. Диагностика вулканогенного материала в аргиллитах верхнего венда и нижнего кембрия юго-западной окраины Восточно-Европейской платформы // Геохимия литогенеза // Материалы Российского совещания с международным участием. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2014. С. 89–92.

Сокур Т.М., Фигура Л.А. Диагенетическая каолинитовая минерализация в аргиллитах венда на юго-западном склоне Украинского щита // Збірник наукових праць Інституту геологічних наук НАН України. Вип. 2. Київ: ІГН НАН України, 2009. С. 147–151. (*Сокур Т.М., Фигура Л.А.* Диагенетическая каолинитовая минерализация в аргиллитах венда на юго-западном склоне Украинского щита // Сборник научных трудов Института геологических наук НАН Украины. Вып. 2. Киев: ИГН НАН Украины, 2009. С. 147–151)

Сочава А.В., Коренчук Л.В., Пиррус Э.А., Фелицын С.Б. Геохимия верхневендских отложений Русской платформы // Литология и полез. ископаемые. 1992. № 2. С. 71–89.

Стратиграфія верхнього протерозою, палеозою та мезозою України / Відп. ред. П.Ф. Гожик. Київ: Логос, 2013. 636 с. (Стратиграфія верхнього протерозою, палеозою та мезозою України / Отв. ред. П.Ф. Гожик. Киев: Логос, 2013. 636 с.)

Страхов Н.М. К теории геохимического процесса в гумидных зонах // Геохимия осадочных пород и руд: материалы VII Всесоюзной литологической конференции 1965 г. / Под ред. Н.М. Страхова. М.: Наука, 1968. С. 102–133.

Страхов Н.М. Основы теории литогенеза. М.: Изд-во АН СССР, 1960. Т. 1. 212 с., 1960. Т. 2. 574 с., 1962. Т. 3. С. 550 с.

Страхов Н.М. Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли. М.: Госгеолтехиздат, 1963. 534 с.

Тимофеев П.П. Генетическое учение об осадочных геологических формациях (к теории формационного анализа) // Осадочные бассейны Урала и прилегающих регионов: закономерности строения и минерализации / Отв. ред. В.А. Коротеев. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2000. С. 15–27.

Тимофеев П.П. Литология – фундаментальный раздел геологической науки // Геонауки в СССР / Под ред. А.И. Кривцова, Р.И. Волкова. М.: Недра, 1992. С. 125–135.

Федонкин М.А. Холодная заря животной жизни // Природа. 2000. № 9. С. 3–11.

Холодов В.Н. Основы геохимии осадочного процесса. Статья I. Фазовые превращения как главный фактор дифференциации вещества // Литология и полез. ископаемые. 1993. № 2. С. 3–23.

Чумаков Н.М. Оледенения Земли: История, стратиграфическое значение и роль в биосфере. М.: ГЕОС, 2015. 160 с.

Чумаков Н.М., Сергеев В.Н. Проблема климатической зональности в позднем докембрии. Климат и биосферные события // Климат в эпохи крупных биосферных перестроек / Отв. ред. М.А. Семихатов, Н.М. Чумаков. М.: Наука, 2004. С. 271–289.

Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Основы литохимии. СПб.: Наука, 2000. 479 с.

Ясаманов Н.А. Древние климаты Земли. Л.: Гидрометеоздат, 1985. 294 с.

Babechuk M.G., Widdowson M., Kamber B.S. Quantifying chemical weathering intensity and trace element release from two contrasting basalt profiles, Deccan Traps, India // Chem. Geol. 2014. V. 363. P. 56–75.

Ban J.-D., Moon S.-W., Lee S.-W. et al. Physical and Chemical Weathering Indices for Biotite Granite and Granitic Weathered Soil in Gyeongju // J. Eng. Geol. 2017. V. 27. P. 451–462.

- Barshad I.* The effect of a variation in precipitation on the nature of clay mineral formation in soils from acid and basic igneous rocks // Proceedings of International Clay Conference / Eds L. Heller, A. Weiss // Israel Programme of Scientific Translation. Jerusalem, 1966. P. 167–173.
- Birkeland P.W.* Soils and Geomorphology. N. Y.: Oxford University Press, 1984. 372 p.
- Bojanowski M.J., Marciniak-Maliszewska B., Srodon J., Lii-vamagi S.* Extensive non-marine depositional setting evidenced by carbonate minerals in the Ediacaran clastic series of the western East European Craton // Precambrian Res. 2021. V. 365. 106379.
- Bouchez J., Lupker M., Gaillardet J. et al.* How important is it to integrate riverine suspended sediment chemical composition with depth? Clues from Amazon River depth-profiles // Geochim. Cosmochim. Acta. 2011. V. 75. P. 6955–6970.
- Buggle B., Glaser B., Hambach U. et al.* An evaluation of geochemical weathering indices in loess-paleosol studies // Quat. Int. 2011. V. 240. P. 12–21.
- Ceryan S.* Weathering Indices Used in Evaluation of the Weathering State of Rock Material // Handbook of Research on Trends and Digital Advances in Engineering Geology / Ed. N. Ceryan. Hershey, PA: IGI Global, 2018. P. 132–186.
- Chetelat B., Liu C.Q., Wang Q.L., Zhang G.P.* Assessing the influence of lithology on weathering indices of the Changjiang River sediments // Chem. Geol. 2013. V. 359. P. 108–115.
- Chittleborough D.J.* Indices of weathering for soils and paleosols formed on silicate rocks // Aust. J. Earth Sci. 1991. V. 38. P. 115–120.
- Chumakov N.M.* Global climates of the Vendian // Rus. J. Earth Sci. 2003. V. 5. P. 385–399.
- Colman S.M.* Chemical weathering of basalts and andesites: evidence from the weathering rinds // US Geol. Surv. Paper. 1982. V. 1246. 52 p.
- Condie K.C.* Chemical composition and evolution of the upper continental crust: contrasting results from surface samples and shales // Chem. Geol. 1993. V. 104. P. 1–37.
- Cox R., Lowe D.R., Cullers R.L.* The influence of sediment recycling and basement composition on evolution of mud-rock chemistry in the southwestern United States // Geochim. Cosmochim. Acta. 1995. V. 59. P. 2919–2940.
- Cullers R.L.* The geochemistry of shales, siltstones and sandstones of Pennsylvanian–Permian age, Colorado, USA: implications for provenance and metamorphic studies // Lithos. 2000. V. 51. P. 181–203.
- Darmody R.G., Thorn C.E., Allen C.E.* Chemical weather and boulder mantles, Kärkevegge, Swedish Lapland // Geomorphology. 2005. V. 67. P. 159–170.
- De Jayawardena U.S., Izawa E.* A new chemical index of weathering for metamorphic silicate rocks in tropical regions: a study from Sri Lanka // Eng. Geol. 1994. V. 36. P. 303–310.
- Deconinck J.F., Hesselbo S.P., Debuisser N. et al.* Environmental controls on clay mineralogy of an Early Jurassic mudrock (Blue Lias Formation, southern England) // Int. J. Earth Sci. 2003. V. 92. P. 255–266.
- Dellinger M., Gaillardet J., Bouchez J. et al.* Lithium isotopes in large rivers reveal the cannibalistic nature of modern continental weathering and erosion // Earth Planet. Sci. Lett. 2014. V. 401. P. 359–372.
- Dinis P.A., Garzanti E., Hahn A. et al.* Weathering indices as climate proxies. A step forward based on Congo and SW African river muds // Earth-Sci. Rev. 2020. V. 201. 103039. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2019.103039>
- Duffin M.E., Lee M.-C., Klein G. deV., Hay R.L.* Potassic diagenesis of Cambrian sandstones and Precambrian granitic basement in UPH-3 deep hole, upper Mississippi Valley, U.S.A. // J. Sed. Petrol. 1989. V. 59. P. 848–861.
- Duzgoren-Aydin N.S., Aydin A., Malpas J.* Reassessment of chemical weathering indices: case study of piroclastic rocks of Hong Kong // Eng. Geol. 2002. V. 63. P. 99–119.
- Ehrmann W.* Implications of late Eocene to early Miocene clay mineral assemblages in McMurdo Sound (Ross Sea, Antarctica) on paleoclimate and ice dynamics // Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 1998. V. 139. P. 213–231.
- Esaki T., Jiang K.* Comprehensive study of the weathered condition of welded tuff from a historic stone bridge in Kagoshima, Japan // Eng. Geol. 2000. V. 55. P. 341–350.
- Eswaran H., Stoops G., De Paepe R.* A contribution to the study of soil formation on Isla Santa Cruz, Galapagos // Pedologie. 1973. V. 23. P. 100–122.
- Fedo C.M., Nesbitt H.W., Young G.M.* Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance // Geology. 1995. V. 23. P. 921–924.
- Francovschi I., Grădinaru E., Roban R.-D. et al.* Rare earth element (REE) enrichment of the late Ediacaran Kalyus Beds (East European Platform) through diagenetic uptake // Geochemistry. 2020. V. 80. 125612. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2020.125612>
- Francovschi I., Grădinaru E., Li H., Shumlyanskyy L., Ciobotaru V.* U–Pb geochronology and Hf isotope systematics of detrital zircon from the late Ediacaran Kalyus Beds (East European Platform): palaeogeographic evolution of southwestern Baltica and constraints on the Ediacaran biota // Precambrian Res. 2021. V. 355. 106062. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2020.106062>
- Gaillardet J., Dupré B., Louvat P., Allègre C.J.* Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers // Chem. Geol. 1999. V. 159. P. 3–30.
- Gallet S., Jahn B.M., Torii M.* Geochemical characterization of the Luochuan loess-paleosol sequence, China and paleoclimatic implications // Chem. Geol. 1996. V. 133. P. 67–88.
- Garzanti E., Andò S., France-Lanord C. et al.* Mineralogical and chemical variability of fluvial sediments. 2. Suspended-

- load silt (Ganga–Brahmaputra, Bangladesh) // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2011. V. 302. P. 107–120.
- Garzanti E., Andò S., France-Lanord C. et al.* Mineralogical and chemical variability of fluvial sediments. 1. Bedload sand (Ganga–Brahmaputra, Bangladesh) // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2010. V. 299. P. 368–381.
- Garzanti E., Padoan M., Setti M. et al.* Weathering geochemistry and Sr–Nd isotope fingerprinting of equatorial upper Nile and Congo muds // *Geochem. Geophys. Geosyst.* 2013. V. 14. P. 292–316.
- Garzanti E., Resentini A.* Provenance control on chemical indices of weathering (Taiwan river sands) // *Sediment. Geol.* 2016. V. 336. P. 81–95.
- González-Álvarez I., Kerrich R.* Weathering intensity in the Mesoproterozoic and modern large-river systems: A comparative study in the Belt–Purcell Supergroup, Canada and USA // *Precambrian Res.* 2012. V. 208–211. P. 174–196.
- Grytsenko V.P.* Diversity of the Vendian fossils of Podillia (Western Ukraine) // *GEO&BIO, National Natural History Museum, NAS of Ukraine.* 2020. 19. P. 3–19.
- Gu X.X., Liu J.M., Zheng M.H. et al.* Provenance and tectonic setting of the Proterozoic turbidites in Hunan. South China: geochemical evidence // *J. Sed. Res.* 2002. V. 72. P. 393–407.
- Guo Y., Yang S., Su N. et al.* Revisiting the effects of hydrodynamic sorting and sedimentary recycling on chemical weathering indices // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2018. V. 227. P. 48–63.
- Hamer J.M.M., Sheldon N.D., Nichols G.J., Collinson M.E.* Late Oligocene–Early Miocene palaeosols of distal fluvial systems, Ebro Basin, Spain // *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 2007. V. 247. P. 220–235.
- Harnois L.* The CIW index: a new chemical index of weathering // *Sediment. Geol.* 1988. V. 55. P. 319–322.
- Harrassowitz H.L.* Material und Versuch erdgeschichtlicher Auswertung // *Fortschritte der Geologie und Paläontologie.* 1926. V. 4. 14 p.
- Haskins D.* Chemical and mineralogical weathering indices as applied to a granite saprolite in South Africa // 10 th IAEG Congress. Geol. Soc. London. 2006. Paper 465.
- Hessler A.M., Zhang J., Covault J., Ambrose W.* Continental weathering coupled to Paleogene climate changes in North America // *Geology.* 2017. V. 45. P. 911–914.
- Hong H., Li Z., Xue H. et al.* Oligocene clay mineralogy of the Linxia Basin: evidence of paleoclimatic evolution subsequent to the initial stage uplift of the Tibetan Plateau // *Clays Clay Miner.* 2007. V. 55. P. 491–503.
- Irfan T.Y.* Characterization of weathered volcanic rocks in Hong Kong // *Quart. J. Eng. Geol.* 1999. V. 32. P. 317–348.
- Irfan T.Y.* Mineralogy, fabric properties and classification of weathered granites in Hong Kong // *Quart. J. Eng. Geol.* 1996. V. 29. P. 5–35.
- Jenny H.* Behavior of potassium and sodium during the process of soil formation // *Missouri Agric. Exp. Station.* 1931. Res. Bull. № 162. 63 p.
- Jenny H.* Factors of Soil Formation: A System of Quantitative Pedology. N. Y.: Dover Publications, 1941. 281 p.
- Kahmann J.A., Seaman J., Driese S.G.* Evaluating trace elements as paleoclimate indicators: multivariate statistical analysis of late Mississippian Pennington Formation Paleosols, Kentucky, USA // *J. Geol.* 2008. V. 116. P. 254–268.
- Kalm V.E., Rutter N.W., Rokosh C.D.* Clay minerals and their paleoenvironmental interpretation in the Baoji loess section, Southern Loess Plateau, China // *Catena.* 1996. V. 27. P. 49–61.
- Kennedy M., Droser M., Mayer L.M. et al.* Late Precambrian oxygenation; inception of the clay mineral factory // *Science.* 2006. V. 311. P. 1446–1449.
- Kronberg B.I., Nesbitt H.W.* Quantification of weathering, soil geochemistry and soil fertility // *J. Soil Sci.* 1981. V. 32. P. 453–359.
- Li C., Yang S.* Is chemical index of alteration (CIA) a reliable proxy for chemical weathering in global drainage basins? // *Am. J. Sci.* 2010. V. 310. P. 111–127.
- Liivamagi S., Srodon J., Bojanowski M.J. et al.* Paleosols on the Ediacaran basalts of the East European Craton: a unique record of paleoweathering with minimum diagenetic overprint // *Precambrian Res.* 2018. V. 316. P. 66–82.
- Liivamagi S., Srodon J., Bojanowski M.J. et al.* Precambrian paleosols on the Great Unconformity of the East European Craton: An 800 million year record of Baltica's climatic conditions // *Precambrian Res.* 2021. V. 363. 106327. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2021.106327>
- Liu J., Chen J., Selvaraj K. et al.* Chemical weathering over the last 1200 years recorded in the sediments of Gonghai Lake, Lyliang Mountains, North China: a high-resolution proxy of past climate // *Boreas.* 2014. V. 43. P. 914–923.
- Marques E.A.G., Amaral Vargas E.d. Jr., Leao M.F.* Weathering of Rocks in Brazil // *Soft Rock Mechanics and Engineering* / Eds M. Kanji, M. He, L. Ribeiro e Sousa. Springer Nature Switzerland AG, 2020. P. 251–290.
- Maynard J.B.* Chemistry of modern soils as a guide to interpreting Precambrian paleosols // *J. Geol.* 1992. V. 100. P. 279–289.
- Maynard J.B., Sutton S.J., Robb L.J. et al.* A paleosol developed on hydrothermally altered granite from the hinterland of the Witwatersrand basin: characteristics of a source of basin fill // *J. Geol.* 1995. V. 103. P. 357–377.
- McLennan S.M.* Weathering and global denudation // *J. Geol.* 1993. V. 101. P. 295–303.
- Merrill G.P.* A treatise on rocks, rock-weathering and soils. Ann Arbor: University of Michigan Library, 1906. 508 p.
- Nadłonek W., Bojakowska I.* Variability of chemical weathering indices in modern sediments of the Vistula and Odra rivers (Poland) // *Appl. Ecol. Environm. Res.* 2018. V. 16. P. 2453–2473.
- Nesbitt H.W.* Diagenesis and metasomatism of weathering profiles, with emphasis on Precambrian paleosols // *Weathering, Soils and Paleosols* / Eds I.P. Martini, W. Chesworth. Netherlands: Elsevier, 1992. P. 127–152.

- Nesbitt H.W.* Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite // *Nature*. 1979. V. 279. P. 206–210.
- Nesbitt H.W., Young G.M.* Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites // *Nature*. 1982. V. 299. P. 715–717.
- Nesbitt H.W., Young G.M.* Formation and diagenesis of weathering profiles // *J. Geol.* 1989. V. 97. P. 129–147.
- Nesbitt H.W., Young G.M.* Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1984. V. 48. P. 1523–1534.
- Parker A.* An index of weathering for silicate rocks // *Geol. Mag.* 1970. V. 107. P. 501–504.
- Passchier S., Erukanure E.* Palaeoenvironments and weathering regime of the Neoproterozoic Squantum ‘Tillite’, Boston Basin: no evidence of a snowball Earth // *Sedimentology*. 2010. V. 57. P. 1526–1544.
- Paszkowski M., Budzyn B., Mazur S. et al.* Detrital zircon U-Pb and Hf constraints on provenance and timing of deposition of the Mesoproterozoic to Cambrian sedimentary cover of the East European Craton, part II: Ukraine // *Precambrian Res.* 2021. V. 362. 106282. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2021.106282>
- Paszkowski M., Budzyn B., Mazur S. et al.* Detrital zircon U-Pb and Hf constraints on provenance and timing of deposition of the Mesoproterozoic to Cambrian sedimentary cover of the East European Craton, Belarus // *Precambrian Res.* 2019. V. 331. 105352. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2019.105352>
- Price J.R., Velbel M.A.* Chemical weathering indices applied to weathering profiles developed on heterogeneous felsic metamorphic parent rocks // *Chem. Geol.* 2003. V. 202. P. 397–416.
- Prochnow S.J., Nordt L.C., Atchley S.C., Hudec M.R.* Multi-proxy paleosol evidence for middle and late Triassic climate trends in eastern Utah // *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 2006. V. 232. P. 53–72.
- Reiche P.* Graphic representation of chemical weathering // *J. Sed. Petrol.* 1943. V. 13. P. 58–68.
- Retallack G.J., Bestland E.A., Fremd T.* Eocene and Oligocene paleosols and environmental change in central Oregon // *GSA Spec. Paper* 344. 2000. 192 p.
- Rocha Filho P., Antunes F.S., Falcao M.F.G.* Qualitative influence of the weathering degree upon the mechanical properties of a young gneissic residual soil // *Proc. 1st Int. Conf. on Geomechanics in Tropical Lateritic and Saprolitic Soils*. V. 1. Brasilia, 1985. P. 281–294.
- Roy P.D., Caballero M., Lozano R., Smykatz-Kloss W.* Geochemistry of late Quaternary sediments from Tecocomulco lake, central Mexico: Implication to chemical weathering and provenance // *Geochemistry*. 2008. V. 68. P. 383–393.
- Ruxton B.P.* Measures of the Degree of Chemical Weathering of Rocks // *J. Geol.* 1968. V. 76. P. 518–527.
- Shao J.Q., Yang S.Y.* Does chemical index of alteration (CIA) reflect silicate weathering and monsoonal climate in the Changjiang River basin? // *Chin. Sci. Bull.* 2012. V. 57. P. 1178–1187.
- Sheldon N.D., Tabor N.J.* Quantitative paleoenvironmental and paleoclimatic reconstruction using paleosols // *Earth-Sci. Rev.* 2009. V. 95. P. 1–52.
- Short N.M.* Geochemical Variations in Four Residual Soils // *J. Geol.* 1961. V. 69. P. 534–571.
- Soldatenko Y., El Albani A., Ruzina M. et al.* Precise U-Pb age constrains on the Ediacaran biota in Podolia, East European Platform, Ukraine // *Sci. Rep.* 2019. V. 9. P. 1–13.
- Sueoka T.* Identification and classification of granite residual soils using chemical weathering index // *Second International Conference Geomechanics in Tropical Soils, Singapore*. 1988. P. 55–61.
- Sueoka T., Lee I.K., Hiramatsu M., Imamura S.* Geomechanical properties and engineering classification for decomposed granite soils in Kaduna district, Nigeria // *Proceedings of the First International Conference on Geomechanics in Tropical Lateritic and Saprolitic Soils, Brasilia*. 1985. V. 1. P. 175–186.
- Taylor S.R., McLennan S.M.* *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Oxford: Blackwell, 1985. 312 p.
- Turgeon S., Brumsack H.-J.* Anoxic vs dysoxic events reflected in sediment geochemistry during the Cenomanian–Turonian Boundary Event (Cretaceous) in the Umbria–Marche basin of central Italy // *Chem. Geol.* 2006. V. 234. P. 321–339.
- Viers J., Dupré B., Gaillardet J.* Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: New insights from a new database // *Sci. Total Environ.* 2009. V. 407. P. 853–868.
- Visser J.N.J., Young G.M.* Major element geochemistry and paleoclimatology of the Permo–Carboniferous glaciogene Dwyka Formation and post-glacial mudrocks in Southern Africa // *Palaeogeogr. Palaeoclimat. Palaeoecol.* 1990. V. 81. P. 49–57.
- Vogt T.* Sulitjelmafeltets geologi og petrografi // *Norges Geologiske Undersokelse*. 1927. V. 121. 560 p. (in Norwegian, with English abstract)
- Weaver C.E.* *Clays, Muds, and Shales. Developments in Sedimentology*. V. 44. Elsevier, 1989. 819 p.
- Yan Y., Xia B., Lin G. et al.* Geochemistry of the sedimentary rocks from the Nanxiong Basin, South China and implications for provenance, paleoenvironment and paleoclimate at the K/T boundary // *Sediment. Geol.* 2007. V. 197. P. 127–140.
- Yang S.Y., Li C.X., Yang D.Y., Li X.S.* Chemical weathering of the loess deposits in the lower Changjiang Valley, China, and paleoclimatic implications // *Quat. Int.* 2004. V. 117. P. 27–34.

Chemical Weathering Indices and their Use for Paleoclimatic Reconstructions (on the Example of the Vendian–Lower Cambrian Section of Podolsk Transnistria)

A. V. Maslov^{1, *}, V. N. Podkovyrov^{2, **}

¹*Geological Institute, Russian Academy of Sciences, Pyzhevsky lane, 7, bld. 1, Moscow, 119017 Russia*

²*Institute of Precambrian Geology and Geochronology, Russian Academy of Sciences,
Makarov emb., 2, St.-Petersburg, 199034 Russia*

**e-mail: amas2004@mail.ru*

***e-mail: vpodk@mail.ru*

The article provides an overview of various indices/indicators (Vogt, Parker, CIA, CIW, PIA, MIA, etc.) used in the study of weathering profiles/crusts and reconstruction of paleoclimatic environments of sedimentary sequence accumulation. Their possibilities are demonstrated by the example of Vendian–Lower Cambrian terrigenous deposits of Podolsk Transnistria (southwestern slope of the Ukrainian Shield). The distribution of the ba_1 index values in this section indicates the presence of the material most transformed by the processes of chemical weathering in the mudstones of the Nagoryany Formation, the lower part of the Danylivka and the middle part of the Studenytsya formations. For mudstones of the Danylivka–Zbruch interval, the HM values are close to the HM_{PAAS} . For rocks of the Yaryshiv–Nagoryany interval, the HM values are slightly higher, and for mudstones in the lower part of the Yaryshiv Formation, they are comparable to those inherent in continental clays of a hot tropical climate. The average SA index for mudstones of the entire section is 5.6 ± 0.7 . Mudstones of the Hrushka–Nagoryany interval, where $SA < SA_{PAAS}$, are composed of more weathered material. The WIP values in the mudstones of the Mohyliv and Yaryshiv formations, as well as in the upper part of the Zbruch Formation, correspond to the interval of their values between PAAS and the average Archean granite. Clay rocks of other formations have $WIP \leq WIP_{PAAS}$ values. The average CIA value for mudstones is 71 ± 4 , which practically corresponds to the CIA value (70), which separates the sediments of cold/arid and warm/humid climates. Variations in the CIW index along the section are symbate with variations in the CIA. The vast majority of mudstones are characterized by $PIA > PIA_{PAAS}$ values. The average CPA value is 91 ± 4 , which is also typical for PAAS. The above and other data show that on the basis of a “direct” interpretation of the values of various indices of chemical weathering inherent in fine-grained clastic rocks, the paleoclimate that existed in the Vendian–Early Cambrian on the territory of Podolsk Transnistria was rather moderate or warm humid. Comparison of the CIA values of mudstones with the values of this indicator for the particulate suspended matter of modern rivers suggests that the climate in the Vendian–Early Cambrian resembled dry and humid subtropical or dry tropical with elements of humid.

Keywords: indicators/indexes of chemical weathering, clay rocks, Vendian, Lower Cambrian, Podolsk Transnistria.

УДК 551.72+550.42

РАННЕВЕНДСКАЯ ПОЛОЖИТЕЛЬНАЯ С-ИЗОТОПНАЯ АНОМАЛИЯ В ИЗВЕСТНЯКАХ ЧЕРНОРЕЧЕНСКОЙ СВИТЫ ИГАРСКОГО ПОДНЯТИЯ (СЕВЕРО-ЗАПАД СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ)

© 2023 г. Б. Б. Кочнев^{a, b, *}, Б. Г. Покровский^c, А. Б. Кузнецов^d, В. В. Марусин^{a, b},
О. К. Каурова^d, Н. В. Быкова^{a, b}, Н. А. Иванова^e

^aИнститут нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,
просп. акад. Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия

^bНовосибирский государственный университет,
ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090 Россия

^cГеологический институт РАН,
Пыжжевский пер., 7, стр. 1, Москва, 119017 Россия

^dИнститут геологии и геохронологии докембрия РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^eСибирский НИИ геологии, геофизики и минерального сырья (АО «СНИИГГиМС»),
Красный просп., 67, Новосибирск, 630091 Россия

*e-mail: kochnevbb@ipgg.sbras.ru

Поступила в редакцию 23.08.2022 г.

После доработки 22.12.2022 г.

Принята к публикации 09.01.2023 г.

В карбонатных осадочных породах и в рассеянном органическом веществе чернореченской свиты докембрия Игарского поднятия установлена высокоамплитудная (до +12.4‰) положительная аномалия $\delta^{13}\text{C}$, охватывающая интервал разреза мощностью более 500 м. Вариации кривых $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ и $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ синхронны и не зависят от условий формирования известняков, которые накапливались в различных частях карбонатного рампа. Изотопный состав кислорода и иные геохимические критерии указывают на незначительное влияние постседиментационных изменений и хорошую сохранность изотопных систем. Исходя из вариаций содержаний малых элементов в карбонатной фракции, в стратотипическом разрезе чернореченской свиты чередуются интервалы, формировавшиеся в аноксических и в более окисленных условиях, что также не влияло на изотопный состав углерода. Показано, что известняки, обнажающиеся на о. Плахинский и содержащие обильные текстуры *molag-tooth*, по своему химическому и изотопному составу также относятся к чернореченской свите. Вероятной причиной крупной положительной аномалии $\delta^{13}\text{C}$ является глобальный дефицит изотопа ^{12}C в палеоокеане из-за накопления метангидратов и захоронения неокисленной органики. Минимальные значения отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ для чернореченской свиты составляют 0.7074, что в сочетании с другими геохронологическими и стратиграфическими данными позволяет относить ее к нижнему эдиакарию/нижнему венду (635–580 млн лет). Ближайшим стратиграфическим аналогом чернореченской свиты являются отложения дальнетайгинской серии Патомского района и сопоставляемые с ней толщи на юге Сибирской платформы, а глобальный характер установленной положительной аномалии $\delta^{13}\text{C}$ позволяет коррелировать ее с одновозрастными С-изотопными событиями других регионов Мира.

Ключевые слова: эдиакарий, венд, геохимия изотопов С, О и Sr, хемотратиграфия, Сибирская платформа, Игарское поднятие.

DOI: 10.31857/S0024497X23700088, **EDN:** BWGMIW

Эдиакарий (635–539 млн лет) Международной хроностратиграфической шкалы [Geological ..., 2020] и близкий к нему по возрастному диапазону венд Общей стратиграфической шкалы России (640–530 млн лет) в его уточненном понимании [Семихатов и др., 2015; Grazhdankin et al., 2020] характеризуются наиболее высокоамплитудными

и глобально прослеживаемыми вариациями изотопного состава углерода в осадочных карбонатных породах в геологической истории. Происхождение как положительных, так и отрицательных аномалий в отложениях этого возраста несколько десятилетий является предметом обширных дискуссий [Magaritz et al., 1986; Покров-

ский, Миссаржевский, 1993; Kaufman, Knoll, 1995; Walter et al., 2000; Halverson et al., 2010; Xiao et al., 2016; Покровский и др., 2021 и ссылки в работах]. Несмотря на это, выраженные экскурсы кривых $\delta^{13}\text{C}$ в позднедокембрийских карбонатных толщах давно и широко используются для региональных и глобальных корреляций. Не меньшее значение для этого имеют вариации отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, происхождение которых связывается с глобальными тектоническими циклами [Xiao et al., 2016; Kuznetsov et al., 2017].

На Сибирской платформе позднедокембрийские карбонатные толщи с аномально-тяжелым ($\delta^{13}\text{C}$ до +8...+10‰) изотопным составом углерода известны главным образом в разрезах ее южной периферии: в Прибайкалье [Хабаров, Пономарчук, 2005], на Патомском нагорье [Покровский и др., 2006а, 2021; Покровский, Буякайте, 2015], в Юдомо-Майском прогибе [Семихатов и др., 2004], а также на Хараулахском поднятии, расположенном на северо-восточной окраине Сибирской платформы [Хабаров, Изох, 2014]. Менее амплитудные положительные аномалии близкого возраста установлены в Присаянье [Kaufman et al., 2011], на Оленекском поднятии [Knoll et al., 1995] и во внутренних районах Сибирской платформы [Кочнев и др., 2018]. Возраст этих стратиграфических подразделений на основе региональных корреляций, других хемостратиграфических данных, палеонтологических находок, а также U-Pb и Pb-Pb датировок по обломочным цирконам и непосредственно по осадочным карбонатам может быть оценен в интервале 635–580 млн лет [Покровский и др., 2006а; Воробьева и др., 2008; Голубкова и др., 2010; Чумаков и др., 2013; Rud'ko et al., 2021], что позволяет относить их к нижнему венду Общей стратиграфической шкалы в ее уточненном [Семихатов и др., 2015] варианте.

В настоящей работе представлены результаты геохимических и изотопных исследований известняков чернореченской свиты позднего докембрия Игарского поднятия, где обнаружены породы с аномально-высокими значениями $\delta^{13}\text{C}$. Полученные с помощью комплекса современных методов, они позволяют существенно уточнить возраст, региональную и глобальную корреляцию этой толщи, а также сделать предположения относительно причин происхождения крупной позитивной аномалии $\delta^{13}\text{C}$ в отложениях этого стратиграфического уровня.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И СТРАТИГРАФИЯ

Игарское поднятие, расположенное на северо-западной окраине Сибирской платформы, представляет собой крупную (130 × 40 км) положи-

тельную структуру меридионального простирания (рис. 1), в пределах которой широко распространены вулканогенно-осадочные образования позднего докембрия. К востоку эти толщи постепенно погружаются под палеозойский осадочный чехол платформы, а на западе перекрыты мезозойскими отложениями Западно-Сибирской плиты. Реконструкция осадочной последовательности затруднена интенсивными складчатыми и сдвиговыми деформациями, а также слабой обнаженностью, которая сосредоточена вдоль берегов крупных рек. Последнее обстоятельство частично восполняется информацией по колонковым скважинам [Козлов и др., 1988, 1992]. В сочетании с недостатком кондиционных данных о возрасте отложений, такая ситуация обусловила весьма широкий спектр взглядов на стратиграфию докембрия Игарского поднятия (см. обзор в работе [Стратиграфия ..., 2005]).

В настоящей работе принята схема расчленения разреза, отраженная в легенде Государственной геологической карты [Геологическая ..., 1984], дополненная детальными описаниями опорных разрезов [Козлов и др., 1992] и новыми данными о возрасте отложений [Kochnev et al., 2022] (см. рис. 1в). Согласно этим построениям, чернореченская свита с размывом в основании залегает на различных стратиграфических уровнях верхов среднего – верхнего рифея. Минимальные U-Pb возрасты обломочных цирконов из подстилающих чернореченскую свиту песчаников губинской свиты составляют 716 ± 10 млн лет, что в сочетании с Pb-Pb датировкой 610 ± 50 млн лет из известняков чернореченской свиты позволяет ограничить ее максимальный возраст как самый поздний рифей–венд [Kochnev et al., 2022]. Наиболее полный стратотипический разрез чернореченской свиты обнажается в среднем и нижнем течении р. Черная в 7–15 км от устья (обн. 1817–1825, см. рис. 1б, 2). Кроме того, отдельные фрагменты разреза изучались нами в нижнем течении р. Сухариха (обн. 1804–1805), по правому берегу р. Енисей в 4 км ниже устья р. Сухариха (обн. 1814) и на острове Плахинский в 50 км к северу от пос. Игарка (обн. 2005) (см. рис. 1б). Также использованы данные наших предшественников по скважинам [Геологическая ..., 1984; Козлов и др., 1992; Стратиграфия ..., 2005]. В типовом разрезе по р. Черная чернореченская свита разделяется на 5 пачек [Козлов и др., 1992] (см. рис. 2).

Базальные слои чернореченской свиты наблюдались нами в обнажении 1814 (67.16766° с.ш., 86.71045° в.д.), где они представлены конглобрекциями с обломками подстилающих пород губинской свиты в песчано-карбонатном матриксе (см. рис. 1б, 2, 3а). Вверх по разрезу содержание грубообломочной примеси и доломитового компонента в матриксе быстро снижается, и основ-

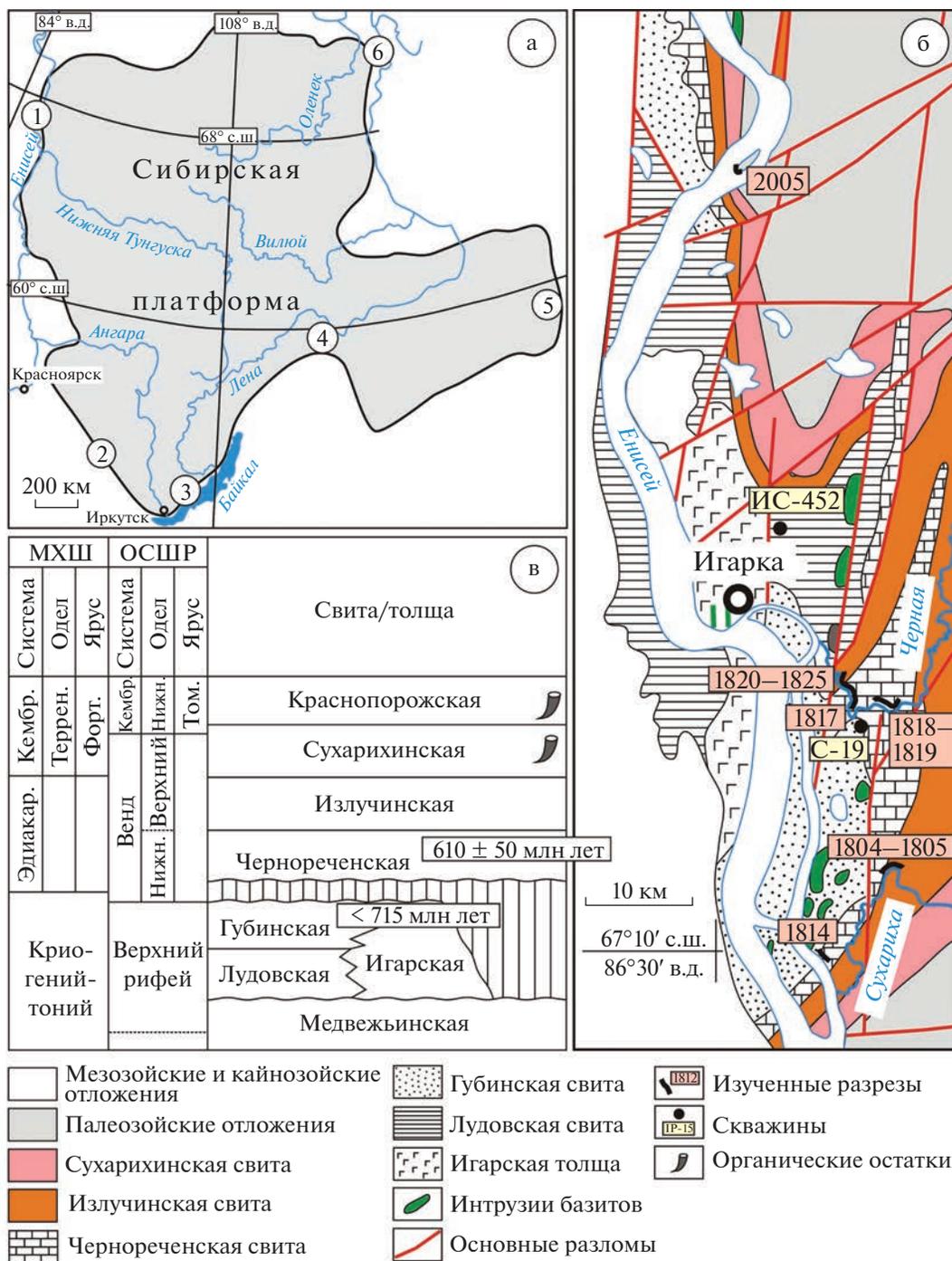


Рис. 1. Обзорная карта (а), схема геологического строения и расположения изученных разрезов, составленная по материалам [Геологическая ..., 1984] (б), принятая в работе стратиграфическая схема докембрийских отложений Игарского поднятия (в).

а – 1–6 – местоположение разрезов венды, упомянутых в тексте: 1 – Игарское поднятие, 2 – Бирюсинское Присянье, 3 – Прибайкалье, 4 – Патомское нагорье (Уринское поднятие), 5 – Юдомо-Майский прогиб, 6 – Хараулахское поднятие.

в – сокращения: МХШ – Международная хроностратиграфическая шкала, ОСШР – Общая стратиграфическая шкала России, кембр. – кембрий, эдиакар. – эдиакарий, террен. – терренувский, форт. – фортуновский, том. – томмотский. Геохронологические датировки приведены по [Kochnev et al., 2022].

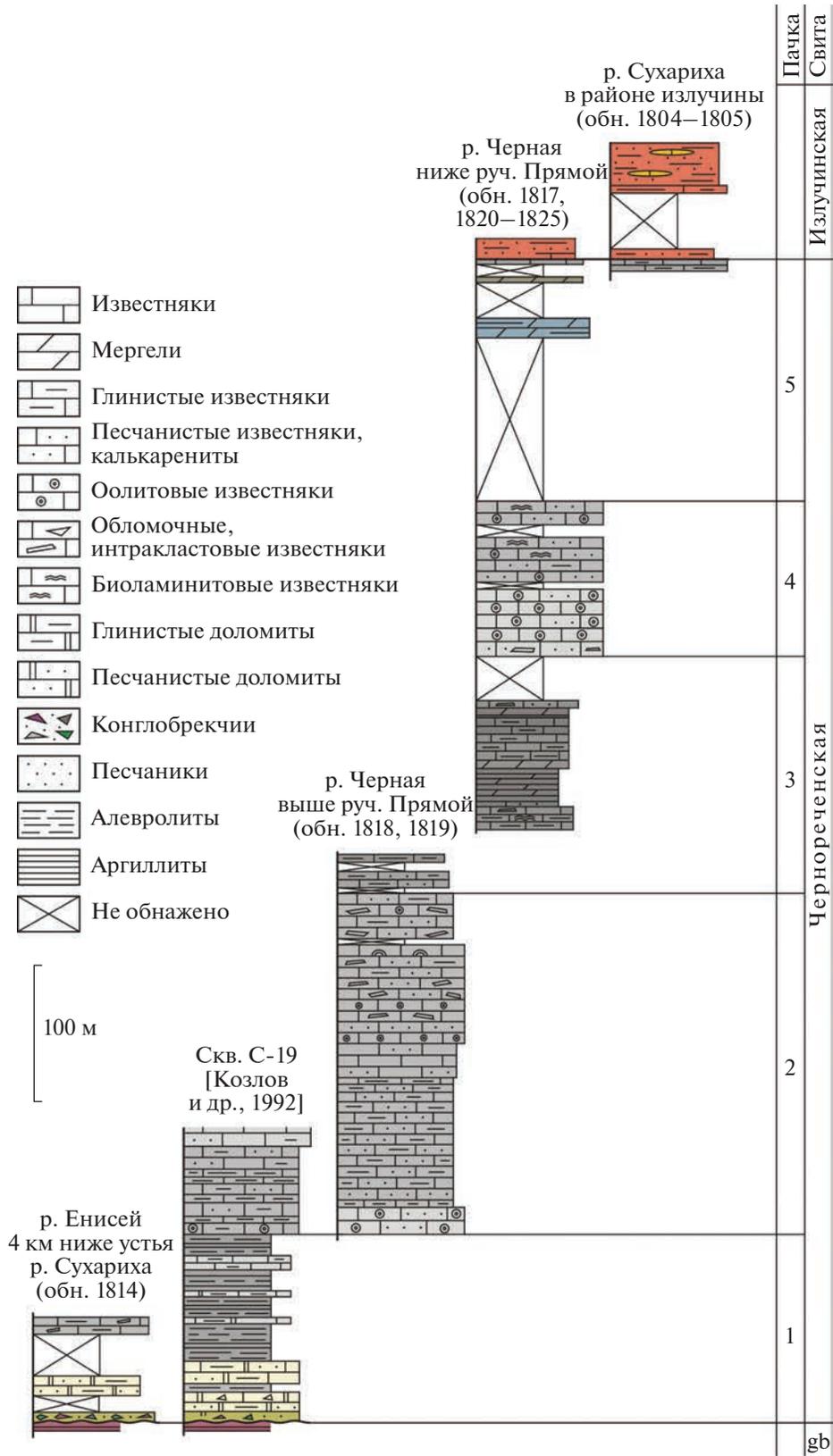


Рис. 2. Корреляция разрезов чернореченской свиты в стратотипическом районе (реки Черная, Енисей, Сухариха). Расположение разрезов см. рис. 1б; gb – губинская свита; цвета пачек на рисунке приближены к естественной окраске пород.

ной объем пачки 1, имеющей общую мощность 130 м и наиболее полно вскрытой в скв. С-19 на р. Черная [Козлов и др., 1992] представлен глинисто-алевритистыми известняками, мергелями и известковистыми параллельно- и волнисто-слоистыми алевролитами (см. рис. 2).

Вторая пачка чернореченской свиты мощностью 250 м полностью обнажена по р. Черная выше устья руч. Прямой (обн. 1818–1819; см. рис. 1б, 2; основание разреза 67.37504° с.ш., 86.79731° в.д.), где слагает восточное крыло крупной антиклинальной складки [Козлов и др., 1992]. Пачка сложена сероцветными известняками с примесью силикокластического материала (10–20%) алевритово-песчаной размерности. В шлифах преобладают калькаренитовые, мелкообломочные, реже оолитовые (см. рис. 3ж) разности. Макроскопически наблюдается градационная, линзовидная, бугорчатая, реже одно- и разнонаправленная косая слоистость с амплитудой отдельных косых серий и мощностью циклов от 5–7 до 30–40 см; разнообразны текстуры оползания (см. рис. 3б), слепки промоин; в отдельных слоях встречаются пластовые строматолиты (биоламиниты). Переходы к выше- и нижележащим отложениям пачек 1 и 3 выражены в увеличении содержания терригенной примеси и в появлении более тонкоплитчатых разностей.

Третья и четвертая пачки обнажены по р. Черная ниже устья руч. Прямой в обн. 1817 (основание разреза 67.37588° с.ш., 86.76619° в.д.), который надстраивается в расположенных вниз по течению р. Черная обнажениях 1820–1823 (см. рис. 1б, 2). В составе третьей пачки преобладают темно-серые и черные массивные и плитчатые до листоватых, глинистые и алевритистые известняки и мергели, до известковистых аргиллитов. Преобладает тонкая параллельная, полого-волнистая и бугорчатая слоистость, зачастую осложненная изоклинальными и более сложными складками дециметрового и метрового масштаба, часть из которых, возможно, имеет синседиментационную природу (см. рис. 3в). Отмечаются отдельные прослои мощностью до 10 см перекристаллизованных известняков с тонкой вертикальной отдельностью (“шестоватые известняки” – [Козлов и др., 1992]). Мощность третьей пачки – около 170 м.

Четвертая пачка мощностью 115–120 м сложена сероцветными, преимущественно массивными и толстоплитчатыми известняками. Преобладают микритовые, калькаренитовые и интракластовые известняки с линзовидной и бугорчатой слоистостью. Встречаются интракластовые разности (см. рис. 3д), в тонкоплитчатых глинистых известняках отмечены трещины синерезиса (см. рис. 3г), иногда наблюдается тонкая волнистая биоламинитовая слоистость.

Пятая пачка мощностью до 180 м ввиду преобладания в ее составе неустойчивых к выветриванию глинистых пород плохо обнажена в естественных разрезах, что отчасти восполняется данными колонкового бурения [Козлов и др., 1988, 1992]. В нижнем течении р. Черная обнажены только верхние 30–40 м этой пачки, где преобладают серые и зеленовато-серые тонко-параллельно-слоистые известковистые алевролиты и мергели с отдельными прослоями глинистых известняков. Контакт между чернореченской свитой и перекрывающей ее излучинской свитой наблюдался нами в двух обнажениях: на р. Сухариха в районе ее северной излучины (обн. 1805; 67.24343° с.ш., 86.87489° в.д.) и по р. Черная в 3 км ниже устья руч. Прямой (обн. 1825; 67.38821° с.ш., 86.76122° в.д.) (см. рис. 1б, 2). Четкой границы между свитами нет, и наблюдается постепенный переход, который снизу вверх по разрезу выражен в смене сероцветной окраски пород на красноцветную, алевритовой размерности обломочного материала на песчаную и в уменьшении доли известкового материала, который в низах излучинской свиты локализован в виде отдельных маломощных (1–10 см) прослоев и линз, сложенных желтовато-серыми сильно глинистыми и песчанистыми известняками. Мощность переходного интервала составляет 15–20 м, а суммарная мощность чернореченской свиты в типовом разрезе (рис. 4) составляет не менее 800–850 м. Излучинская свита мощностью до 800–1000 м, сложенная красноцветными песчаниками и алевролитами с отдельными горизонтами конгломератов, в свою очередь согласно перекрывается сухарихинской свитой мощностью 650 м, содержащей в верхней части окаменелости кембрийского возраста [Kouchinsky et al., 2007].

Второй изученный нами разрез расположен на о. Плахинский на р. Енисей (обн. 2005 (см. рис. 1б); основание разреза 67.81381° с.ш., 86.50103° в.д.), где известняки чернореченской свиты, деформированные серией складок, обнажены в верхней части острова [Козлов и др., 1988]. В отличие от стратотипа, разрез о. Плахинский (рис. 5) менее разнообразный по литологическому составу: в нем доминируют темно-серые, до черных глинистые микритовые известняки. Преобладает параллельная, полого-волнистая и бугорчатая слоистость. Характерной особенностью, не отмеченной в предыдущих работах, является широкое (не менее 70–80% от изученного разреза) распространение текстур “коренного зуба” (molar-tooth structures), наиболее хорошо проявленных на выветрелых поверхностях и ориентированных вдоль, так и поперек слоистости. Они представляют собой системы трещин и складок различного (от нескольких мм до первых десятков см) масштаба, выполненных микроспаритовым кальцием, которые в различной степени деформируют



Рис. 3. Некоторые характерные литотипы чернореченской свиты. а – базальные конглобрекции в низах 1 пачки с обломками красноцветных песчаников и алевролитов губинской свиты, обн. 1814, р. Енисей; б – обломочные известняки 2 пачки с текстурами оползания осадка, обн. 1819, р. Черная; в – сложная складчатость в известняках пачки 3, обн. 1820, р. Черная; г – трещины синерезиса в глинистых известняках 4 пачки, обн. 1822, р. Черная; д – известняковые плоскогалечные конгломераты с калькаренитовым цементом, 4 пачка, обн. 1822, р. Черная; е – текстуры molar-tooth на выветрелом поперечном сечении слоя известняка, обн. 2005, о. Плахинский; ж, з – микроструктуры известняков в петрографических шлифах (ж – оолитовый известняк, пачка 2, обр. 1819-20, р. Черная, з – микроспаритовое выполнение текстур molar-tooth в карбонатном матриксе, обр. 2005-31, о. Плахинский).

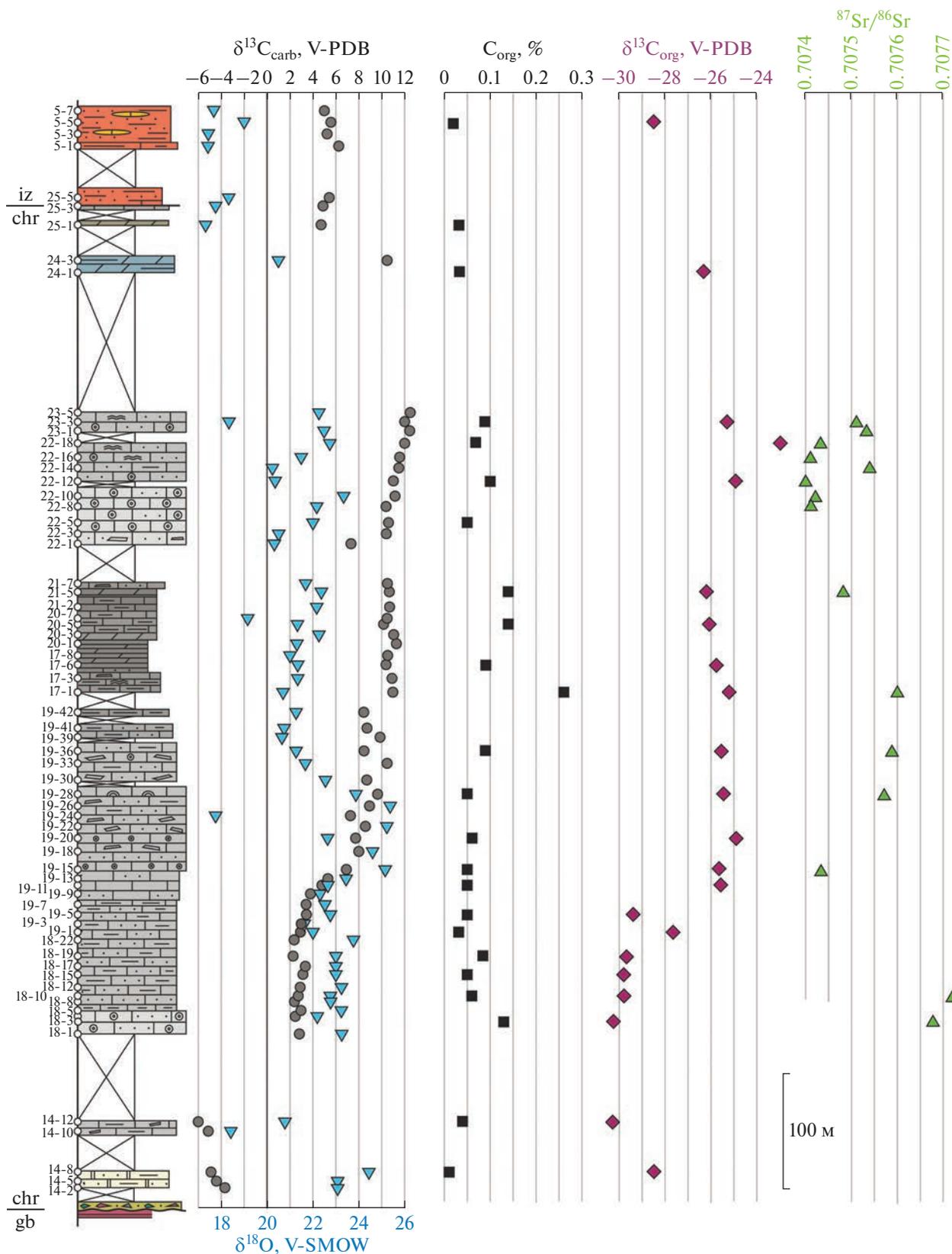


Рис. 4. Сводный разрез и изотопно-геохимические характеристики чернореченской свиты стратотипического района. Индексы свит: iz – излучинская, chr – чернореченская, gb – губинская.

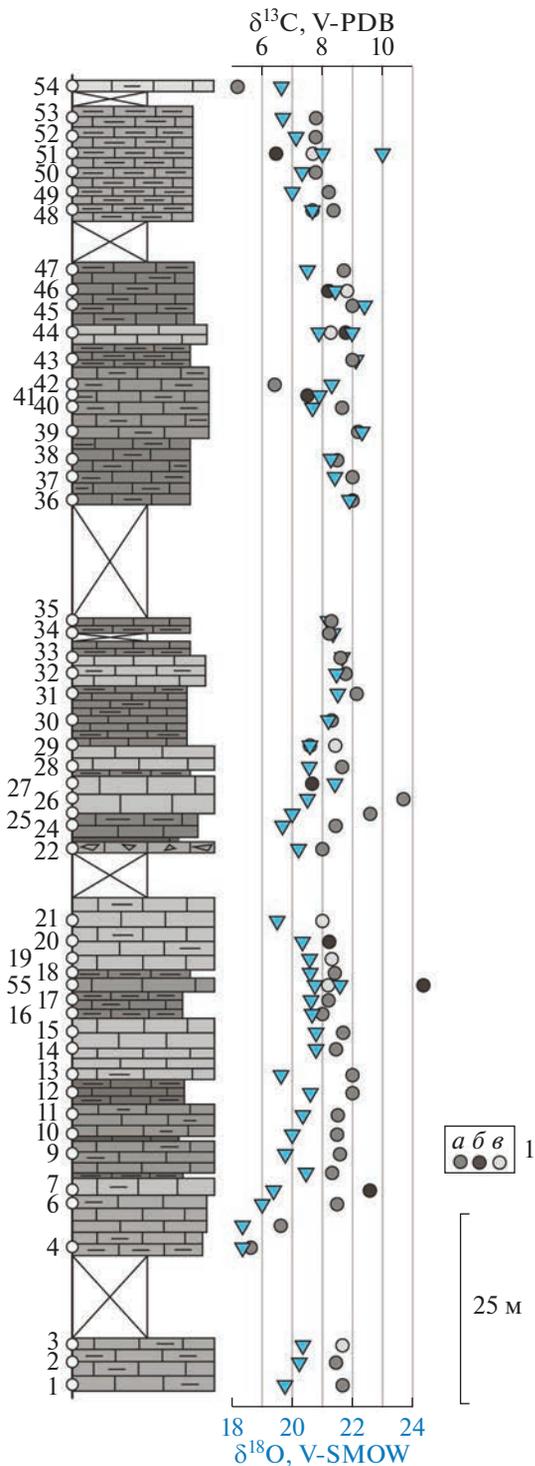


Рис. 5. Литологическая колонка, изотопный состав карбонатного углерода и кислорода известняков чернореченской свиты в разрезе 2005 (о. Плахинский, р. Енисей).
 1 – значения $\delta^{13}\text{C}$ (а – валовая проба, б – микроспаритовый кальцит, выполняющий трещины в текстурах molar-tooth, в – матрикс, вмещающий трещины).

первичную слоистость осадка (см. рис. 3е, 3з). В изученном непрерывном фрагменте разреза мощностью 173 м (подошва и кровля свиты здесь не обнажены) не выделяется сколько-нибудь отчетливых маркирующих горизонтов, поэтому корреляция разреза о. Плахинский со стратотипом возможна лишь в самом общем виде и лишь с использованием хемостратиграфических данных, приведенных ниже.

Предыдущие данные о возрасте чернореченской свиты включают в себя обширные списки микрофитолитов [Козлов и др., 1992], не имеющих на сегодняшний день стратиграфического значения. На основании этих данных и общего сходства состава, чернореченскую свиту, в частности, сопоставляли с той или иной частью разреза рифея Туруханского поднятия, расположенного в 200 км южнее [Козлов и др., 1988; Хоментовский, 2006]. Имеющиеся указания на возможные находки бесскелетных макроорганизмов эдиакарского типа в средней части чернореченской свиты, которые могли бы указывать на поздневендский возраст [Козлов и др., 1992], не подтвердились нашими целенаправленными поисками. Вероятнее всего, за округлые отпечатки были приняты деформированные гальки аргиллитов в глинистых известняках третьей пачки. Таким образом, до недавнего времени возраст чернореченской свиты принимался как позднерифейский [Геологическая ..., 1984; Хоментовский, 2006], либо как вендский [Стратиграфия ..., 2005; Советов, 2018].

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Образцы для литологических, геохимических и изотопных исследований отбирались в зависимости от характера обнаженности и мощности разрезов с интервалом от 3 до 10 м, из которых в большинстве случаев для изучения использовалась лишь часть коллекций. При отборе предпочтение отдавалось породам с минимальными макроскопическими признаками постседиментационных изменений (трещиноватость, прожилки кальцита, следы дробления и перекристаллизации, вторичное окрашивание). Для изучения химического состава карбонатной фракции и изотопного состава углерода, кислорода и стронция, порции порошка были получены высверливанием из наименее визуально измененных участках среза предварительно распиленных образцов. Для изучения содержаний органического углерода и его изотопного состава использовались измельченные валовые образцы породы массой 30–40 г.

Изучение химического состава известняков проводилось в 2 этапа. На первом этапе, целью которого был отбор образцов для последующего изучения изотопного состава стронция, навески

порошков массой около 100 мг растворялись в 1 N растворе HCl при слабом (до 50–60°C) нагревании; нерастворимый остаток промывался, высушивался и взвешивался. Измерение концентраций Ca, Mg, Fe, Mn и Sr в растворе проведено на атомно-эмиссионном спектрометре ICPE-9000 (Shimadzu Corp.) в Ресурсном центре методов анализа состава вещества СПбГУ, Санкт-Петербург. Всего было изучено 20 образцов из типового разреза чернореченской свиты в разрезе по р. Черная и Енисей и 56 образцов из разреза на о. Плахинский.

Второй этап включал определение содержания элементов-примесей в карбонатной фракции, полученной методом ступенчатого растворения. Было изучено 20 образцов из типового разреза. Использовалась методика, предложенная в работах [Clarkson et al., 2014; Paula-Santos et al., 2020] и адаптированная Г.А. Докукиной в Лаборатории изотопно-аналитической геохимии ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН, ИГМ СО РАН, Новосибирск. Она заключается в использовании для разложения карбоната более слабого (0.1 N), чем на предыдущем этапе, раствора специально подготовленной (множественно перегнанной с целью глубокой очистки) соляной кислоты, что, по мнению авторов методики, должно минимизировать попадание в раствор элементов из некарбонатной фракции осадочной породы (оксиды и гидроксиды, глинистые минералы, алюмосиликаты и др.). Навеска порошка породы массой около 100 мг после взвешивания подвергалась первичной обработке HCl объемом 2 мл в течение 60 мин, после чего промывалась специально очищенной с помощью фильтров Multipore водой, центрифугировалась, высушивалась при 100°C в течение 24 ч и взвешивалась с точностью до 0.01 мг. На этой стадии растворялось от 15 до 20% от первоначальной массы образца (фракция L1), включающие наиболее легкорастворимые, в т.ч. раннедиагенетические фракции карбоната. Далее проводилась вторая стадия обработки образца раствором HCl объемом 10 мл в течение 60 мин с последующей промывкой осадка водой, которая добавлялась к основной порции раствора. Нерастворенный остаток также высушивался и взвешивался аналогично предыдущей стадии обработки. На этой стадии растворялось около 40 мас. % образца (фракция L2), в которые, как считается, входят главные фазы первично осадочного карбоната [Paula-Santos et al., 2020]. Далее растворы разбавлялись до необходимых концентраций и последующего определения содержания элементов. Содержание Mn, Fe, Sr, Na, Al, Si, P, K, Sc, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, редкоземельных элементов (РЗЭ), Hf, Ta, Pb, Th и U в растворе в пересчете на твердое вещество определялись методом ICP-MS на масс-спектрометре Element

(Finnigan MAT) согласно методике [Николаева и др., 2008]; погрешность определений составляла до 5 отн. %.

Изучение изотопного состава углерода и кислорода проведено в ГИН РАН (г. Москва) на масс-спектрометре ThermoFinnigan Delta V Advantage с установкой Gas Bench II. Разложение проб и стандартов C-O-1 и NBS-19 проводилось с помощью H₃PO₄ при 50°C. Значения δ¹³C приводятся в промилле (‰) относительно стандарта V-PDB; значения δ¹⁸O приведены относительно стандарта V-SMOW. Точность определения δ¹⁸O и δ¹³C составляет ±0.2 и ±0.1‰ соответственно.

Изучение содержания C_{орг} в породе проводилось в АО “СНИИГГиМС” (г. Новосибирск) по стандартной методике, включающей обработку навески породы HCl, прокалывание нерастворимого остатка в токе кислорода с измерением количества образовавшегося CO₂ кулонометрическим методом. Изотопный состав органического углерода определялся в Томском филиале АО “СНИИГГиМС” (аналитик Н.Л. Падалко) на масс-спектрометре Delta V Advantage. Пробоподготовка проводилась согласно методике, описанной в работе [Методические ..., 1991].

Изотопный состав стронция изучен по 14 образцам из типового разреза чернореченской свиты, отобранным по результатам геохимического изучения согласно разработанным ранее критериям [Кузнецов и др., 2005, 2014]. Измерения проводились на многоколлекторном масс-спектрометре Triton TI в ИГГД РАН, Санкт-Петербург. Средние значения ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr в стандартных образцах NIST SRM 987 и EN-1 составляли в период работы соответственно 0.710289 ± 0.000005 ($2\sigma_{\text{средн}}, n = 28$) и 0.709213 ± 0.000008 ($2\sigma_{\text{средн}}, n = 7$).

РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Макро- и микроэлементный химический состав карбонатных пород

За исключением базальных слоев чернореченской свиты, где в составе карбонатной фракции осадочных пород преобладает доломит, изученные образцы в обоих разрезах представлены известняками (Mg/Ca < 0.06); содержание нерастворимой примеси в которых варьирует от 1.3 до 47.6% (см. рис. 4, 5, 6, табл. 1, 2). Измеренные содержания Fe и Mn варьируют в весьма широких пределах: от 25 до 12734 мкг/г и от 25 до 5145 мкг/г соответственно и в целом положительно коррелируют с содержанием нерастворимого остатка. Следует отметить существенное, иногда до 1 порядка и более, расхождение результатов измерений концентраций Mn и особенно Fe, выполнен-

ных двумя методами: атомно-эмиссионная спектроскопия и ICP-MS (см. табл. 1), поэтому в дальнейшем для сводного разреза чернореченской свиты (см. рис. 6) использованы значения содержаний этих элементов, полученные методом ICP-MS. Содержания Sr составляют 64 мкг/г для доломитов нижней части пачки 1 и от 302 до 1616 мкг/г для известняков и практически не коррелируют с концентрациями других элементов.

Несмотря на низкие концентрации, зачастую близкие к пределам аналитической чувствительности метода ICP-MS, вариации содержаний крупноионных литофильных элементов (K, Rb, Cs, Ba), а также Si, Ti, Al, Na, Y, Zr, Nb, Hf, и Th достигают для некоторых из них 3–4 порядков и в общем случае положительно коррелируют с содержанием нерастворимого остатка в карбонатных породах (см. табл. 1, рис. 6). Интервалы с его высоким содержанием приурочены к пачкам 1, 3 и 5 типового разреза чернореченской свиты. Для этих же интервалов характерны высокие концентрации таких металлов как Cr, Co, Cu, Zn, Cd и Pb, а также РЗЭ – в тех случаях, когда их содержания в карбонатной фракции выше предела обнаружения. Концентрации таких элементов как P, V, U и в меньшей степени Mo, в отличие от большинства других, заметно снижаются в глинистых отложениях пачки 3 (см. рис. 6).

Спектры распределения редкоземельных элементов из-за их крайне малой концентрации в карбонатном веществе получены лишь для 7 образцов (рис. 7а). По отношению к стандарту PAAS [Sun, McDonough, 1989] большинство образцов имеют низкие концентрации РЗЭ и относительно слабо дифференцированные от легких к тяжелым элементам спектры. Наиболее контрастные дифференцированные распределения имеют образцы 1819-5 ($La_n/Lu_n = 22.6$) 1817-1 ($La_n/Lu_n = 4.71$) и 1824-1 ($La_n/Lu_n = 4.81$), которые в основном относятся к пачкам, обогащенным глинистым материалом. Значения Eu/Eu^* для изученных образцов находятся в пределах 0.84–1.39 (см. табл. 1).

Изотопный состав углерода и кислорода

Отложения стратотипического разреза чернореченской свиты характеризуются значительными колебаниями изотопного состава карбонатного углерода, амплитуда которых достигает 18‰ (табл. 3, см. рис. 4). Глинистые и песчаные доломиты и известняки нижней части свиты (пачка 1) в разрезе 1814 по р. Енисей имеют отрицательные значения $\delta^{13}C$ в интервале $-6.0...-3.8‰$. Нижняя половина второй пачки на протяжении более 100 м по мощности характеризуется довольно однообразными положительными значениями от +2 до +4‰, которые в верхней половине сменяются быстрым ростом значений $\delta^{13}C$ до +8...+10‰

(см. рис. 4). Третья, четвертая и большая часть пятой пачки характеризуются устойчиво высокими значениями $\delta^{13}C$ (выше +10‰), и лишь на границе с излучинской свитой происходит их снижение до +5...+6‰. Значения $\delta^{18}O$ в типовом разрезе чернореченской свиты, за исключением пяти образцов (см. рис. 4) для большинства образцов лежат в пределах 20...25‰ относительно стандарта V-SMOW, что соответствует значениям $-12...-6‰$ относительно стандарта V-PDB. Также заметное снижение значений $\delta^{18}O$ до 17...19‰ отмечено в кровле чернореченской свиты и в карбонатных прослоях низов излучинской свиты (см. рис. 4).

В разрезе о. Плахинский колебания значений $\delta^{13}C$ в карбонатах несколько меньше, чем в стратотипе чернореченской свиты, однако они также значительны и составляют от +5.2 до +10.7‰ (см. рис. 5). Каких-либо отчетливых трендов в пределах изученного разреза не наблюдается, хотя некоторые снижения величин $\delta^{13}C$ могут быть приурочены к интервалам развития более трещиноватых и измененных пород, на что указывает одновременное понижение значений $\delta^{18}O$. Большинство определений сделано из валовых проб породы, однако для некоторых случаев удалось отдельно измерить изотопный состав карбонатного углерода из материала, слагающего структуры *molar-tooth* и вмещающего матрикса (см. табл. 2). Кальцит, выполняющий эти структуры, характеризуется несколько пониженными содержаниями нерастворимого остатка, Fe и Sr в сравнении с матриксом. Разница между значениями $\delta^{13}C$ в карбонатном веществе этих структур и вмещающего их матрикса в одном и том же образце (либо в соседних образцах) не демонстрирует каких-либо закономерностей и не превышает 1–1.3‰. Значения $\delta^{18}O$ для чернореченских известняков разреза о. Плахинский лежат в пределах 18.3–23.0‰ и, как и в типовом разрезе, за исключением отдельных интервалов, практически не коррелируют со значениями $\delta^{13}C$ (см. рис. 7б).

Изотопный состав углерода органического вещества

Содержание рассеянного органического вещества (ОВ) и изотопный состав углерода изучены в 21 образце (см. табл. 1, рис. 4). Содержание ОВ в большинстве определений низкое и не превышает 0.1%. Максимальная концентрация ОВ (0.26%) отмечена в образце 1817-6, отобранном из сильно глинистых тонкослоистых известняков пачки 3. Значения $\delta^{13}C_{org}$ варьируют в ОВ от -30.3 до $-22.9‰$ V-PDB. Скачкообразное увеличение значений $\delta^{13}C_{org}$ от $-30...-29‰$ до $-26...-25$ происходит практически синхронно с ростом значе-

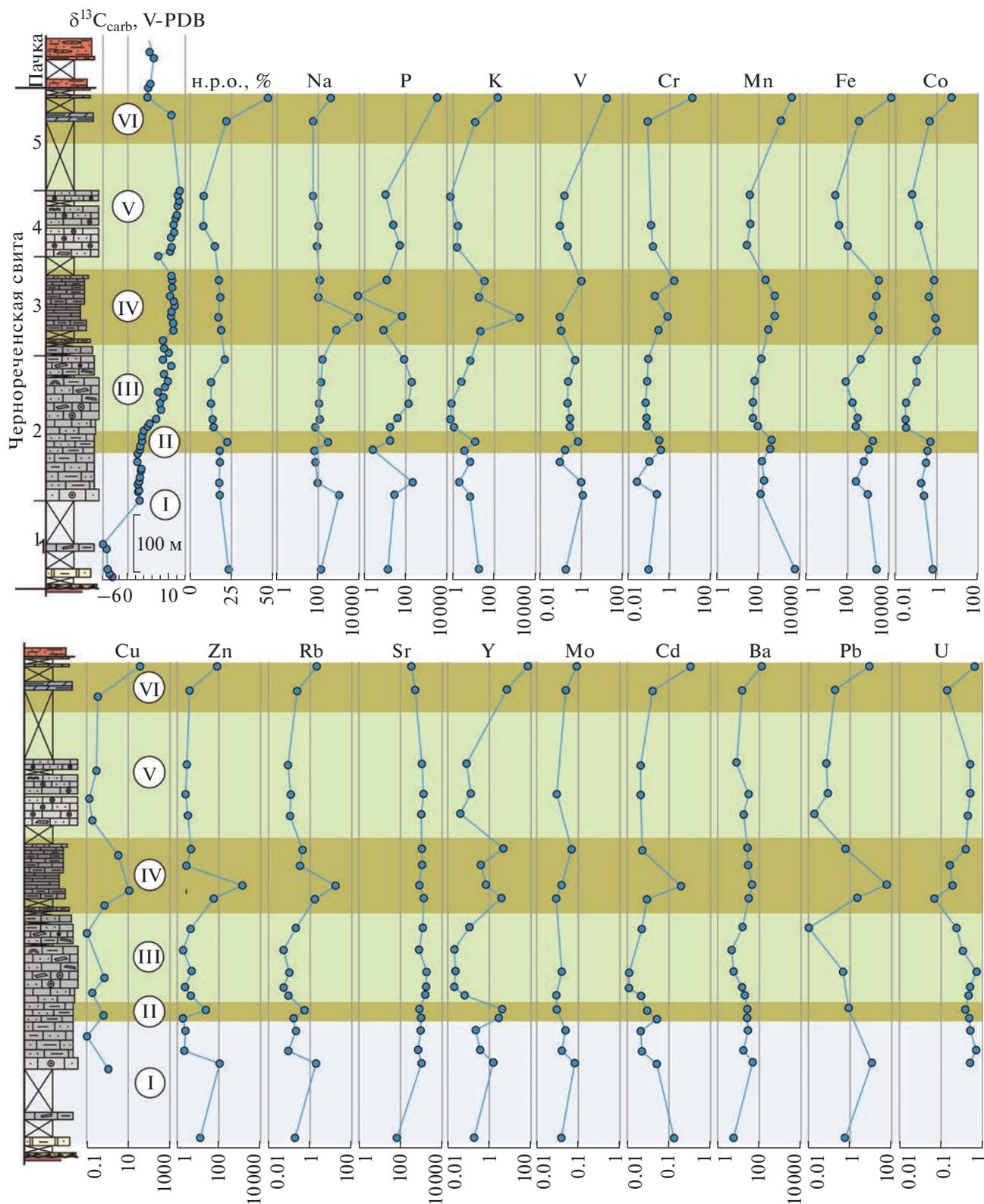


Рис. 6. Распределение концентраций элементов-примесей (мкг/г) в карбонатной фракции отложений чернореченской свиты в типовом разрезе по рр. Черная, Сухариха, Енисей (см. рис. 4). I–VI – литогеохимические горизонты (см. пояснения в тексте); н.р.о. – нерастворимый остаток.

Таблица 1. Химический состав карбонатной фракции, изотопный состав органического углерода и стронция известняков чернореченской свиты в стратотипическом районе (рр. Черная, Енисей)

№ п/п	№ обр.	M от осн.	H ₂ O, %	L1, %	L2, %	C _{орг} , %	δ ¹³ C _{орг}	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	Ca, %	Mg, %	Mn	Mn*	Fe	Fe*	Sr	Mg/Ca	Mn/Sr	Fe/Sr	Na	Al	Si	P
1	1814-8	34	23.7	15.0	37.3	0.01	-28.5	-	22.0	11.7	5145	4680	2317	4760	64	0.531	80.1	36.2	151	96	<300	13
2	1814-12	77	45.0	-	-	0.04	-30.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	1818-3	164	18.6	17.9	39.3	0.13	-30.2	0.70768	39.5	1.1	112	20	919	2280	674	0.029	0.17	1.36	1130	47	<300	27
4	1818-10	186	18.1	17.6	39.8	0.06	-29.8	0.70772	37.8	1.5	172	20	247	940	380	0.04	0.45	0.65	89	<6	<300	203
5	1818-15	201	21.1	-	-	0.05	-29.8	-	37.1	1.3	-	1250	-	4050	-	-	-	-	-	-	-	-
6	1818-19	221	18.7	18.7	40.5	0.08	-29.7	-	39.0	0.9	134	150	622	1780	880	0.023	0.15	0.71	74	<6	<300	<0.5
7	1819-1	242	18.5	17.8	39.3	0.03	-27.7	-	37.4	1.6	328	130	1041	1870	903	0.042	0.36	1.15	65	6	<300	2.5
8	1819-5	257	22.1	17.6	39.1	0.05	-29.4	-	37.6	2	381	250	1638	5250	760	0.053	0.50	2.16	324	38	<300	16
9	1819-11	282	13.6	17.3	40.6	0.05	-25.6	-	38.9	0.8	85	20	244	950	1418	0.02	0.06	0.17	75	<6	<300	17
10	1819-15	296	12.7	17.8	40.6	0.05	-25.7	0.70743	38.6	0.7	49	19	297	1350	1531	0.019	0.03	0.19	134	<6	<300	37
11	1819-20	323	11.7	17.9	40.2	0.06	-24.9	-	38.2	0.6	49	21	191	840	1616	0.016	0.03	0.12	118	<6	<300	114
12	1819-28	361	12.1	17.6	40.5	0.05	-25.5	0.70757	39.5	0.3	59	22	79	560	760	0.008	0.08	0.10	148	<6	<300	179
13	1819-36	399	20.7	17.3	40.1	0.09	-25.6	0.70759	39.2	0.6	122	37	410	4100	1043	0.015	0.12	0.39	164	<6	<300	72
14	1817-1	450	18.5	17.7	38.7	0.26	-25.2	0.70760	38.8	0.3	281	160	3134	4390	1273	0.008	0.22	2.46	810	43	<300	8
15	1817-6	473	16.8	17.9	39.8	0.09	-25.8	-	39.0	0.6	543	360	1672	4330	776	0.015	0.70	3.08	8454	361	<300	62
16	1820-5	508	18.7	17.9	40.0	0.14	-26.1	-	38.7	0.6	560	410	2344	8610	986	0.015	0.57	2.38	101	<6	<300	0.5
17	1821-5	536	17.4	17.9	38.2	0.14	-26.2	0.70748	38.4	0.5	202	90	3243	6890	956	0.014	0.22	3.39	130	1243	329	12
18	1822-5	596	14.0	18.0	40.8	0.05	-	-	39.8	0.2	25	23	101	190	944	0.004	0.03	0.11	97	<6	<300	46
19	1822-10	619	-	-	-	-	-	0.70742	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20	1822-12	632	8.0	19.5	41.0	0.10	-24.9	0.70740	38.7	0.4	38	20	38	1590	1231	0.01	0.03	0.03	109	<6	<300	23
21	1822-14	643	-	-	-	-	-	0.70754	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
22	1822-16	652	-	-	-	-	-	0.70741	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
23	1822-18	664	17.0	-	-	0.07	-22.9	0.70743	37.9	0.6	-	23	-	1790	-	-	-	-	-	-	-	-
24	1823-1	681	-	-	-	-	-	0.70753	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
25	1823-3	684	8.3	17.5	41.0	0.09	-25.3	0.70751	38.4	0.3	35	23	25	410	973	0.007	0.04	0.03	62	<6	<300	10
26	1824-1	813	21.1	17.4	39.9	0.03	-24.9	-	35.9	1.4	1133	810	347	9373	462	0.039	2.45	0.75	62	<6	<300	<0.5
27	1825-1	855	47.6	17.1	23.7	0.03	-26.3	-	35.6	2.2	3569	2910	12734	59713	302	0.062	11.8	42.2	449	11024	5482	2831
28	1805-5	936	54.5	-	-	0.02	-28.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Таблица 1. Продолжение

N _с п/п	K	Sc	Ti	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Y	Zr	Nb	Mo	Cd	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd
1	187	<0.02	<2	0.17	0.1	0.6	2	1.1	13	0.18	<0.03	<0.02	0.04	0.13	<0.01	5	0.11	0.09	<0.005	0.07
2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	68	0.07	<2	1.2	0.24	0.23	1.2	1.1	111	1.5	0.05	<0.02	0.08	0.05	0.025	47	2.6	3.4	0.33	1.2
4	21	0.05	<2	1.0	0.025	0.16	<1.0	<0.10	2.2	0.36	<0.03	<0.02	0.04	0.022	<0.01	14	0.7	0.6	0.06	0.15
5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	66	<0.02	<2	0.09	0.11	0.29	<1.0	0.1	2.4	0.23	<0.03	<0.02	0.05	0.021	<0.01	22	0.16	0.11	<0.005	0.021
7	38	0.007	<2	0.16	0.36	0.33	<1.0	<0.10	1.9	2.9	<0.03	<0.02	<0.03	0.05	<0.01	21	6.7	10	1	3.6
8	112	0.05	<2	0.7	0.33	0.46	<1.0	0.6	24	4	<0.03	<0.02	0.03	0.03	<0.01	21	8	14	1.5	6
9	10.6	0.1	<2	0.28	0.08	0.03	<1.0	<0.10	4.4	0.06	<0.03	<0.02	0.03	0.021	<0.01	15	0.04	0.022	<0.005	<0.015
10	8.3	0.024	<2	0.28	<0.025	0.03	<1.0	0.12	4.5	0.04	<0.03	<0.02	0.04	0.011	0.024	5	<0.006	<0.015	<0.005	<0.015
11	7.9	<0.02	<2	0.25	0.07	0.03	1.5	0.8	6	0.021	<0.03	<0.02	0.04	<0.011	0.024	5	0.04	0.022	<0.005	<0.015
12	25	<0.02	<2	0.22	0.08	0.1	<1.0	<0.10	2	0.021	<0.03	<0.02	<0.03	<0.011	<0.01	4.1	0.04	0.022	<0.005	<0.015
13	60	0.024	<2	0.5	0.09	0.1	<1.0	0.1	4.3	0.11	<0.03	<0.02	<0.03	0.022	<0.01	12	0.37	0.24	0.02	0.06
14	195	0.025	<2	0.1	0.29	1	<1.0	0.8	59	3.8	<0.03	<0.02	0.03	0.03	<0.01	25	15	16	1.5	5
15	16214	0.17	5	0.09	0.8	0.8	10	10	1451	0.7	<0.03	<0.02	0.04	0.19	0.27	39	1.4	1.4	0.28	0.52
16	190	0.05	<2	<0.03	0.2	0.39	<1.0	<0.10	2.8	0.38	0.33	<0.02	<0.03	<0.011	<0.01	24	0.8	0.38	0.02	0.09
17	338	0.05	<2	1.0	1.7	0.7	<1.0	3.4	4.6	4.7	<0.03	<0.02	0.07	0.023	<0.01	22	10	18	2.2	8
18	17.3	0.07	<2	0.21	0.16	<0.03	<1.0	0.19	3.3	0.04	<0.03	<0.02	<0.03	<0.011	<0.01	14	0.02	0.022	<0.005	<0.015
19	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20	16	<0.02	<2	0.09	0.13	0.13	<1.0	0.14	2.6	0.13	<0.03	<0.02	0.03	0.021	<0.01	25	0.06	0.04	<0.005	0.021
21	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
23	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
24	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
25	7.5	0.024	<2	0.15	<0.025	0.06	<1.0	0.29	2.8	0.08	<0.03	<0.02	<0.03	0.021	<0.01	7	0.02	<0.015	<0.005	<0.015
26	110	0.6	<2	<0.03	0.09	0.42	<1.0	0.34	4.1	7	<0.03	<0.02	0.05	0.04	0.024	12	17	21	2	7
27	1345	17	12	17	13	4.9	5.8	34	86	69	<0.03	<0.02	0.09	0.31	0.2	134	29	98	16	78
28	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Таблица 1. Окончание

N _п /п	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	Pb	Th	U	La _n /Lu _n	Eu/Eu*
1	0.025	<0.002	0.04	<0.002	<0.002	<0.002	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.007	<0.005	0.6	<0.002	<0.002	—	—
2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	0.22	0.043	0.21	0.022	0.14	0.03	0.09	0.013	0.07	0.011	0.012	<0.005	11	<0.002	0.5	2.68	0.93
4	<0.002	<0.002	0.06	<0.002	0.05	<0.002	0.024	<0.020	0.024	<0.020	<0.007	<0.005	0.3	<0.002	0.7	—	—
5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	0.023	0.021	0.019	<0.002	0.023	<0.002	0.023	<0.020	<0.020	<0.020	<0.007	<0.005	0.3	<0.002	0.5	—	—
7	0.48	0.15	0.6	0.07	0.35	0.07	0.19	0.025	0.15	0.023	<0.007	<0.005	0.3	<0.002	0.47	3.30	1.27
8	0.8	0.17	0.9	0.11	0.6	0.12	0.29	0.04	0.24	0.004	<0.007	<0.005	1	<0.002	0.38	22.6	0.93
9	0.023	<0.002	<0.005	<0.002	<0.002	<0.002	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.007	<0.005	0.3	<0.002	0.46	—	—
10	<0.002	<0.002	<0.005	<0.002	<0.002	<0.002	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.007	<0.005	0.3	<0.002	0.48	—	—
11	<0.002	<0.002	<0.005	<0.002	<0.002	<0.002	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.007	<0.005	0.5	<0.002	0.7	—	—
12	<0.002	<0.002	0.019	<0.002	<0.002	<0.002	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.007	<0.005	0.3	<0.002	0.32	—	—
13	<0.002	<0.002	0.019	<0.002	<0.002	<0.002	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.007	<0.005	0.009	<0.002	0.23	—	—
14	0.6	0.15	0.7	0.09	0.5	0.12	0.32	0.04	0.24	0.036	<0.007	<0.005	2.4	<0.002	0.07	4.71	1.06
15	0.11	0.019	0.1	0.017	0.11	0.023	0.05	0.007	0.04	0.006	0.023	<0.005	63	<0.002	0.19	2.64	0.84
16	0.024	<0.002	0.019	<0.002	0.023	<0.002	0.024	<0.020	<0.020	<0.020	<0.007	<0.005	0.3	<0.002	0.16	—	—
17	1.4	0.3	1.3	0.18	1	0.17	0.47	0.07	0.42	0.06	0.012	<0.005	0.6	<0.002	0.39	1.89	1.04
18	<0.002	<0.002	0.019	<0.002	<0.002	<0.002	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.007	<0.005	0.017	<0.002	0.43	—	—
19	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20	<0.002	<0.002	0.04	<0.002	0.023	<0.002	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.007	<0.005	0.08	<0.002	0.5	—	—
21	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
23	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
24	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
25	<0.002	<0.002	<0.005	<0.002	<0.002	<0.002	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.007	<0.005	0.07	<0.002	0.5	—	—
26	0.7	0.17	1	0.13	0.7	0.14	0.35	0.05	0.29	0.04	<0.007	<0.005	0.2	<0.002	0.14	4.81	0.92
27	21	6.1	20	2.8	14	2.4	5.7	0.69	4	0.57	0.12	<0.005	9	2.4	0.62	0.57	1.39
28	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Примечание. Содержания Са, Mg, Mn*, Fe* и нерастворимого остатка (Н.о.) определены методом атомно-эмиссионной спектроскопии в Ресурсном центре методов анализа состава вещества (МАСВ) СПбГУ, остальных элементов — методом ICP-MS в ЦКП многоэлементных и изотопных исследований ИГМ СО РАН; L1 и L2 — содержания различных фракций при ступенчатом растворении (см. пояснения в тексте); содержания элементов, где не указано, приведены в мкг/г; прочерк — не определялось; < — ниже указанного предела обнаружения.

Таблица 2. Геохимические и С- и О-изотопные характеристики известняков чернореченской свиты в разрезе о. Плахинский (обн. 2005)

№ п/п	№ обр.	М от осн.	Н.о., %	Са, %	Мg, %	Мn, мкг/г	Fe, мкг/г	Sr, мкг/г	Mg/Ca	Mn/Sr	Fe/Sr	$\delta^{13}\text{C}$, PDB	$\delta^{18}\text{O}$, SMOW
1	2005-1	1	20.6	39.1	0.4	59	1220	1040	0.009	0.06	1.2	8.7	19.8
2	2005-2	4	14.4	39.5	0.2	73	1590	1180	0.006	0.06	1.4	8.4	20.2
3	2005-3М	7	19.5	39.8	0.4	71	2780	1460	0.009	0.05	1.9	8.7	20.3
4	2005-4	19	11.0	40.3	0.3	287	7730	770	0.008	0.37	10	5.7	18.3
5	2005-6	25	19.0	38.9	0.2	68	2510	1280	0.006	0.05	1.9	8.5	19.0
6	2005-7Т	26.7	21.0	39.3	0.2	55	890	870	0.005	0.06	1	9.6	19.3
7	2005-9	31.5	14.6	40.5	0.4	73	1700	1390	0.009	0.05	1.2	8.6	19.8
8	2005-10	34	23.8	40.7	0.3	104	3320	1340	0.007	0.08	2.5	8.5	20.0
9	2005-11	36.7	21.0	39.2	0.6	52	1810	1030	0.015	0.05	1.8	8.5	20.3
10	2005-12	39.6	16.2	39.8	0.3	61	3190	1480	0.008	0.04	2.1	9.0	20.6
11	2005-13	42	21.8	40.0	0.4	53	2740	1820	0.01	0.03	1.5	9.0	19.7
12	2005-14	45.4	24.4	41.9	0.2	36	780	1160	0.005	0.03	0.7	8.4	20.8
13	2005-15	47.6	22.4	38.9	0.2	43	1460	1430	0.006	0.03	1	8.7	20.8
14	2005-16	50	19.7	39.4	0.2	66	1170	1270	0.005	0.05	0.9	8.0	20.7
15	2005-17	51.8	8.5	40.6	0.4	143	3710	1240	0.01	0.11	3	8.2	20.6
16	2005-18	55.4	21.9	39.0	0.3	78	1790	1060	0.008	0.07	1.7	8.4	20.6
17	2005-19М	57.3	13.6	39.0	0.4	85	2060	980	0.01	0.09	2.1	8.3	20.6
18	2005-20Т	59.6	20.2	38.6	0.2	53	950	790	0.005	0.07	1.2	8.2	20.3
19	2005-21М	62.7	18.6	38.9	0.3	88	2310	1160	0.008	0.08	2	8.0	19.5
20	2005-22	71.8	31.4	39.9	0.6	53	1840	1050	0.015	0.05	1.7	8.0	20.2
21	2005-24	74.9	23.7	40.8	0.2	196	3360	900	0.006	0.22	3.7	8.4	19.7
22	2005-25	76.5	23.6	39.9	0.2	93	860	670	0.005	0.14	1.3	9.6	20.0
23	2005-26	78.4	30.2	41.8	0.2	60	1210	990	0.005	0.06	1.2	10.7	20.5
24	2005-27Т	80.4	26.5	39.6	0.2	56	1190	740	0.005	0.08	1.6	7.7	21.4
25	2005-28	82.6	25.2	39.8	0.2	62	2180	1560	0.006	0.04	1.4	8.7	20.6
26	2005-29М	85.5	18.3	39.5	0.3	83	2690	1390	0.008	0.06	1.9	8.4	20.6
27	2005-30	88.7	17.8	40.0	0.6	59	1090	990	0.014	0.06	1.1	8.3	21.2
28	2005-31	92.3	18.4	40.5	0.3	44	1470	1230	0.006	0.04	1.2	9.1	21.5
29	2005-32	94.9	17.2	39.9	0.2	42	1020	880	0.006	0.05	1.2	8.8	21.5
30	2005-33	97	20.1	39.4	0.3	45	1530	1100	0.007	0.04	1.4	8.6	21.7
31	2005-34	100.2	16.0	39.0	0.2	65	2010	1040	0.006	0.06	1.9	8.2	21.3
32	2005-35	101.9	11.9	39.7	0.8	103	3340	1010	0.021	0.1	3.3	8.3	21.2
33	2005-36	117.8	21.3	39.9	0.2	58	2060	1060	0.005	0.05	1.9	9.0	21.9
34	2005-37	120.9	19.5	39.1	0.2	60	1800	998	0.006	0.06	1.8	9.0	21.4
35	2005-38	123.2	18.2	39.5	0.3	47	1540	1240	0.007	0.04	1.2	8.5	21.4
36	2005-39	126.6	18.9	38.9	0.3	42	1480	1230	0.007	0.03	1.2	9.2	22.3
37	2005-40	130.1	12.8	39.2	0.2	77	2720	1300	0.006	0.06	2.1	8.7	20.7
38	2005-41Т	131.7	11.0	39.5	0.2	236	1630	830	0.005	0.28	2	7.5	20.9
39	2005-42	133.2	13.7	38.3	0.2	118	2860	820	0.006	0.14	3.4	6.4	21.3
40	2005-43	136.4	5.4	39.5	0.2	88	3200	1300	0.006	0.07	2.5	9.0	22.1
41	2005-44Т	139.9	9.9	39.5	0.2	55	1350	732	0.005	0.08	1.9	8.8	22.0
42	2005-44М	139.9	10.3	39.1	0.2	68	3290	1150	0.006	0.06	2.9	8.3	20.9
43	2005-45	143.6	1.3	39.7	0.3	64	2190	1190	0.007	0.05	1.8	9.0	22.4
44	2005-46Т	145.5	3.5	39.5	0.2	115	660	530	0.005	0.22	1.2	8.2	21.4
45	2005-46М	145.5	9.2	40.2	0.4	138	1190	970	0.01	0.14	1.2	8.8	21.2
46	2005-47	148.2	7.3	39.1	0.3	66	1640	1570	0.009	0.04	1	8.7	20.5
47	2005-48	156.1	6.7	40.0	0.7	80	1850	1440	0.017	0.06	1.3	8.3	20.7
48	2005-49	158.5	10.0	39.5	0.3	66	1390	920	0.008	0.07	1.5	8.2	20.0
49	2005-50	161.2	3.8	40	0.3	59	1320	1450	0.007	0.04	0.9	7.8	20.3
50	2005-51М	163.6	13	39.2	0.3	38	1920	1670	0.006	0.02	1.1	7.7	21.0
51	2005-51Т	163.6	2.2	39.5	0.2	39	990	960	0.004	0.04	1	6.4	23.0
52	2005-52	165.8	10.8	39.7	0.2	100	1680	950	0.006	0.1	1.8	7.8	20.1
53	2005-53	168.3	10.2	39.2	0.3	200	5720	916	0.007	0.22	6.2	7.8	19.7
54	2005-54	172.5	7.9	40.7	0.2	608	4590	246	0.006	2.48	18.7	5.2	19.6
55	2005-55М	53.8	13.0	39.2	0.3	38	1920	1670	0.006	0.02	1.1	8.2	20.8
56	2005-55Т	53.8	2.2	39.5	0.2	39	990	960	0.004	0.04	1	11.3	21.5

Примечание. Т – карбонат, слагающий текстуры molar-tooth; М – вмещающий текстуры матрикс; без индекса – валовая проба.

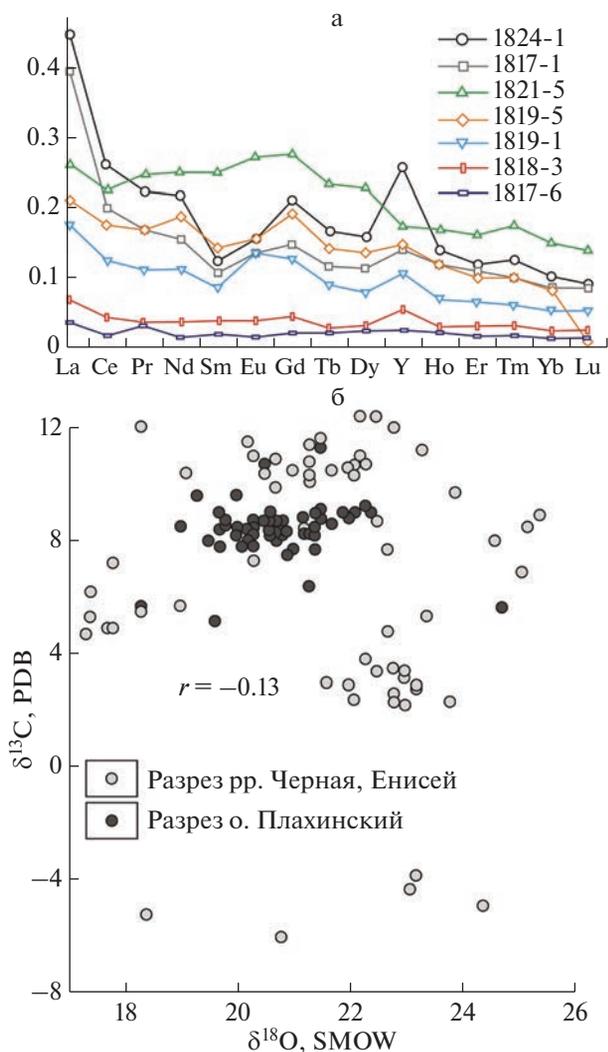


Рис. 7. Графики распределения РЗЭ в карбонатной фракции отложений чернореченской свиты, нормализованные относительно PAAS [Sun, McDonough, 1989] (а), и график соотношения $\delta^{13}\text{C}-\delta^{18}\text{O}$ для карбонатных пород чернореченской свиты (б).

ний $\delta^{13}\text{C}$ в карбонатном веществе, которое наблюдается во 2 пачке чернореченской свиты.

Изотопный состав стронция

Измеренные отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в известняках лежат в интервале 0.70740–0.70772; минимальные значения 0.7074 приурочены к оолитовым известнякам верхней части 4 пачки чернореченской свиты (обр. 1822-12, см. рис. 4). Породы этого стратиграфического уровня характеризуются минимальными содержаниями Fe и Mn (20–38 мкг/г) наряду с высокими концентрациями Sr, составляющими около или выше 1000 мкг/г (см. табл. 1).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обстановки формирования чернореченской свиты

Исходя из структурно-текстурных особенностей карбонатных пород чернореченской свиты, ее базальные горизонты накапливались в условиях быстрой трансгрессии моря на денудированную ранее поверхность суши. Формирование средней и верхней части первой пачки и всей второй пачки, вероятно, происходило в обстановках сублиторальной части карбонатного рампа. Об этом может свидетельствовать чередование слоев с признаками волновой деятельности (бугорчатая слоистость, взламывание отдельных слоев) и градиционно-слоистых пачек, интерпретируемых нами как отложения темпеститов. Биоламнитовую слоистость в отдельных интервалах можно интерпретировать как признак накопления осадков в пределах фотической зоны. Отложения третьей пачки, судя по увеличению в ее составе алевритово-глинистой примеси и преобладанию тонкой параллельной и полого волнистой слоистости, могут указывать на переход к более дистальным обстановкам, при этом присутствие складчатых деформаций слоев различной морфологии и дециметрового–метрового масштаба (см. рис. 3в) можно рассматривать как признак оползания осадка по склону.

Наиболее разнообразны по текстурным особенностям известняки четвертой пачки чернореченской свиты. В ней широко распространены калькаренитовые разности, которые слагают массивные пласты мощностью до первых метров с линзами мелкообломочных известняков. Такие особенности свидетельствуют об активной гидродинамике, характерной для обстановок верхней сублиторали проксимального рампа, где наряду с ростом микробиальных построек происходила их интенсивная эрозия. Пятая пачка чернореченской свиты, по всей видимости, отражает переход к более гидродинамически спокойным условиям в осадочном бассейне, которые свидетельствуют либо о резкой трансгрессии, либо о переходе от обстановок карбонатного бара к лагунным, где наряду с осаждением карбонатных илов значительную роль играло поступление кластического материала с суши. Последний вариант видится более предпочтительным, на что указывает последующая резкая проградация флювиальных обстановок на границе чернореченской и излучинской свит [Советов, 2018].

Реконструируемые условия осадконакопления для чернореченских известняков разреза на о. Плахинский существенно отличаются от большей части типового разреза свиты. В них практически, за исключением отдельных маломощных прослоев, отсутствуют калькаренитовые и обломочные разности, а преобладание тонкой параллельной и пологоволнистой слоистости указывает

Таблица 3. С- и О-изотопные характеристики отложений чернореченской свиты в стратотипическом районе (рр. Черная, Енисей)

№ п/п	№ обр.	М от осн.	$\delta^{13}\text{C}$, PDB	$\delta^{18}\text{O}$, SMOW	№ п/п	№ обр.	М от осн.	$\delta^{13}\text{C}$, PDB	$\delta^{18}\text{O}$, SMOW
1	1814-2	20	-3.8	23.2	34	1819-41	418	8.7	20.8
2	1814-5	26	-4.3	23.1	35	1819-42	432	8.4	21.2
3*	1814-8	34	-4.9	24.4	36*	1817-1	450	10.9	20.7
4	1814-10	69	-5.2	18.4	37	1817-3	462	10.8	21.3
5*	1814-12	77	-6.0	20.8	38*	1817-6	473	10.3	21.3
6	1818-1	160	2.8	23.2	39	1817-8	481	10.5	21.0
7*	1818-3	164	2.4	22.1	40	1820-1	491	11.4	21.3
8	1818-5	169	2.9	23.2	41	1820-3	499	11.0	22.2
9	1818-8	177	2.3	22.8	42*	1820-5	508	10.1	21.3
10*	1818-10	186	2.6	22.8	43	1820-7	513	10.4	19.1
11	1818-12	190	2.9	23.2	44	1821-2	523	10.7	22.1
12	1818-15	201	3.2	23.0	45*	1821-5	536	10.7	22.3
13	1818-17	208	3.4	23.0	46	1821-7	544	10.5	21.7
14*	1818-19	217	2.2	23.0	47	1822-1	578	7.3	20.3
15	1818-22	231	2.3	23.8	48	1822-3	587	10.4	20.5
16*	1819-1	242	2.9	22.0	49*	1822-5	596	10.6	22.0
17	1819-3	249	3.0	21.6	50	1822-8	610	10.3	22.1
18*	1819-5	257	3.5	22.8	51	1822-10	619	11.2	23.3
19	1819-7	265	3.4	22.5	52*	1822-12	632	11.0	20.3
20	1819-9	275	3.8	22.3	53	1822-14	643	11.5	20.2
21*	1819-11	282	4.8	22.7	54	1822-16	652	11.6	21.5
22	1819-13	289	5.3	23.4	55	1822-18	664	12.0	22.8
23*	1819-15	296	6.9	25.1	56	1823-1	681	12.4	22.5
24	1819-18	312	8.0	24.6	57*	1823-3	689	12.0	18.3
25*	1819-20	323	7.7	22.7	58	1823-5	698	12.4	22.2
26	1819-22	333	8.5	25.2	59	1824-3	822	10.4	20.5
27	1819-24	343	7.2	17.8	60*	1825-1	855	4.7	17.3
28	1819-26	351	8.9	25.4	61	1825-3	869	4.9	17.8
29*	1819-28	361	9.7	23.9	62	1825-5	872	5.5	18.3
30	1819-30	374	8.7	22.5	63	1805-1	916	6.2	17.4
31	1819-33	388	10.5	21.7	64	1805-3	926	5.3	17.4
32*	1819-36	399	8.4	21.2	65	1805-5	936	5.7	19.0
33	1819-39	410	9.9	20.7	66	1805-7	946	4.9	17.7

Примечание. * – образцы для расширенного геохимического изучения (см. табл. 1).

на гидродинамически относительно спокойные обстановки. Возможно, с учетом геохимических и изотопных данных, разрез чернореченской свиты о. Плахинский отвечает средней части (пачка 3) типового разреза. Этому, в частности, не противоречат выводы о приуроченности текстур molar tooth к обстановкам нижней части карбонатного рампа (ниже базиса штормовых волн) [Петров, 2011, 2016].

Обсуждение генезиса текстур molar-tooth выходит за рамки данной статьи, однако считаем необходимым сделать некоторые выводы. Во-первых, такие образования в основном приурочены к отложениям, датированным древнее 1000–800 млн лет и крайне редки в отложениях моложе 650 млн лет [Kuang, 2014; Петров, 2016], поэтому их нахождение в разрезе Игарского поднятия представляет значительный интерес. Во-вторых, наш вывод об отсутствии существенного изотопного фракционирования С и О между карбонатным цементом, выполняющим трещины, и вмещающим их известняковым матриксом подтверждается данными других исследователей [Hodgkiss et al., 2018]. Вероятно, это указывает на незначительную роль процессов образования биогенного метана в осадке, которая была существенной для разновозрастных толщ других разрезов неопоротерозоя [Cui et al., 2017; Петров, Покровский, 2020]. Вместе с тем, для карбонатного материала, выполняющего трещины, в ряде докембрийских разрезов установлен существенный негативный сдвиг $\delta^{56}\text{Fe}$, что может указывать на микробальное восстановление Fe-содержащих минералов, сопровождающееся уменьшением объема осадка и инициирующее формирование трещин [Hodgkiss et al., 2018]. Это косвенно подтверждается значительным (1000 мкг/г и более) содержанием Fe в карбонатной фракции известняков чернореченской свиты о. Плахинский (см. табл. 2).

Интерпретация геохимических данных

Разнообразие реконструированных обстановок осадконакопления для чернореченской свиты находит свое отражение в химическом составе карбонатных пород. Согласно геохимическим критериям сохранности изотопных систем [Кузнецов и др., 2014], карбонатные породы чернореченской свиты не испытывали существенных постседиментационных изменений, о чем свидетельствуют низкие соотношения Mn/Sr и Fe/Sr, для существенной части образцов, составляющие менее 0.2 и 5 соответственно (см. табл. 1). Таким образом, изотопный состав стронция известняков четвертой и верхней части второй пачек, где эти соотношения минимальны, можно считать приближенным к составу морской воды, что также доказывается приуроченностью минимальных значений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ к этим уровням. Об отсутствии

существенных постседиментационных изменений изотопного состава углерода, кроме низких значений Mn/Sr и Fe/Sr, свидетельствуют высокие (выше 20‰ V-SMOW) значения $\delta^{18}\text{O}$ и отсутствие их явной корреляции со значениями $\delta^{13}\text{C}$ ($r = -0.13$) (см. рис. 4, 7б). Исключением из этого могут являться нижние слои излучинской свиты, где отмечается резкое снижение $\delta^{18}\text{O}$ до 16–17‰, вызванное, по всей видимости, изотопным обменом с глинистой фракцией терригенного осадка, которая резко преобладает в разрезе.

Отмеченное выше резкое расхождение между содержаниями Fe, которые получены методами AES и ICP-MS, вероятно, связано с особенностями пробоподготовки. При использовании для выщелачивания карбонатной фазы более концентрированного раствора HCl (1 N против 0.1 N), наряду с карбонатом кальция могут частично или полностью растворяться такие содержащие железо компоненты осадочной породы как сульфиды и гидроксиды Fe, а также некоторые силикаты. Очевидно, что эти минералы могут иметь как аутигенное происхождение, так и находиться в составе обломков, а их присутствие в породе далеко не всегда является признаком вторичных изменений, поэтому использовать соотношение Fe/Sr как индикатор сохранности изотопных систем следует с учетом этого фактора.

Несмотря на использование шадящей методики выщелачивания карбонатной фракции из осадка, концентрации большинства элементов-примесей положительно коррелируют с содержанием нерастворимого остатка (см. рис. 6). По всей видимости, попадание этих элементов в состав карбонатной фазы произошло практически сразу после совместного осаждения карбоната и обломочной фракции. То же самое приходится сказать и о распределении РЗЭ, слабо дифференцированные нормализованные спектры которых отражают скорее состав силикокластической фракции, чем процессы их фракционирования в морской воде (см. рис. 7а). В разрезе чернореченской свиты можно выделить три уровня, на которых происходит рост большинства элементов-примесей: в нижней части второй пачки, в третьей пачке и в пятой пачке (II, IV и VI, см. рис. 6). Наряду с этим, для таких элементов как фосфор, ванадий и уран наблюдается обратная корреляция с содержаниями нерастворимого остатка и остальных примесей. Уровни с повышенными концентрациями этих трех элементов отвечают верхней части пачки 2 и пачке 4 (III и V, см. рис. 6) и представлены по большей части относительно чистыми известняками, часто с признаками бактериального осаждения карбоната (онколиты, биоламинитовая слоистость, небольшие куполообразные строматолитовые постройки).

Возможным объяснением таких вариаций в содержании элементов-примесей является периодическое уменьшение содержания растворенного в воде кислорода, которое приводило к периодическому появлению аноксических условий [Покровский и др., 2006б; Tostevin et al., 2016; Wei et al., 2022 и ссылки в работах]. Возможно, это связано с колебаниями уровня моря, поскольку ограничение поступления атмосферного кислорода и стратификация вод ожидаемы в более глубоководных и/или тиховодных обстановках. В эти периоды несколько замедлялось попадание в осадок карбонатного материала, тогда как относительное содержание тонкозернистой терригенной примеси наоборот увеличивалось. В бескислородных условиях происходило ускоренное выпадение в осадок большинства металлов, включая как халькофильные так и большинство литофильных элементов. В то же время, рост содержания фосфора, ванадия и урана в известняках можно связывать с уровнями, где была относительно высока роль биогенного осаждения карбоната, поскольку эти элементы являются микропримесями в живом веществе. Можно предположить, что в это время в осадочном бассейне преобладали обстановки с повышенным содержанием кислорода (уровни III и V, см. рис. 6). Отложения горизонта I имеют переходные геохимические характеристики и ввиду малого количества анализов не могут быть однозначно отнесены к аноксическим либо субоксигенным обстановкам.

Возраст и корреляция чернореченской свиты

Полученные новые изотопно-геохимические данные позволяют существенно уменьшить неопределенность с возрастом чернореченской свиты. В частности, минимальные значения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 0.7074 не известны в отложениях докембрия с возрастом моложе 600–580 млн лет [Кузнецов и др., 2014; Xiao et al., 2016]. В сводных кривых $\delta^{13}\text{C}$ интервалы с высокими (до +10‰) значениями также характерны для отложений, датированных от 830 до 580 млн лет [Walter et al., 2000; Halverson et al., 2010; Geological ..., 2020]. При этом, в неизмененных морских карбонатах древнее 640 млн лет минимальные значения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ снижаются до 0.7070 и ниже [Кузнецов и др., 2014; Xiao et al., 2016], чего не наблюдается в чернореченских известняках. С учетом приведенных выше данных о минимальном возрасте подстилающих отложений и Rb–Pb датировки 610 ± 50 млн лет непосредственно из известняков чернореченской свиты [Kochnev et al., 2022], наиболее вероятным будет датировать чернореченскую свиту в интервале 635–580 млн лет; т.е., относить ее к нижнему вен-

ду в его широком понимании [Семихатов и др., 2015], а основание свиты окажется не древнее подошвы эдиакария Международной хроностратиграфической шкалы.

Ближайшим хемотратиграфическим аналогом чернореченской свиты являются отложения дальнетайгинской серии Патомского района юга Сибирской платформы (рис. 8). Здесь, как и в разрезе чернореченской свиты Игарского поднятия, покровные карбонаты в основании баракунской свиты представлены доломитами и известняками с отрицательными значениями $\delta^{13}\text{C}$ до –4‰ [Покровский и др., 2006а; Рудько и др., 2017]. Отсутствие ледниковых отложений в игарском разрезе, которые являются важным маркером для глобальных корреляций отложений венда и эдиакария, не препятствует такому сопоставлению. Так, тиллиты, сопоставляемые с глобальным оледенением Марино, в пределах Сибирской платформы отмечаются лишь в ее южной части, но и там они прослеживаются не повсеместно, а встречаются в отдельных разрезах и могут быстро выклиниваться по латерали [Советов, Комлев, 2005; Чумаков, 2015; Кочнев и др., 2015]. И в Игарском, и в Патомском разрезах снизу вверх на достаточно коротком стратиграфическом интервале происходит быстрый рост значений $\delta^{13}\text{C}$ до +8...+10‰, которые сохраняются вплоть до кровли каланчевской и чернореченской свит соответственно. Близкая картина наблюдается в отложениях голоустненской и улунтуйской свит байкальской серии Прибайкалья и в марнинской и удинской свитах Присяня, где в основании разреза местами, как и в Патомском прогибе, выделяются ледниковые отложения (см. рис. 8) [Советов, Комлев, 2005]. Так в улунтуйской и голоустненской свитах значения $\delta^{13}\text{C}$ достигают +9‰ [Хабаров, Пономарчук, 2005], а в известняках пещернинской пачки удинской свиты они составляют около +6‰ [Kaufman et al., 2011]. Отрицательная аномалия $\delta^{13}\text{C}$ в перекрывающей дальнетайгинскую серию жуинской серии Патомского прогиба, сопоставляемая с глобальным С-изотопным событием Шурам-Вонока (~570–580 млн лет) [Rooney et al., 2020; Покровский и др., 2021], в разрезе Игарского поднятия не прослеживается, поскольку отложения этого возраста, как и в большинстве других разрезов на западе Сибирской платформы, сложены терригенными породами [Кочнев и др., 2020].

Кроме данных С-изотопной хемотратиграфии, предложенная корреляция (см. рис. 8) подтверждается изотопным составом стронция, а также геохронологическими датировками. Мини-

Рис. 8. Корреляция вендских отложений западной и южной периферии Сибирской платформы с учетом данных изотопной хемотратиграфии [Хабаров, Пономарчук, 2005; Покровский и др., 2006а; Kouchinsky et al., 2007; Kaufman et al., 2011; Rud'ko et al., 2021 и данная работа].

E_1tm – томмотский ярус нижнего кембрия; kr – краснопорожская свита; ut – усть-тагульская свита; us – усольская свита; Kr – карагасская серия; ajk – аянканская свита; krt – куртунская свита; nh – нохтуйская свита; ug – уринская свита; $dzh(bp)$ – джемкуканская (большепатомская) свиты; Bl – баллаганахская серия. Цвета толщ на рисунке приближены к естественной окраске пород.

мальные значения $^{87}Sr/^{86}Sr$, равные 0.7074 в нижней части баракунской свиты [Покровский и др., 2006а] идентичны значениям, полученным из чернореченской свиты и близки к минимальному значению 0.7072 из доломитов средней части марнинской свиты по р. Уда [Kaufman et al., 2011]. Датировка 610 ± 50 млн лет также хорошо согласуется с серией аналогичных $Pb-Pb$ геохронологических определений из нескольких стратиграфических уровней дальнетайгинской серии 575 ± 20 , 581 ± 16 и 613 ± 56 млн лет [Rud'ko et al., 2021], которые полностью согласуются с биостратиграфическими данными [Воробьева и др., 2008; Голубкова и др., 2010; Воробьева, Петров, 2020; Петров, Воробьева, 2022 и др.].

Стратиграфическими аналогами известняков чернореченской свиты в других регионах являются карбонатные породы, формировавшиеся в раннем эдиакарии (635–580 млн лет). Это, в частности, отложения нижней части формации Доушаньто кратона Янцзы южного Китая [Zhou, Xiao, 2007], а также формации Шуургат Дзабханского террейна Монголии [Bold et al., 2016] и формации Хаттенберг кратона Калахари в Намибии [Cui et al., 2018], где в относительно хорошо датированных разрезах этого возраста значения $\delta^{13}C$ достигают +8...+10‰. Эта положительная аномалия может быть менее выражена по амплитуде значений $\delta^{13}C$ и осложнена более мелкими негативными экскурсами, что наблюдается в Патомском разрезе [Рудько и др., 2017] и может быть обусловлено влиянием постседиментационных изменений изотопных систем либо локальными условиями в бассейне [Cui et al., 2018]. В любом случае, этот положительный экскурс в сочетании с другими (палеонтологическими, геохронологическими, палеоклиматическими) данными о возрасте рассматривается в качестве одного из важнейших глобальных маркеров, которому, в частности, близко по возрасту появление характерного для эдиакария комплекса актантоморфных органостенных микрофоссилий [Xiao et al., 2016; Голубкова, 2021].

Возможные причины происхождения положительной C-изотопной аномалии

В общем случае, причиной возникновения положительных аномалий $\delta^{13}C$ в нормально-морских осадочных карбонатах является дефицит легкого изотопа углерода ^{12}C в растворенном бикарбонат-анионе в сравнении с обычными условиями осадконакопления. Это может быть обусловлено несколькими факторами как глобального, так и локального характера: 1) резкое увеличение объема биомассы, обогащенной изотопом ^{12}C ; 2) интенсивное захоронение в осадке органического вещества, необходимым условием для чего являются аноксические условия в бассейне; 3) образование и захоронение без последующего окисления в осадке биогенных метангидратов [Kaufman et al., 1997; Покровский и др., 2006б; Петров, Покровский, 2020]. Сочетанием этих факторов, в частности, объясняются аномально-высокие значения $\delta^{13}C$ в карбонатных осадочных породах средней и верхней части дальнетайгинской серии Патомского прогиба на юге Сибирской платформы, где отмечаются как повышенные (до 5%) концентрации OV , так и разнообразные осадочные текстуры, а также изотопно-геохимические свидетельства накопления метангидратов в нелитифицированном осадке [Петров, Покровский, 2020].

В отличие от дальнетайгинской серии Патомского прогиба, в разрезе чернореченской свиты не наблюдается повышенных концентраций рассеянного OV . Синседиментационные деформации, которые можно было бы рассматривать как признак присутствия метангидратов в осадке, ограничены лишь относительно узким стратиграфическим интервалом (3 пачка свиты). Рост значений $\delta^{13}C$ происходит вне явной зависимости от смены фаций и химического состава осадка, а аномально-тяжелый изотопный состав углерода средней и верхней части свиты сохраняется, несмотря ни на колебания глубины бассейна, ни на содержание терригенной примеси в осадке (см. рис. 4). Лишь на границе с излучинской свитой, где происходит одновременное снижение значений как $\delta^{13}C$, так и $\delta^{18}O$ в карбонатном веществе, можно предполагать некоторое влияние на изотопные системы постседиментационных процессов.

Установленная синхронность вариаций изотопного состава органического и карбонатного углерода в чернореченское время указывает на первичную природу этих изменений, которая не зависела от локальных и даже региональных факторов, таких как изолированность бассейна, приводящая к локальной аноксии и захоронению ОВ. Согласно многочисленным данным, аноксические условия в целом могли преобладать в Мировом океане в течение всего неопротерозоя вплоть до конца эдиакария [Cui et al., 2016, 2018]. При этом, в мелководных участках бассейна может не наблюдаться прямых свидетельств аноксических обстановок, которые устанавливаются лишь по геохимическим и изотопным характеристикам аутигенных минералов. Вероятнее всего, основной причиной образования аномально-тяжелых по углероду карбонатных пород следует считать массовое формирование в осадках этого времени больших объемов метангидратов, а также захоронение неокисленной органики в глубоководных частях бассейнов. Этому способствовали таяние обширных ледниковых масс после окончания гляциоэпохи Марино и быстрая постледниковая трансгрессия в раннем венде, которая привела к затоплению обширных участков шельфа, где сложились благоприятные условия для накопления и захоронения ОВ. Предполагается, что именно метангидраты впоследствии могли явиться основным источником больших объемов изотопно-легкого углерода в Мировом океане, что явилось причиной появления аномалии Шурам-Вонока в верхнем эдиакарии [Покровский и др., 2021; Wei et al., 2022].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные геохимические и изотопные исследования позволили обнаружить в карбонатных породах чернореченской свиты докембрия Игарского поднятия протяженную (свыше 500 м по мощности) и высокоамплитудную (до +12.4‰) положительную С-изотопную аномалию. Расширенное изучение химического состава карбонатов позволило выделить в разрезе чередование интервалов, которые можно интерпретировать как отложения, накапливавшиеся в бассейне с меняющимися окислительно-восстановительными условиями среды. Однако ни вариации химического состава воды и осадка, ни глубина и гидродинамические условия не оказывали существенного влияния на синхронные колебания изотопного состава карбонатного и органического углерода. Это наиболее вероятно в случае глобальных вариаций углеродного цикла, которые в это время могли быть связаны с массовым фор-

мированием метангидратов и захоронением органического вещества в осадках. Глобальный характер таких аномалий в сочетании с другими геологическими данными указывает на их высокий корреляционный потенциал, позволяя сопоставлять чернореченскую свиту с подобными С-изотопными событиями в нижнем венде/эдиакарии как на Сибирской платформе, так и за ее пределами. Предложенная корреляция подтверждается данными по изотопному составу стронция, а также результатами геохронологических исследований.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Полевые исследования и изучение химического состава пород проведены при поддержке грантов РФФИ 17-05-00418 и 20-05-00101. Изучение изотопного состава углерода и кислорода осуществлено при поддержке проекта РНФ 20-77-10066. Изучение изотопного состава органического углерода и стронция проведено в рамках госзаданий НИР FMMG-2022-0002, FMUW-2021-0003 и FWZZ-2022-0002. Обобщение данных и подготовка рукописи выполнены при поддержке проекта РНФ 22-77-10096.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Воробьева Н.Г., Сергеев В.Н., Чумаков Н.М.* Новые находки ранневендских микрофоссилий в уринской свите: пересмотр возраста патомского комплекса средней Сибири // Докл. РАН. 2008. Т. 419. № 6. С. 782–787.
- Воробьева Н.Г., Петров П.Ю.* Микробиота баракунской свиты и биостратиграфическая характеристика дальнотайгинской серии: ранний венд Уринского поднятия Сибири // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2020. Т. 28. № 4. С. 26–42.
- Геологическая карта СССР. Масштаб 1 : 200000. Сер. Тунгусская. Лист Q-45-III, IV. Объяснительная записка / Ред. А.М. Иванова. М.: ВСЕГЕИ, 1984. 99 с.
- Голубкова Е.Ю.* Органостенные микрофоссилии в стратиграфии венда юго-востока Сибирской платформы / Автореф. дисс. ... канд-та геол.-мин. наук. СПб.: ИГГД РАН, 2021. 18 с.
- Голубкова Е.Ю., Раевская Е.Г., Кузнецов А.Б.* Нижневендские комплексы микрофоссилий Восточной Сибири в решении стратиграфических проблем региона // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2010. Т. 18. № 4. С. 3–27.
- Козлов Г.В., Вотах О.А., Александров В.С.* Типовые формации докембрия Туруханского и Игарского поднятий // Тектоника платформенных областей. Новосибирск: Наука, 1988. С. 9–48.
- Козлов Г.В., Александров В.С., Аксенова Л.А. и др.* Опорные разрезы верхнедокембрийских осадочных и вулканогенно-осадочных толщ северо-запада Сибирской платформы. Т. 1. Медвежьинская и чернореченская свиты. Новосибирск: СНИИГГиМС, 1992. 123 с.

- Кочнев Б.Б., Покровский Б.Г., Прошенкин А.И. Верхне-неопротерозойский глиацкокомплекс центральных областей Сибирской платформы // Докл. РАН. 2015. Т. 464. С. 448–451.
- Кочнев Б.Б., Покровский Б.Г., Кузнецов А.Б. и др. С- и Sr-изотопная хемотратиграфия отложений венда–нижнего кембрия центральных районов Сибирской платформы // Геология и геофизика. 2018. Т. 59. № 6. С. 731–755.
- Кочнев Б.Б., Прошенкин А.И., Покровский Б.Г. и др. Таеесская серия венда юго-западной окраины Сибирской платформы: изотопно-геохимические и геохронологические данные, возраст и корреляция // Геология и геофизика. 2020. Т. 61. № 10. С. 1370–1385.
- Кузнецов А.Б., Крупенин М.Т., Овчинникова Г.В. и др. Формирование и преобразование карбонатных пород и сидеритовых руд бакальской свиты нижнего рифея (Южный Урал): Sr-изотопная характеристика и Pb-Pb возраст // Литология и полез. ископаемые. 2005. № 3. С. 227–249.
- Кузнецов А.Б., Семихатов М.А., Горохов И.М. Возможности стронциевой изотопной хемотратиграфии в решении проблем стратиграфии верхнего протерозоя (рифей и венда) // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2014. Т. 22. № 6. С. 3–25.
- Методические рекомендации по изучению геохимии стабильных изотопов углерода при диагностике нефтепроизводящих пород / Ред. А.Э. Конторович. Новосибирск: СНИИГГиМС, 1991. 34 с.
- Николаева И.В., Палесский С.В., Козьменко О.А. и др. Определенные редкоземельных и высокозарядных элементов в стандартных геологических образцах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) // Геохимия. 2008. № 10. С. 1085–1091.
- Петров П.Ю. Molar tooth structures: механизм их формирования и специфика карбонатного диагенеза в позднем докембрии (сухотунгусинская свита рифея Туруханского поднятия Сибири) // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2011. Т. 19. № 3. С. 3–26.
- Петров П.Ю. Molar tooth structures и происхождение пеллоидов протерозойских карбонатных платформ (средний рифей Туруханского поднятия Сибири) // Литология и полез. ископаемые. 2016. № 4. С. 336–358.
- Петров П.Ю., Покровский Б.Г. С-изотопные свидетельства метаногенеза в осадках дальнетайгинской серии (нижний венд Патомского бассейна Сибири) // Литология и полез. ископаемые. 2020. № 2. С. 99–112.
- Петров П.Ю., Воробьева Н.Г. Представители миаохонской биоты из дошурамских отложений эдиакария (венда) Патомского нагорья Сибири // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2022. Т. 30. № 1. С. 55–68.
- Покровский Б.Г., Миссаржевский В.В. Изотопная корреляция пограничных толщ докембрия и кембрия Сибирской платформы // Докл. РАН. 1993. Т. 329. № 6. С. 768–771.
- Покровский Б.Г., Мележик В.А., Буякайте М.И. Изотопный состав С, О, Sr и S в позднедокембрийских отложениях Патомского комплекса, Центральная Сибирь. Сообщение 1. Результаты, изотопная стратиграфия и проблемы датирования // Литология и полез. ископаемые. 2006а. № 5. С. 505–530.
- Покровский Б.Г., Мележик В.А., Буякайте М.И. Изотопный состав С, О, Sr и S в позднедокембрийских отложениях Патомского комплекса, Центральная Сибирь. Сообщение 2. Природа карбонатов с ультранизкими и ультравысокими значениями $\delta^{13}\text{C}$ // Литология и полез. ископаемые. 2006б. № 6. С. 642–654.
- Покровский Б.Г., Буякайте М.И. Геохимия изотопов С, О и Sr в неопротерозойских карбонатах юго-западной части Патомского палеобассейна, юг Средней Сибири // Литология и полез. ископаемые. 2015. № 2. С. 159–186.
- Покровский Б.Г., Буякайте М.И., Колесникова А.А. и др. С-, О- и Sr-изотопная геохимия вендской аномалии Шурам-Вонока и ассоциирующих метаосадочных толщ внутренней части Патомского нагорья (центральная Сибирь) // Литология и полез. ископаемые. 2021. № 5. С. 406–435.
- Рудько С.В., Петров П.Ю., Кузнецов А.Б. и др. Уточненный тренд $\delta^{13}\text{C}$ в дальнетайгинской серии Уринского поднятия (венд, юг Средней Сибири) // Докл. РАН. 2017. Т. 477. № 5. С. 590–594.
- Семихатов М.А., Кузнецов А.Б., Подковыров В.Н. и др. Юдомский комплекс стратотипической местности: С-изотопные хемотратиграфические корреляции и соотношение с вендом // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2004. Т. 12. № 5. С. 3–28.
- Семихатов М.А., Кузнецов А.Б., Чумаков Н.М. Изотопный возраст границ общих стратиграфических подразделений верхнего протерозоя (рифей и венда) России: эволюция взглядов и современная оценка // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2015. Т. 23. № 6. С. 16–27.
- Советов Ю.К. Седиментология и стратиграфическая корреляция вендских отложений на юго-западе Сибирской платформы: выдающийся вклад внешнего источника кластического материала в образование осадочных систем // Литосфера. 2018. Т. 18. № 1. С. 20–45.
- Советов Ю.К., Комлев Д.А. Тиллиты в основании оселковой серии Присяня и положение нижней границы венда на юго-западе Сибирской платформы // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2005. Т. 13. № 1. С. 3–34.
- Стратиграфия нефтегазоносных бассейнов Сибири. Рифей и венд Сибирской платформы и ее складчатого обрамления / Ред. А.Е. Конторович. Новосибирск: "Гео", 2005. 432 с.
- Хабаров Е.М., Пономарчук В.А. Изотопы углерода в верхнерифейских отложениях байкальской серии Западного Прибайкалья: стратиграфические следствия // Геология и геофизика. 2005. Т. 46. № 10. С. 1019–1037.
- Хабаров Е.М., Изох О.П. Седиментология и изотопная геохимия рифейских карбонатных отложений Хараулахского поднятия севера Восточной Сибири // Геология и геофизика. 2014. Т. 55. № 5–6. С. 797–820.

- Хоментовский В.В.* Неoproтерозой севера Сибирского кратона // Геология и геофизика. 2006. Т. 47. № 6. С. 865–880.
- Чумаков Н.М.* Оледенения Земли: история, стратиграфическое значение и роль в биосфере. М.: ГЕОС, 2015. 160 с.
- Чумаков Н.М., Семихатов М.А., Сергеев В.Н.* Опорный разрез вендских отложений юга Средней Сибири // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2013. Т. 21. № 4. С. 26–51.
- Bold U., Smith E.F., Rooney A.D. et al.* Neoproterozoic stratigraphy of the Zavkhan Terrane of Mongolia: the backbone for Cryogenian and Early Ediacaran chemostratigraphic record // Am. J. Sci. 2016. V. 316. P. 1–63.
- Clarkson M.O., Poulton S.W., Guilbaud R. et al.* Assessing the utility of Fe/Al and Fe-speciation to record water column redox conditions in carbonate-rich sediments // Chem. Geol. 2014. V. 382. P. 111–122.
- Cramer B.D., Jarvis I.* Carbon isotope stratigraphy // Geological Time Scale. V. 1. Amsterdam, Oxford, Cambridge: Elsevier, 2020. P. 309–343.
- Cui H., Grazhdankin D. V., Xiao S. et al.* Redox-dependent distribution of early macro-organisms: Evidence from the terminal Ediacaran Khatyspyt Formation in Arctic Siberia // Palaeogeography, palaeoclimatology, palaeoecology. 2016. V. 461. P. 122–139.
- Cui H., Kaufman A.J., Xiao S. et al.* Was the Ediacaran Shuram Excursion a globally synchronized early diagenetic event? Insights from methan-derived authigenic carbonates in the uppermost Doushantuo Formation, South China // Chem. Geol. 2017. V. 450. P. 59–80.
- Cui H., Kaufman A.J., Peng Y. et al.* The Neoproterozoic Hüttenberg $\delta^{13}\text{C}$ anomaly: genesis and global implications // Precambrian Res. 2018. V. 313. P. 242–262.
- Grazhdankin D.V., Marusin V.V., Izokh O.P. et al.* Quo vadis, Tommotian? // Geol. Mag. 2020. V. 157. № 1. P. 22–34.
- Halverson G.P., Wade B.P., Hurtgen M.T. et al.* Neoproterozoic chemostratigraphy // Precambrian Res. 2010. V. 182. P. 337–350.
- Hodgkiss M.S.W., Kunzmann M., Poirier A. et al.* The role of microbial iron reduction in the formation of Proterozoic molar tooth structures // Earth Planet. Sci. Lett. 2018. V. 482. P. 1–11.
- Kaufman A.J., Knoll A.H.* Neoproterozoic variations in the carbon isotopic composition of seawater: Stratigraphic and geochemical implication // Precambrian Res. 1995. V. 73. № 1–4. P. 27–49.
- Kaufman A.J., Knoll A.H., Narbonne G.M.* Isotopes, ice ages, and terminal Proterozoic Earth history // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1997. V. 94. P. 6600–6605.
- Kaufman A.J., Sovetov J.K., Peek S. et al.* Carbon, oxygen and strontium isotope stratigraphy of the Oselok Group, Sayan Mountains, Siberia // Neoproterozoic sedimentary basins: stratigraphy, geodynamics and petroleum potential. Proceedings of the International conference (Novosibirsk, 30 July–02 August, 2011). Novosibirsk: IPGG SB RAS, 2011. P. 33–34.
- Knoll A.H., Grotzinger J.P., Kaufman A.J. et al.* Integrated approaches to terminal Proterozoic stratigraphy: An example from the Olenek Uplift, northeastern Siberia // Precambrian Res. 1995. V. 73. P. 251–270.
- Kochnev B.B., Khudoley A.K., Priyatkina N.S. et al.* Neoproterozoic evolution of the northwestern margin of the Siberian Platform // Precambrian Res. 2022. V. 382. 106877.
- Kouchinsky A.V., Bengston S., Pavlov V. et al.* Carbon isotope stratigraphy of the Precambrian–Cambrian Sukharikha River Section, northwestern Siberian Platform // Geol. Mag. 2007. V. 144. P. 1–10.
- Kuang H.-W.* Review of molar tooth structure research // J. of Palaeogeography. 2014. V. 3(4). P. 359–383.
- Kuznetsov A.B., Bekker A., Ovchinnikova G.V. et al.* Unradiogenic strontium and moderate-amplitude carbon isotope variations in early Tonian seawater after the assembly of Rodinia and before Bitter Springs Excursion // Precambrian Res. 2017. V. 298. P. 157–173.
- Magaritz M., Holser W.T., Kirshwink J.L.* Carbon-isotope events across the Precambrian–Cambrian boundary on the Siberian platform // Nature. 1986. V. 320. P. 258–259.
- Paula-Santos G.M., Caetano-Filho S., Enzweiler J. et al.* Rare earth elements in terminal Ediacaran Bambui Group carbonate rocks (Brazil): evidence for high seawater alkalinity during rise of early animals // Precambrian Res. 2020. V. 336. 105506.
- Rooney A.D., Cantine M.D., Bergmann K.D. et al.* Calibrating the coevolution of Ediacaran life and environment // PNAS. 2020. V. 117(29). P. 16824–16830.
- Rud'ko S.V., Kuznetsov A.B., Petrov P.Yu. et al.* Pb–Pb dating of the Dal'nyaya Taiga Group in the Ura uplift of southern Siberia: Implication for correlation of C-isotopic and biotic events in the Ediacaran // Precambrian Res. 2021. V. 362. 106285.
- Sun S.S., McDonough W.F.* Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts; implications for mantle composition and processes / Eds A.D. Saunders, M.J. Norry // Magmatism in the Ocean Basins. London: Geological Society of London, 1989. P. 313–345.
- Tostevin R., Wood R.A., Shields G.A. et al.* Low-oxygen waters limited habitable space for early animals // Nature Comm. 2016. V. 7. 12818.
- Walter M.R., Veevers J.J., Calver C.R. et al.* Dating the 840–544 Ma Neoproterozoic interval by isotopes of strontium, carbon, and sulfur in seawater, and some interpretative models // Precambrian Res. 2000. V. 100. P. 371–433.
- Wei G.-Y., Wang J., Planavsky N.J. et al.* On the origin of Shuram carbon isotope excursion in South China and its implication for Ediacaran atmospheric oxygen levels // Precambrian Res. 2022. V. 375. 106673.
- Xiao S., Narbonne G.M., Zhou C. et al.* Towards an Ediacaran Time Scale: Problems, Protocols, and Prospects // Episodes. 2016. V. 39. № 4. P. 540–555.
- Zhou C., Xiao S.* Ediacaran $\delta^{13}\text{C}$ chemostratigraphy of South China // Chem. Geol. 2007. V. 237. P. 89–108.

Early Ediacaran Positive C-Isotope Anomaly in Limestones of the Chernaya Rechka Formation of the Igarka Uplift (Northwestern Siberian Platform)

B. B. Kochnev^{1, 2, *}, B. G. Pokrovsky³, A. B. Kuznetsov⁴, V. V. Marusin^{1, 2},
O. K. Kaurova⁴, N. V. Bykova^{1, 2}, and N. A. Ivanova⁵

¹Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, acad. Koptug prosp., 3, Novosibirsk, 630090 Russia

²Novosibirsk State University, Pirogova str., 1, Novosibirsk, 630090 Russia

³Geological Institute RAS, Pyzhevsky lane, 7, bld. 1, Moscow, 119017 Russia

⁴Institute of Precambrian Geology and Geochronology RAS, Makarova emb., 2, Saint-Petersburg, 199034 Russia

⁵Siberian Research Institute of Geology, Geophysics and Mineral Resources (JSC "SNIIGGiMS"), Krasny prosp., 67, Novosibirsk, 630091 Russia

*e-mail: kochnevb@ipgg.sbras.ru

The Precambrian Chernaya Rechka Formation (Igarka Uplift) hosts a high-amplitude positive carbonate carbon isotope anomaly (up to 12.4‰) spanning through 500 m of the section and occurring simultaneously with a rise of $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ values. The similar trends of carbon isotope variations in the carbonate fraction and organic matter are not caused by local sedimentary environments since the studied anomaly-bearing carbonates accumulated in different zones of the carbonate ramp and shallow shelf. Oxygen isotope composition of these carbonates and some other geochemical criteria indicate minimal (if any) impact of post-sedimentary processes on preservation of the isotope systems. Concentrations of trace elements in the carbonate fraction indicate alternating anoxic and oxic environments that did not affect the carbon isotope composition during accumulation of the Chernaya Rechka Formation. The profound positive $\delta^{13}\text{C}$ anomaly was putatively caused by a global deficiency of ^{12}C in the paleo-ocean related to accumulation of methane hydrates and burial of non-oxidized organic matter. Together with geochronological and stratigraphic data, minimal $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values (0.7074) in the Chernaya Rechka Formation reveal the lower Ediacaran (lower Vendian) age of the unit (635–580 Ma). Among the closest stratigraphic analogues of the Chernaya Rechka Formation are the Dal'naya Taiga Group (Patom Basin) and coeval stratigraphic sequences in the southern Siberian Platform. Global nature of the positive $\delta^{13}\text{C}$ anomaly provide its correlation with other coeval C-isotope events worldwide.

Keywords: Ediacaran, Vendian, stable isotope geochemistry, chemostratigraphy, Siberian Platform, Igarka Uplift.

УДК 551.735.1;553.3.072

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ВОЗРАСТЕ РУДОВМЕЩАЮЩИХ ОТЛОЖЕНИЙ ОЗЕРНОГО ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ЗАПАДНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)

© 2023 г. О. Р. Минина^а, *, И. В. Гордиенко^а, Б. Б. Дамдинов^а, В. С. Ташлыков^а,
Т. А. Гонегер^а, М. С. Скрипников^а, В. С. Ланцева^а, В. Б. Хубанов^а, Е. В. Кислов^а

^аГеологический институт им. Н.Л. Добрецова СО РАН,
ул. Сахьяновой, ба, Улан-Удэ, 670047 Россия

*e-mail: minina@ginst.ru

Поступила в редакцию 12.09.2022 г.

После доработки 21.09.2022 г.

Принята к публикации 09.01.2023 г.

Представлены результаты литологического, биостратиграфического и U-Pb геохронологического (детритовые цирконы) изучения вулканогенно-терригенной озерной пачки верхней подсвиты нижнепалеозойской олдындинской свиты, вмещающей колчеданно-полиметаллические руды Озерного месторождения (Курбино-Еравнинский рудный район, Западное Забайкалье). Изучены первый, второй и “кристаллотуфовый” продуктивные горизонты первого рудоносного уровня озерной пачки. Она представлена чередованием туфов, известковистых, кремнистых, углистых туффилов, пелитоморфных известняков, известняковых гравелитов с прослоями и линзами оруденелых туфо-конглобрекций и пластами полосчатых сидеритовых колчеданных руд. Впервые в известковистых туфоалевролитах и известняках второго и “кристаллотуфового” продуктивных горизонтов установлены мшанки, водоросли и палинофлора. Эти данные свидетельствуют о раннекаменноугольном, турнейском времени накопления отложений. Результаты U-Pb геохронологических исследований детритовых цирконов из оруденелой туфо-конглобрекции третьего продуктивного горизонта ограничивают нижний предел времени формирования пород как не древнее позднего кембрия.

Ключевые слова: олдындинская свита, озерная пачка, биостратиграфия, детритовые цирконы, ранний карбон.

DOI: 10.31857/S0024497X23700076, EDN: BNOFNA

Уникальное по запасам Озерное колчеданно-полиметаллическое месторождение расположено в Курбино-Еравнинском рудном районе Западного Забайкалья, на южной окраине Витимского плоскогорья [Гордиенко, Нефедьев, 2015; Государственная ..., 2016 и др.]. В тектоническом плане рассматриваемая территория представляет собой фрагмент палеозойской Удино-Витимской островодужной системы (рис. 1) [Гордиенко и др., 2010]. Уцелевшие до наших дней от эрозии части УВОС собраны в обособленные вулканотектонические структуры (ВТС), наиболее крупная из них – Еравнинская, включающая Озернинский рудный узел (см. рис. 1).

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ГЕОЛОГИЧЕСКОМ СТРОЕНИИ ЕРАВНИНСКОЙ ВУЛКАНО- ТЕКТОНИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

Традиционно считалось, что Озернинский рудный узел (Еравнинская ВТС) сложен вулканогенно-осадочной олдындинской (Є₁), терригенными химгильдинской (Є₁₋₂) и иташинской (Є₃–О₁) свитами [Язмир, 1972; Язмир и др., 1975; Беличенко, 1977; Бутов, 1996 и др.]. В результате исследований последних лет показано, что в пределах Курбино-Еравнинского рудного района локализованы три структурно-формационных комплекса: каледонский (Є–О₂), раннегерцинский (S₂–С₁) и позднегерцинский (С₂–Р₁), находящихся в сложных структурных соотношениях (рис. 2) [Руженцев и др., 2009, 2012; Гордиенко и др., 2010, 2013; Минина и др., 2011, 2013, 2016; Гордиенко, 2014; Гордиенко, Нефедьев, 2015; Государственная ..., 2016]. Колчеданно-полиметаллические руды Озерного месторождения связывают с нижнепалеозойской олдындинской свитой каледонского комплекса.

Каледонский комплекс (Є–О₂) представлен дифференцированными вулканитами, ассоциирующими с известняками олдындинской свиты, и субвулканическими телами олдындинского ком-

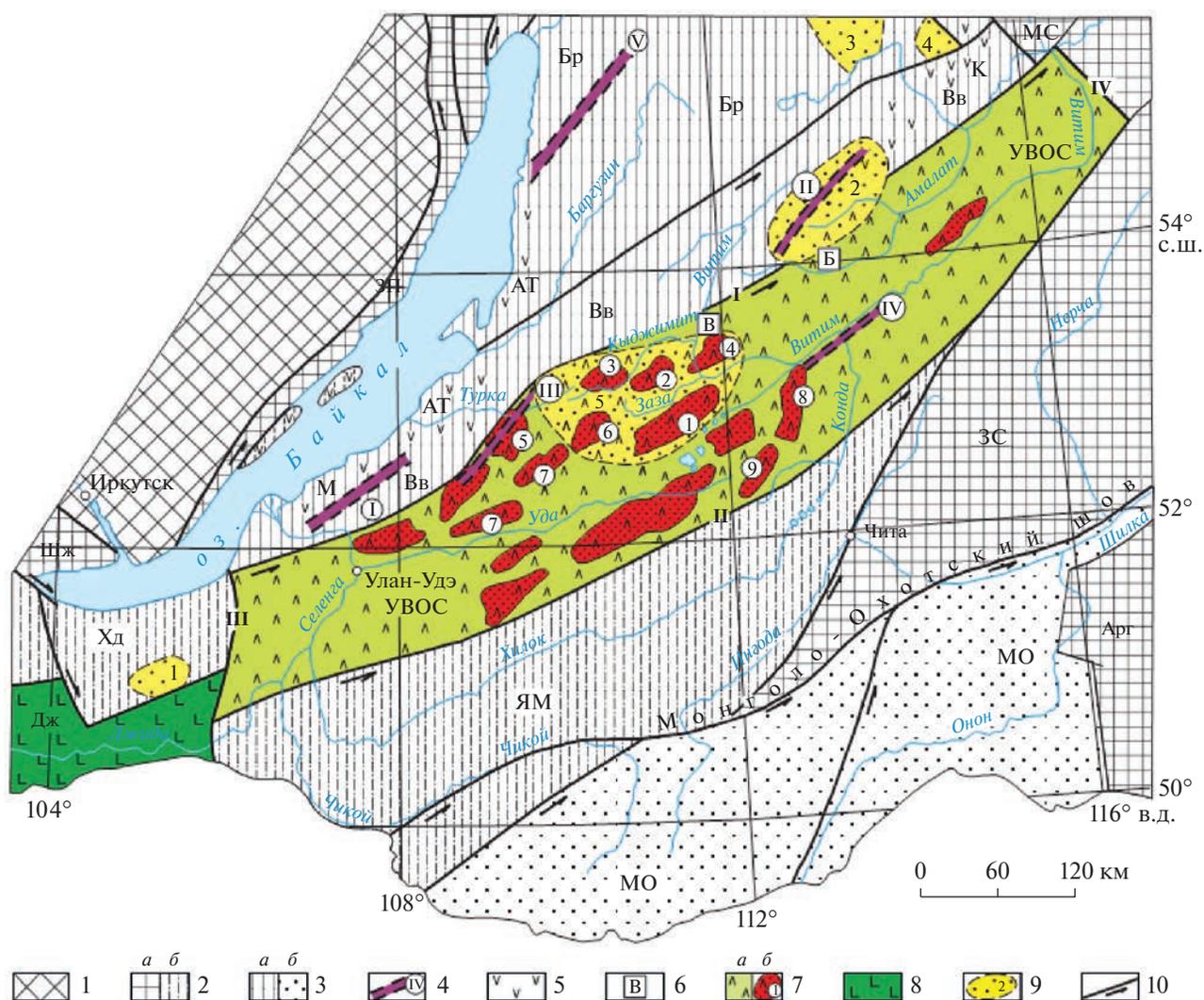


Рис. 1. Современное тектоническое положение Удино-Витимской островодужной системы среди докембрийских и палеозойских структур Забайкалья (по [Гордиенко и др., 2010]).

1 – Сибирский кратон; 2 – террейны: *a* – кратонные (AR-PR₁): Западно-Прибайкальский – WB, Шарыжалгайский – SZ, Западно-Становой – WS, Аргунский – Arg, Муйско-Становой – MS; *б* – метаморфические задуговых бассейнов (PZ): Хамардабанский – KhD, Яблоново-Малханский – ЯМ); 3 – турбидитовые террейны (*a* – R₂₋₃: Баргузинский – Br, Верхневитимский – UV, *б* – PZ₂₋₃: Монголо-Охотский – MO); 4 – средне-верхнерифейские спрединговые зоны с фрагментами офиолитов (римские цифры в кружках): I – Бурлинский, II – Шаманская (Усой-Точерская), III – Абага-Оланская, IV – Юмурченская, V – Бирамьинская; 5 – фрагменты верхнерифейских и венд-кембрийских островных дуг в пределах Верхневитимского турбидитового террейна: Метешихинская – М, Ангино-Таланчанская – АТ, Келянская – К; 6 – участки широкого развития силлов метадолеритов в верхнерифейских метаморфических толщах Верхневитимского турбидитового террейна: Витимский – V, Байсинский – B; 7 – Удино-Витимская островодужная система (UVIAS) (*a*), с сохранившимися фрагментами венд-кембрийских вулкано-тектонических структур (*б*) (арабские цифры в кружках): 1 – Еравнинская, 2 – Олдындинская, 3 – Кыджимитская, 4 – Бейсыханская, 5 – Абагинская, 6 – Мылдыгенская, 7 – Курбино-Онинская, 8 – Джидотойская, 9 – Верхнекондинская; 8 – венд-нижнепалеозойская Джидинская островодужная система (Dzh); 9 – фрагменты наложенных герцинских прогибов (арабские цифры внутри контура): 1 – Урминский, 2 – Багдаринский, 3 – Уакунский, 4 – Бамбуйско-Олиндинский, 5 – Ульдузтуйско-Химгильдинский; 10 – крупные тектонические разломы с элементами сдвигов, ограничивающие УВОС: I – Селенгино-Витимский, II – Тугнуй-Кондинский, III – Боргой-Большереченский, IV – Калакан-Каларский. Гранитоиды, мезозойские и кайнозойские структуры не детализированы (сняты с карты).

плекса (рис. 3). В составе свиты (мощность от 250 до 1600 м) выделены две подсвиты. Нижняя подсвита представлена биогермными известняками и туфово-тефроидной толщей дацитов и андезитов с прослоями грубозернистых вулканомикто-

вых пород. Видовой состав археозият, трилобитов и водорослей соответствует атдабанскому, ботомскому и отчасти тойонскому ярусам нижнего кембрия [Язмир и др., 1975 и др.]. Вулканиды имеют возраст 529–530.8 млн лет и соответствуют

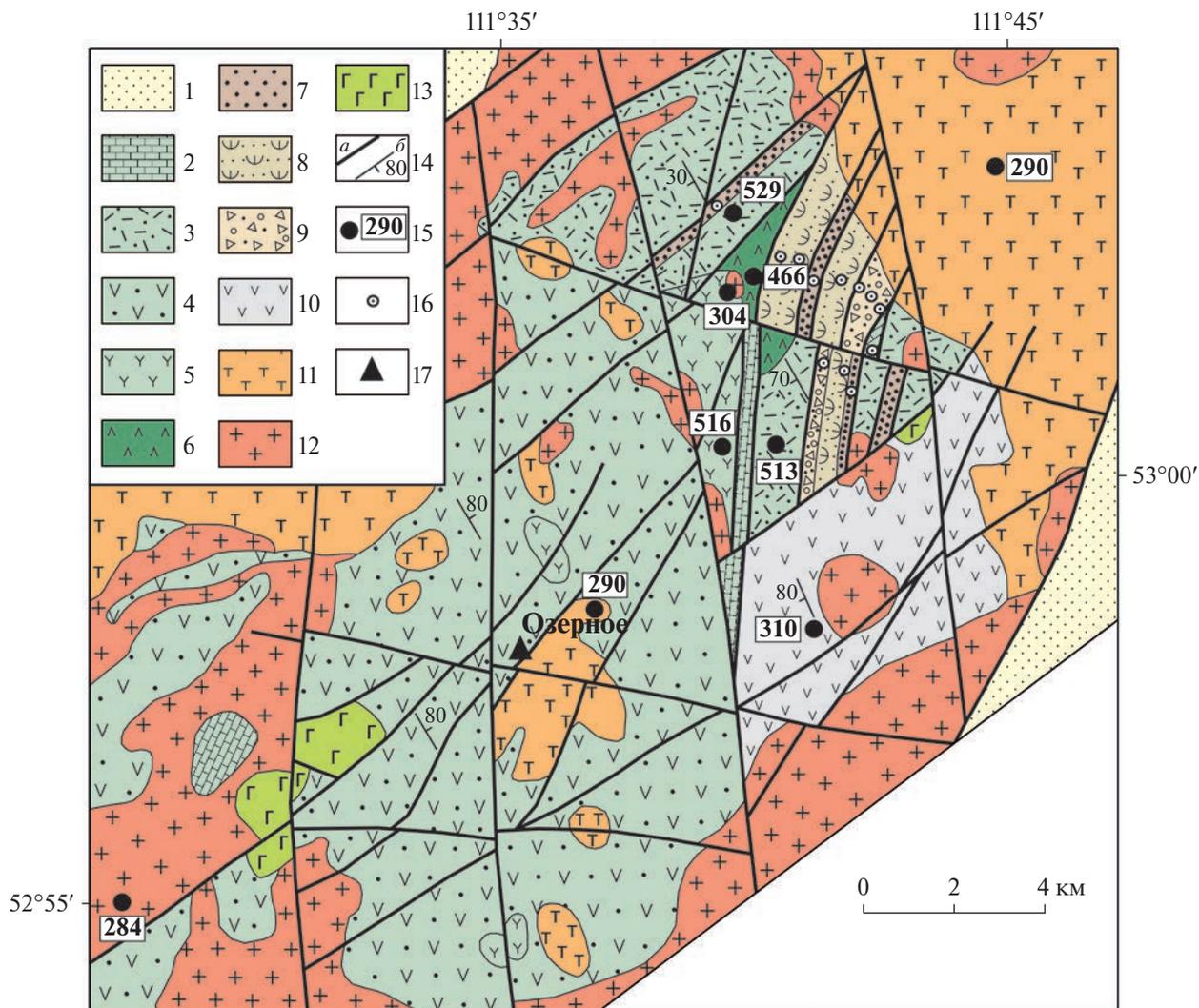


Рис. 2. Схема геологического строения Еравнинской ВТС (Озернинский рудный узел), по [Гордиенко и др., 2013] с дополнениями.

1 – мезо-кайнозойские отложения впадин; 2–4 – островодужный комплекс – олдындинская свита (E_1O_2ol): 2 – терригенно-карбонатная толща, 3 – риолитовая толща, 4 – андезит-дацитовая толща; 5 – олдындинский субвулканический комплекс (πE_1ol); 6 – андезитовая толща (O_2); 7–10 – комплекс верхнепалеозойских отложений: 7 – озернинская карбонатно-терригенная толща ($S_2^? - D_3f$), 8 – кыджимитская терригенно-туфогенная толща ($D_3fm - C_1t$), 9 – ульзутуйская туфогенно-карбонатно-терригенная толща (C_1v-s), 10 – сурхетбинская андезитобазальтовая толща (C_{2-3}); 11–13 – магматические комплексы верхнего палеозоя: 11 – вулканогенный игнимбрил-риолитовый комплекс, 12 – граносиенитовый комплекс, 13 – габброидный комплекс; 14 – разрывные нарушения (a), элементы залегания слоистости (б); 15 – места отбора проб из магматических пород и их U-Pb и Ag-Ag изотопный возраст (млн лет); 16 – места находок фауны и флоры; 17 – местоположение опорной скважины № 32.

нижней части кембрия. Новые данные, полученные по археоциатам и крибрициатам из биогермных известняков нижней подсвиты, позволили ограничить время их накопления позднеатдаб-анским–ботомским веками раннего кембрия [Скрипников и др., 2021]. Верхняя подсвита сложена вулканитами андезит-дацит-риолитового ряда с вулканомиктовыми породами. Известняки здесь практически отсутствуют. U-Pb возраст вулканитов определен в 517–466 млн лет и соответствует тойонскому веку раннего кембрия–

среднему ордовику [Руженцев и др., 2012; Гордиенко и др., 2013; Ланцева, 2014 и др.]. Стратифицированные образования свиты ассоциируют с многочисленными телами плагиогранитов, гранит-порфиров, кварцевых и плагиопорфиров олдындинского комплекса с U-Pb возрастом 513–516 млн лет [Руженцев и др., 2012; Гордиенко и др., 2013].

В составе раннегерцинского комплекса ($S_2 - C_1$) рассматриваются карбонатно-терригенная озернинская ($S_2^? - D_3f$), терригенно-туфогенная кыд-

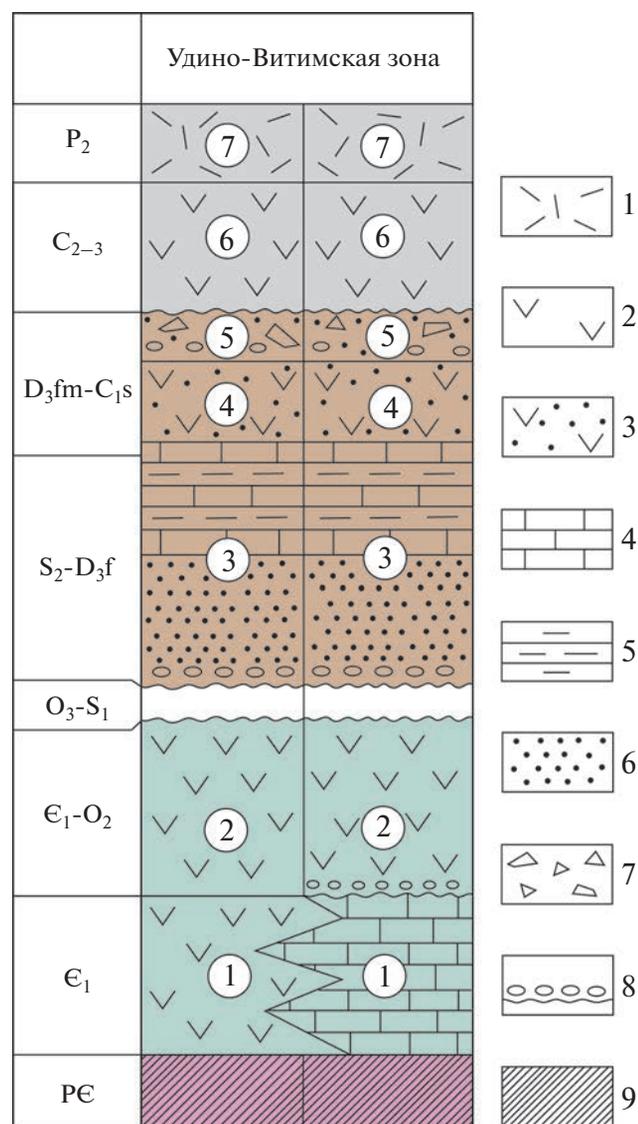


Рис. 3. Разрез палеозойских отложений Озернинского рудного узла (Еравнинская подзона) (с использованием данных из работы [Руженцев и др., 2012]).

1 – вулканиты кислого состава; 2 – вулканиты риолит-дацит-андезитового ряда; 3 – туфопесчаники, туфогравелиты, туфоалевролиты, туффиты; 4 – известняки; 5 – алевролиты известковистые; 6 – песчаники, гравелиты, конгломераты; 7 – переслаивание песчаников, алевролитов, аргиллитов, известняков, известковистых туффитов, блоки вулканитов и биогермных известняков; 8 – трансгрессивные контакты; 9 – комплексы байкалит.

Цифры на схеме: 1, 2 – типы разрезов олдындинской свиты: 1 – карбонатный, 2 – вулканогенный; 3–5 – толщи: 3 – озернинская, 4 – кыджимитская, 5 – ульзутуйская; 6, 7 – свиты: 6 – сурхетбинская, 7 – тамирская.

жимитская (D_{3fm}-C_{1t}) и туфогенно-карбонатно-терригенная ульзутуйская (C_{1v}-s) толщи, выделенные из состава олдындинской свиты [Минина и др., 2008, 2011, 2016; Руженцев и др., 2009, 2012;

Аристов и др., 2010 и др.]. Озернинская толща является основанием этого комплекса и с несогласием, подчеркнутым базальными конгломератами, залегает на нижнепалеозойских известняках и вулканитах олдындинской свиты (см. рис. 3) [Руженцев и др., 2012; Минина и др., 2016].

Позднегерцинский комплекс (C₂-P₂) представлен основными и средними вулканитами сурхетбинской толщи (C₂₋₃) и кислыми вулканитами тамирской свиты (P₂) [Гордиенко, 2003, 2014; Гордиенко и др., 2010, 2013; Руженцев и др., 2012]. Верхнепалеозойские вулканиты образуют единую ассоциацию с гранитами зазинского комплекса, являясь составной частью трансрегионального Селенгино-Витимского вулканоплутонического пояса [Гордиенко и др., 2010; Руженцев и др., 2012 и др.].

Выделенные комплексы формировались соответственно в каледонский, ранне- и позднегерцинский этапы развития Удино-Витимской островодужной системы [Гордиенко и др., 2010, 2013; Гордиенко, 2014; Руженцев и др., 2009, 2012; Минина и др., 2013, 2016]. Палеозойские толщи прорваны гранитоидами позднепалеозойского бичурского комплекса [Государственная ..., 2016 и др.].

ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектом наших исследований стала нижнепалеозойская олдындинская свита, вмещающая колчеданно-полиметаллические руды Озерного месторождения. Несмотря на относительно высокую степень изученности месторождения, до сих пор остаются дискуссионными генезис руд, их возраст и условия локализации [Тарасова и др., 1972; Дистанов и др., 1972; Васильев, 1977; Ковалев, Дистанов, 1983; Царев, 1983; Гордиенко и др., 2013; Гордиенко, Нефедьев, 2015; Государственная ..., 2016 и др.]. Преобладают две точки зрения на происхождение руд – вулканогенно-осадочное [Дистанов и др., 1972; Дистанов, 1977; Васильев, 1977; Ковалев, Дистанов, 1983; Гордиенко, Нефедьев, 2015 и др.] и гидротермально-метасоматическое [Царев, 1983; Царев, Фирсов, 1988]. Предполагается, что по времени формирования месторождение и аналогичные ему проявления являются или раннекембрийскими, или мезозойскими. Противоречивость предложенных моделей образования Озерного месторождения, на наш взгляд, во многом обусловлена недостатком сведений о составе, возрасте и условиях формирования осадочных и вулканогенных комплексов, вмещающих оруденение. Поэтому наши исследования были направлены на доизучение состава рудовмещающей олдындинской свиты Озерного месторождения и уточнение ее возраста. Разработка месторождения в настоящее время ведется ООО “Озерное” открытым способом, и

фрагменты разреза олдындинской свиты вскрываются в стенках карьера. Авторы имели возможность изучить первый, второй и “кристаллотуфовый” продуктивные горизонты первого рудоносного уровня озерной пачки олдындинской свиты, по [Дистанов и др., 1972 и др.]. Для изучения состава пород и оценки их возраста были отобраны пробы для петрографических, палеонтологических и U-Pb изотопных (детритовые цирконы) исследований.

Геохронологические U-Pb исследования детритовых цирконов проведены в ЦКП “Геоспектр” ГИН СО РАН с использованием системы LA-ICP-MS на базе магнитно-секторного масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Element XR с приставкой лазерного пробоотбора UP-213. Диаметр кратера составлял 20 мкм. Для калибровки использовался комплекс стандартов GJ-1, Plesovice. Обработка экспериментальных данных проведена с применением программы ISOPLOT. Для геологической интерпретации использованы только те оценки возраста, дискордантность которых не превышала 10%. Для палинологических исследований пробы отбирались послойно, преимущественно по наименее измененным, темноцветным и сероцветным, тонкозернистым разностям вулканогенно-осадочных пород. Изучение проб (31 проба) проводилось в лаборатории Воронежского госуниверситета (палинолог Л.Н. Небекутина). Использовалась методика комплексного изучения органомацерата, просматривался весь полученный осадок (до 30–50 препаратов, насчитывалось не менее 50–60 форм). Определяющим критерием возрастной характеристики палинокомплекса был его качественный состав [Методические ..., 1987]. Петрографический состав пород изучен (31 шлиф) на микроскопе Olimpus BX5 (петрограф А.В. Патрахина).

В настоящей статье рассмотрены первые результаты этих исследований.

СТРАТИГРАФИЯ ОЗЕРНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Уникальное Озерное колчеданно-полиметаллическое месторождение расположено в центральной части Озернинского рудного узла (см. рис. 2). Нижнепалеозойская олдындинская свита, вмещающая рудные залежи, слагает крыло крупной Озерной синклинали структуры (размеры 2.5 × 1.5 км), которая имеет асимметричное блоковое строение, осложненное более мелкими складками [Тарасова и др., 1972; Дистанов и др., 1972; Дистанов, 1977; Васильев, 1977; Гордиенко, Нефедьев, 2015; Государственная ..., 2016 и др.]. Наиболее полный разрез олдындинской свиты в пределах месторождения вскрыт скважиной 32 [Дистанов и др., 1972; Нефедьев, Виноградов, 1982 и др.] при разведке глубоких го-

ризонтов месторождения. Видимая мощность отложений, установленная по скважине, превышает 1130 м.

Согласно стратиграфической схеме (неопубликованные данные Р.С. Тарасовой, 1975 г.), нижнекембрийская олдындинская свита подразделяется на две подсвиты — нижнюю и верхнюю (рис. 4). В нижней подсвите (мощность более 1300 м) выделяются северная и гурвунурская пачки. Северная пачка (E_1ol_1sv), мощностью не менее 660–880 м, сложена туфами и лавами эффузивов кислого и реже среднего составов, переслаивающимися с кремнистыми, известковистыми и углистыми туффитами, серыми пелитоморфными известняками. Гурвунурская пачка (E_1ol_1gr), мощностью 280–550 м, включает туфы кислых эффузивов и лавы риолит-дацитовых порфиров, туффиты, углистые туффиты, известняки и туфы.

Верхняя подсвита, мощностью около 1000 м, включает озерную и сухореченскую пачки. Озерная пачка (E_1ol_2oz) имеет мощность около 550 м. Нижняя ее часть (мощность 120–160 м) сложена туфами и лавами среднего и кислого составов. Средняя часть (мощность 200–250 м) представлена туфами, известковистыми, кремнистыми и углистыми туффитами, слоистыми и массивными известняками, рифогенными известняками, известковистыми брекчиями и гравелитами с туфовым цементом. Верхняя часть (видимой мощностью 213 м) сложена туфами эффузивов кислого состава, кремнистыми, известковистыми и углистыми туффитами и туфоалевролитами с прослоями туфов, туфопесчаников, мергелей. Озерная пачка слагает ядра и крылья синклинали и является вмещающей для руд Озерного полиметаллического месторождения. Сухореченская пачка (E_1ol_2sr), мощностью около 500 м, развита преимущественно в районе месторождений Магнетитовое и Назаровское и сложена крупнообломочными, агломератовыми туфами и лавами андезитовых порфиров, туфами кислого и среднего составов. В верхней части этой пачки преобладают белые и серые известняки, доломиты, промежуточные их разности. В целом для олдындинской свиты характерны мелкие сингенетичные осадконакопленю складки оползания и оползневые брекчии, присутствие разнообломочных известняковых брекчий, резкие фациальные переходы и изменение мощности слоев [Дистанов и др., 1972; Васильев, 1977 и др.]. Метаморфизм в породах достигает серицит-хлоритовой субфации зеленосланцевой фации. На зеленокаменные изменения накладываются гидротермально-метасоматические преобразования пород, приконтактные и динамометаморфические изменения, интенсивно проявленные в пределах всего Озернинского рудного узла.

52°59'

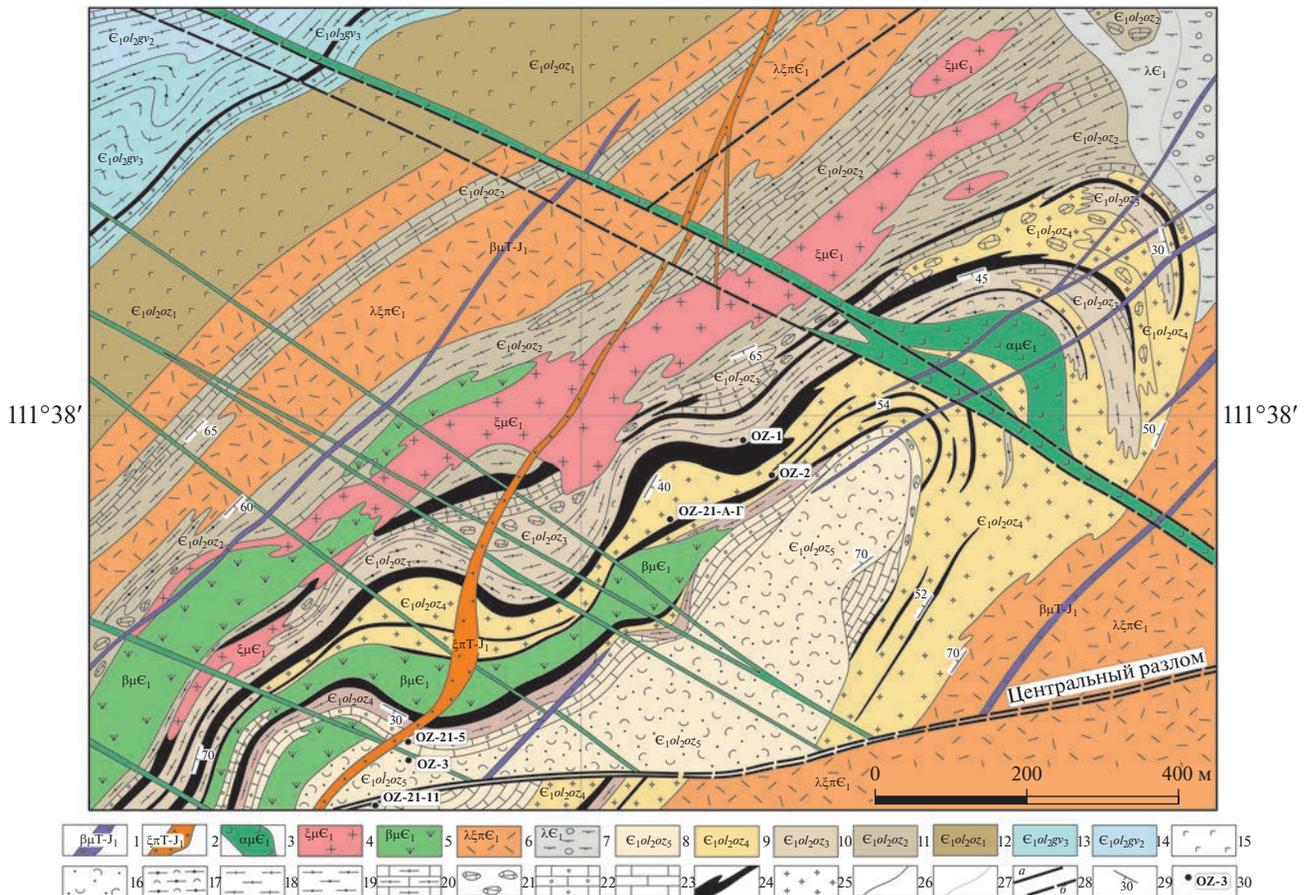


Рис. 4. Фрагмент геологической карты Озерного месторождения (по неопубликованным данным Р.С. Тарасовой, 1975 г., масштаб 1 : 5 000, с дополнениями).

1 – дайки долеритов (Т-І); 2 – сиенит-порфиры и граносиенит-порфиры (Т-І); 3–7 – субвулканический комплекс (Е₁): 3 – дайки андезитовых порфиритов, 4 – автомагматические брекчии дацитовых порфиритов, 5 – диабазовые порфириты (зеленокаменно-измененные), 6 – автомагматические брекчии риолит-дацитовых порфиритов, 7 – агломератовые брекчии и лавобрекчии жерловой фации; 8–14 – ольдинская свита (Е₁): 8–12 – верхняя подсвита, озерная пачка (Е₁о₁о₂о₃); 8 – “кристаллотуфовый” горизонт (Е₁о₁о₂о₃), 9 – второй продуктивный горизонт (Е₁о₁о₂о₄), 10 – первый продуктивный горизонт (Е₁о₁о₂о₃), 11 – туффовый горизонт (Е₁о₁о₂о₂), 12 – “туфолавовый” горизонт (Е₁о₁о₂о₁), 13, 14 – нижняя подсвита, гурвунурская пачка (Е₁о₁о₂г_в): 13 – верхний горизонт, 14 – нижний горизонт; 15–23 – литологический состав пород: 15 – “туфолавы” и лавы андезитовых порфиритов, 16 – туфы кристаллокластические, 17 – игнибригиты, 18 – туффиты известковые, 19 – туффиты углистые, 20 – тонкое переслаивание известковых и углистых туффитов и известняков, 21 – известняковые брекчии с туфовым цементом, 22 – туфогравелиты с известняковым цементом, 23 – известняки; 24, 25 – рудные тела: 24 – колчеданные, свинцово-цинковые, 25 – сидеритовые; 26, 27 – литологические границы: 26 – установленные, 27 – предполагаемые; 28 – разломы: а – установленные, б – предполагаемые; 29 – элементы залегания пород; 30 – местоположение изученных разрезов.

По данным [Тарасова и др., 1972; Дистанов и др., 1972 и др.], рудные сульфидные тела Озерного месторождения представляют собой серию расположенных друг над другом пластовых и пластообразных залежей, разделенных безрудными слоями осадочных и вулканогенных пород. Мощности залежей и безрудных зон изменяются от 5 до 30 м. Рудовмещающая озерная пачка включает три рудоносных уровня (снизу вверх). Первый рудоносный уровень сложен колчеданно-полиметаллическими рудами, второй уровень объединяет бедные колчеданные руды, третий представлен

колчеданными и колчеданно-полиметаллическими рудами. Колчеданно-полиметаллические руды первого уровня залегают выше глубины 350 м. В его составе выделено пять продуктивных горизонтов [Тарасова и др., 1972; Дистанов и др., 1972 и др.]. Рудные тела согласны с вмещающими породами. Их внутреннее строение неоднородно и представлено чередованием слоев колчеданно-полиметаллических руд, в различной степени оруденелых туфов, туффитов и известняковых брекчий. Главные рудные минералы – пирит и сфалерит, второстепенные – галенит и магнетит.

СОСТАВ И СТРОЕНИЕ ИЗУЧЕННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ РУДОВМЕЩАЮЩЕЙ ОЗЕРНОЙ ПАЧКИ

Нами изучены фрагменты разрезов первого, второго и “кристаллотуфового” продуктивных горизонтов первого рудоносного уровня озерной пачки (верхняя подсвита олдындинской свиты) (см. рис. 4).

Первый продуктивный горизонт ($\text{Є}_1\text{ol}_2\text{oz}_3$) сложен известняками, известняковыми брекчиями с туфовым цементом и гравелитами, туфами, туффитами и колчеданными рудными телами. Второй продуктивный горизонт ($\text{Є}_1\text{ol}_2\text{oz}_4$) представлен известняками, их брекчиями, гравелитами, разнообломочными туфами кислого состава, туффитами, колчеданно-полиметаллическими рудными телами, сидеритовыми рудами. “Кристаллотуфовый” горизонт ($\text{Є}_1\text{ol}_2\text{oz}_5$) включает известняки, известняковые брекчии и гравелиты с прослоями и линзами туфов, туффитов, кристаллокластических туфов и лав кислого состава.

Фрагмент разреза (OZ-1) первого продуктивного горизонта ($\text{Є}_1\text{ol}_2\text{oz}_3$) (рис. 5, ба) включает (снизу вверх).

1. Тонкое (первые мм) переслаивание темно-серых псаммитовых туфов, туфоалевролитов, туфоаргиллитов, кремнистых туффитов, в верхней части – прослой (0.3 см) углистых туфоалевролитов. Мощность – более 3 м.

2. Переслаивание (первые см) серо-зеленых туфоалевролитов и туфоаргиллитов с прослоями темно-серых углистых алевролитов. Мощность – 1.1 м.

3. Тонкое переслаивание темно-серых известковистых и кремнистых туффитов, туфоаргиллитов, углистых туфоалевролитов, с точечными скоплениями рудного, линзовидные прослои (первые см) колчеданной руды. Мощность – 2.8 м.

4. Чередование зеленовато-серых андезитов и грязно-серых кристалло-литокластических псаммитовых туфов андезидацитов, тонкие прослои туфоаргиллитов. Мощность – 4.5 м.

5. Чередование (первые см) биокластовых и микритовых серых известняков, серых оруденелых известковистых и кремнистых туффитов, темно-серых углистых туффитов, метатуфов и туфоалевролитов, темно-серого тонкополосчатого песчанистого известняка, насыщенного рудным веществом, пятнисто-полосчатых слоистых колчеданных руд. Терригенная примесь в известняках (до 5%) представлена плагиоклазом, кварцем, доломитом. Биокластовые известняки содержат несортированный битый детрит археоциат (иногда замещенных пиритом), криноидей, водорослей, литокласты известняков и алевролитов, прослой битуминозно-глинистого материала. Мощность – более 7 м.

Общая мощность изученных отложений – 19 м, элементы залегания – Аз. пад. 160 ЮВ, угол 45°.

Фрагмент разреза (OZ-2) второго продуктивного горизонта ($\text{Є}_1\text{ol}_2\text{oz}_4$), мощностью 18.8 м (см. рис. б) (снизу вверх).

1. Известняки рифогенные белые, светло-серые, участками розовато-серые, пестроцветные, с карстовыми полостями выщелачивания. контакт с известняковыми брекчиями извилистый неровный, с западинами, заполненными зеленовато-серым туффитом. Мощность – более 2 м.

2. Брекчии средне-крупнообломочные, обломки пород по составу довольно разнообразны. Большая часть (до 50%) представлена крупными обломками (до 25 см) пелитаморфных, биокластовых и рифогенных известняков. Обломки, размером от первых до 8–10 см, сложены андезитами, кремнисто-гематитовыми яшмовидными породами, туфами, туффитами, туфоалевролитами. Матрикс брекчии представлен псефито-псаммитовыми туфогравелитами, разнообломочным туфопесчаниками с кремнисто-карбонатным и рудным цементом, в который погружены мелкие угловатые обломки кварца, сростки полевого шпата. В верхней части слоя появляются мало-мощные, до первых см, прослои туффитов и туфоалевролитов. Мощность – 3.9 м.

3. Тонкое (первые мм) чередование зеленовато-серых туфоалевролитов, туффитов, карбонатизированных литокластических туфов, темно-серых углистых туффитов и колчеданных руд (см. рис. бб, бг). Характерны волнистослоистые текстуры, обусловленные чередованием прослоев разного состава, текстуры взмучивания слоев, конседиментационные дислокации смещения слоев. Среди слоистых пород отмечены глыбы (до 0.3 × 0.6 м) светлых рифогенных известняков (три) и темно-зеленых андезитов (одна). Мощность слоя – 4.6 м.

4. Пачка переслаивания оруденелых темно-серых, зеленовато-серых туффитов, туфоалевролитов, туфопесчаников, туфогравелитов, слоистых серых микритовых известняков, кремнистых и углистых туфоалевролитов, тонкослоистых колчеданных руд (см. рис. бв). Текстуры горизонтально-линзовиднослоистые, участками с полого-косоволнистой слоистостью и мелкомасштабными текстурами подводящего оползания (см. рис. бж). На контакте туфоалевролитов и туфогравелитов наблюдались текстуры размыва слоев с западинами в подстилающих туфогравелитах, заполненными туфоалевролитовым материалом. В туфоалевролитах установлены плохой сохранности остатки мшанок. Мощность – 4.8 м.

5. Тонкое переслаивание известковистых серых псаммитовых туфов, туфоалевролитов с прослоями углистых туффитов. Мощность – 2.5 м.

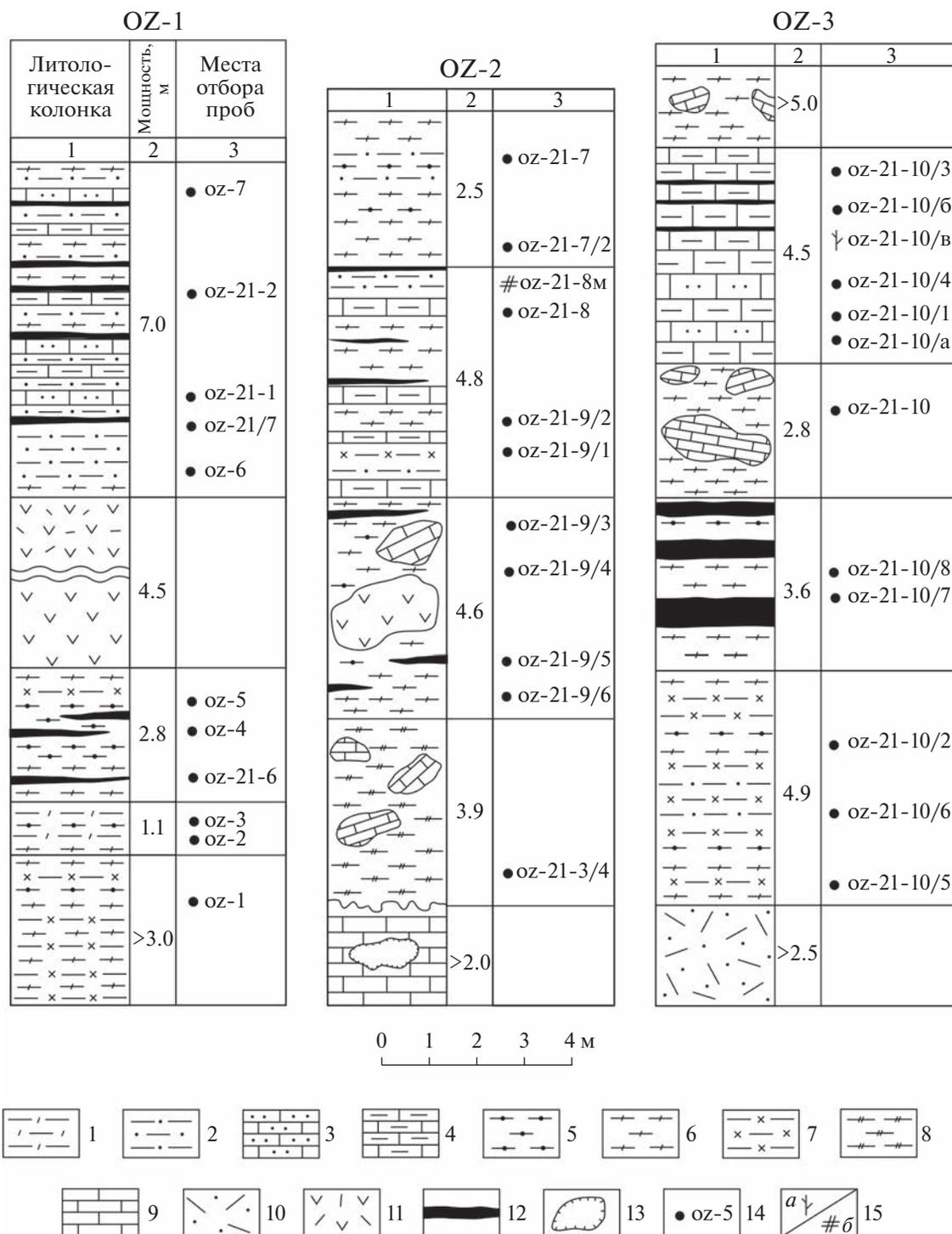


Рис. 5. Фрагменты разрезов первого, второго и “кристаллотуфового” продуктивных горизонтов озерной пачки ($E_1o_2 oz$). 1 – кремнистые туффиты; 2 – известковистые туфоалевролиты; 3 – известковистые песчаники; 4 – микритовые известняки с органогенным несортированным детритом; 5 – углистые туффиты; 6 – туффиты; 7 – известковистые туффиты; 8 – известково-туфовый оруденелый цемент брекчии; 9 – известняки биогермные; 10 – туфы кислого состава; 11 – туфы андезидацитового состава; 12 – рудные тела; 13 – карстовые полости в биогермных известняках; 14 – номера проб для петрографических и палинологических исследований; 15 – место сбора: *a* – водорослей, *b* – мшанок. Буквенные обозначения: OZ-1 ($E_1o_2 oz_3$) – первый рудный горизонт, OZ-2 ($E_1o_2 oz_4$) – второй рудный горизонт, OZ-3 ($E_1o_2 oz_5$) – “кристаллотуфовый” горизонт.

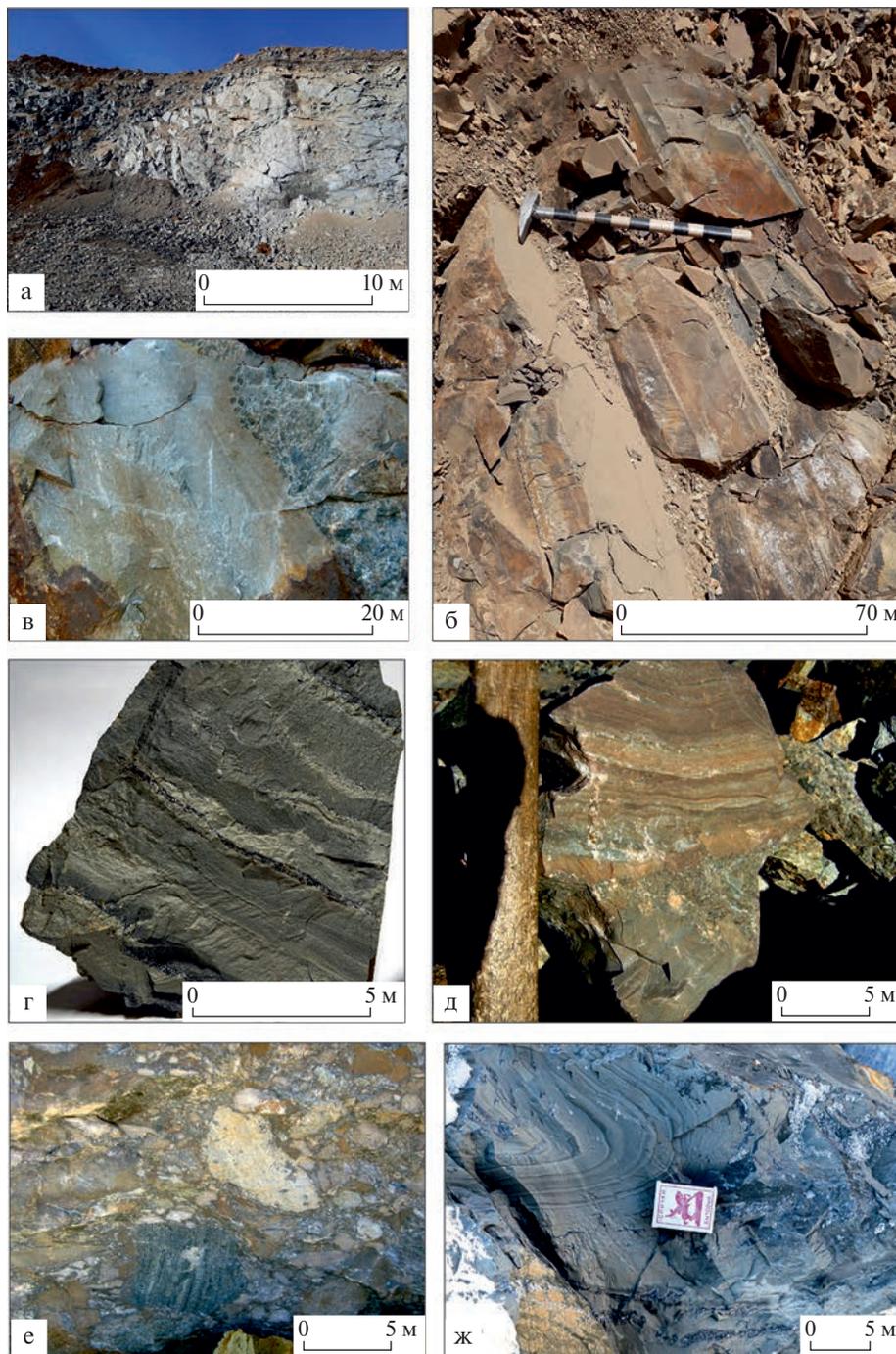


Рис. 6. Характер обнажений и типы пород озерной пачки олдындинской свиты (карьер Озерного месторождения). а – общий вид фрагмента разреза первого продуктивного горизонта; б – общий вид обнажения второго продуктивного горизонта; в – переслаивание оруденелых туфоалевролитов, туфопесчаников, туфогравелитов (фрагмент обнажения второго продуктивного горизонта); г – тонкое переслаивание известковистых и углистых туффитов, колчеданных руд (образец oz-21-9/5); д – известковистые туффиты с прослоями углистых туффитов, туфоалевролитов и пепловых туффов, текстуры взмучивания слойков, размыва с западинами в подстилающих слойках (образец oz-21-10/8); е – оруденелая псефито-псаммитовая туфоконглобрекция (образец oz-21-10); ж – текстуры подводного оползания осадка в пачке переслаивания оруденелых туффитов и туфоалевролитов образец (oz-21-9/2).

Общая мощность фрагмента разреза – более 17.8 м. Элементы залегания пород – Аз. пад. 130, угол 40°.

Фрагмент разреза (OZ-3) кристаллотуфового горизонта ($C_1oI_2 oz_3$), представлен (снизу вверх).

1. Туфы кристаллокластические кислого состава, псаммитовые, мелкопятнистые с поверхности, горизонтально-прерывистослоистые. Мощность – более 2.5 м.

2. Тонкое ритмичное чередование слоев (мощность до 1 см) серых известковистых и темно-серых углистых туффитов, туфоалевролитов с прослоями кремнистых туффитов, реже зеленовато-серых туфопесчаников, слоистость тонкая горизонтально-волнистая, все породы с рудной примесью. Мощность – 4.9 м.

3. Туффиты зеленовато-серые, тонкослоистые, известковистые с прослоями углистых туффитов и туфоалевролитов, серых пепловых туфов, горизонты полосчатых кварцсодержащих пирит-сфалеритовых руд. Наблюдаются текстуры взмучивания слоев, размыва с западинами в подстилающих слоях, конседиментационные дислокации смещения и разрыва слоев (см. рис. 6д). Мощность – 3.6 м.

4. Оруденелая туфоконглобрекция (проба 21-10) псефито-псаммитовая с известково-туфовым оруденелым (сфалерит-пиритовым с примесью карбоната, полевого шпата) цементом. Обломки различного размера (от 1 до 15 см) представлены рифогенными и оолитовыми известняками, туфами; края обломков часто извилистые с западинами, выполненными известково-туфовым материалом (см. рис. 6е). Мощность – 2.8 м.

5. Известняки доломитизированные серые, расланцованные, с углисто-глинистой примесью, тонкой пиритовой сыпью, угловатыми обломками кварца; микритовые и мелкозернистые, волнисто-прерывистослоистые водорослевые известняки с тонкими прослойками туфоалевролитов и характерными конседиментационными мелко-масштабными подводно-оползневыми текстурами. Карбонатные породы включают линзовидные прослои серых биокластовых известняков (с детритом археоциат и раковин брахиопод моллюсков), известковистых песчаников и туфоалевролитов, маломощные прослои колчеданных руд. В верхней части слоя наблюдается прослой известняковых брекчий (0.5 м). Мощность – 4.5 м.

6. Туфоконглобрекции с известняково-туфовым оруденелым цементом. В составе обломочной части преобладают крупные (10–40 см) овальные обломки белых мраморизованных известняков, серых пелитоморфных известняков. В верхней части брекчий отмечены прослои слоистых туфоалевролитов (до 5 см). Мощность – более 5 м.

Общая мощность фрагмента разреза “кристаллотуфового” горизонта – 24 м. Элементы залегания – Аз. пад. 230, угол 30°.

Среди отложений, аналогичных вышеописанным, в юго-западной части карьера (второй продуктивный горизонт) присутствуют линзообразные тела андезибазальтов и водорослево-археоциатовых известняков. Известняки содержат археоциаты и водоросли нижнего кембрия). Изотопный U/Pb возраст цирконов из андезибазальтов здесь составляет 532 млн лет и соответствует раннему кембрию [Государственная ..., 2016]. Следует отметить, что датированные блоки кембрийских пород (известняки с археоциатами и вулканиты) не содержат рудной минерализации.

Таким образом, изученные вулканогенно-осадочные породы озерной пачки, вмещающие рудные тела, представлены чередованием известковистых гранулометрически различных туфопесчаников, туфоалевролитов; кремнистых, известковистых и углистых тонкообломочных туффитов, туфов, биокластовых и микритовых? известняков, известковистых песчаников, псефито-псаммитовых брекчий и туфоконглобрекчий. Рудные тела локализуются среди вышеперечисленных пород и залегают согласно с общим характером напластования. Для пород характерны слоистые, часто ритмичнослоистые текстуры – с горизонтальной, волнистой, линзовидной слоистостью, участками с пологокосовальными слоистыми текстурами. Мощности вмещающих пород и рудных тел варьируют от первых сантиметров до десятков метров. В тех и других встречаются текстуры подводного оползания и взмучивания слоев, текстуры размыва промоинами в подстилающих слоях, выполненными материалом вышележащих слоев; конседиментационные дислокации смещения и разрыва слоев. Среди слоистых пачек безрудных и оруденелых вулканогенно-осадочных пород, присутствуют линзообразные тела (блоки) кембрийских андезибазальтов и водорослево-археоциатовых известняков.

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ВОЗРАСТЕ РУДОВМЕЩАЮЩИХ ОТЛОЖЕНИЙ ОЗЕРНОЙ ПАЧКИ

Геохронологические исследования

Геохронологические исследования выполнены для детритовых цирконов, выделенных из оруденелой туфоконглобрекции кристаллотуфового горизонта озерной пачки (проба Oz 21-10), координаты 52°28'28.9" с.ш., 111°35'47.6" в.д., в.о. 1260 м) (см. рис. 4, 5). Туфоконглобрекция характеризуется псефито-псаммитовой структурой, обломочной текстурой, цемент сфалерит-пиритовый с примесью карбоната, полевого шпата

(см. рис. 6е, рис. 7). В целом порода не сортированная, неоднородная по структуре и составу. Сложена угловатыми и полуокатанными обломками псефитовой и псаммитовой размерности. Обломки представлены кварцем, полевыми шпатами, сростками микроклина, обломками трахитов (см. рис. 7в), карбонатных пород (см. рис. 7г, 7д) и туфов разного состава. Достаточно крупный обломок туфа (13×3.5 мм) имеет псевдофлюидальную текстуру (см. рис. 7а, 7б), стекловатые полосы огибают обломки пород, скопления кварца, полевого шпата, микроклина. Пирит и сфалерит образуют рудный цемент для обломков брекчии. В рудном цементе присутствуют включения флюорит-кварцевого состава (см. рис. 7е).

Среди детритовых цирконов (всего 70 зерен) обнаружены 50 зерен, которые характеризуются конкордантными возрастными. Обломочные цирконы представлены окатанными и полуокатанными прозрачными и полупрозрачными зернами, обычно удлиненно-призматической формы (рис. 8). На кривой плотности вероятности они образуют две отчетливые группы (рис. 9). Первая группа неопротерозойская (580–858 млн лет, 24 зерна) с отчетливым максимумом 792.9 млн лет (6 зерен). Вторая группа кембрийская (512.8–551 млн лет, 26 зерен) с основным возрастным максимумом 512.8 млн лет (12 зерен). Выделен один циркон с минимальным конкордантным возрастом 297.4 млн лет. Как показывают результаты U-Pb геохронологического исследования, обломочные цирконы имеют неопротерозойские и кембрийские (преимущественно позднекембрийские) возрасты. Источником неопротерозойских цирконов могли служить гнейсо-граниты с возрастом 783.5 млн лет и кристаллические сланцы, гнейсы, амфиболиты талалинской свиты с возрастом 918 млн лет Амалатского массива, расположенного северо-восточнее Курбино-Еравнинского рудного района [Руженцев и др., 2012]. Источником сноса кембрийских детритовых цирконов были кембрийские породы олдындинского субвулканического комплекса, широко распространенные в Озернинском рудном узле [Гордиенко и др., 2010; Гордиенко, 2014; Руженцев и др., 2012]. Вопрос об источнике зерна циркона с возрастом 297.4 млн лет остается открытым. Но следует отметить, что в пределах Озернинского рудного узла присутствуют близкие по возрасту вулканы сурхобтинской толщи (310 млн лет) и тамирской свиты (290 млн лет).

U-Pb геохронологические данные позволяют считать, что туфоконглобрекчии накапливались не ранее позднего кембрия, и свидетельствуют о том, что главными источниками обломочного материала для туфоконглобрекчии были породы неопротерозойского и позднекембрийского возраста.

Палеонтологические исследования

Получены новые палеонтологические данные о возрасте изученных отложений озерной пачки. В прослоях зеленовато-серых известковистых туфоалевролитов второго продуктивного горизонта (см. рис. 5, OZ-2) обнаружены фрагменты мшанок *Fistulipora* sp. – рода, распространенного от верхнего ордовика до конца перми (определения Я. Ариунчимэг, Улан-Батор). Фистулипоры были установлены ранее (определения Р.В. Горюновой, ПИН РАН, Москва) в верхней части разреза кыджимитской толщи на водоразделе Ульзутуй–Известковый и по правобережью ручья Александровский (приток р. Кыджимит) [Минина, 2014]. По данным Р.В. Горюновой, господствующее положение фистулипоры занимали в среднем девоне–раннем карбоне. В водорослевых известняках с тонкими алевролитовыми прослойками “кристаллотуфового” горизонта (см. рис. 5, OZ-3) обнаружены трубчатые сифоновые водоросли *Berezella* sp., наиболее широко распространенные в карбоне (определения В.А. Лучининой, ИГНИГ СО РАН, Новосибирск).

В результате палинологических исследований (28 проб) выделен представительный палинофлористический комплекс (определения Л.Н. Небе-рикутиной, ВГУ, Воронеж). Анализ стратиграфического распространения палиноморф, изменения состава и количественных соотношений видов позволили объединить их в единый палинокомплекс [Методические ..., 1987]. В составе палинокомплекса (ПК) преобладают (до 90%) споры наземных растений, присутствует растительный детрит и углистые частицы. Споры, распространенные в девоне–карбоне и составляющие фон ПК, присутствуют в значительном количестве комплекса (до 30%). Среди них преобладают виды *Verrucosisporites nitidus* (Naum.) Playf., *Apiculatisporites tersus* (Waltz), *Hymenozonotriletes minimus* Kedo, *Geminospora famenensis* (Naum.) Streel. var. *gracilis* Kedo, *Knoxisporites literatus* (Waltz) Plauf., *Cyrtospora cristifera* (Lub.) V. der Zwan., *Cristatisporites* aff. *lupinovitchi* (Avkh.) Avkh., распространение которых ограничивается турнейским веком раннего карбона, и *Apiculatisporis ignotus* (Kedo) Oshurk., *Hymenozonotriletes flavus* Kedo, *Auroraspora hyalina* (Naum.) Streel., *Lophozonotriletes macrogrumosus* Kedo, характерные для пограничных отложений фамена–турне. Доминирующими в составе ПК (до 45%) являются каменноугольные споры. Виды *Lophotriletes granulatus* (Ibr.) Oshurk., *Convolutispora ampla* H., St. et. H., *Stenozonotriletes subluculentus* Jusch. et Kedo, *Euryzonotriletes fimbriatus* (Waltz) Byv., *Verrucosisporites mesogrumosus* (Kedo) Byv.) и род *Staplinzonoletes* Oshurk. распространены в карбоне. А виды *Punctatisporites angularis*

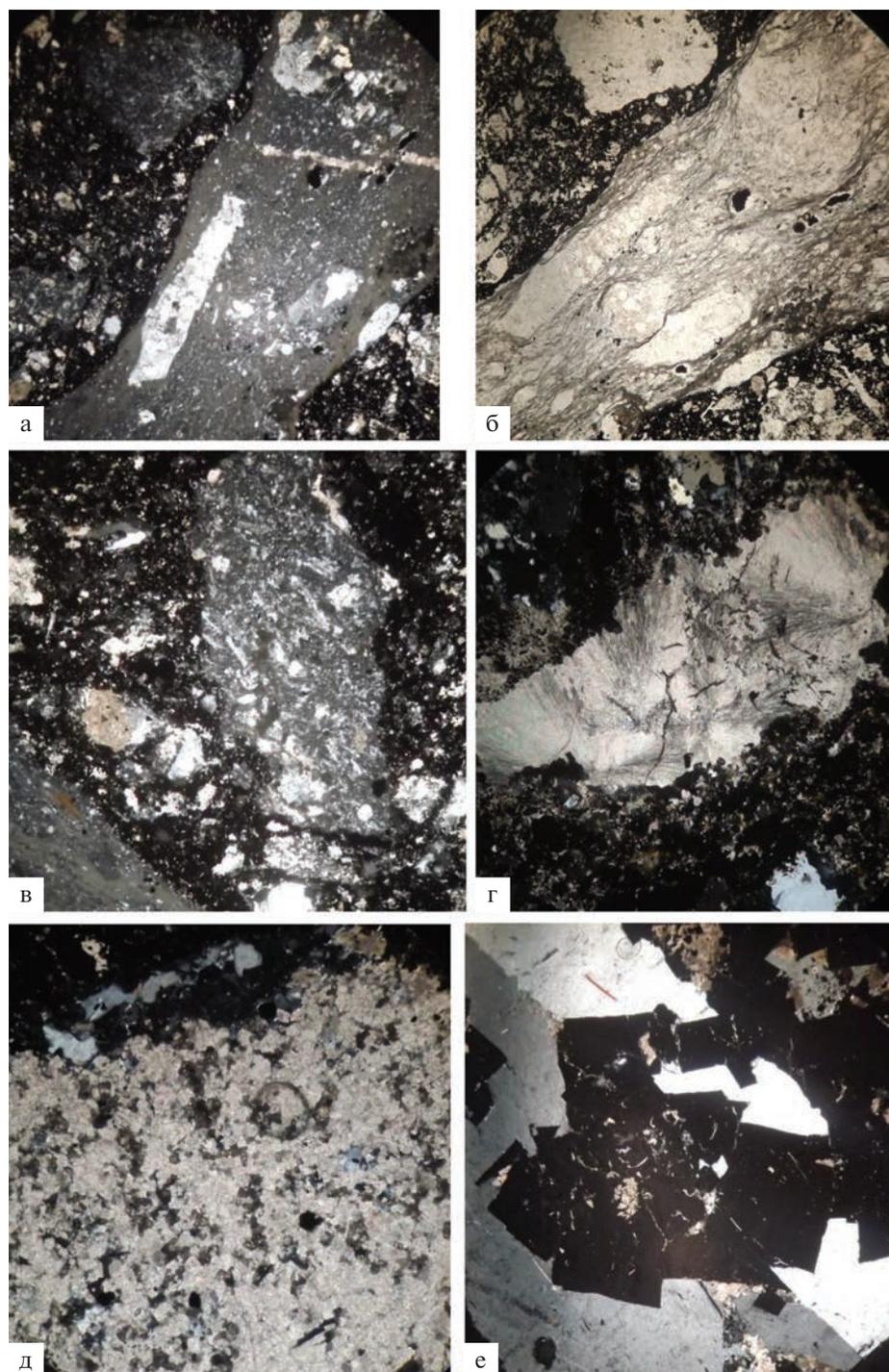


Рис. 7. Литологическая характеристика оруденелой туфоконглобрекчии в шлифах (Oz-21-10).

а – изотропный участок туфа с полурасстворенными обломками кварц-полевошпатовых пород (увеличение 10×10 , николи+); б – псевдофлюидальная текстура туфа (тот же участок шлифа, николи II); в – обломок трахита (?) в рудном цементе, мелкие фрагменты пород и обломок кварца (увеличение 10×10 , николи+); г – обломок сферолитового карбоната (метасоматический) в рудном цементе (увеличение 10×10 , николи+); д – обломок карбонатной породы с многочисленными вкраплениями сфалерита (изотропный) (увеличение 10×20 , николи+); е – крупнозернистый сросток кварца и флюорита (флюорит изотропный) (увеличение 10×5 , николи+).



Рис. 8. Детритовые цирконы из туфоконглобрекции, проба Oz 21-10.

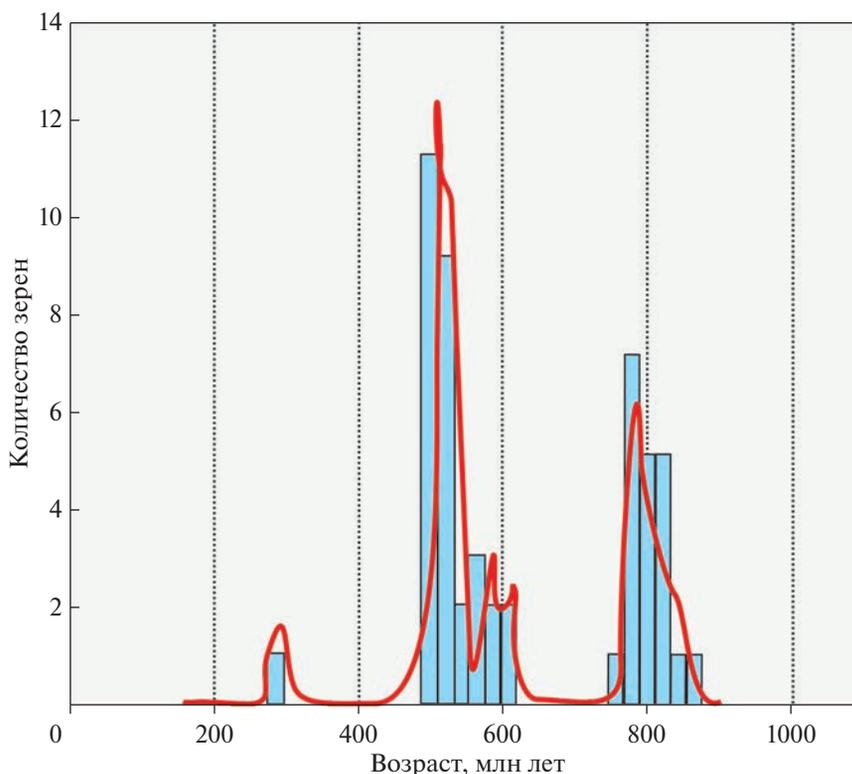


Рис. 9. Гистограмма распределения возрастов детритовых цирконов из оруденелой туфоконглобрекции (Oz-21-10) озерной пачки олдындинской свиты.

(Kedo) Byv., *Lophotriletes macropunctatus* Naum., *L. rarus* (Luber) Oshurk., *Acanthotriletes simplex* Naum., *Euryzonotriletes orbiculatus* (Waltz) Isch., *Vallatisporites irregularis* (Waltz) Oshurk., *V. variabilis* (Waltz) Oshurk., *V. dictyopterus* (Waltz) Byv., *Geminospora micromanifesta* (Naum.) Owens var. *microsetus* Kedo, *Densosporites irregularis* (Kedo) Andr., *Retispora macroreticulata* (Kedo) Byv. и род *Stelliospora* Byv. типичны для раннего карбона. В комплексе также эпизодически встречаются споры *Waltzisporea lobophora* (Waltz) Stapf. и *Apiculatisporis spinosus* (Naum.) Pot., впервые появляющиеся в карбоне и распространенные до перми. Для палинокомплекса характерно (до 23%) значительное число турнейских видов *Acanthotriletes mirabilis* Naum.,

Retusotriletes septalis Jusch., *Euryzonotriletes varius* Kedo, *Lophozonotriletes bellus* Kedo, *Reticulatisporites trivialis* (Kedo) Oshurk., *R. tenellus* (Byvsch.) Byvsch., *Chomotriletes concentricus* (Byv.) Oshurk., *Vallatisporites genuinus* (Iusch.) Byv., *Hymenozonotriletes minimus* Kedo, *Verrucosiporites mesogrumosus* (Kedo) Byv. Полученные палинологические данные позволяют ограничить время накопления изученных отложений озерной пачки турнейским веком раннего карбона.

Состав, строение и возраст изученных отложений позволяют сопоставлять их с верхней частью разреза кыджимитской толщи (D₃fm–C₁t), распространенной северо-восточнее Озерного месторождения, на водоразделе рек Ульзутуй–Ле-

вый Сурхебт (см. рис. 2), а также в бассейнах рек Кыджимит и Левая Олдында (см. рис. 1) [Руженцев и др., 2012; Гордиенко и др., 2013; Минина, 2014; Минина и др., 2016]. С породами кыджимитской толщи связано среднее по запасам, непромышленное месторождение Ульзутуйское (верхнее течение ручья Известковый, приток р. Ульзутуй), считающееся аналогом Озерного месторождения [Государственная ..., 2016 и др.].

ВЫВОДЫ

Комплексное биостратиграфическое и геохронологическое изучение терригенных, карбонатных и вулканогенно-осадочных пород рудонной озерной пачки верхней подсвиты олдындинской свиты Озерного месторождения, позволили получить новые данные о составе, возрасте и возможных источниках обломочного материала для этих пород.

1. Установлено, что изученные отложения представлены чередованием туфов; известковистых, кремнистых и углистых туффитов; слоистых пелитоморфных известняков; известняковых гравелитов, с прослоями и линзами в разной степени оруденелых туфоконглобрекций и пластами полосчатых колчеданных руд.

2. Новые палеонтологические данные (мшанки, водоросли, миоспоры) свидетельствуют о раннекаменноугольном, турнейском возрасте отложений озерной пачки.

3. Результаты U-Pb геохронологических исследований детритовых цирконов из оруденелой туфоконглобрекции показали, что обломочные цирконы имеют докембрийские и позднекембрийские оценки возраста и позволяют ограничить нижний предел времени их формирования как не древнее позднего кембрия. Основными источниками обломочного материала для нижнекаменноугольных пород озерной пачки могли быть метаморфические породы Амалатского массива и верхнекембрийские породы олдындинского субвулканического комплекса.

4. Полученные результаты позволяют сопоставлять отложения озерной пачки с верхней частью разреза кыджимитской толщи (D₃fm–C₁t) Курбино-Еравнинского рудного района и предполагают ее раннекаменноугольный возраст.

Таким образом, результаты настоящего исследования подвергают сомнению представления о раннекембрийском возрасте полиметаллического оруденения, предполагавшегося по данным предшественников [Тарасова и др., 1972; Дистанов и др., 1972; Ковалев, Дистанов, 1983 и др.]. Палеонтологические данные свидетельствуют в

пользу накопления отложений олдындинской свиты, включающих оруденение, в турнейском веке раннего карбона, а не в кембрии. В случае доказательства сингенетичности гидротермальных процессов рудообразования на месторождении, возраст руд можно будет считать раннекаменноугольным, об этом также может свидетельствовать отсутствие рудной минерализации в кембрийских эффузивах и биогермных известняках с кембрийскими археоциатами и водорослями.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Л.Н. Небекирутиной за палинологическое изучение проб, А.В. Патрахиной за петрографическое описание пород. Авторы также признательны В.В. Минину и М.Ш. Бардиной за помощь в оформлении иллюстраций к статье.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского Научного Фонда № 22-27-200141. Датирование детритовых цирконов выполнено при поддержке гранта Российского Научного Фонда № 22-17-00106.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аристов В.А., Катюха Ю.П., Минина О.Р., Руженцев С.В.* Стратиграфия и конодонты палеозоя Удино-Витимской складчатой системы (Забайкалье) // Материалы совещания: Геодинамическая эволюция литосферы Центрально-Азиатского складчатого пояса (от океана к континенту). Иркутск: ИЗК СО РАН, 2010. Т. 1. № 1. С. 24–26.
- Беличенко В.Г.* Каледониды Байкальской горной области. Новосибирск: Наука, 1977. 133 с.
- Бутов Ю.П.* Палеозойские осадочные отложения Саяно-Байкальской горной области. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 1996. 153 с.
- Васильев И.Л.* Геология Еравнинского рудного поля. Новосибирск: Наука, 1977. 126 с.
- Гордиенко И.В., Климук В.С., Посохов В.Ф.* Карбоновый вулканизм Витимского плоскогорья, Забайкалье: состав, Rb-Sr возраст, геодинамические условия формирования // Материалы II Всеросс. симпозиума по вулканологии и палеовулканологии: Вулканизм и геодинамика. Екатеринбург: ИГГ и УрО РАН, 2003. С. 72–78.
- Гордиенко И.В., Минина О.Р., Хегнер Э., Ситникова В.С.* Новые данные по составу и возрасту осадочно-вулканогенных толщ и интрузивов Еравнинского островодужного террейна (Забайкалье) // Материалы III Всеросс. симпозиума по вулканологии и палеовулканологии: Вулканизм и геодинамика. Улан-Удэ: БНЦ СО РАН, 2006. Т. 1. С. 154–158.
- Гордиенко И.В., Булгаков А.Н., Руженцев С.В. и др.* История развития Удино-Витимской островодужной си-

- стемы Забайкальского сектора Палеоазиатского океана в позднем рифее—палеозое // Геология и геофизика. 2010. № 5. С. 589—614.
- Гордиенко И.В., Нефедьев М.А., Платов В.С.* Строение, минеральные типы рудных месторождений и перспективы освоения Еравнинского рудного района Западного Забайкалья // Известия Сибирского отделения Секции наук о Земле РАЕН. 2013. № 1(42). С. 7—22.
- Гордиенко И.В.* Металлогения различных геологических обстановок Монголо-Забайкальского региона // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири. 2014. № 3. Ч. 1. С. 7—13.
- Гордиенко И.В., Нефедьев М.А.* Курбино-Еравнинский рудный район Западного Забайкалья: геолого-геофизическое строение, типы рудных месторождений, прогнозная оценка и перспективы освоения // Геология рудных месторождений. 2015. Т 57. № 2. С. 114—124.
- Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1 : 200000. Издание второе. Серия Баргузино-Витимская. Лист N-49-XXVIII (Гунда). Объяснительная записка / Отв. ред. И.Н. Тихомиров. СПб.: ВСЕГЕИ, 2016. 208 с.
- Дистанов Э.Г., Ковалев К.Р., Тарасова Р.С.* Геологическое строение и генезис Озерного свинцово-цинкового колчеданного месторождения (Западное Забайкалье) // Геология рудных месторождений. 1972. № 2. С. 3—22.
- Дистанов Э.Г., Ковалев К.Р.* Текстуры и структуры гидротермально-осадочных колчеданно-полиметаллических руд Озерного месторождения. Новосибирск: Наука, 1975. 172 с.
- Дистанов Э.Г.* Колчеданно-полиметаллические месторождения Сибири. Новосибирск: Наука, 1977. 351 с.
- Ковалев К.Р., Дистанов Э.Г.* О генезисе Озерного колчеданно-полиметаллического месторождения // Геология и геофизика. 1983. № 1. С. 32—41.
- Ланцева В.С.* Вулканизм Удино-Витимской зоны каледонид Западного Забайкалья (состав, возраст, геодинамические условия формирования) / Автореф. дисс. ... канд. геол.-мин. наук. Улан-Удэ: ГИН СО РАН, 2014. 18 с.
- Методические аспекты палинологии. М.: Недра, 1987. 223 с.
- Минина О.Р., Руженцев С.В., Аристов В.А. и др.* Новые данные по стратиграфии палеозоя Икат-Багдаринской и Еравнинской зон Забайкалья // Материалы совещания: Геодинамическая эволюция литосферы Центрально-Азиатского складчатого пояса (от океана к континенту). Иркутск: ИЗК СО РАН, 2008. Вып. 6. Т. 2. С. 38—41.
- Минина О.Р., Руженцев С.В., Аристов В.А.* Средний палеозой Еравнинской зоны Западного Забайкалья // Материалы международной конференции, посвященной памяти Е.А. Елкина: Биостратиграфия, палеогеография, события в девоне и карбоне. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. С. 110—112.
- Минина О.Р., Ветлужских Л.И., Ланцева В.С.* Стратиграфия и вулканизм нижнего и среднего палеозоя Байкальской горной области // Отечественная геология. 2013. № 3. С. 38—46.
- Минина О.Р.* Ранние герциниды Байкало-Витимской складчатой системы (состав, строение, геодинамическая эволюция) / Автореф. дисс. ... доктора геол.-мин. наук. Иркутск: ИЗК СО РАН, 2014. 36 с.
- Минина О.Р., Доронина Н.А., Некрасов Г.Е. и др.* Ранние герциниды Байкало-Витимской складчатой системы (Западное Забайкалье) // Геотектоника. 2016. № 3. С. 63—84.
- Нефедьев М.А., Виноградов Б.К.* Комплексование методов при прогнозировании и поисках рудных месторождений (на примере Озёрнинского и Эгитинского рудных узлов Западного Забайкалья). Новосибирск: Наука, 1982. 166 с.
- Руженцев С.В., Минина О.Р., Некрасов Г.Е.* Новые данные по геологии Еравнинской зоны (Удино-Витимская складчатая система, Забайкалье) // Материалы совещания: Геодинамическая эволюция литосферы Центрально-Азиатского подвижного пояса (от океана к континенту). Иркутск: ИЗК СО РАН, 2009. Т. 2. С. 54—56.
- Руженцев С.В., Минина О.Р., Аристов В.А. и др.* Геодинамика Еравнинской зоны (Удино-Витимская складчатая система Забайкалья): геологические и геохронологические данные // ДАН. 2010. Т. 434. № 3. С. 361—364.
- Руженцев С.В., Минина О.Р., Некрасов Г.Е. и др.* Байкало-Витимская складчатая система: строение и геодинамическая эволюция // Геотектоника. 2012. № 2. С. 3—28.
- Скрипников М.С., Кузнецов А.Б., Ветлужских Л.И., Каурова О.К.* Разнообразие археоциат и Sr-хемостратиграфия нижнего кембрия Западного Забайкалья (Удино-Витимская и Бирамьино-Янгудская зоны) // Доклады Российской академии наук. Науки о Земле. 2021. Т. 501. № 2. С. 184—191.
- Тарасова Р.С., Близнюк М.В., Бабкин И.Н.* О формационном типе и генезисе Озерного свинцово-цинкового колчеданного месторождения // Геология и генезис эндогенных рудных формаций Сибири. М.: Наука, 1972. Вып. 143.
- Царев Д.И.* Генезис Озерного колчеданно-цинкового месторождения в Забайкалье // Изв. АН СССР. 1983. № 11. С. 97—107.
- Царев Д.И., Фирсов А.П.* Проблема формирования колчеданных месторождений (на примере Забайкалья). М.: Наука, 1988. 144 с.
- Язмир М.М.* О распределении ископаемых форм в разрезах олдындинской свиты западной части Еравнинской зоны // Материалы по геологии и полезным ископаемым Бурятской АССР. Выпуск XV. Улан-Удэ: Бурятское книжное издательство, 1972. С. 57—65.
- Язмир М.М., Далматов Б.А., Язмир И.К.* Атлас фауны и флоры палеозоя и мезозоя Бурятской АССР. Палеозой. М.: Недра, 1975. 184 с.

New Data on the Age of Ozernoe Polymetallic Deposit (Western Transbaikal)

**O. R. Minina^{1, *}, I. V. Gordienko¹, B. B. Damdinov¹, V. S. Tashlykov¹, T. A. Gonerger¹,
M. S. Skripnikov¹, V. S. Lantseva¹, V. B. Khubanov¹, E. V. Kislov¹**

¹Dobretsov Geological Institute SB RAS, Sakhyanova str., 6a, Ulan-Ude, 670047 Russia

**e-mail: minina@ginst.ru*

The article presents the results of biostratigraphic and U-Pb geochronological (detrital zircons) studies of the volcanic-terrestrial lacustrine member of the upper subformation of the Lower Paleozoic Oldyndinskaya Formation, which contains pyrite-polymetallic ores of the Ozernoye deposit (Kurbino-Eravninsky ore region, Western Transbaikalia). The first, second and “crystal tuff” productive horizons of the first ore-bearing level of the ozernaya member were studied. It is represented by an alternation of tuffs, calcareous, siliceous, carbonaceous tuffites, pelitomorphic limestones, limestone gravelstones with interlayers and lenses of mineralized tuff-conglobeccia and layers of banded siderite pyrite ores. For the first time, bryozoans, algae, and palynoflora were found in calcareous tuffaceous siltstones and limestones of the second and “crystalline tuff” productive horizons. These data indicate the Early Carboniferous, Tournaisian time of sediment accumulation. The results of U-Pb geochronological studies of detrital zircons from the mineralized tuff-conglobeccia of the third productive horizon limit the lower limit of the rock formation time as not older than the Late Cambrian.

Keywords: Oldynda Formation, ozernaya member, biostratigraphy, detrital zircons, Early Carboniferous.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

В журнале “Литология и полезные ископаемые” помещаются статьи, содержащие законченные, еще не опубликованные результаты теоретических и экспериментальных работ, обзорные статьи, краткие сообщения по тематике журнала.

Авторы, направляющие статьи и краткие сообщения в журнал “Литология и полезные ископаемые”, должны соблюдать следующие обязательные правила.

1. Работа представляется в окончательно подготовленном для печати виде.

В редакцию присылается **электронный вариант статьи** (таблицы doc — в папке, рисунки jpg — в папке, макет статьи doc (вставить в конце статьи таблицы и рисунки с подписями)) **на e-mail редакции: lithology-gin@yandex.ru**, а также **через портал редакционно-издательской системы <https://publish.sciencejournals.ru>**. Объем статей не должен превышать одного авторского листа (до 24–28 печатных страницы, включая текст, список литературы, подписи к рисункам и таблицы), краткие сообщения — половины авторского листа. Количество рисунков не должно превышать 8 (восемь) рисунков на авторский лист.

2. К статье (в электронном варианте) прилагаются следующие сопроводительные документы: 1) сопроводительное письмо от организации, в которой данное исследование проводилось, 2) Договор о передаче авторского права для английской версии и Лицензионный договор для русской версии, 3) сведения об авторах статьи.

3. Рукопись должна быть напечатана на компьютере шрифтом Times New Roman 12 через полтора интервала с оставлением полей с левой и правой стороны. Все страницы должны быть пронумерованы, включая текст, список литературы, таблицы и подписи к рисункам. Все упоминаемые в статье величины и единицы измерения должны соответствовать стандартным обозначениям. В тексте статьи не допускаются сокращения (кроме стандартных), сокращенные названия поясняются при первом упоминании. Десятичные знаки пишутся через точку (например, 0.001); млн, млрд, мин, сек, м, см — без точки; тыс., вес. %, мас. % — с точкой.

4. Список литературы формируется в алфавитном порядке — сначала русские фамилии, затем иностранные. *Фамилии и Инициалы* автора(ов). Полное название книги (Название сборника). Город: Издательство, Год. Общее количество страниц (например, 123 с.) **или** *Фамилии и Инициалы* автора(ов). Полное название статьи // Название жур-

нала. Год. Т. 1. № 1. С. 11–22. В тексте статьи ссылка дается в квадратных скобках [Фамилия, год], если авторов больше двух [Фамилия первого автора и др., год], если работа приводится без авторов [Первое слово Названия работы ..., год], иностранные фамилии даются на языке оригинала. Например, [Иванов, 2011; Семенов, Белов, 2018; Петров и др., 2012; Литологические ..., 2015; Benioff, 1951; Scholz, Campos, 2012; Holschneider et al., 2012].

5. Иллюстрированный материал должен быть выполнен качественно, сканированные и заимствованные рисунки не принимаются. На картах обязательно указывать масштаб. На рисунках должно быть указано минимальное, соответствующее изложению в тексте, количество буквенных и цифровых обозначений, а также рисунки должны содержать минимальное количество надписей. Большая их часть дается под соответствующей подписью к рисунку. Включение в статью карт, разрезов и фотографий допускается лишь в полном соответствии с текстом. В подрисуночной подписи не допускается воспроизведение не буквенных знаков (штриховка, кружки, треугольники и т.д.). В номерах условных обозначений цифры даются прямым шрифтом, а буквы курсивом.

6. В связи с тем, что публикация английской версии Журнала дает ему международный статус, к качеству и оформлению рукописей предъявляются повышенные требования. Стиль изложения материала должен быть достаточно прост, четок и понятен для адекватного перевода на английский язык.

Статья оформляется следующим образом:

УДК 551...

НАЗВАНИЕ РАБОТЫ

© 2020 г. И. И. Иванов^{1,*}, П. П. Петров^{2,**},
С. С. Сидоров^{3,***}

¹Название Института, почтовый адрес, Москва, индекс Россия

²Название Института, почтовый адрес, Санкт-Петербург, индекс Россия

³Название Института, почтовый адрес, Екатеринбург, индекс Россия

*e-mail:

**e-mail:

***e-mail:

Поступила в редакцию

Аннотация до половины печатной страницы

Ключевые слова: 5–6 слов.

Текст статьи с разделами, отражающими ее содержание (например, Введение, Формулировка научной задачи, Исходные данные, Фактический материал, Методы исследования, Результаты исследования, Результаты и их обсуждение, Заключение), Список литературы, перевод “шапки” статьи с аннотацией и ключевыми словами, Таблицы, Подписи к рисункам, Рисунки.

Заголовки первого уровня набираются прямым заглавным шрифтом в центре строки, заголовки второго уровня — курсивом в центре стро-

ки, заголовки третьего уровня — подчеркивание в начале абзаца (если заголовков планируется больше, то допускается заголовок полужирным шрифтом строчными буквами в центре строки).

7. Редакция сохраняет за собой право сокращать присылаемые статьи и подвергать их правке!

8. Статьи, оформленные без соблюдения настоящих правил, возвращаются авторам без рассмотрения!