

УДК 550.42

ИЗОТОПНОЕ ОТНОШЕНИЕ $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ КАК ИНДИКАТОР ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ УСЛОВИЙ В ЭДИАКАРСКОМ ПАЛЕОБАССЕЙНЕ (РАЗРЕЗ Р. ЧАЯ, БАЙКАЛО-ПАТОМСКОЕ НАГОРЬЕ, ЮГ СРЕДНЕЙ СИБИРИ)

А. В. Чугаев^{1,*}, академик РАН И. В. Чернышев¹, Б. Г. Покровский²,
Г. В. Манджиева¹, Б. И. Гареев³, А. С. Садасюк¹, Г. А. Баталин³

Поступило 26.11.2018 г.

Обсуждены результаты изучения вариаций изотопного состава урана U ($^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$) в разрезе терригенно-карбонатных отложений эдиакарского возраста, вскрытых р. Чая на юге Средней Сибири. Измерения $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ в породах выполнены с помощью высокоточного ($\pm 0,07\%$, 2SD)-метода МС–ICP–масс-спектрометрии с применением двойного изотопного трассера ^{233}U – ^{236}U . Общий размах вариаций $\delta^{238}\text{U}$ в изученных карбонатных породах от $-0,91$ до $-0,01\%$. Экстремально низкие значения $\delta^{238}\text{U}$ ($-0,91$; $-0,9$; $-0,84\%$), установленные для ряда образцов из нижней части разреза, интерпретируются как результат воздействия на породы постседиментационных процессов. Для вышележащих отложений диапазон вариаций $\delta^{238}\text{U}$ от $-0,49$ до $-0,01\%$. При этом вверх по разрезу — закономерное “утяжеление” изотопного состава U , что свидетельствует о возникновении в это время (~ 550 млн лет назад) в палеобассейне анаэробных условий. Данный вывод согласуется с фактом повышенных в позднеэдиакарских осадочных породах рассматриваемого региона концентраций U , Mo , V .

Ключевые слова: $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ -изотопное отношение, МС–ICP–MS-метод, эдиакарский период, карбонатные породы, окислительно-восстановительные условия.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524853356-360>

Современные исследования природных вариаций изотопного состава урана U дали новый инструмент для идентификации условий протеканий геохимических процессов [1]. Механизм окисления-восстановления урана $\text{U(VI)} \leftrightarrow \text{U(IV)}$, обуславливающий фракционирование изотопов ^{238}U , ^{235}U и лежащий сейчас в основе интерпретации результатов измерений $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ в природных объектах, позволяет, в частности, реконструировать окислительно-восстановительные (далее REDOX) условия осадконакопления в морских бассейнах [2–6]. Наша работа посвящена одной из ключевых задач в этой области: идентификации геохимических обстановок, существовавших в Мировом океане в эдиакарский период (~ 635 – 540 млн лет назад), во время которого, по мнению многих исследователей, на Земле сформировалась кислородная атмосфера, близкая к современной [7], и появились первые крупные животные (эдиакарская фауна).

Непосредственный объект изучения — неопротерозойские осадочные толщи Байкало-Патомского нагорья (БПН) юга Средней Сибири. Их накопление происходило в тонийско-эдиакарское время в условиях пассивной континентальной окраины Сибирского кратона [8, 9]. В нашей работе, являющейся развитием ранее выполненного нами исследования [6], впервые установлено закономерное (снизу вверх) “утяжеление” изотопного состава U в верхней части эдиакарских отложений БПН. Этот факт в сочетании с геохимическими особенностями пород рассматривают как признак возникновения в это время в палеобассейне восстановительных (анаэробных) условий. Он согласуется с палеотектоническими реконструкциями, указывающими на накопление осадков в позднеэдиакарское время в условиях полужулированного бассейна.

Изученные карбонатные породы из разреза эдиакарских отложений на западе БПН обнажены в бортах долины р. Чая (рис. 1). Здесь поздненеопротерозойско-кембрийские осадочные породы слагают непрерывный разрез общей мощностью >1500 м. К эдиакарским образованиям отнесены отложения голоустенской, улунтуйской, никольской, ченчинской, миньской свит. Выше по разрезу залегают карбонатные породы нижнекембрийских усатовской, лимпейской, чечуйской свит. Толща эдиакар-

¹ Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской Академии наук, Москва

² Геологический институт Российской Академии наук, Москва

³ Казанский (Приволжский) федеральный университет, Республика Татарстан

*E-mail: vassachav@mail.ru

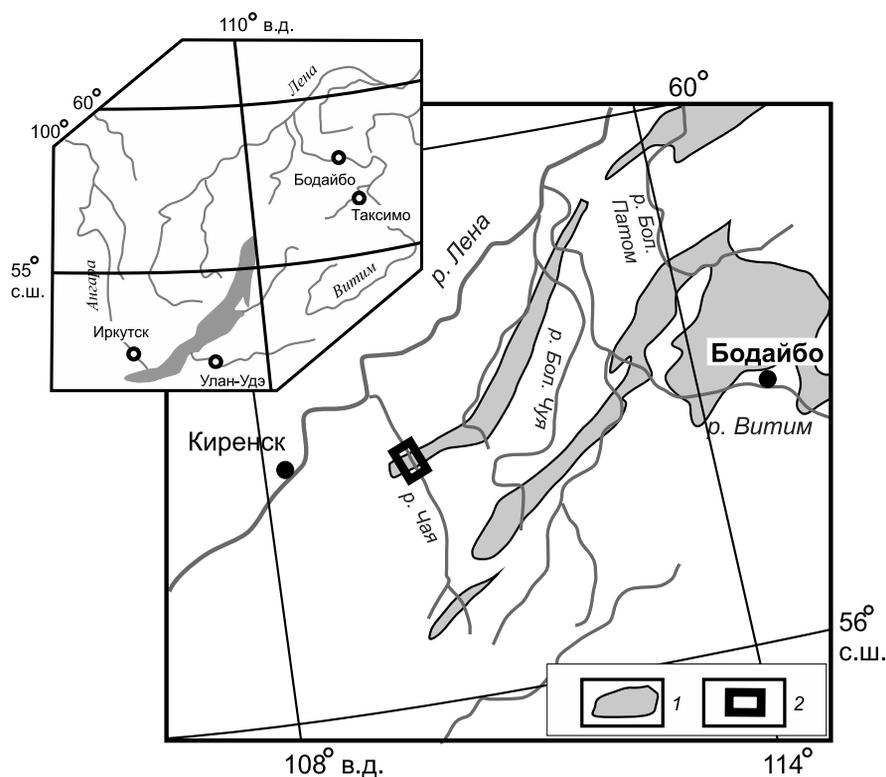


Рис. 1. Схема распространения эдиакарских отложений патомского комплекса на юге Средней Сибири [10]. 1 — выходы эдиакарских метаосадочных пород патомского комплекса; 2 — расположение изученного разреза эдиакарских пород в районе р. Чая.

ских отложений сложена терригенными (метапесчаники, алевролиты, сланцы) и карбонатными (известняки, доломиты, мергели) породами, а также их переходными разновидностями (рис. 2). В целом породы карбонатного состава по своему объёму преобладают. В [10] приведено более подробное описание этих пород, в частности показано, что эдиакарские карбонатные отложения — контрастные по величине $\delta^{13}\text{C}$, изменяющейся в широком диапазоне от $-10,8$ до $8,6\text{‰}$. При этом наблюдается отчётливая корреляция между величиной $\delta^{13}\text{C}$ и положением пород в стратиграфическом разрезе. Наиболее тяжёлый изотопный состав С устанавливается для известняков и доломитов улунтуйской свиты, тогда как карбонатные породы ченчинской свиты, напротив, характеризуются наиболее лёгким изотопным составом и соответствуют важнейшему стратиграфическому маркеру позднего эдиакария — “событию Шурам-Вонока” (рис. 2).

Высокоточные измерения $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ проводили с помощью многоколлекторной масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ICP-MS) с использованием двойного изотопного трассера ^{233}U – ^{236}U [2]. Применявшаяся нами методика изотопного анализа подробно описана в [11]. Измерения проводили на масс-спектрометре NEPTUNE

PLUS с Jet-интерфейсом. Корректирование измеренных величин $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ в образцах на эффект приборной масс-дискриминации проводили по опорному значению $^{236}\text{U}/^{233}\text{U} = 1,03183 \pm 0,00005$ в трассере, который был откалиброван с помощью изотопных стандартных образцов U CRM-112A, IRMM-3184, для которых значения $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ принимали согласно данным [12]. Отработанная и применённая нами методика химической подготовки проб для изотопного анализа U [13] в карбонатных породах включала растворение только их карбонатной части в 4 М HCl при комнатной температуре, добавление трассера и процедуры ионообменного выделения U последовательно на трёх сорбентах — анионите, катионите, селективном на U сорбенте UTEVA. Точность метода, оценённая по результатам параллельных анализов стандартного образца U IRMM-3184 и образцов горных пород GSP-1 и RMG-1, $\pm 0,008\%$ (2SD).

Данные о вариациях $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ в разрезе эдиакарских отложений получены по 11 пробам, представляющим различные по литологическому составу карбонатные породы трёх свит: улунтуйской (5 проб), никольской (1 проба), ченчинской (5 проб) (табл. 1). В целом они характеризуют разрез общей мощностью ~ 1000 м. Для изученной серии пород

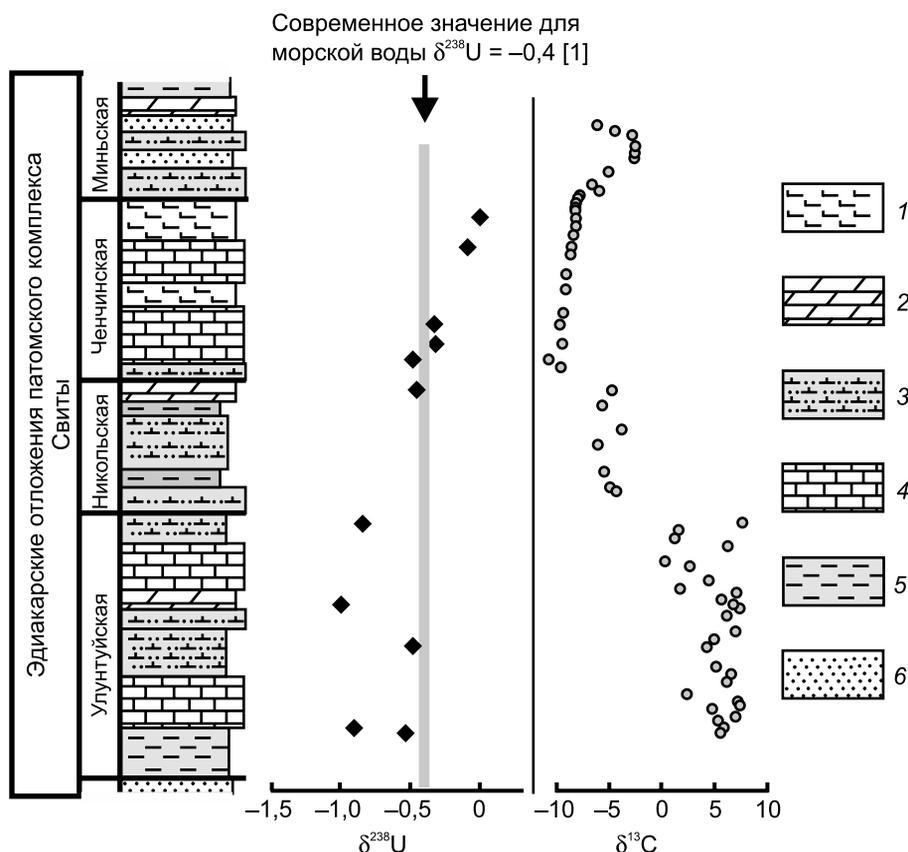


Рис. 2. Вариации изотопного состава U ($\delta^{238}\text{U}$) и C ($\delta^{13}\text{C}$) в эдиакарских карбонатных породах патомского комплекса из разреза в районе р. Чаа. Схема стратиграфического разреза и данные $\delta^{13}\text{C}$ для карбонатных пород заимствованы из [10]. 1 — мергели; 2 — доломиты, глинистые доломиты; 3 — известковистые сланцы, алевролиты; 4 — известняки, глинистые известняки; 5 — глинистые сланцы, алевролиты; 6 — песчаники, карбонатсодержащие песчаники.

рассчитанные относительные величины $\delta^{238}\text{U}$ (табл. 1. Примечание) изменяются в от $-0,91\%$ до $-0,01\%$ и охватывают большую часть установленного к настоящему времени диапазона вариаций $\delta^{238}\text{U}$ в современных и древних морских карбонатах [1]. При этом отложения разных свит отличаются по масштабу вариаций $\delta^{238}\text{U}$. Наибольшей неоднородностью $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ характеризуются карбонаты улунтуйской свиты (от $-0,91$ до $-0,48\%$), тогда как в породах ченчинской свиты диапазон $\delta^{238}\text{U}$ существенно уже (от $-0,49$ до $-0,01\%$) и смещён в область более “тяжёлых” значений. Особенность карбонатов ченчинской свиты — также систематически более высокие концентрации в них U ($0,8$ – $16,9$ мкг/г) по сравнению с нижележащими отложениями улунтуйской, никольской свит (в среднем $\sim 0,5$ мкг/г).

Экстремально низкие значения $\delta^{238}\text{U}$ ($-0,91$; $-0,90$; $-0,84\%$), которые получены для большей части пород улунтуйской свиты, в целом не типичны для карбонатных отложений морского происхождения. “Лёгкий” изотопный состав U ($\delta^{238}\text{U}$ вплоть до $-0,8\%$) был отмечен, например, в карбонатах, отложение которых происходило на границе верхней

перми—нижнего триаса при смене в морском палеобассейне окислительных условий на восстановительные [3]. Низкие значения $\delta^{238}\text{U}$ в карбонатах улунтуйской свиты в сочетании с высокими величинами $\delta^{13}\text{C}$ указывает на резко восстановительные условия в палеобассейне во время их отложения. Повышенный разброс $\delta^{138}\text{U}$, фиксируемый для данного стратиграфического горизонта, вероятней всего, обусловлен диагенетическими и/или постседиментационными процессами [1, 2]. Такой вывод подтверждается наличием положительной корреляции ($R = 0,85$) между $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ и Mn/Sr в карбонатах улунтуйской свиты, а также большим масштабом вариаций изотопного состава кислорода ($\delta^{18}\text{O} = 16,5$ – $23,2\%$) [10].

В разрезе отложений ченчинской свиты прослежено закономерное “утяжеление” изотопного состава U снизу вверх. При этом проявлена значимая положительная ($R = 0,98$) корреляция между величинами $\delta^{238}\text{U}$ и $\delta^{13}\text{C}$. Постседиментационные процессы в породах ченчинской свиты по сравнению с отложениями улунтуйской свиты проявлены слабее, о чём свидетельствуют более низкий коэффи-

Таблица 1. Результаты изучения вариаций изотопного отношения $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ в карбонатных породах эдиакарского возраста (юг Средней Сибири)

Номер образца	Порода	Положение в разрезе, м ⁽¹⁾	U, мкг/г ⁽²⁾	$^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$	$\delta^{238}\text{U}$ ⁽³⁾	$\delta^{13}\text{C}$ ⁽⁴⁾
Ченчинская свита						
99/08	Строматолитовый известняк	220	2,7	137,830 (май 2018)	-0,05	-8,2
				137,843 (октябрь 2018)	-0,04	
96/08	То же	185	2,7	137,824	-0,09	-8,6
91/08	» »	85	0,79	137,791	-0,33	-9,7
90/08	» »	60	0,87	137,792	-0,32	-9,5
78/08	Известняк	40	16,9	137,770	-0,49	-10,8
Никольская свита						
73/08	Известковистый доломит	90	0,29	137,774	-0,46	-6,1
Улунтуйская свита						
68/08	Известняк	290	0,67	137,721	-0,84	7,4
57/08	Доломит	185	0,51	137,711	-0,91	8,0
53/08	Глинистый доломит	120	0,47	137,770	-0,48	4,1
43/08	Известковая брекчия	17	0,40	137,713	-0,90	5,6
41/08	Известняк	10	0,95	137,763	-0,54	5,4

Примечание. 1) расстояние места отбора образца в разрезе от основания свиты; 2) содержание U определено методом изотопного разбавления; 3) $\delta^{238}\text{U} = \left[\frac{(^{238}\text{U}/^{235}\text{U})_{\text{обр}}}{(^{238}\text{U}/^{235}\text{U})_{\text{ст}}} - 1 \right] \cdot 1000$, где $(^{238}\text{U}/^{235}\text{U})_{\text{обр}}$ — измеренное значение в образце; $(^{238}\text{U}/^{235}\text{U})_{\text{см}}$ — значение в стандартном образце CRM 112A (145) = 137,837 ± 15 [12]; 4) значения $\delta^{13}\text{C}$ [10].

коэффициент корреляции ($R = 0,56$) между $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ и Mn/Sr и меньший диапазон вариаций $\delta^{18}\text{O}$ (19,4–23,7‰) [10]. С учётом этих фактов вариации $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ в породах этого стратиграфического интервала, вероятней всего, имеют первичную природу и отражают таковые в осадочном палеобассейне позднеэдиакарского времени.

Общая концентрация U в чисто карбонатных породах (т.е. без примеси силикатного компонента) определяется наличием в них главным образом U двух типов. Это: 1) первичный уран, поступавший непосредственно из морской воды и содержащийся в кальците и/или арагоните; 2) аутигенный U, привнос которого в осадок происходил при диагенезе осадка и был связан с процессом восстановления в анаэробных условиях U морской воды $\text{U(VI)} \rightarrow \text{U(IV)}$ [14]. Восстановленный U аутигенного происхождения имеет более “тяжёлый” изотопный состав по сравнению с U морской воды. Следовательно, закономерное повышение величины $\delta^{238}\text{U}$ в разрезе ченчинской свиты может рассматриваться как признак нарастания в зоне осадконакопления анаэробных (euxinic) условий в это время, что согласуется с результатами изучения изотопного состава U в неопротерозойских породах в других частях БПН [6]. В изученных разрезах позднеэдиакарские терригенные породы по сравнению с нижележа-

щими отложениями обладают систематически более “тяжёлыми” величинами $\delta^{238}\text{U}$ (от -0,18 до -0,11‰) и повышенными содержаниями в них Mo, V [9]. Эти элементы, как и U, относятся к числу геохимических индикаторов, чувствительных к изменению REDOX-условий. Высокий уровень концентрации этих элементов в осадках свидетельствует о наличии восстановительных условий в палеобассейне в это время. Согласно геотектоническим реконструкциям накопление осадков в позднеэдиакарское время происходило в полуизолированном морском бассейне, возникшем при аккреции Байкало-Муйского террейна к Сибирскому кратону [8, 9]. Предполагают [8], что бассейн в это время характеризовался низкой скоростью циркуляции придонных вод и активным поступлением органического вещества в зоны осадконакопления, что в итоге могло привести к возникновению в нём анаэробных условий. Карбонаты с высокими значениями $\delta^{13}\text{C}$ на стратиграфическом уровне улунтуйской свиты регистрируются по всему миру [15]. Поэтому возможно, что в Океане соответствующего времени восстановительные (апoxic) условия могли иметь глобальное распространение.

Источник финансирования. Работа выполнена в рамках исследований по гранту Российского научного фонда (РНФ) № 16–17–10221.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Andersen M.B., Stirling C.H., Weyer S.* // *Rev. Mineral. & Geochem.* 2017. V. 82. P. 799–850.
2. *Stirling C.H., Anderson M.B., Potter E.K., Halliday A.N.* // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 2007. V. 264. P. 208–225.
3. *Brennecka G.A., Herrmann A.D., Algeo T.J., Anbar A.D.* // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 2011. V. 108. P. 17631–17634.
4. *Kendall B., Brennecka G.A., Weyer S., Anbar A.D.* // *Chem. Geol.* 2013. V. 362. P. 105–114.
5. *Rolison J.M., Stirling C.H., Middag R., Rijkensberg M.J.* // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 2017. V. 203. P. 69–88.
6. *Чугаев А.В., Чернышев И.В., Будяк А.Е., Манджиева Г.В., Садасюк А.С., Гареев Б.И.* // *ДАН.* 2019. Т. 484. № 4.
7. *Lyons T.W., Reinhard C.T., Planavsky N.J.* // *Nature.* 2014. V. 506. № 7488. P. 307–315.
8. *Немеров В.К., Станевич А.М., Развозжаева Э.А., Будяк А.Е., Корнилова Т.А.* // *Геология и геофизика.* 2010. Т. 51. № 5. С. 729–747.
9. *Чугаев А.В., Будяк А.Е., Чернышев И.В., Дубинина Е.О., Гареев Б.И., Шатагин К.Н., Тарасова Ю.И., Горячев Н.А., Скузоватов С.Ю.* // *Петрология.* 2018. Т. 26. № 3. С. 213–244.
10. *Покровский Б.Г., Буякайте М.И.* // *Литология и полезные ископаемые.* 2015. № 2. С. 159–186.
11. *Чернышев И.В., Голубев В.Н., Чугаев А.В., Баранова А.Н.* // *Геохимия.* 2014. № 12. С. 1059–1078.
12. *Richter S., Eykens R., Kühn H., Aregbe Y., Verbruggen A., Weyer S.* // *Int. J. Mass Spectrometry.* 2010. V. 295. P. 94–97.
13. *Манджиева Г.В., Садасюк А.С., Чернышев И.В., Шатагин К.Н., Чугаев А.В., Гареев Б.И.* // *Масс-спектрометрия.* 2018. Т. 15. № 1. С. 12–21.
14. *Romaniello S.J., Herrmann A.D., Anbar A.D.* // *Chem. Geol.* 2013. V. 362. P. 305–316.
15. *Halverson G.P., Wade B.P., Hurtgen M.T., Barovich K.M.* // *Precamb. Res.* 2010. V. 182. P. 337–350.

**$^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ ISOTOPIC RATIO AS REDOX CONDITIONS MARKER
IN EDIACARIAN PALEOBASIN: SECTION IN CHAYA RIVER,
BAIKAL–PATOM HIGHLAND, SOUTH OF MIDDLE SIBERIA**

**A. V. Chugaev¹, Academician of the RAS I. V. Chernyshev¹, B. G. Pokrovsky²,
G. V. Mandzhieva¹, B. I. Gareev³, A. S. Sadasyuk¹, G. A. Batalin³**

¹ Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry
of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

² Geological Institute RAS, Research Organization
of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

³ Kazan Federal University, Kazan, Russian Federation

Received November 26, 2018

This article is devoted to a study of variations in the U isotopic composition ($^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$) in the section of clastic–carbonate Ediacaran sediments exposed along the Chaya River in the southern part of Central Siberia (Russia). Measurements of $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ in the rocks were performed using a high-precision ($\pm 0.07\%$, 2SD) MC–ICP–MS with a ^{233}U – ^{236}U double isotope spike. The total variation range of $\delta^{238}\text{U}$ in the studied carbonate rocks was -0.91 to -0.01% . Extremely low values of $\delta^{238}\text{U}$ (-0.91% , -0.9% , and -0.84%), which were found in a number of samples from the lower part of the section, are interpreted as the result of postsedimentation processes affecting the rocks. In the overlying sediments, the range of $\delta^{238}\text{U}$ variations is smaller from -0.49 to -0.01% . Here, regular “weighting” of the U isotopic composition observed upwards through the section indicates an increase in the reduction conditions at this time (about 550 Ma) in the paleobasin. This conclusion is consistent with the elevated concentrations of U, Mo, and V in the Late Ediacaran sedimentary rocks of the region studied.

Keywords: $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ isotopic ratio, MC–ICP–MS method, Ediacarian Period, carbonate rocks, REDOX condition.