

УДК 549:550.93:552.5

ОСНОВАНИЕ ВЕНДА НА ЮЖНОМ УРАЛЕ: Rb–Sr ВОЗРАСТ ГЛАУКОНИТОВ БАКЕЕВСКОЙ СВИТЫ

© 2019 г. Т. С. Зайцева¹*, А. Б. Кузнецов¹, В. М. Горожанин², И. М. Горохов¹,
Т. А. Ивановская³, Г. В. Константинова¹

¹ Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, Санкт-Петербург

² Институт геологии, Уфимский федеральный исследовательский центр РАН, Уфа

³ Геологический институт РАН, Москва

*e-mail: z-t-s@mail.ru

Поступила в редакцию 03.02.2019 г.

Принята к публикации 28.03.2019 г.

Выполнено минералогическое, кристаллохимическое и изотопно-геохронологическое изучение глобулярных слоистых силикатов (ГСС) глауконит-иллитового ряда из бакеевской свиты, базального члена ашинской серии венда Южного Урала. Мономинеральные размерные и плотностные фракции глобул представлены Al-глауконитом и иллитом. Впервые Rb–Sr датирование ГСС бакеевской свиты проведено в сочетании с моделированием распределения катионов в их структуре и сопоставлением с данными мессбаэровской и ИК-спектроскопии. Rb–Sr возраст глауконитов бакеевской свиты равен 642 ± 9 млн лет. Минералого-геохимические характеристики и теоретические расчеты показывают, что стратиграфическая значимость этого возраста представляется достаточно обоснованной. Первичное отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в среде глауконитизации равно 0.7080 ± 0.0009 и в пределах погрешности согласуется с этим отношением в морской воде венда. Таким образом, нижняя граница венда на Южном Урале имеет возраст около 640 млн лет.

Ключевые слова: Rb–Sr возраст, мессбаэровская спектроскопия, ИК-спектроскопия, глобулярные слоистые силикаты, венд, Южный Урал.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-592X27582-96>

ВВЕДЕНИЕ

Объем и возраст границ венда, как переходного подразделения между протерозоем и фанерозоем, до сих пор остаются одними из наиболее дискуссионных вопросов в хроностратиграфии верхнего докембрия (Келлер и др., 1977; Семихатов и др., 2004, 2015; Хоментовский, 2008; Голубкова и др., 2010; Гражданкин, Маслов, 2015 и др.). Венд, как особое подразделение, впервые был выделен для докембрийского чехла Восточно-Европейской платформы (Соколов, 1952), где терригенные отложения валдайской серии несогласно залегают на палеопротерозойском фундаменте и рифейских грабенах. Вместе с тем вендские отложения содержат ископаемые отпечатки макроостатков и микрофоссилии, которые не имеют кембрийских аналогов и более разнообразны, чем рифейские. На северо-западе платформы в основании вендских отложений обособлялся мощный комплекс ледниковых отложений (тиллитов, флювиогляциальных песча-

ников и ленточных глин), объединенных в лапландский горизонт со стратотипом на п-ове Варангер. Изначально именно по этим признакам венд получил свое обоснование как период последнего крупного оледенения на платформе, сменившегося трансгрессией и развитием бесскелетных многоклеточных организмов и крупного фитопланктона (Келлер и др., 1977; Вендская..., 1985). Позднее венд был утвержден в ранге системы Общей стратиграфической шкалы (ОСШ). Аналогичные палеонтологические и палеогеографические признаки наблюдались в позднедокембрийских отложениях Австралии, Сибири, Северной Америки, Африки, Китая, Урала и других регионов, что позволило рассматривать венд в качестве терминального подразделения протерозоя для Международной стратиграфической шкалы (МСШ) в 1980-х–1990-х годах (Harland et al., 1990). Несмотря на это, терминальным подразделением протерозоя в МСШ был утвержден эдиакарий (Knoll et al.,

2004), стратотипом которого является терригенно-карбонатная последовательность в Южной Австралии, не включающая подстилающие ледниковые отложения.

Недостаточная изученность вендских отложений Восточно-Европейской платформы и прилегающих территорий стала одной из причин потери внимания к венду. В последние годы верхний отдел венда в объеме редкинского и котлинского горизонтов на Восточно-Европейской платформе получил удовлетворительную био-стратиграфическую характеристику (Вейс и др., 2006; Воробьева и др., 2006; Гражданкин и др., 2011; Голубкова и др., 2018 и др.), позволившую стратифицировать этот отдел и проследить его верхнюю границу. В отличие от этого, нижняя граница венда, установленная по основанию лапландского ледникового горизонта, до сих пор не имеет биостратиграфического обоснования. Возраст нижней границы венда в разные годы оценивался в интервале от 650 до 600 млн лет (Стратотип..., 1983; Дополнения..., 2000; Гражданкин, Маслов, 2015; Семихатов и др., 2015). Такой разброс объясняется использованием различных по надежности изотопно-геохронологических данных и доступного геологического материала.

На Южном Урале следы лапландского оледенения присутствуют на восточном и западном склоне Башкирского поднятия. На западном склоне нижняя граница венда проводится по основанию терригенной бакеевской свиты, которая с размывом залегает на карбонатных породах стратотипа верхнего рифея (Беккер, 1975; Стратотип..., 1983). На юго-востоке в качестве аналогов бакеевской свиты выделяются песчаная толпаровская и глинистая суировская свиты, которые несогласно залегают на рифейских породах и в отличие от первой включают тиллиты (Стратотип..., 1983; Келлер и др., 1984; Горожанин, 1986; Маслов, 2000). Однако бакеевская свита содержит глаукониты, которые являются потенциальным осадочным геохронометром.

Глаукониты (глобулярные слоистые силикаты – ГСС) широко используются для Rb–Sr и K–Ar датирования в докембрии, поскольку позволяют получать информацию о времени накопления осадочных формаций (Полевая, Казаков, 1960; Семихатов и др., 1987; Горохов и др., 1995; Зайцева и др., 2008, 2016, 2017). Эффективность изотопного датирования глауконитов определяется степенью их постдиагенетических преобразований, связанных с особенностями литогенеза датируемых серий. Эти преобразования могут приводить к потере радиогенных компонентов Rb–Sr и K–Ar систем, не оставляя минералогически различимых нарушений в слюдах; как

следствие, наблюдаемый возраст глауконитов может оказаться “омоложенным” на десятки миллионов лет (Grant et al., 1984; Зайцева и др., 2018).

Первая попытка определения возраста бакеевской свиты была сделана по валовым пробам минералогически неизученного глауконита K–Ar методом (Беккер, 1975). Проведенное позднее минералогическое изучение бакеевских глауконитов показало присутствие в глобулах эпигенетических участков с более упорядоченной структурой слюды, что выразилось в замещении ионов железа в структуре минералов ГСС на алюминий (Горожанин, 1986). Для минимизации этого эффекта был предложен специальный способ выделения наиболее железистых (как правило, наименее измененных) фракций глауконита по плотности и магнитным свойствам (Горожанин, 1986). Rb–Sr возраст “наиболее железистых” глауконитов бакеевской свиты оказался древнее по сравнению с возрастом валовых проб (Козлов, Горожанин, 1993). Однако полноценное использование методики магнитной сепарации для выделения наименее измененных фракций глауконита в бакеевской свите осложнено особым характером эпигенетического процесса, проявленным в интенсивном ожелезнении вмещающих песчаников.

В связи с этим для бакеевских глауконитов нами предпринято дополнительное изучение их кристаллохимической структуры методами мессбауэровской и ИК-спектроскопии, с целью выяснения картины распределения октаэдрических катионов, что наряду с традиционным минералого-геохимическим и рентгеновским исследованием должно помочь в выборе материала для изотопного датирования и получении более достоверных геохронологических данных. Новые данные призваны уточнить возраст бакеевской свиты, слагающей нижние горизонты ашинской серии и определяющей основание венда на Южном Урале.

ВЕНД ЮЖНОГО УРАЛА

Мощный (около 2 км) терригенный комплекс ашинской серии на западном склоне Башкирского поднятия (рис. 1) представляет венд на Южном Урале (Келлер и др., 1984; Вендская..., 1985; Козлов и др., 1986). Отложения серии с глубоким эрозионным размывом залегают на породах стратотипа верхнего рифея и несогласно перекрыты девонскими кварцитами. Ашинская серия объединяет семь свит: толпаровскую, суировскую, бакеевскую, урюкскую, басинскую, кукарскую и зиганскую. Отложения верхних свит имеют относительно близкую мощность и однородный литологический состав,

выдержанный на большой площади в пределах Башкирского поднятия. Названные отложения представляют собой предгорную молассу, образованную при размыве древнего орогена (Беккер, 1988). Басинская и зиганская свиты содержат отпечатки ископаемой бесскелетной макрофауны, типичной для эдиакария и верхних отделов венда (Беккер, 1992; Разумовский и др., 2015).

Отложения самых нижних горизонтов серии (толпаровская, суировская и бакеевская свиты) распространены локально и заполняют протяженные палеопрогреты, прорезанные ледником в породах рифея (Горожанин, 1988; Маслов, 2000; Пучков, 2010). В стратиграфической схеме докембрия Башкирского поднятия терригенные отложения, залегающие между карбонатными породами каратавской серии верхнего рифея и аркозовыми песчаниками урюкской свиты ашинской серии, традиционно относятся к нижнему венду (рис. 2).

Бакеевская свита – стратиграфическое подразделение, выделенное Ю.Р. Беккером (1975) в основании урюкской свиты и отнесенное им к базальному уровню венда. Свита представлена преимущественно полевошпат-кварцевыми песчаниками, алевролитами и глинистыми сланцами с редкими прослоями конгломератов (иногда тиллитоподобных). Отложения свиты содержат многочисленные линзы глауконита и гематитовых руд. В типовом разрезе на левом берегу р. Зилим в районе д. Бакеево мощность свиты достигает 140 м. Здесь же по правому берегу р. Зилим в 250 м выше устья р. Сарышка и в 6.5 км выше д. Бакеево отложения свиты несогласно залегают на известняках укской свиты (Козлов и др., 1986). В пределах Башкирского поднятия бакеевские отложения слагают крылья Алатауского антиклинория и узкой полосой протягиваются вдоль западного борта Сулеймановской синклинали (рис. 1).

Мощный комплекс ледниковых отложений выделяется вблизи д. Толпарово в 20 км севернее д. Бакеево. Этот комплекс, в составе толпаровской и суировской свит, расположен в Алатауском антиклинории, где заполняет глубокую палеодолину шириной 18–20 км и глубиной свыше 1 км (Горожанин, 1988). Ледниковые отложения здесь с размывом залегают на известняках инзерской свиты верхнего рифея и перекрываются песчаниками урюкской свиты. Нижняя, толпаровская, свита (400–500 м) сложена полевошпат-кварцевыми песчаниками с линзами тиллитовидных конгломератов и угловатыми обломками подстилающих рифейских карбонатных пород. Верхняя, суировская, свита (600–700 м) представлена алевроглинистыми породами с подводно-оползневыми складками и признаками марино-гляциальной седиментации в бескислородной среде (Келлер и др., 1984; Горожанин и др., 2015). Наличие глубокой протяженной эрозионной впадины и продуктов разрушения подстилающих пород указывает на крупномасштабную экзарацию рифейского ложа.

На восточном склоне Башкирского поднятия в Бельской впадине между известняками укской свиты верхнего рифея и гравелито-песчаниками

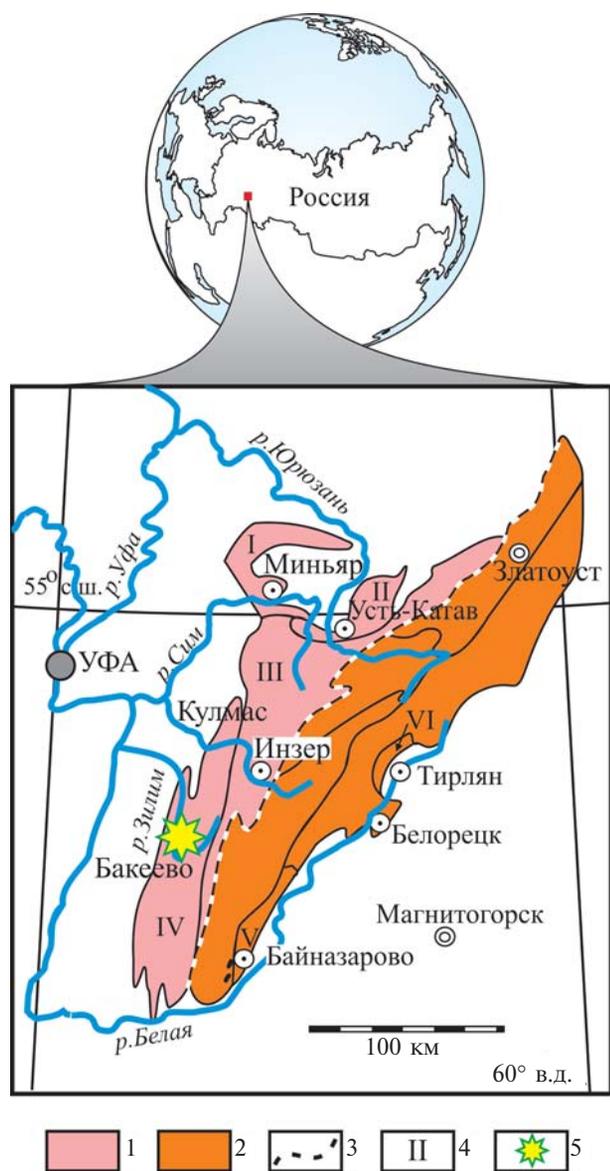


Рис. 1. Схема строения Башкирского антиклинория и положение изученного разреза бакеевской свиты из открытых обнажений и в скважине № 23, пробуренной на р. Зилим вблизи д. Бакеево.

1 – внешняя фациальная зона, 2 – внутренняя фациальная зона, 3 – граница между внешней и внутренней зонами, 4 – структурные единицы зон, 5 – положение изученного разреза. Структурные единицы: I – Каратауская антиклиналь, II – Сулеймановская антиклиналь, III – Инзерский синклиниорий, IV – Алатауский антиклинорий, V – Бельская впадина, VI – Тирлянская мульда.

байназаровской свиты (аналога урюкской свиты) венда залегают кварцевые песчаники криволюкской свиты (100–250 м) и “микститы” кургашлинской свиты (160–200 м). “Микститы” и пачки “мусорных” песчаников с многочисленными линзами гравелитов и конгломератов изначально рассматривались как моренные (Лунгерсгаузен, 1947) и тиллитоподобные (Беккер, 1988).

Таким образом, нижневендский стратиграфический уровень жестко “зажат” между породами стратотипа верхнего рифея и отложениями ашинской молассы венда. Мощность бакеевских, толпаровско-суировских и кургашлинских отложений значительно варьирует от 140 до 1200 м. По литологическому составу и фаціальным осо-

бенностям отложения нижнего венда Южного Урала существенно отличаются от осадков типичных моласс. Первые представляют осадочную последовательность, где континентальная морена сменяется марино-гляциальными и мелководными литоральными осадками. В целом они формируют региональный гляциогоризонт, образование которого было генетически связано с одной из эпох неопротерозойских оледенений.

Возраст карбонатных пород инзерской и миньярской свит, которые слагают ложе ранневендского ледника на Южном Урале, заключен в интервале 844–820 млн лет (Pb–Pb метод; Овчинникова и др., 1998, 2000; Kuznetsov et al., 2017). Rb–Sr возраст аутигенного иллита инзер-

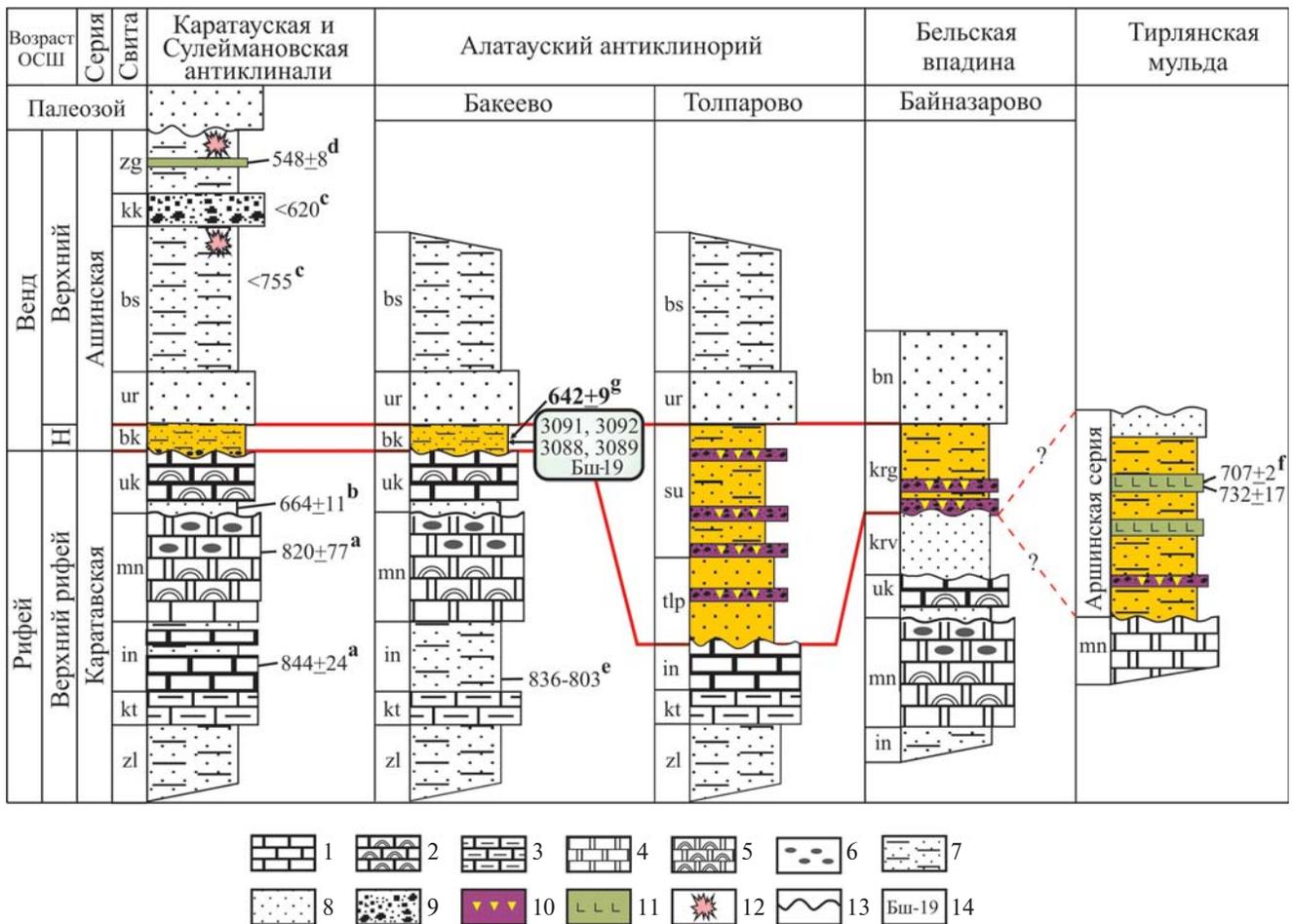


Рис. 2. Строение терминальных горизонтов каратавской серии верхнего рифея и ашинской серии венда на Южном Урале и расположение образцов, отобранных на изотопное исследование.

1 – известняки, 2 – строматолитовые известняки, 3 – глинистые известняки, 4 – доломиты, 5 – строматолитовые доломиты, 6 – кремнистые конкреции, 7 – алевролиты, 8 – песчаники, 9 – гравелиты, 10 – тиллиты, 11 – основные вулканиты, 12 – отпечатки эдиакарской фауны, 13 – стратиграфические несогласия, 14 – образцы. Изотопно-геохронологические данные (млн лет): а – Pb–Pb возраст, известняки и доломиты (Kuznetsov et al., 2017); б – Rb–Sr возраст, глаукониты (Зайцева и др., 2008); с – U–Pb возраст, обломочные цирконы (Кузнецов и др., 2012); д – U–Pb возраст, вулканогенный циркон (Гражданкин и др., 2011); е – Rb–Sr возраст, 1M иллит (Горохов и др., 2019); ф – U–Pb возраст, вулканогенный циркон (Краснобаев и др., 2012); г – Rb–Sr возраст, глаукониты (настоящая работа). Индексы свит: zl – зильмердакская, kt – катавская, in – инзерская, mn – миньярская, uk – укская, bk – бакеевская, ur – урюкская, bs – басинская, kk – куккараукская, zg – зиганская, tlp – толпаровская, su – суировская, krg – криволюкская, krg – кургашлинская, bn – байназаровская. Сокращения: Н – Нижний.

ской свиты согласуется с возрастом известняков и равен 835–836 млн лет (Горохов и др., 2019). Несмотря на длительную историю изучения венда Южного Урала, надежных данных о его нижнем возрастном рубеже до сих пор не получено. Это существенно затрудняет корреляцию вендских разрезов как на региональном, так и на межрегиональном уровне. Единственным исключением остаются данные о возрасте бакеевской свиты, которые были получены К–Ar методом (609 млн лет; Беккер, 1975) и Rb–Sr методом (617 ± 12 млн лет; Козлов, Горожанин, 1993) по глаукониту несколько десятилетий назад, а также полученные недавно Rb–Sr возраста аутигенных иллитов из толпаровской и бакеевской свит, отражающие время диагенеза погружения осадков (580–590 млн лет; Зайцева и др., 2012). В последние годы дополнительную неопределенность в проблему корреляции гляциогоризонтов на Южном Урале внесло выделение нового регионального стратиграфического подразделения – аршиния (Козлов и др., 2011). Отложения аршинской серии вскрыты в Тирлянском районе на восточном крыле Башкирского поднятия, где на верхнерифейских доломитах залегают тиллитовидные конгломераты и метавулканы игонинского комплекса. Возраст цирконов, выделенных из игонинских вулканитов, заключен в пределах 707–732 млн лет (U–Pb метод, SHRIMP; Краснобаев и др., 2012). Упомянутые тиллиты ранее коррелировались с тиллитами кургашлинской свиты Бельской впадины (рис. 2). Однако в свете этих данных тиллиты западного и восточного склона Башкирского поднятия, ранее принимаемые за единый маркирующий горизонт, могут относиться к разным гляциогоризонтам. Таким образом, уточнение возраста глауконита бакеевской свиты в настоящее время приобретает особую актуальность.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы глауконитов, изученные в этой работе, отобраны из тех же интервалов, которые были использованы ранее для изотопно-геохронологического исследования (Козлов, Горожанин, 1993). Материал происходит из керны скважины № 23, пробуренной на правом берегу р. Зилим вблизи стратотипического разреза бакеевской свиты. Образцы 3088 и С-23-47 отобраны в 20 м от основания бакеевской свиты, обр. 3089 – в 60 м, обр. 3091 и 3092 – в 90 м. Дополнительно был отобран образец (Бш-19) из нижней части бакеевской свиты в обнажении в устье р. Сарышка. Все образцы представлены слоистыми зеленовато-серыми, плотными мелкозернистыми глауконит-кварцевыми пес-

чаниками с примесью полевых шпатов, иллита, хлорита и гематита.

Мономинеральные фракции глауконита размером 0.1–0.2 мм были выделены из раздробленных песчаников после ситования и электромагнитной сепарации в Институте геологии Уфимского федерального исследовательского центра РАН (ИГ УФИЦ РАН, Уфа). Наиболее магнитные разности делили по плотности методом страт с шагом, равным 0.05 г/см³, в интервале от 2.4 до 2.9 г/см³, а затем отбирали под бинокулярным микроскопом зерна без микровключений других минералов из фракций наибольшей плотности (ИГГД РАН, Санкт-Петербург).

Морфология и химический состав зерен (обр. 3091, 3092, 3089) изучены на растровом электронном микроскопе JSM 6510LA с энергодисперсионным спектрометром JED-2200 в Институте геологии и геохронологии докембрия РАН (ИГГД РАН, Санкт-Петербург). Предел обнаружения элементов 0.1%, а погрешность определения ±1%. Фотографии зерен получены в обратно-отраженных электронах в режиме композиционного контраста. Образец С-23-47 проанализировали на сканирующем электронном микроскопе CamScan MV-2300 с энергодисперсионной приставкой INCA-200 в Геологическом институте РАН (ГИН РАН, Москва).

Рентгеноструктурное исследование зерен провели на дифрактометре D8 Advance Bruker с использованием CuK_α излучения. Дифракционные картины регистрировались в интервале углов от 2° до 50° 2θ для ориентированных и от 16° до 64° 2θ для неориентированных порошковых препаратов (ГИН РАН). Анализ дифракционных картин, полученных от природных и насыщенных этиленгликолем ориентированных препаратов зерен, проведен согласно работе (Ивановская и др., 2012).

Химическое состояние железа и положение его атомов в структуре глауконита определяли методом мессбауэровской спектроскопии на спектрометре IN 96B Intertechique с источником ⁵⁷Co. Аппаратурная ширина линии в спектре эталонного α-Fe составляла 0.21 ± 0.01 мм/с. Угол между пресс-формой образца и направлением гамма-излучения составлял 54.7°, что позволяло исключить асимметрию дублетов квадрупольного расщепления, связанную с ориентацией частиц исследуемого минерала, и ввести условие равенства полуширин и интенсивностей линий в дублете при разложении спектра на составляющие.

Инфракрасные спектры поглощения глауконитов получены на ИК Фурье-спектрометре VERTEX 80v Bruker в ГИН РАН. Для каждого образца производили 256 сканирований в средней

области ($4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$) с разрешением 4 см^{-1} . Термический анализ проводили на приборе NETZSCH STA 429 (CD) с нагревом монофракции минерала до температуры 1200°C . Установленные температуры дегидратации и дегидроксиляции использовали для расчета содержания молекулярной и структурно связанной воды в слюдистых минералах.

При изучении Rb–Sr систематики навеску глауконита разлагали в смеси концентрированных HF, HCl и HNO_3 при температуре 100°C в течение трех суток. Четыре образца предварительно обрабатывали 1N HCl для удаления Sr, адсорбированного на поверхности зерен глауконита и/или входящего в состав аутигенных несиликатных минералов. Содержания Rb и Sr в вытяжках (L), остатке от выщелачивания (R) и в образце, не подвергавшемся выщелачиванию (W), определяли методом изотопного разбавления со смешанным индикатором $^{87}\text{Rb}\text{--}^{84}\text{Sr}$. Из этих же данных вычисляли отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Измерение изотопного состава Rb проводили на многоколлекторном масс-спектрометре Finnigan MAT 261, а измерение изотопного состава Sr — на многоколлекторном масс-спектрометре Triton TI в ИГГД РАН. Среднее значение отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в изотопном стандарте NIST SRM-987 в ходе работы составляло 0.710281 ± 0.000005 ($2\sigma_{\text{ср}}$, $n = 26$). Аналитическая погрешность определения отношения $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ в минералах оценивалась равной $\pm 1\%$ (2σ), а отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ как $\pm 0.1\%$ (2σ). Воспроизводимость и правильность методики проведения исследований контролировались анализом стандартного полевого шпата NIST 70a. Средние содержания Rb и Sr и отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в этом образце в процессе работы составляли соответственно 523 и 65.5 мкг/г и 1.20075.

Параметры изохрон рассчитывали полиномиальным методом наименьших квадратов (McIntyre et al., 1966; Шуколюков и др., 1974). Погрешности определения Rb–Sr возраста приведены на уровне двух стандартных отклонений (2σ).

Полученные данные мессбауэровской и ИК-спектроскопии сопоставляли с теоретическими картинками распределения катионов в структуре глобулярных слоистых силикатов по алгоритму моделирования, подробно рассмотренному ранее в работах Т.С. Зайцевой с соавторами (2016, 2017, 2018). В основе моделирования лежит метод расчетов значений квадрупольного расщепления и интенсивности мессбауэровских дублетов от Fe^{3+} и Fe^{2+} , разработанный Л.Г. Дайняк с коллегами (Dainyak et al., 2004, 2009). Используемый при моделировании подход основан на том, что формирование и преобразование Rb–Sr системы в глобулярных слоистых силикатах синхронны

с этапами структурной эволюции минералов в ходе литогенеза осадочных толщ (Clauer et al., 1992; Горохов и др., 1995). Постдиагенетическая перекристаллизация может привести к изменению химического состава и преобразованию кристаллической структуры глауконита, следствием чего окажется потеря накопленных радиогенных ^{87}Sr и ^{40}Ar (Горохов и др., 1995; Зайцева и др., 2018). Моделирование позволяет разграничить стратиграфически значимые изотопные возрасты, отвечающие времени образования глауконитов на стадии раннего диагенеза (приближенного во времени к осадконакоплению), и “омоложенные” возрасты, отражающие время последующих геологических событий.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Петрография глауконитсодержащих пород

Средне-мелкозернистые песчаники бакевской свиты сложены преимущественно обломками кварца и незначительной примесью обломков полевых шпатов. Песчаники имеют мозаичную и конформно-регенерационную структуру. В них развит поровый и пленочный цемент, представленный глауконитом, иллитом, железисто-магнезиальным хлоритом, железистым доломитом и аутигенным кварцем. В породе присутствуют единичные кристаллы пирита и халькопирита, а также акцессорные зерна апатита и монацита в ассоциации с рассеянным органическим веществом. Глинистые минералы в песчаниках в разной степени деформированы и частично замещены хлоритом и доломитом. Петрографические признаки указывают на то, что песчаники и алевролиты бакевской свиты преобразованы на уровне глубинного катагенеза. Скопления гематита заполняют тонкие слойки и образуют небольшие линзы, секущие слоистость песчаников. Генезис гематита первоначально предполагался гипергенным (Беккер, 1975). Однако формирование окислов железа могло происходить в результате эпигенетического выноса железа из глауконита. На это указывает присутствие гематита как в открытых обнажениях, так и в керне скважины.

Выделенные зерна глауконита имеют преимущественно темно-зеленую окраску и размер $0.1\text{--}0.2\text{ мм}$. Плотность зерен варьирует в пределах $2.4\text{--}2.8\text{ г/см}^3$. Для глауконитов из низкоплотностных ($<2.6\text{ г/см}^3$) фракций характерен более светлый цвет зерен, что, вероятно, связано с эпигенетическим преобразованием некоторых зерен и частичной потерей железа. Зерна глауконита во фракции плотностью $>2.8\text{ г/см}^3$ содержат большое количество микровключений оксидов железа и не использовались при исследовании.

Изученные зерна глауконита характеризуются микроагрегатным строением и округлой формой, нередко с угловатыми краями. Подобные формы образуются при росте глауконита в ограниченном межзерновом пространстве.

Минералогическая и кристаллохимическая характеристика ГСС

Изученные глаукониты сложены смешанослойными слюдиристо-сметитовыми образованиями с относительно невысоким содержанием разбухающих слоев (10–20%). В зернах глауконита фиксируются следы хлорита, а в качестве неглинистых примесей отмечаются кварц (обр. 3089, 3091, 3092) и гематит (обр. 3091, 3092). Бакеевские глаукониты характеризуются как неупорядоченным чередованием слюдистых и смектитовых слоев, так и более упорядоченным строением, о чем свидетельствуют различные дифракционные особенности при насыщении этиленгликолем ориентированных препаратов. В первом случае на дифрактограммах наблюдается одно отражение в малоугловой области, которое смещено в сторону больших углов θ . При этом его значения d колеблются от 9.88 до 9.94 Å (обр. 3088, 3091, 3092). Во втором случае наблюдается расщепление первого малоуглового рефлекса на два с $d = 11.34$ и 9.72 Å (обр. 3089).

Анализ дифракционных картин от неориентированных препаратов позволил определить близкую степень структурного упорядочения глауконитов. Так, на порошковых дифрактограммах наблюдаются относительно низкие по интенсивности и широкие рефлексы с $d = 3.678$ – 3.647 и 3.079 – 3.087 Å, слабое отражение с $d \sim 4.374$ Å и небольшой перегиб в области $d \sim 4.12$ – 4.14 Å. Подобная картина характерна для образцов глауконита со средней степенью упорядоченности (Дриц и др., 1993). Параметр элементарной ячейки b минералов колеблется от 9.04 до 9.07 Å ($d(060) = 1.506$ – 1.511 Å), что также свидетельствует об их принадлежности к диоктаэдрическим слоистым силикатам глауконит-иллитового ряда (ГСС).

Вариации содержаний Al, Fe, Mg, Si и K внутри зерен глауконита незначительные и не превышают пределов аналитической ошибки (рис. 3). Факторный анализ в модели главных компонент показал наличие устойчивых ковариантных групп: Fe–K и Al–Si–Mg, довольно типичных для глауконитов, сформировавшихся на стадии диагенеза.

Кривые термической дегидратации глауконитов демонстрируют несколько ступеней потери массы. Первая, низкотемпературная, происходит в интервале 25–200°C и связана с удалением адсорбированной воды и, возможно, органического вещества (Дриц и др., 2010). Вторая потеря

начинается при нагревании выше 350°C и отражает разрушение структурных гидроокислов (обычно до 400°C). Следующий высокотемпературный интервал растянут от 400 до 730°C и также связан с дегидроксилированием. При оценке общего количества структурной воды учитывалась величина потери массы в интервалах 200–400 и 400–730°C. Потеря массы в этих двух интервалах составляет 4–6%. В области высоких температур (от 730 до 1100°C) на кривой дегидратации наблюдается широкий пик с максимумом около 900°C, отвечающий разложению небольшого количества карбонатных минералов.

Усредненные кристаллохимические формулы для изучаемых образцов рассчитывали по данным локального рентгеноспектрального анализа в предположении, что катионная валентность равна +22 в.е. (валентных единиц) в соответствии с анионным каркасом $[\text{O}_{10}(\text{OH})_2]^{-22}$. Содержания гидроксильной воды учитывались согласно данным термического анализа, а содержания двух- и трехвалентного железа были вычислены с учетом отношений $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, полученных методом мессауэровской спектроскопии. Изученные монофракции ГСС различаются между собой по составу: содержания катионов Al в октаэдрах варьируют от 0.85 до 1.22 ф.е. (формульных единиц), Fe^{3+} – от 0.27 до 0.64 ф.е., Fe^{2+} – от 0.17 до 0.26 ф.е., Mg – от 0.26 до 0.31 ф.е., тетраэдрического Al – от 0.30 до 0.38 ф.е., межслоевого K – от 0.69 до 0.79 ф.е. Вычисленные отношения ${}^{\text{VI}}\text{Al}/({}^{\text{VI}}\text{Al}+{}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}) = 0.57$ – 0.81 и $({}^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}+{}^{\text{VI}}\text{Mg})/({}^{\text{VI}}\text{Al}+{}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}+{}^{\text{VI}}\text{Mg}+{}^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}) = 0.25$ – 0.27 позволяют отнести изучаемые минералы к Al-глаукониту (обр. 3091 и 3092) и иллиту (обр. 3089, 3088, C-23-47 и Бш-19) согласно классификации международного номенклатурного комитета (Guggenheim et al., 2006) и работам (Ивановская и др., 2015, 2017; Zviagina et al., 2017).

Заряд октаэдрической сетки варьирует от 5.55 до 5.61 в.е. (валентных единиц), а тетраэдрический заряд колеблется от 15.63 до 15.70 в.е. Суммарный отрицательный заряд этих слоев компенсируется зарядом межслоевых катионов (0.72–0.82 в.е.), среди которых преобладают катионы K^+ .

Линии гамма-резонансного поглощения мессауэровских спектров были разложены на несколько дублетов квадрупольного расщепления от двух ионов железа (Fe^{3+} и Fe^{2+}). Каждый дублет является суперпозицией нескольких линий гамма-резонансного поглощения от Fe^{3+} и Fe^{2+} , которые находятся в различных типах окружений октаэдрическими катионами (3Al^{3+} , $\text{Mg}^{2+}\text{Al}^{3+}\text{Fe}^{2+}$, $2\text{Fe}^{3+}\text{Al}^{3+}$ и далее, всего 20 типов катионных окружений как для Fe^{3+} , так и для Fe^{2+}), с близкими величинами химического сдвига и квадрупольного расщепления.

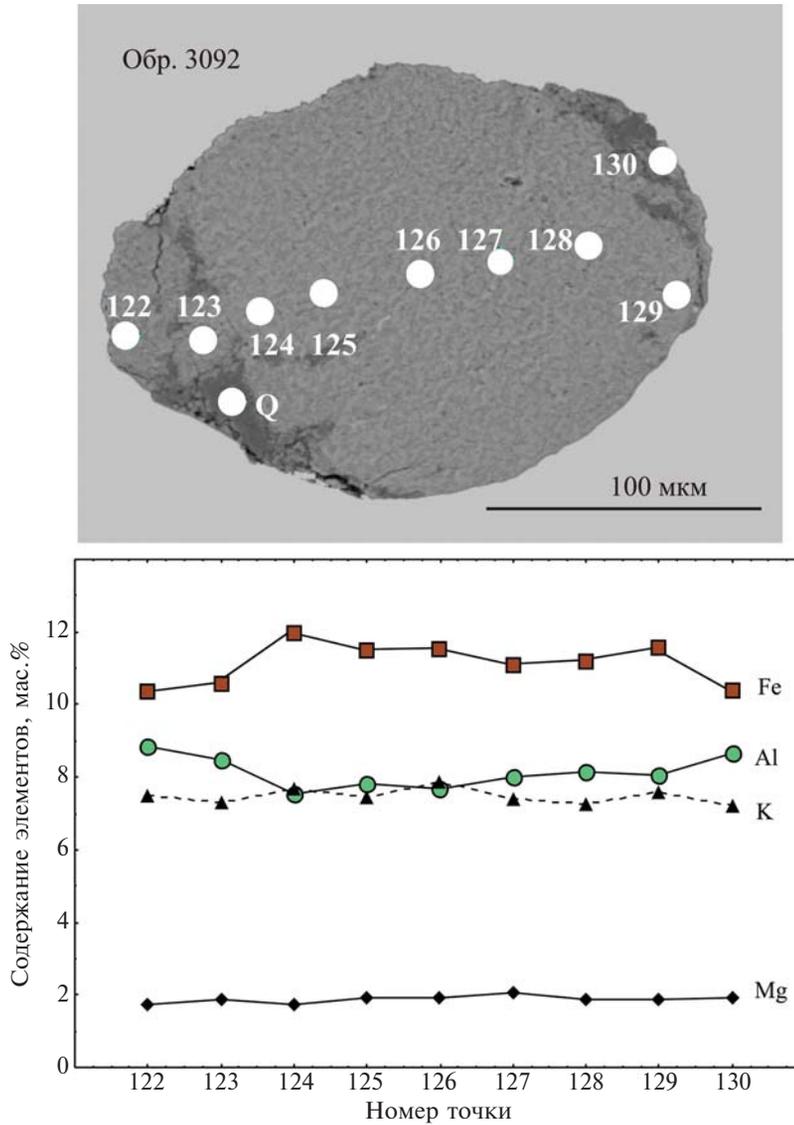


Рис. 3. (а) Фотография зерна ГСС бакеевской свиты из обр. 3092 во вторичных электронах с указанием точек микрозондового анализа и (б) диаграммы распределения содержаний элементов по профилю зерна.

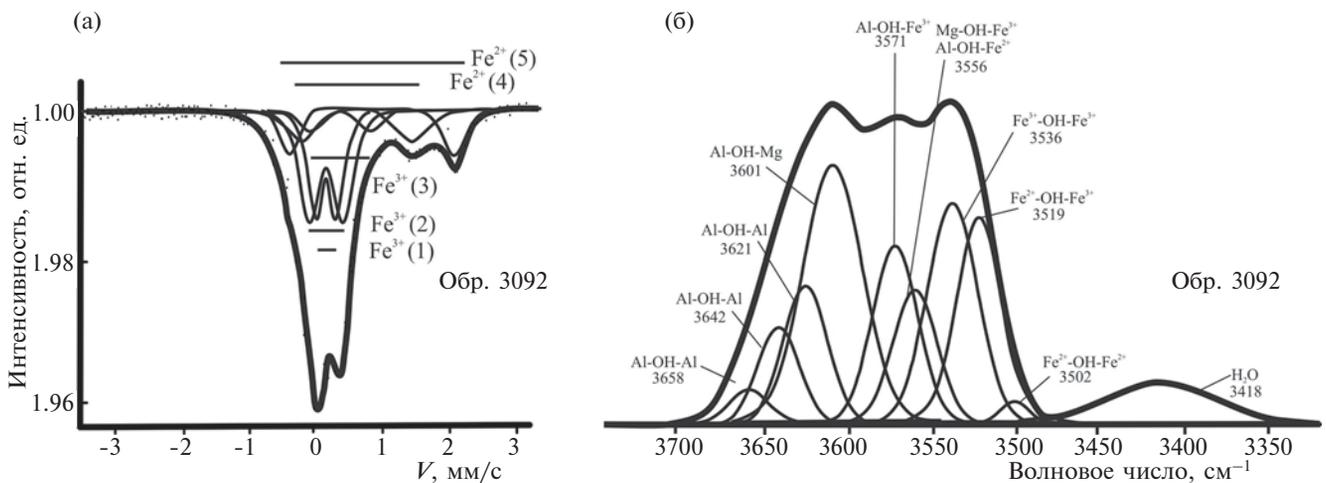


Рис. 4. (а) Результаты разложения мессбауэровского спектра и (б) ИК-спектра в области валентных колебаний ОН-групп ГСС бакеевской свиты (обр. 3092).

Таблица 1. Сравнение относительных интегральных интенсивностей индивидуальных полос поглощения в области валентных колебаний ОН-групп в ИК-спектрах изученных ГСС (%) с относительными количествами пар катион–ОН–катион, рассчитанных на основе химического состава ГСС и данных мессбауэровской спектроскопии (%)

Пары катион–ОН–катион	Частоты полос поглощения*, см ⁻¹	Обр. 3092	
		ИКС	Модель 2
Fe ²⁺ –Fe ²⁺	3505	1.5	1.2
Fe ²⁺ –Fe ³⁺	3521	14.5	12.2
Fe ³⁺ –Fe ³⁺	3535	15.5	15.8
Mg ²⁺ –Fe ²⁺	3543	0.0	0.5
Mg ²⁺ –Fe ³⁺	3559	5.1	5.2
Al ³⁺ –Fe ²⁺	3559	6.0	7.1
Al ³⁺ –Fe ³⁺	3573	13.3	13.3
Mg ²⁺ –Mg ²⁺	3583	0.0	0.3
Al ³⁺ –Mg ²⁺	3604	22.1	22.3
Al ³⁺ –Al ³⁺	3621	10.1	22.0
Al ³⁺ –Al ³⁺	3641	7.9	
Al ³⁺ –Al ³⁺	3658	4.0	
Al ³⁺ –Al ³⁺ _{пур}	3675	0	

Примечание. *Значения частот полос поглощения от катионных пар, связанных через ОН-группу (Drits et al., 1997).

Таблица 2. Сравнение содержаний октаэдрических катионов в 2:1 слоях ГСС (ф.е.), рассчитанных различными методами (на примере обр. 3092)

Октаэдрические катионы	Кристаллохимическая формула	Данные ИКС	Расчетные данные*
Al	0.85	0.854	0.869
Fe ³⁺	0.63	0.639	0.623
Fe ²⁺	0.24	0.235	0.222
Mg	0.30	0.272	0.286

Примечание. * Данные, полученные при расчете теоретических картин распределения катионов в структуре минералов с учетом данных мессбауэровской спектроскопии.

Для дублетов от ионов Fe³⁺ и Fe²⁺ характерны следующие параметры, соответственно: химические сдвиги около 0.40 и 1.03–1.16 мм/с, квадрупольные расщепления в интервале 0.30–0.70 и 1.70–2.90 мм/с (рис. 4а). Разложение мессбауэровских спектров на дублеты квадрупольного расщепления от ионов железа позволило вычислить соотношение Fe²⁺/Fe³⁺ в бакеевских глауконитах, которое варьирует в интервале 0.38–0.69.

Соотнесение индивидуальных полос поглощения в области валентных колебаний ОН-групп в ИК-спектрах ГСС бакеевской свиты проведено в соответствии с рекомендациями, изложенными в работах (Besson, Drits, 1997; Zviagina et al., 2004), и с учетом состава октаэдрических катионов в 2:1 слоях (табл. 1, рис. 4б).

В области валентных колебаний ОН-групп выделяются три широкие интенсивные полосы поглощения с максимумами при ~3530 см⁻¹, 3570 см⁻¹ и 3620 см⁻¹, которые являются результатом наложения индивидуальных полос поглощения катион–ОН–катион (рис. 4б, табл. 1). Первая из перечисленных полос (~3530 см⁻¹), представляющая собой суперпозицию полос поглощения Fe²⁺–ОН–Fe²⁺, Fe²⁺–ОН–Fe³⁺, Fe³⁺–ОН–Fe³⁺, Fe²⁺–ОН–Mg, Fe³⁺–ОН–Mg и Al–ОН–Fe²⁺, преобладает в ИК-спектрах наиболее железистого Al-глауконита (обр. 3088 и 3089). Вторая полоса отражает наложение индивидуальных полос поглощения Al–ОН–Fe³⁺, Mg–ОН–Fe³⁺ (Al–ОН–Fe³⁺) и Mg–ОН–Mg и проявляется в спектрах Al-глауконита в области ~3570 см⁻¹ (обр. 3088 и 3089). В ИК-спектре иллита (обр. 3091 и 3092) (рис. 4б) в этой же области (~3560 см⁻¹) наблюдается полоса в виде перегиба, представляющая собой наложение индивидуальных полос поглощения Al–ОН–Fe³⁺, Al–ОН–Fe³⁺ (Mg–ОН–Fe³⁺). В обоих случаях присутствие этой полосы указывает на наличие доменов смешанного состава. Третья полоса (~3620 см⁻¹), представляющая собой суперпозицию полос поглощения Al–ОН–Mg и нескольких полос Al–ОН–Al, наиболее интенсивно проявлена в ИК-спектре иллита. Формульные единицы, рассчитанные по результатам разложения ИК-спектров на индивидуальные полосы поглощения, приведены в табл. 1 и хорошо согласуются с кристаллохимическими формулами изученных ГСС, а также с данными, полученными при расчете теоретических картин распределения катионов в структуре ГСС с учетом данных мессбауэровской спектроскопии (табл. 2).

Теоретическое моделирование структуры ГСС

При расчете теоретических картин распределения октаэдрических катионов в структуре бакеевских глауконитов рассматривались три моде-

ли. Модель 1 – неупорядоченное распределение октаэдрических катионов, свойственное доглауконитовой стадии существования глинистой матрицы. Модель 2 – “доменно-упорядоченное” распределение октаэдрических катионов, отражающее стадию формирования “зрелого” ГСС на завершающем этапе глауконитизации. Модель 3 – “переупорядоченное” распределение октаэдрических катионов, отвечающее стадии преобразования “зрелого” ГСС на постдиагенетическом этапе вторичных изменений вмещающих пород. Выбор той или иной модели определяло значение параметра R , численно отражающего степень отличия экспериментальных мессбауэровских спектров от модельных (Зайцева и др., 2016, 2018). Наиболее предпочтительной является та модель, для которой получаемое в результате моделирования значение R оказывается ближе всего к единице.

Предложенный алгоритм применим и для расчета чисел пар октаэдрических катионов по оси b ($\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$, $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{2+}$, $\text{Al}-\text{Al}$, $\text{Al}-\text{Fe}^{3+}$, $\text{Al}-\text{Mg}$ и т.д.), которые можно соотнести и количественно сравнить с интенсивностями полос поглощения катион–ОН–катион в инфракрасном спектре в области валентных колебаний ОН-групп. Совпадение теоретических и экспериментальных значений чисел пар катионов является главным определяющим условием для выбора конкретной модели. Такой выбор оптимального варианта структуры ГСС позволяет связать полученное значение изотопного возраста с конкретным геологическим (геохимическим) событием, вызвавшим структурное преобразование минерала.

Результаты сопоставления модельных мессбауэровских спектров, полученных для случая “доменно-упорядоченного” распределения катионов (Модель 2), с экспериментальными спектрами изученных ГСС бакеевской свиты показывают хорошее согласие (рис. 5, на примере обр. 3092). Для всех изученных глауконитов значение статистического параметра R для Модели 2 по сравнению с другими моделями оказалось минимальным и изменялось в пределах 3.9–5.8. Следует отметить, что эти значения несколько выше величин $R=2-3$, обычно свойственных ГСС со структурой, сформированной на стадии раннего диагенеза (Зайцева и др., 2017), что может быть отражением начала процесса перегруппировки катионов на постдиагенетическом этапе преобразования пород.

Для изученных ГСС в табл. 1 указаны количества связанных через ОН-группу катионных пар, которые получены по данным ИКС и по результатам теоретического расчета характера распределения октаэдрических катионов на основе данных о химическом составе минералов

и результатов мессбауэровской спектроскопии. Установленные количества катионных пар, полученные по данным ИКС и по результатам расчетов, хорошо согласуются друг с другом, что говорит о правомерности принятого выбора моделей. Упорядочение катионов, возникающее в результате стремления окружить себя максимальным количеством однородных, двух- или трехвалентных катионов, приводит к кластеризации октаэдрического слоя, или “доменно-упорядоченному” распределению катионов. Этот процесс характерен для стадии диагенеза, когда в процессе глауконитизации неупорядоченной доглауконитовой матрицы происходит увеличение содержания К, изгнание радиогенных изотопов и установка “радиоактивных часов” на ноль.

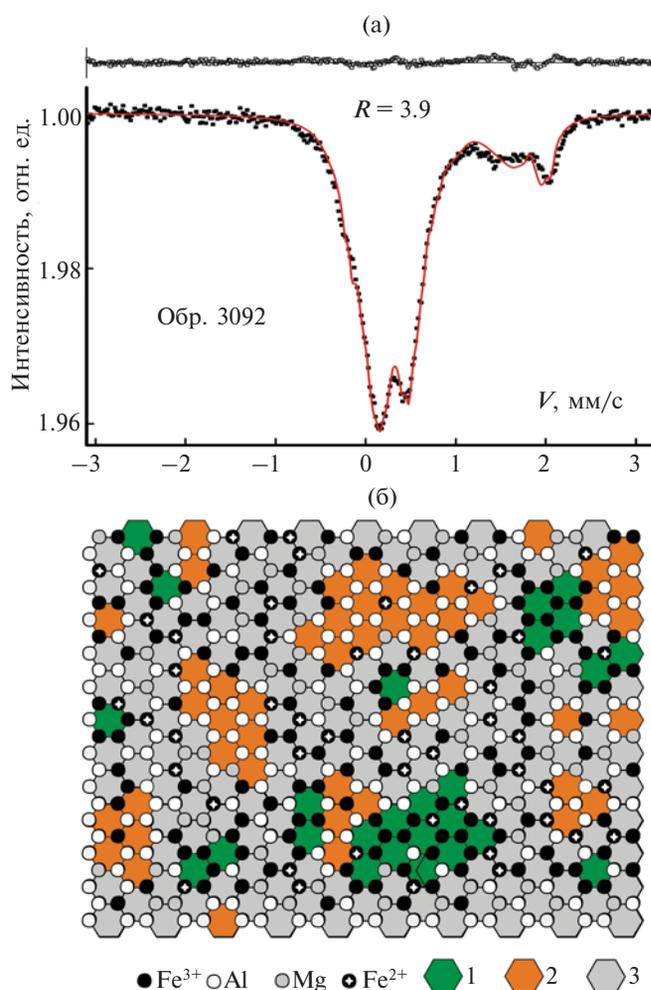


Рис. 5. (а) Сопоставление модельного (сплошная линия) и экспериментального (точки) мессбауэровского спектров ГСС обр. 3092 из бакеевской свиты и (б) фрагмент октаэдрической сетки в структуре ГСС в результате моделирования упорядоченного распределения катионов. 1 – домены, образующиеся в результате сегрегации преимущественно Fe^{2+} ; 2 – домены, образующиеся в результате сегрегации преимущественно Al^{3+} ; 3 – домены, в которых нет преобладания какого-либо катиона.

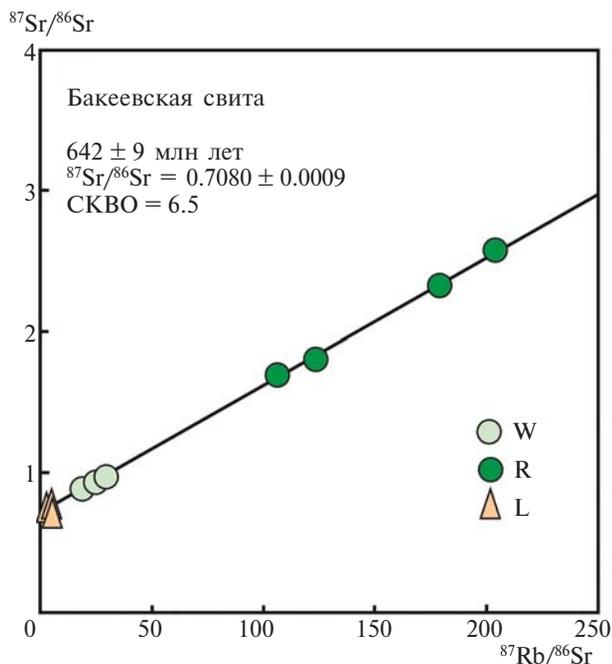
Таблица 3. Rb–Sr аналитические данные

Номер образца	Препарат	Rb, мкг/г	Sr, мкг/г	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
3091	W	324	33.4	28.81	0.9589
	R	320	8.35	123.0	1.8220
	L	8.56	23.9	1.034	0.7165
3092	W	318	38.9	24.02	0.9258
	R	306	9.19	105.3	1.6786
	L	11.9	29.8	1.151	0.7201
3088	R	329	6.11	179.9	2.3423
3089	W	323	50.8	18.73	0.8824
Бш-19	R	299	5.06	202.7	2.5875
	L	4.25	4.48	2.763	0.7359

Примечание. W – необработанная минеральная фракция; R – остаток минеральной фракции, подвергавшейся выщелачиванию 1N раствором HCl; L – кислотная вытяжка. Содержания Rb и Sr в продуктах выщелачивания приведены в расчете на 1 г необработанной фракции.

Rb–Sr систематика глауконитов

Изучение Rb–Sr систематики ГСС проводилось с применением методики выщелачивания 1N раствором HCl, что позволяет получить для каждого образца триплет: кислотная вытяжка (L), остаток от выщелачивания (R) и необработанная

**Рис. 6.** Rb–Sr диаграмма ГСС бакеевской свиты.

W – образец, не подвергавшийся лабораторному выщелачиванию; R – остаток от выщелачивания в 1N растворе HCl; L – кислотная вытяжка в 1N растворе HCl.

фракция (W). Содержания Rb и Sr в исходной минеральной фракции (W) варьируют в пределах 318–324 и 33.4–50.8 мкг/г соответственно (табл. 3). Доли Rb и Sr, переходящие в раствор при обработке минеральной фракции глауконита раствором 1N HCl (L), значительно различаются. Выщелачивание глауконитов приводит к удалению из минерала очень малого количества Rb (1–4%), тогда как доля выщелоченного Sr составляет 47–76%. Повышенные концентрации Sr в вытяжке (до 30 мкг/г), по-видимому, обусловлены растворением аутигенных карбонатов, которые в виде микровключений могут присутствовать в глауконитовых зернах.

Rb–Sr изохронный возраст (рис. 6), вычисленный по всем образцам и фракциям (W, L и R – 10 точек), равен 642 ± 9 млн лет (СКВО = 6.5). Rb–Sr возраст, вычисленный только по фракциям W и R, дает такое же значение – 644 ± 13 млн лет, но при большей величине СКВО = 44. Эти данные свидетельствуют о том, что Sr, извлекаемый при кислотной обработке зерен глауконита, входит в состав микровключений аутигенного карбоната, когенетичного глаукониту. С учетом полученных минералого-кристаллохимических данных можно полагать, что установленный возраст близок ко времени раннего диагенеза, а следовательно, и ко времени формирования осадков бакеевской свиты.

Вычисленное первичное отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в бакеевских глауконитах равно 0.7080 ± 0.0009 . Это значение существенно отличается от Sr-изотопной характеристики подстилающих карбонатных пород каратавской серии верхнего рифея – 0.7053–0.7062 (Кузнецов и др., 2003, 2006). Значение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в среде образования бакеевских глауконитов согласуется с этим отношением в морской воде венда (Кузнецов и др., 2014), что косвенно указывает на их пострифейский возраст.

Полученный в настоящей работе возраст древнее опубликованных ранее датировок бакеевской свиты. Одна из них была получена по валовым пробам глауконита из поверхностных выходов свиты – 605–609 млн лет (K–Ar метод; Беккер, 1975), а другая – по наиболее магнитным фракциям глауконитов из образцов скважины на р. Зилим – 617 ± 12 млн лет (Rb–Sr метод; Козлов, Горожанин, 1993). Недостаточная минералогическая изученность глауконитов в указанных работах затрудняет оценку причины имеющегося несогласия. Вероятно, в первом случае “омоложенные” значения возрастов обусловлены присутствием эпигенетически измененных зерен ГСС в валовых образцах глауконита. Во втором случае при анализе наиболее магнитных фракций глауконита образцы могли содержать эпигенетические генерации ГСС, находившиеся в сростках с окислами железа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полевошпат-кварцевые песчаники бакеевской свиты состоят из хорошо сортированного обломочного материала, преимущественно иллит-хлоритового глинистого цемента и содержат глауконит. Эти песчаники отличаются более высокой зрелостью обломочного материала по сравнению с перекрывающими аркозовыми песчаниками. Это различие подчеркивает смену палеофациальных обстановок и петрофона в области размыва. В зоне диагенеза терригенных осадков бакеевской свиты, сразу после их накопления, существовали условия, благоприятные для образования глауконита. Высокое содержание K_2O (7.65–7.89%) в бакеевских глобулярных слоистых силикатах указывает на высокую степень глауконитизации – “зрелости” минералов. Несмотря на следы эпигенетического преобразования пород бакеевской свиты, изученные плотностные и размерные фракции зерен (размером 0.1–0.2 мм и плотностью 2.6–2.8 г/см³) сохранили Rb–Sr систему закрытой со времени диагенеза. Обработка мессбауэровских и ИК-спектров и теоретические расчеты показали хорошее согласие результатов с “доменно-упорядоченной” моделью распределения октаэдрических катионов, которая характерна для стадии раннедиагенетического формирования “зрелого” ГСС на этапе глауконитизации исходной доглауконитовой матрицы. Отсутствие зональности изученных зерен, наличие устойчивых ковариантных групп химических элементов (Fe–K и Al–Si–Mg) и “доменно-упорядоченная” структура октаэдрического слоя ГСС свидетельствуют в пользу аутигенного происхождения глауконита на стадии раннего диагенеза осадков.

Rb–Sr изохронный возраст глауконитов бакеевской свиты, полученный по образцам из скважин и открытых обнажений, равен 642 ± 9 млн лет (СКВО = 6.5) и определяет минимальный возраст накопления базальных горизонтов ашинской серии на западном склоне Южного Урала.

Возраст нижнего венда на Южном Урале согласуется с представлениями о возрасте этого рубежа в опорном разрезе лапландского гляциогоризонта на п-ове Варангер. Начало лапландского оледенения в разрезах Северной Норвегии определяется по появлению мариногляциальных отложений формаций Смальфьорд и Ниборг, ниже которых залегают глинистые отложения формации Стангенез с Rb–Sr возрастом аутигенного иллита около 630 млн лет (Gogokhov et al., 2001). Более молодой возраст имеет самая молодая популяция цирконов из щелочных базальтов танинской свиты, слагающей основание тиллито-вулканогенно-осадочной серебрянской серии на Среднем Урале (598 ± 6 млн лет,

U–Pb LA ICP-MS метод; Маслов и др., 2013). Серебрянская свита традиционно рассматривалась как стратиграфический аналог нижнего венда ашинской серии (Чумаков, 2011). Однако на западной окраине Восточно-Европейской платформы мощный базальтовый покров (с возрастом 590–560 млн лет) перекрывает ледниковые отложения блоньской и глусской свит, слагающие лапландский горизонт. Вероятно, серебрянская серия представляет верхнюю часть лапландского горизонта и стратиграфически ближе к тиллитам Мортенсес и Гаскье. Различие в объеме вендских отложений на Южном и Среднем Урале объясняется сложным палеорельефом, возникшим на Приуральской окраине Восточно-Европейской платформы в раннем венде около 640 млн лет назад.

Благодарности. Авторы благодарят О.Л. Галанкину за микрозондовое исследование, Е.В. Покровскую за рентгеновское изучение минералов, О.В. Доржиеву за ИК-спектроскопическое исследование.

Источники финансирования. Работа выполнена в рамках Программ фундаментальных исследований Президиума РАН № 17 (№ 0135-2018-0050), № 19 (№ 0153-2019-0009), в рамках госзадания ИГ УФИЦ РАН № 0252-2017-0016 и при финансовой поддержке РФФИ (проект 19-05-00886, 17-05-00254).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Беккер Ю.Р.* О выделении бакеевских отложений в стратотипическом разрезе рифея // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1975. № 6. С. 125–129.
- Беккер Ю.Р.* Молассы докембрия. Л.: Недра, 1988. 288 с.
- Беккер Ю.Р.* Древнейшая эдиакарская биота Урала // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1992. № 6. С. 16–24.
- Вейс А.Ф., Воробьева Н.Г., Голубкова Е.Ю.* Первые находки нижневендских микрофоссилий на Русской плите: таксономический состав и биостратиграфическое значение // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2006. Т. 14. № 4. С. 28–46.
- Вендская система. Историко-геологическое и палеонтологическое обоснование. Т. 2. Стратиграфия и геологические процессы. Отв. ред. Соколов Б.С., Федонкин М.А. М.: Наука, 1985. 244 с.
- Воробьева Н.Г., Сергеев В.Н., Семихатов М.А.* Уникальная нижневендская кельтминская микробиота Тимана: новые данные о палеонтологии венда и его глобальной характеристике // Докл. АН. 2006. Т. 410. № 3. С. 366–371.
- Голубкова Е.Ю., Раевская Е.Ю., Кузнецов А.Б.* Нижневендские комплексы микрофоссилий Восточной Сибири в решении стратиграфических проблем региона // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2010. Т. 18. № 4. С. 3–27.

- Голубкова Е.Ю., Кушим Е.А., Кузнецов А.Б. и др.* Редкинская биота макроскопических ископаемых организмов северо-запада Восточно-Европейской платформы (Южное Приладожье) // Докл. АН. 2018. Т. 479. № 2. С. 163–167.
- Горожанин В.М.* Использование магнитной неоднородности глауконита при выборе проб для изотопного датирования // Минералогия, геохимия и генезис полезных ископаемых Южного Урала БФ АН СССР. Уфа: БФ АН СССР, 1986. С. 99–105.
- Горожанин В.М.* К вопросу о нижней границе венда на Южном Урале // Верхний докембрий Южного Урала и востока Русской плиты. Уфа: ИГ БНЦ УрО АН СССР, 1988. С. 41–45.
- Горожанин В.М., Мичурин С.В., Канипова З.А., Биктимерова З.Р.* Литологические особенности диамиктитов на границе рифея и венда в разрезе Толпарово (Южный Урал) // Геол. сборник ИГ УНЦ РАН. 2015. № 12. С. 69–78.
- Горохов И.М., Яковлева О.В., Семихатов М.А., Ивановская Т.А.* Rb–Sr и K–Ag возраст, мессбауэровские спектры глобулярных слоистых силикатов глауконитового ряда: дебенгдинская свита среднего рифея Оленекского поднятия, Северная Сибирь // Литология и полезн. ископаемые. 1995. № 6. С. 615–631.
- Горохов И.М., Зайцева Т.С., Кузнецов А.Б. и др.* Изотопная систематика и возраст аутигенных минералов в аргиллитах инзерской свиты Южного Урала // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2019. Т. 27. № 2. С. 3–30.
- Гражданкин Д.В., Маслов А.В.* Место венда в Международной стратиграфической шкале // Геология и геофизика. 2015. Т. 56. № 4. С. 703–717.
- Гражданкин Д.В., Марусин В.В., Меерт Дж. и др.* Котлинский горизонт на Южном Урале // Докл. АН. 2011. Т. 440. № 2. С. 201–206.
- Дополнения к стратиграфическому кодексу России. Уточнение оценок изотопного возраста нижних границ верхнего рифея, венда, верхнего венда и кембрия. Дополнение 4. СПб.: ВСЕГЕИ, 2000. С. 95–107.
- Дриц В.А., Каменева М.Ю., Сахаров Б.А. и др.* Проблемы определения реальной структуры глауконитов и родственных тонкодисперсных филлосиликатов. Новосибирск: Наука, 1993. 200 с.
- Дриц В.А., Ивановская Т.А., Сахаров Б.А. и др.* Природа структурно-кристаллохимической неоднородности глауконита с повышенным содержанием Mg (рифей, Анабарское поднятие) // Литология и полезн. ископаемые. 2010. № 6. С. 620–643.
- Зайцева Т.С., Горохов И.М., Ивановская Т.А. и др.* Мессбауэровские характеристики и Rb–Sr и K–Ag возраст верхнерифейских глауконитов укской свиты Южного Урала // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2008. Т. 16. № 3. С. 3–25.
- Зайцева Т.С., Горохов И.М., Кузнецов А.Б. и др.* Rb–Sr изотопная систематика глинистых минералов из осадочных пород венда Южного Урала // Ленинградская школа литологии. Материалы Всероссийского литологического совещания, посвященного 100-летию со дня рождения Л.Б. Рухина (Санкт-Петербург, 25–29 сентября 2012 г.). Том II. Санкт-Петербург: СПбГУ, 2012. С. 57–59.
- Зайцева Т.С., Семихатов М.А., Горохов И.М. и др.* Изотопная геохронология и биостратиграфия рифейских отложений Анабарского массива, Северная Сибирь // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2016. Т. 24. № 6. С. 3–29.
- Зайцева Т.С., Горохов И.М., Семихатов М.А. и др.* Rb–Sr и K–Ag возраст глобулярных слоистых силикатов и биостратиграфия рифейских отложений Оленекского поднятия, Северная Сибирь // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2017. Т. 25. № 6. С. 3–29.
- Зайцева Т.С., Горохов И.М., Семихатов М.А. и др.* “Омоложденные” глобулярные слоистые силикаты в рифейских отложениях Оленекского поднятия Северной Сибири: кристаллохимическая идентификация и геологическое значение Rb–Sr и K–Ag датировок // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2018. Т. 26. № 5S. С. S3–S26.
- Ивановская Т.А., Зайцева Т.С., Звягина Б.Б., Сахаров Б.А.* Структурно-кристаллохимические особенности глобулярных слоистых силикатов глауконит-иллитового состава (поздний протерозой, Северная Сибирь) // Литология и полезн. ископаемые. 2012. № 6. С. 562–584.
- Ивановская Т.А., Звягина Б.Б., Сахаров Б.А. и др.* Глобулярные слоистые силикаты глауконит-иллитового состава в отложениях верхнего протерозоя и нижнего кембрия // Литология и полезн. ископаемые. 2015. № 6. С. 510–537.
- Ивановская Т.А., Звягина Б.Б., Зайцева Т.С.* Вторичные изменения глобулярных и пластинчатых слоистых силикатов глауконит-иллитового ряда в докембрийских и венд-кембрийских отложениях // Литология и полезн. ископаемые. 2017. № 5. С. 420–444.
- Келлер Б.М., Кратц К.О., Митрофанов Ф.П. и др.* Достижения в разработке общей стратиграфической шкалы докембрия СССР // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1977. № 11. С. 16–21.
- Келлер Б.М., Вейс А.Ф., Горожанин В.М.* Толпаровский разрез верхнего докембрия (Южный Урал) // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1984. № 9. С. 119–124.
- Козлов В.И., Горожанин В.М., Козлов Е.В., Сергеева Н.Д.* Верхний рифей и венд Алатауского антиклинария (Южный Урал). Уфа: БНЦ УрО АН СССР, 1986. 26 с.
- Козлов В.И., Горожанин В.М.* К вопросу о выделении бакеевской свиты и о возрасте базальных слюев ашинской серии Южного Урала. Уфа: УНЦ РАН, 1993. С. 14–23.
- Козлов В.И., Пучков В.Н., Краснобаев А.А. и др.* Аршиний – новый стратон рифея в стратотипических разрезах Южного Урала // Геол. сборник ИГ УНЦ РАН. 2011. № 9. С. 52–56.
- Краснобаев А.А., Козлов В.И., Пучков В.Н. и др.* Новые данные по цирконовой геохронологии аршинских вулканитов (Южный Урал) // Литосфера. 2012. № 4. С. 127–138.
- Кузнецов А.Б., Семихатов М.А., Горохов И.М. и др.* Изотопный состав Sr в карбонатных породах каратав-

- ской серии Южного Урала и стандартная кривая вариаций отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в позднерифейском океане // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2003. Т. 11. № 5. С. 3–39.
- Кузнецов А.Б., Семихатов М.А., Маслов А.В. и др. Sr- и С-изотопная хемотратиграфия типового разреза верхнего рифея (Южный Урал): новые данные // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2006. Т. 14. № 6. С. 25–53.
- Кузнецов А.Б., Семихатов М.А., Горохов И.М. Возможности стронциевой изотопной хемотратиграфии в решении проблем стратиграфии верхнего протерозоя (рифея и венда) // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2014. Т. 22. № 6. С. 3–25.
- Кузнецов Н.Б., Романюк Т.В., Шаццлло А.В. и др. Первые результаты массового U/Pb-изотопного датирования (LA-ICP-MS) детритных цирконов из ашинской серии Южного Урала – палеогеографический и палеотектонический аспекты // Докл. АН. 2012. Т. 447. № 1. С. 73–79.
- Лунгерсгаузен Л.О. О фашиальной природе и условиях отложения древних свит Башкирского Урала // Сов. геология. 1947. № 18. С. 35–74.
- Маслов А.В. Некоторые особенности ранневендской седиментации на Южном и Среднем Урале // Литология и полезн. ископаемые. 2000. № 6. С. 624–639.
- Маслов А.В., Меерт Д., Левашова Н.М. и др. Новые данные о возрасте ледниковых отложений венда Среднего Урала // Докл. АН. 2013. Т. 449. № 3. С. 322.
- Обвинникова Г.В., Васильева И.М., Семихатов М.А. и др. U–Pb систематика карбонатных пород протерозоя: инзерская свита стратотипа верхнего рифея, Южный Урал // Стратиграфия. Геол. корреляция. 1998. Т. 6. № 4. С. 20–31.
- Обвинникова Г.В., Васильева И.М., Семихатов М.А. Возможности Pb–Pb датирования карбонатных пород с открытыми U–Pb системами: миньярская свита стратотипа верхнего рифея, Южный Урал // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2000. Т. 8. № 6. С. 3–19.
- Полевая Н.И., Казаков Г.А. Новые данные по геохронологии позднего докембрия // Докл. АН СССР. 1960. Т. 135. № 1. С. 162–165.
- Пучков В.Н. Геология Урала и Приуралья (актуальные вопросы стратиграфии, тектоники, геодинамики и металлогении). Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 2010. 280 с.
- Разумовский А.А., Иванцов А.Ю., Новиков И.А., Короченцев А.В. Kuckaraukia multituberculata: новое вендское ископаемое из басинской свиты ашинской серии Южного Урала // Палеонтол. журн. 2015. № 5. С. 3–9.
- Семихатов М.А., Горохов И.М., Ивановская Т.А. и др. Rb–Sr и K–Ar возраст глобулярных слоистых силикатов рифея и кембрия СССР: материалы к оценке геохронометра // Литология и полезн. ископаемые. 1987. № 5. С. 78–96.
- 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 (рифея и венда) России: эволюция взглядов и современная оценка // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2015. Т. 23. № 6. С. 16–27.
- Соколов Б.С. О возрасте древнейшего осадочного покрова Русской платформы // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1952. № 5. С. 21–31.
- Стратотип рифея. Стратиграфия. Геохронология. М.: Наука, 1983. 184 с. (Тр. ГИН АН СССР. Вып. 377).
- Хоментовский В.В. Юдомий Сибири, венд и эдиакарская система Международной стратиграфической шкалы // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2008. Т. 16. № 6. С. 3–21.
- Чумаков Н.М. Африканская ледниковая эра позднего протерозоя // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2011. Т. 19. № 1. С. 3–23.
- Шуколюков Ю.А., Горохов И.М., Левченков О.А. Графические методы изотопной геологии. М.: Недра, 1974. 207 с.
- Besson G., Drits V. A. Refined relationships between chemical composition of dioctahedral fine-grained mica minerals and their infrared spectra within the OH stretching region; Part I, Identification of the OH stretching bands // Clays and Clay Minerals. 1997. V. 45. № 2. P. 158–169.
- Clauer N., Keppens E., Stille P. Sr isotopic constraints on the process of glauconitization // Geology. 1992. V. 20. № 2. P. 133–136.
- Dainyak L.G., Drits V.A., Lindgreen H. Computer simulation of octahedral cation distribution and interpretation of the Mössbauer Fe^{2+} components in dioctahedral trans-vacant micas // Eur. J. Mineral. 2004. V. 16. № 3. P. 451–468.
- Dainyak L.G., Rusakov V.S., Sukhorukov I.A. et al. An improved model for the interpretation of mossbauer spectra of dioctahedral 2:1 trans-vacant Fe-rich micas: refinement of parameters // Eur. J. Mineral. 2009. V. 21. № 5. P. 995–1008.
- Drits V.A., Dainyak L.G., Muller F. et al. Isomorphous cation distribution in celadonites, glauconites and Fe-illites determined by Infrared, Mossbauer and EXAFS spectroscopy // Clay Minerals. 1997. V. 32. № 3. P. 153–179.
- Gorokhov I.M., Siedllecka A., Roberts D. et al. Rb–Sr dating of diagenetic illite in Neoproterozoic shales, Varanger Peninsula, northern Norway // Geol. Mag. 2001. V. 138. P. 541–562.
- Grant N.K., Laskowski T.E., Foland K.A. Rb–Sr and K–Ar ages of Paleozoic glauconites from Ohio-Indiana and Missouri, U.S.A. // Chem. Geol. (Isot. Geosci. Section). 1984. V. 46. № 3. P. 217–239.
- Guggenheim S., Adams J.M., Bain D.C. et al. Summary of recommendations of Nomenclature Committees relevant to clay mineralogy: report of the Association Internationale Pour L'etude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 2006 // Clays and Clay Minerals. 2006. V. 54. № 6. P. 761–772.
- Harland W.B., Armstrong R.L., Cox A.V. et al. A Geologic Time Scale 1989. Cambridge: Cambridge University Press, 1990. 263 p.

Knoll A.H., Walter M.R., Narbonne G.M., Christie-Blick N. A new period for the Geologic Time Scale // *Science*. 2004. V. 305. P. 621–622.

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 the Bitter Springs Excursion // *Precambrian Res.* 2017. V. 298. P. 157–173.

McIntyre G.A., Brooks C., Compston W., Turek A. The statistical assessment of Rb–Sr isochrons // *J. Geophys. Res.* 1966. V. 71. № 22. P. 5459–5468.

Zviagina B.B., McCarty D.K., Šrodoň J., Drits V.A. Interpretation of infrared spectra of dioctahedral smectites in the region of OH-stretching vibrations // *Clays and Clay Minerals*. 2004. V. 52. № 4. P. 399–410.

Zviagina B.B., Drits V.A., Sakharov B.A. et al. Crystal-chemical regularities and identification criteria in Fe-bearing, K-dioctahedral 1M micas from X-ray diffraction and infrared spectroscopy data // *Clays and Clay Minerals*. 2017. V. 55. № 4. P. 234–251.

Рецензент А.Б. Котов

THE BASE OF THE VENDIAN IN THE SOUTH URALS: Rb–Sr AGE OF GLAUCONITE OF THE BAKEEVO FORMATION

T. S. Zaitseva¹, A. B. Kuznetsov¹, V. M. Gorozhanin², I. M. Gorokhov¹,
T. A. Ivanovskaya³, G. V. Konstantinova¹

¹*Institute of Precambrian Geology and Geochronology, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russia*

²*Ufa Branch of the Russian Academy of Sciences, Ufa, Russia*

³*Geological Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

The mineralogical, crystallochemical and geochronological study of globular phyllosilicates (GPS) of glauconite–illite series from the Bakeevo Formation was performed. This formation is the basal member of the Vendian Asha Group in the South Urals. Monomineral GPS-fractions representing the globules of varied size and density are composed of Al-glauconite and illite. Rb–Sr dating of the GPS of the Bakeevo Formation in combination with modeling of cation distribution in their structure and comparison of the model data with Mössbauer and IR spectroscopy data was carried out for the first time. Rb–Sr age of the Bakeevo glauconite is 642 ± 9 Ma. Mineralogical and geochemical characteristics in combination with theoretical calculations show that the stratigraphic significance of this age is quite reasonable. The initial ratio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in the glauconitization environment is 0.7080 ± 0.0009 and within the experimental error is consistent with this ratio in Vendian sea water. Hence the lower boundary of the Vendian in the South Urals has an age of about 640 Ma.

Keyword: Rb–Sr age, Mössbauer spectroscopy, IR spectroscopy, globular phyllosilicates, Vendian, South Urals.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-592X27582-96>