

КЛАРКИ КОНЦЕНТРАЦИИ РЕДКИХ И РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГЛИНИСТЫХ СЛАНЦАХ И ПЕСЧАНИКАХ ЮРМАТИНСКОЙ СЕРИИ (СРЕДНИЙ РИФЕЙ, ЮЖНЫЙ УРАЛ)

© 2014 г. А. В. Маслов, Э. З. Гареев, С. Г. Ковалев*

В монографии [5] была сделана первая попытка проанализировать присущие тонкозернистым обломочным породам (аргиллитам, глинистым сланцам и мелкозернистым глинистым алевролитам) рифея Южного Урала, Камско-Бельского авлакогена, Учуро-Майского региона и Енисейского края кларков концентрации редких и рассеянных элементов. В настоящей публикации на примере существенно большей аналитической информации этот вопрос рассмотрен только для глинистых пород и песчаников юрматинской серии Башкирского мегантиклинория.

По предложению В.И. Вернадского отношение содержания химического элемента в той или иной геохимической системе к его кларку в земной коре названо кларком концентрации [9]. Использование кларков концентрации (K_k) позволяет наглядно представить наиболее общие геохимические особенности или, иными словами, “геохимический облик” тех или иных литостратиграфических единиц различных осадочных последовательностей. Кроме сугубо академического интереса анализ присущего существенно не измененным наложенными процессами тонкозернистым обломочным образованиям¹ содержания широкого спектра элементов-примесей имеет и прикладное значение, так как для ряда рудных объектов, ассоциирующих со среднерифейскими осадочными образованиями Башкирского мегантиклинория, в качестве источников Fe, Mg, Au и ряда других элементов рассматриваются вмещающие их осадочные толщи [1–4, 6, 7, 10–12].

Для исследования особенностей распределения в тонкозернистых глинистых породах и песчаниках среднего рифея Башкирского мегантиклинория редких и рассеянных элементов нами использованы данные об их содержании почти в 50 образцах из коллекции Э.З. Гареева (*глинистые породы*:

зигазино-комаровская свита – 11, авзянская свита – 21; *песчаники*: машакская свита – 8, зигазино-комаровская свита – 7 образцов). Указанные образцы отобраны преимущественно из типовых для перечисленных литостратиграфических подразделений эталона рифея естественных разрезов и керн на буровых скважин (западное подножье хр. Бол. Шатак, окрестности пос. Зигазы, руч. Катаскин и др.). Определение содержания редких и рассеянных элементов (Li, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Sn, Cs, Ba, PЗЭ, Hf, Pb, Bi, Th, U) выполнено в Институте геологии и геохимии УрО РАН методом ICP-MS на ELAN9000 (аналитики – Д.В. Киселева, Н.Н. Адамович, Н.В. Чередниченко, О.А. Березикова и Л.К. Дерюгина). Кислотное разложение образцов проведено автоклавным и микроволновым способами по методике, в основном соответствовавшей описанной в [8]. Для контроля качества анализов использованы стандарты OU-10 (граувакка, *Bayston Hill Quarry, Shrewsbury, Великобритания*) и MGT-1 (*гранит, Центральная геологическая лаборатория, Улан-Батор, Монголия*), распространяемые по программе GeoPT. Пределы обнаружения редких, редкоземельных и высокозарядных элементов составляли от 0.005 до 0.1 г/т при точности анализа 2–7 отн. %.

Среднее, минимальное и максимальное содержание элементов-примесей в породах различных стратиграфических уровней приведено в табл. 1.

По соотношению основных породообразующих оксидов исходный минеральный состав тонкозернистых обломочных пород может быть определен как преимущественно хлорит-гидрослюдистый, хлорит-сметтит-гидрослюдистый и гидрослюдистый с примесью дисперсных полевых шпатов. Породы последнего типа характерны, по представлениям [14], для аридных кор выветривания и достаточно часто встречаются среди осадочных последовательностей докембрия.

Соотношение в исследованных нами глинистых породах K/Al и Mg/Al также позволяет сделать вывод о преимущественно гидрослюдистом/иллитовом, т.е. достаточно слабо преобразованном процессах химического выветривания, их составе. По мнению [16], такие породы можно рассматривать как “тектоносиликаты-доминирующие”.

¹ Авторы отдают себе отчет в том, что и глинистые сланцы, и песчаники юрматинской серии в той или иной мере преобразованы ката- и метагенетическими процессами, однако, учитывая преимущественно геохимический характер указанных изменений, мы считаем возможным при избранном “масштабе наблюдений” названными изменениями в большинстве случаев пренебречь.

* Институт геологии УНЦ РАН, г. Уфа.

Таблица 1. Среднее, минимальное и максимальное содержание ряда редких и рассеянных элементов в песчаниках и глинистых сланцах юрматинской серии (г/т)

Элемент	Машакская свита (песчаники)	Зигазино-комаровская свита		Авзянская свита (глинистые сланцы)
		Глинистые сланцы	Песчаники	
Sc	9.00 ± 6.81 2.09–17.76	10.15 ± 3.82 5.67–16.91	7.28 ± 3.05 4.07–12.74	12.54 ± 6.75 0.48–25.81
V	61.57 ± 43.89 12.61–120.42	61.80 ± 20.35 24.98–91.66	38.67 ± 18.23 20.66–72.72	86.43 ± 33.31 4.12–156.39
Cr	58.75 ± 37.78 17.46–118.06	61.12 ± 16.90 35.72–89.96	43.81 ± 15.58 28.62–74.83	84.23 ± 27.84 4.42–129.47
Co	4.14 ± 4.06 0.83–10.72	7.02 ± 2.53 2.17–10.43	5.69 ± 2.89 1.86–9.71	10.24 ± 4.02 1.67–20.12
Ni	22.95 ± 15.30 5.67–48.87	25.73 ± 4.91 17.26–35.81	20.06 ± 8.15 10.18–33.83	31.24 ± 7.95 6.45–41.86
Rb	52.40 ± 36.96 11.22–102.52	90.96 ± 43.13 31.20–176.25	60.72 ± 17.63 33.12–85.94	108.04 ± 56.80 9.66–211.35
Sr	8.89 ± 9.15 3.29–30.96	29.80 ± 9.87 17.55–46.80	43.27 ± 19.44 24.72–80.25	20.48 ± 10.75 5.14–40.05
Y	5.25 ± 2.01 2.85–8.52	10.78 ± 8.02 3.64–32.73	8.67 ± 2.51 5.10–11.58	9.81 ± 5.26 2.35–19.98
Zr	77.03 ± 26.05 39.47–111.30	133.72 ± 21.68 112.94–190.99	135.66 ± 41.20 95.46–218.89	124.00 ± 37.24 5.57–185.22
Nb	6.11 ± 4.46 1.95–13.34	9.19 ± 2.81 4.67–13.95	5.87 ± 1.75 3.86–8.87	10.75 ± 2.84 0.49–14.66
Mo	0.10 ± 0.08 0.01–0.22	0.16 ± 0.10 0.06–0.30	0.22 ± 0.11 0.07–0.37	0.24 ± 0.20 0.05–0.75
Cs	1.33 ± 1.02 0.23–2.86	4.19 ± 1.93 0.92–7.43	1.76 ± 0.78 0.86–2.89	6.08 ± 4.41 0.37–22.47
Ba	122.49 ± 88.29 29.77–265.78	534.69 ± 231.42 132.15–818.91	326.69 ± 148.08 118.29–559.81	332.27 ± 173.93 39.09–650.86
La	19.20 ± 10.73 9.11–42.34	21.06 ± 10.92 8.38–42.83	15.04 ± 5.39 7.79–22.12	27.16 ± 12.46 3.46–49.16
Ce	40.29 ± 22.06 19.43–88.65	40.37 ± 18.87 18.75–70.52	32.05 ± 12.32 13.88–46.03	55.11 ± 23.19 7.46–97.73
Nd	20.40 ± 11.39 9.46–45.58	18.64 ± 7.03 10.16–31.33	14.54 ± 5.68 6.96–21.90	24.51 ± 9.79 3.89–43.83
Sm	3.88 ± 2.13 1.85–8.64	3.55 ± 1.46 1.97–6.49	2.78 ± 1.04 1.42–4.00	4.18 ± 1.57 0.76–6.51
Eu	0.79 ± 0.43 0.47–1.79	0.79 ± 0.36 0.37–1.45	0.58 ± 0.25 0.26–0.91	0.81 ± 0.31 0.18–1.40
Gd	2.19 ± 0.97 1.07–4.38	2.81 ± 1.38 1.40–5.94	2.05 ± 0.81 1.04–2.93	2.65 ± 1.03 0.66–4.14
Yb	0.81 ± 0.27 0.45–1.19	1.60 ± 0.71 0.86–3.32	1.10 ± 0.27 0.71–1.44	1.44 ± 0.71 0.24–2.59
Lu	0.13 ± 0.05 0.07–0.19	0.25 ± 0.10 0.14–0.48	0.18 ± 0.03 0.13–0.22	0.22 ± 0.11 0.04–0.41
Hf	2.45 ± 0.89 1.25–3.70	4.33 ± 0.73 3.35–5.91	3.89 ± 1.11 2.98–6.24	3.85 ± 1.17 0.18–5.80
Pb	1.74 ± 0.96 0.78–3.48	7.93 ± 3.72 4.04–16.59	8.49 ± 3.52 5.21–15.51	8.19 ± 5.69 1.94–22.27
Th	4.68 ± 2.16 2.43–8.02	6.79 ± 2.72 3.13–12.65	5.11 ± 1.88 2.43–7.93	7.31 ± 3.23 0.51–11.48
U	1.19 ± 0.53 0.61–2.08	1.96 ± 0.79 1.07–3.82	1.16 ± 0.37 0.85–1.92	1.65 ± 0.74 0.18–3.38
n	8	10	7	22

Примечание. В числителе – среднее арифметическое и величина стандартного отклонения, в знаменателе – минимальное и максимальное содержание; n – число проанализированных образцов.

Положение фигуративных точек состава глинистых пород различных литостратиграфических подразделений юрматинской серии на диаграммах

Sc–Th/Sc [13] и La/Sc–Th/Co [17] (рис. 1) позволяет считать, что в областях размыва существенную роль играли породы кислого состава и продукты их

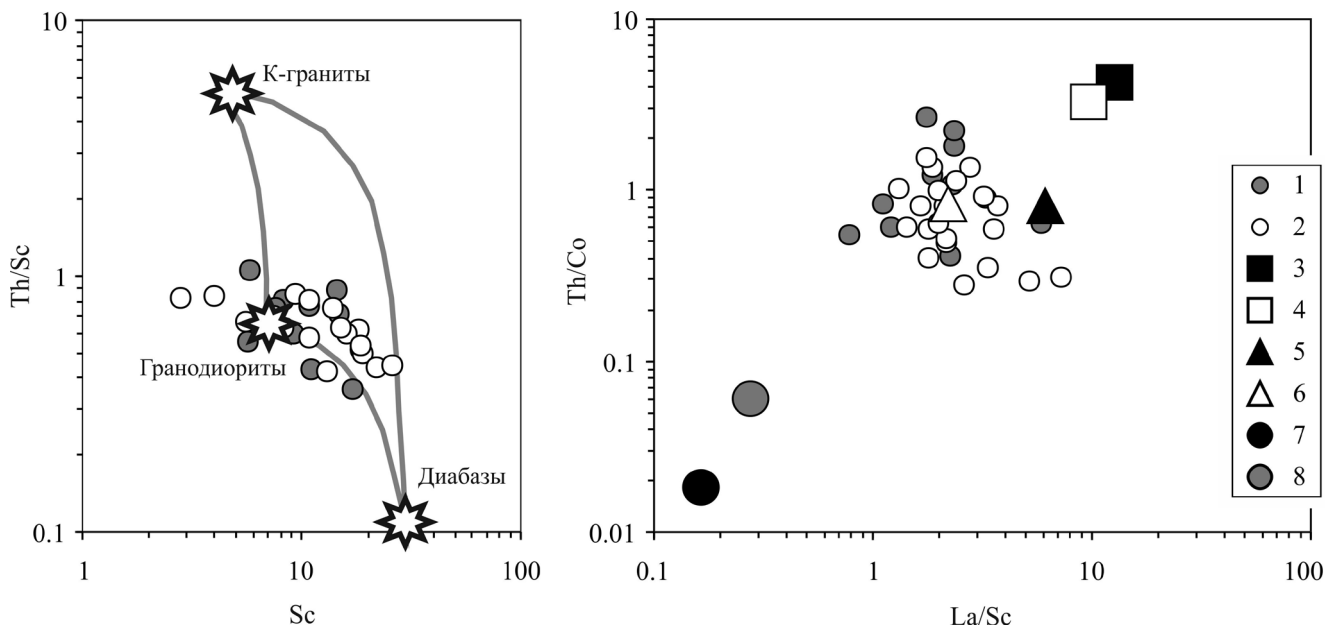


Рис. 1. Положение фигуративных точек состава глинистых сланцев среднего рифея Башкирского мегантиклинория на диаграммах Sc–Th/Sc и La/Sc–Th/Co.

1 – зигазино-комаровская свита; 2 – авзянская свита; 3 – средний архейский гранит; 4 – средний протерозойский гранит; 5 – архейские тоналит-грандземит-гранитные ассоциации; 6 – то же, протерозойские; 7 – позднеархейские базальты; 8 – раннепротерозойские базальты [15].

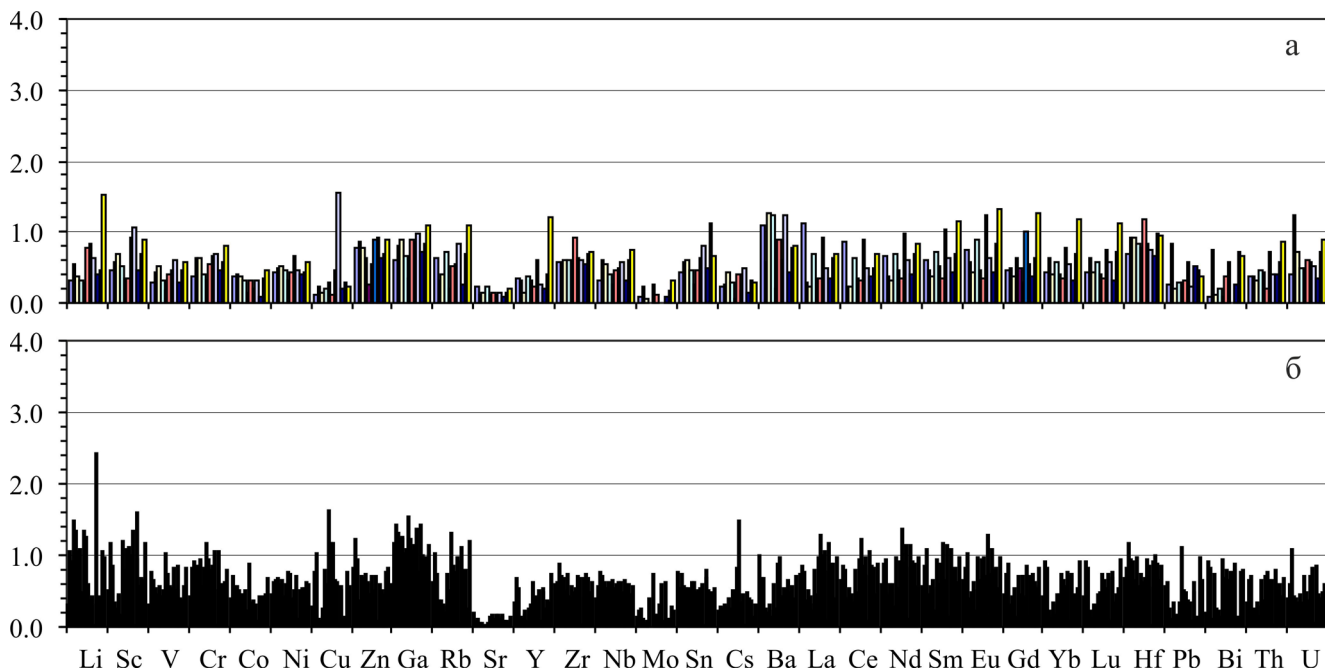


Рис. 2. Распределение нормированного по PAAS содержания редких и рассеянных элементов в глинистых сланцах зигазино-комаровской (а) и авзянской (б) свит.

разрушения, однако достаточно велика была здесь и доля пород основного состава.

Среднее содержание только трех элементов (Ga, Ba и Hf) в **глинистых породах зигазино-комаровской свиты** юрматинской серии в той или

иной степени сопоставимо с их концентрацией в таком известном геохимическом объекте, как средний постархейский австралийский глинистый сланец (PAAS, [13]) (рис. 2а). Значения C_{cp} для остальных редких и рассеянных элементов из нашего спи-

Таблица 2. Средние, минимальные и максимальные значения ряда нормированных по ПААС параметров спектров РЗЭ в глинистых сланцах юрматинской серии

Свита	$(La/Yb)_{PAAS}$	$(La/Sm)_{PAAS}$	$(Gd/Yb)_{PAAS}$	$(Eu/Eu^*)_{PAAS}$	$(Ce/Ce^*)_{PAAS}$
Зигазино-комаровская	1.04 ± 0.60	0.88 ± 0.36	1.04 ± 0.17	1.17 ± 0.15	0.91 ± 0.08
	0.44–2.65	0.57–1.88	0.76–1.31	0.91–1.44	0.73–1.01
Авзянская	1.53 ± 0.66	0.95 ± 0.23	1.18 ± 0.35	1.14 ± 0.11	0.95 ± 0.03
	0.73–3.62	0.59–1.49	0.73–2.19	0.92–1.34	0.91–1.02

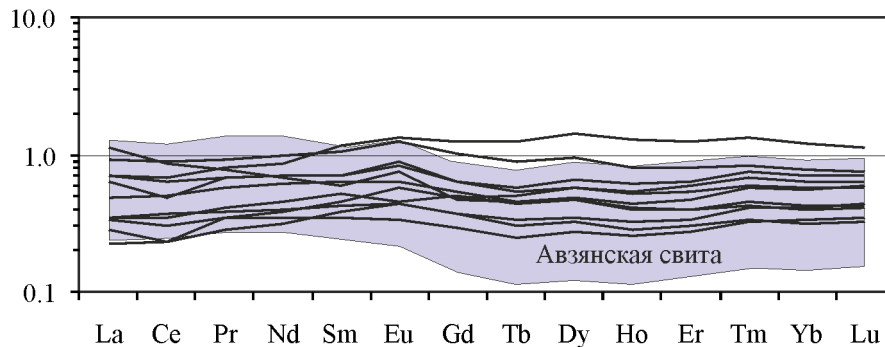


Рис. 3. Распределение нормированного по ПААС содержания РЗЭ в глинистых сланцах зигазино-комаровской и авзянской (серый фон) свит.

ска составляют менее $0.75 \times PAAS$. По максимальному содержанию наблюдается существенно иная картина. Для Sc, Cr, Zn, Ga, Rb, Y, Zr, Sn, Ba, практически всех РЗЭ, Hf, Pb, Bi, Th и U максимальная концентрация в той или иной мере близка к типичной для ПААС, а для Li и Cu составляет $1.51 \times PAAS$ и $1.56 \times PAAS$.

Среднее содержание РЗЭ в имеющейся в нашем распоряжении выборке тонкозернистых обломочных пород составляет 99 ± 42 г/т, максимальное достигает 168 г/т. Это в той или иной мере меньше, чем в ПААС. Если основываться на среднем значении $(La/Yb)_{PAAS}$, равном 1.04 ± 0.60 , то в целом распределение нормированного по ПААС содержания РЗЭ в глинистых породах рассматриваемого уровня представляется как достаточно “плоское” (рис. 3). Однако значительная величина стандартного отклонения, свойственная данному параметру, позволяет утверждать, что это не совсем так. В действительности среди спектров распределения РЗЭ можно видеть как деплетированные ЛРЗЭ, так и несколько обогащенные ими; присутствуют спектры, обогащенные ТРЗЭ, хотя для отдельных образцов наблюдается иное (минимальная величина $(Gd/Yb)_{PAAS}$ составляет 0.76, максимальная – 1.31). В целом и для данного уровня стратотипа рифея свойственно смешение в составе тонкозернистых обломочных пород как кислой, так и основной алюмосиликокластики. Для глинистых пород зигазино-комаровского уровня свойственна небольшая, положительная относительно ПААС, европиевая аномалия, тогда как цериевая аномалия практически не выражена (табл. 2).

Глинистые породы авзянской свиты отличаются от аналогичных по гранулометрическому составу

пород зигазино-комаровского уровня тем, что существенно большее число элементов-примесей имеет здесь среднее содержание, сопоставимое с ПААС. К числу таких элементов принадлежат Li, Sc, Cr, Ga, Nd, Sm и Hf. Если же рассматривать максимальное содержание, то только для Sr и Y оно менее $0.75 \times PAAS$. Максимальная концентрация Li, Sc, Cu, Ga и Cs несколько более $1.50 \times PAAS$, тогда как для остальных рассматриваемых нами элементов сопоставима с их содержанием в ПААС (см. рис. 2б).

Среднее содержание РЗЭ в глинистых сланцах авзянской свиты несколько выше, чем в тонкозернистых обломочных породах зигазино-комаровского уровня и составляет 128 ± 53 г/т. Максимальная величина РЗЭ достигает 222 г/т. Распределение нормированных по ПААС редкоземельных элементов сходно с таковым для бакальского или айского уровней: средняя величина $(La/Yb)_{PAAS}$ составляет 1.53 ± 0.66 , параметр $(Gd/Yb)_{PAAS,cp}$ равен 1.18 ± 0.35 , европиевая аномалия слабая положительная, цериевая аномалия отсутствует (см. табл. 2). Присутствие среди исследованных нами образцов пород, сильно обедненных ЛРЗЭ, как это характерно для глинистых сланцев и ряда других стратиграфических уровней нижнего и среднего рифея Башкирского мегантиклинория, дает основания полагать, что роль на палеоводосборах пород основного состава во время формирования осадочных толщ авзянского уровня была также достаточно существенной, а значительного перемешивания тонкой алюмосиликластики на путях переноса не происходило.

Для песчаников какого-либо общепринятого геохимического эталона не существует, поэто-

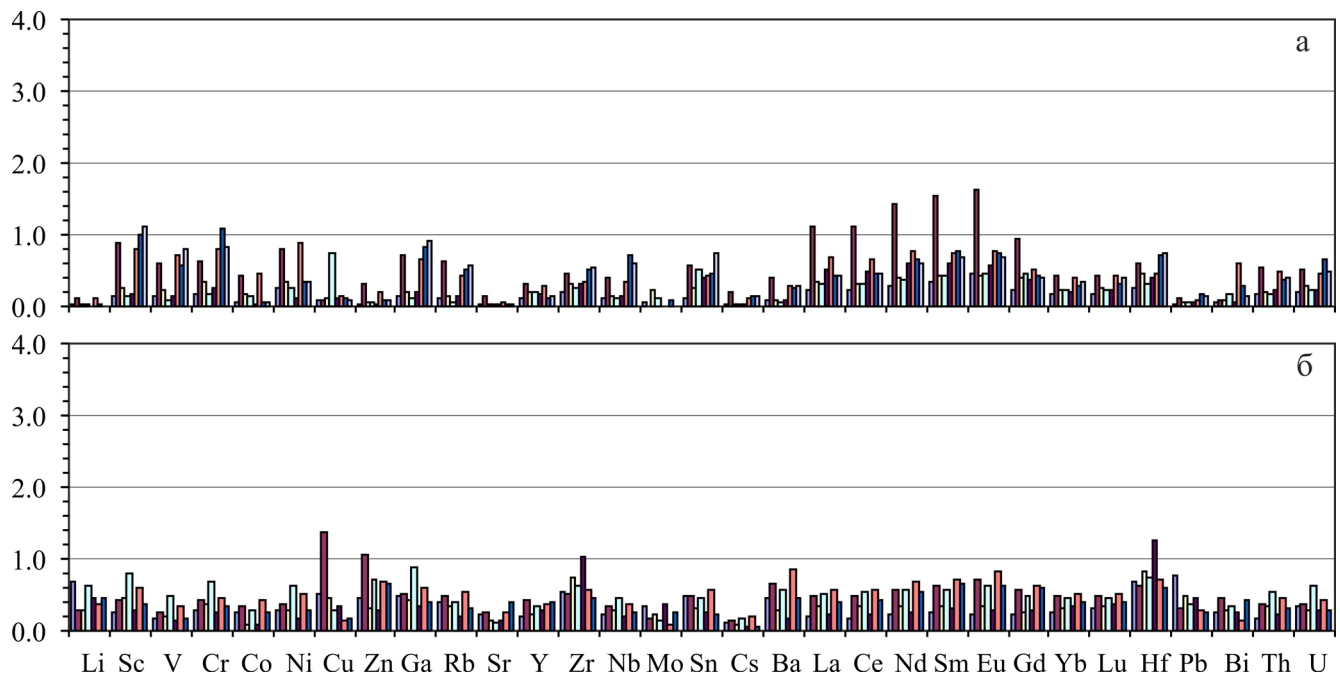


Рис. 4. Распределение нормированного по PAAS содержания редких и рассеянных элементов в песчаниках машакской (а) и зигазино-комаровской (б) свит.

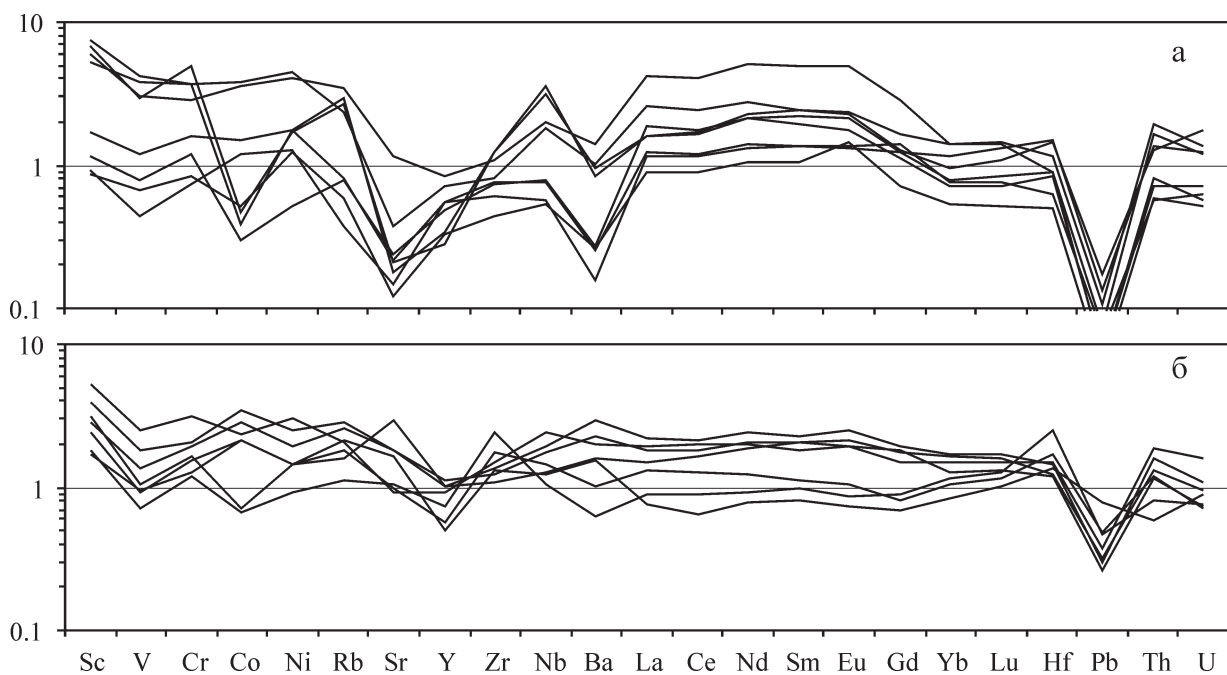


Рис. 5. Распределение нормированного по СПКП среднего содержания ряда редких и рассеянных элементов в песчаниках машакской (а) и зигазино-комаровской (б) свит.

му ниже мы рассмотрим особенности распределения в псаммитах среднего рифея редких и рассеянных элементов по сравнению с PAAS (рис. 4) и средним протерозойским кратонным песчаником (СПКП) (рис. 5) К. Конди [15].

Коридор вариации среднего содержания редких и рассеянных элементов в псаммитах машакской сви-

ты несколько шире ((0.04–0.72)PAAS), чем в подстилающих их песчаниках юшинского уровня, однако ни для одного из анализируемых нами элементов рассматриваемый параметр не поднимается до значений, свойственных PAAS. Максимальное содержание Sc, V, Cr, Ni, Ga, La, Ce, Nd и Gd примерно соответствует их концентрации в PAAS (см. рис. 4а).

В песчаниках *зигазино-комаровской свиты* только среднее содержание Hf в той или иной мере сопоставимо с концентрацией данного элемента в PAAS, тогда как C_{cp} для всех остальных из рассматриваемых нами элементов-примесей варьирует от $0.12 \times PAAS$ до $0.65 \times PAAS$. Примерно сопоставима с содержанием в PAAS и максимальная концентрация Sc, Cu, Zn, Ga, Zr, Ba, Eu, Hf и Pb (см. рис. 4б).

Приведенные материалы позволяют видеть, что в целом исследованные нами тонкозернистые обломочные породы из типовых разрезов юрматинской серий в той или иной степени сопоставимы по особенностям распределения редких и рассеянных элементов с постархейским австралийским глинистым сланцем, рассматриваемым как средний "геохимический слепок" с состава постархейских водосборов, т.е. не имеют каких-либо признаков присутствия аномальных концентраций элементов-примесей. Наличие же последних в зонах с признаками наложенных/вторичных изменений той или иной интенсивности можно считать указанием на привнос или вынос микроэлементов, имевший место после процессов седименто- и литогенеза.

Исследования выполнены при финансовой поддержке проекта УрО РАН № 12-С-5-1002.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Анфимов Л.В.* Рудообразование в рифейских осадочных толщах Башкирского мегантиклинория // Геология зоны сочленения Урала и Восточно-Европейской платформы. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1984. С. 109–112.
2. *Анфимов Л.В.* Литогенез и эпигенетическое рудообразование в рифейских осадочных толщах Башкирского мегантиклинория (Южный Урал). Автореф. дис. ... докт. геол.-мин. наук. Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1988. 33 с.
3. *Анфимов Л.В.* Литогенез в рифейских осадочных толщах Башкирского мегантиклинория (Ю. Урал). Екатеринбург: УрО РАН, 1997. 288 с.
4. *Гареев Э.З.* Геохимия осадочных пород стратотипического разреза рифея. Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. М.: ГЕОХИ, 1989. 24 с.
5. Геохимия тонкозернистых терригенных пород верхнего докембрия Северной Евразии / А.В. Маслов, А.Д. Ножкин, В.Н. Подковыров, Е.Ф. Летникова, О.М. Туркина, Д.В. Гражданкин, Н.В. Дмитриева, М.В. Ишерская, М.Т. Крупенин, Ю.Л. Ронкин, Э.З. Гареев, С.В. Вещева, О.П. Лепихина. Екатеринбург: УрО РАН, 2008. 274 с.
6. *Ларионов Н.Н.* Геология и рудоносность авзянской терригенно-карбонатной формации среднего рифея на Южном Урале. Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 1994. 19 с.
7. *Маслов А.В., Крупенин М.Т., Гареев Э.З., Анфимов Л.В.* Рифей западного склона Южного Урала (классические разрезы, седименто- и литогенез, минералогия, геологические памятники природы). Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2001. Т. I. 351 с.
8. *Маслов А.В., Крупенин М.Т., Киселева Д.В.* Литогенез тонкозернистых алюмосиликокластических пород серебрянской серии венда Среднего Урала // Геохимия. 2011. № 10. С. 1032–1062.
9. *Перельман А.И.* Геохимия. М.: Высш. шк., 1979. 423 с.
10. *Рыкус М.В.* Золотоносность докембрийских осадочных толщ западного склона Южного Урала. Уфа: ИГ УНЦ РАН, 1995. 45 с.
11. *Сначев А.В., Рыкус М.В., Сначев М.В., Романовская М.А.* Модель золотообразования в углеродистых сланцах Южного Урала // Вестн. МГУ. Сер. 4. Геология. 2013. № 2. С. 49–57.
12. *Сначев В.И., Рыкус М.В., Ковалев С.Г. и др.* Новые данные по золотоносности западного склона Южного Урала. Уфа: ИГ УНЦ РАН, 1996. 29 с.
13. *Тейлор С.Р., МакЛеннан С.М.* Континентальная кора: ее состав и эволюция. М.: Мир, 1988. 384 с.
14. *Юдович Я.Э., Гареев Э.З., Кетрис М.П.* Природа аномальных накоплений калия в глинистых породах // Геохимия. 1991. № 5. С. 689–700.
15. *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.
16. *Kennedy M., Droser M., Mayer L.M. et al.* Late Precambrian oxygenation; inception of the clay mineral factory // Sci. 2006. V. 311. P. 1446–1449.
17. *McLennan S.M., Hemming S.R., McDaniel D.K., Hanson G.N.* Geochemical approaches to sedimentation, provenance and tectonics // Processes controlling the composition of clastic sediments / Eds M.J. Johnsson, A. Basu. Geol. Soc. Am. Spec. Pap. 1993. V. 284. P. 21–40.