

## ФОСФОРИТЫ НЕОПРОТЕРОЗОЯ–КЕМБРИЯ И ПАЛЕООКЕАНОГРАФИЯ: ДАННЫЕ ПО РАСПРЕДЕЛЕНИЮ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2016 г. А. В. Маслов

Образование фосфоритов часто имеет достаточно кратковременный характер, но масштаб этих событий, как правило, глобальный [9, 15, 41, 48]. Небольшие эпизоды фосфатонакопления известны в криогениевых последовательностях (850–635 млн лет), тогда как существенно более крупные имели место в среднем эдиакарии (между 635 и 541 млн лет), особенно в Южном Китае [15, 36, 48].

РЗЭ-систематика фосфоритов широко используется для расшифровки обстановок их формирования и решения ряда других генетических проблем [10, 22, 29, 30, 38, 47, 49]. Считается, что биогенные фосфаты позволяют получить более точные данные об обстановках накопления как собственно фосфоритов, так и вмещающих их осадков, поскольку аутигенный апатит менее, чем кальцит, чувствителен к разным низкотемпературным диагенетическим процессам. По [42] наиболее общими особенностями распределения РЗЭ в морских фосфоритах являются: 1) подобие нормированных на глинистый сланец спектров РЗЭ распределению лантаноидов в морской воде с отрицательной Се-аномалией и обогащением ТРЗЭ; 2) “сланцевое” распределение РЗЭ, свойственное фосфатным стяжениям миоцена и более молодым образованиям у побережий Южной Африки и Южной Америки; 3) почти всем домезозойским фосфоритам присущи выраженные отрицательные Се-аномалии и деплетирование ТРЗЭ<sup>1</sup> [22]; 4) фосфатные корки и стяжения, ассоциирующие с конкрециями и корками Fe-Mn, могут содержать положительную Се-аномалию [26].

**Суммарное содержание РЗЭ и спектры их распределения.** В середине 1980-х гг. появились представления о том, что распределение РЗЭ в морских аутигенных карбонатных минералах и фосфатах наследует РЗЭ-систематику морской воды, из которой они формировались [16, 42, 43, 47]. Одной из часто цитируемых работ по данному вопросу является статья [22], посвященная “древним” (венд-раннекембрийским) фосфоритам, в которой показано, что большинство из них обладают

РЗЭ-систематикой, сходной с таковой морской воды, но обеднены ТРЗЭ (рис. 1а)<sup>2</sup>.

Вариации общего содержания РЗЭ, как и отдельных элементов, в “древних” фосфоритах весьма существенны. Так, ΣРЗЭ в бесструктурных фосфоритах Хубсугульского бассейна составляет ~15 г/т, тогда как в зернистых достигает 650 г/т. При нормировании на глинистые сланцы хубсугульские фосфориты имеют отрицательную Се-аномалию и умеренно деплетированы ТРЗЭ. Зернистые фосфориты бассейна Янцзы (Южный Китай) содержат 100–250 г/т РЗЭ [22]; они обладают отрицательной Се-аномалией и деплетированы ТРЗЭ. Примерно такое же распределение РЗЭ свойственно зернистым фосфоритам бассейна Каратау, а ΣРЗЭ в них варьирует от 180 до 520 г/т. В фосфатных конкрециях формации Villa Monica (Аргентина) содержание РЗЭ варьирует от 311 до 1010 г/т, а максимальная величина ΣРЗЭ в фосфоритах Сегто Negro (там же) достигает 1470 г/т [20].

Формирование фосфоритов происходит как за счет прямого осаждения фосфата на поверхности раздела вода–осадок (бесструктурные фосфориты), так и при диагенезе осадков (зернистые фосфориты) [22 и др.] Считается, что быстрое захоронение сингенетического фосфата при формировании афанитовых фосфоритов препятствует вхождению в него РЗЭ. Зернистые фосфориты – это в основном диагенетические образования [6, 40]. Рост фосфатных зерен и конкреций происходит ниже раздела вода–осадок на глубинах  $n \times 0.1$ – $n \times 1$  м во время субокисного диагенеза богатых органикой глинистых осадков. Однако тот факт, что суммарное содержание лантаноидов в фосфатных конкрециях часто на один-два порядка выше, чем в “обычных” глинистых породах, где ΣРЗЭ в свою очередь существенно (на несколько порядков) выше, чем в морской воде, предполагает, что обогащение диагенетического апатита РЗЭ связано со специфическими механизмами.

<sup>1</sup> Все сказанное привело ряд авторов к предположению, что РЗЭ-систематика “древних фосфоритов” отражает состав домезозойской морской воды [22, 30, 46].

<sup>2</sup> По мнению рецензента, спектры РЗЭ в фосфоритах, приведенные на рис. 1, в основном отражают роль кристаллохимического фактора. В апатите при низких температурах концентрируются промежуточные РЗЭ, сходные по радиусу ионов с Са; деплетирование ТРЗЭ также обусловлено кристаллохимическим фактором.

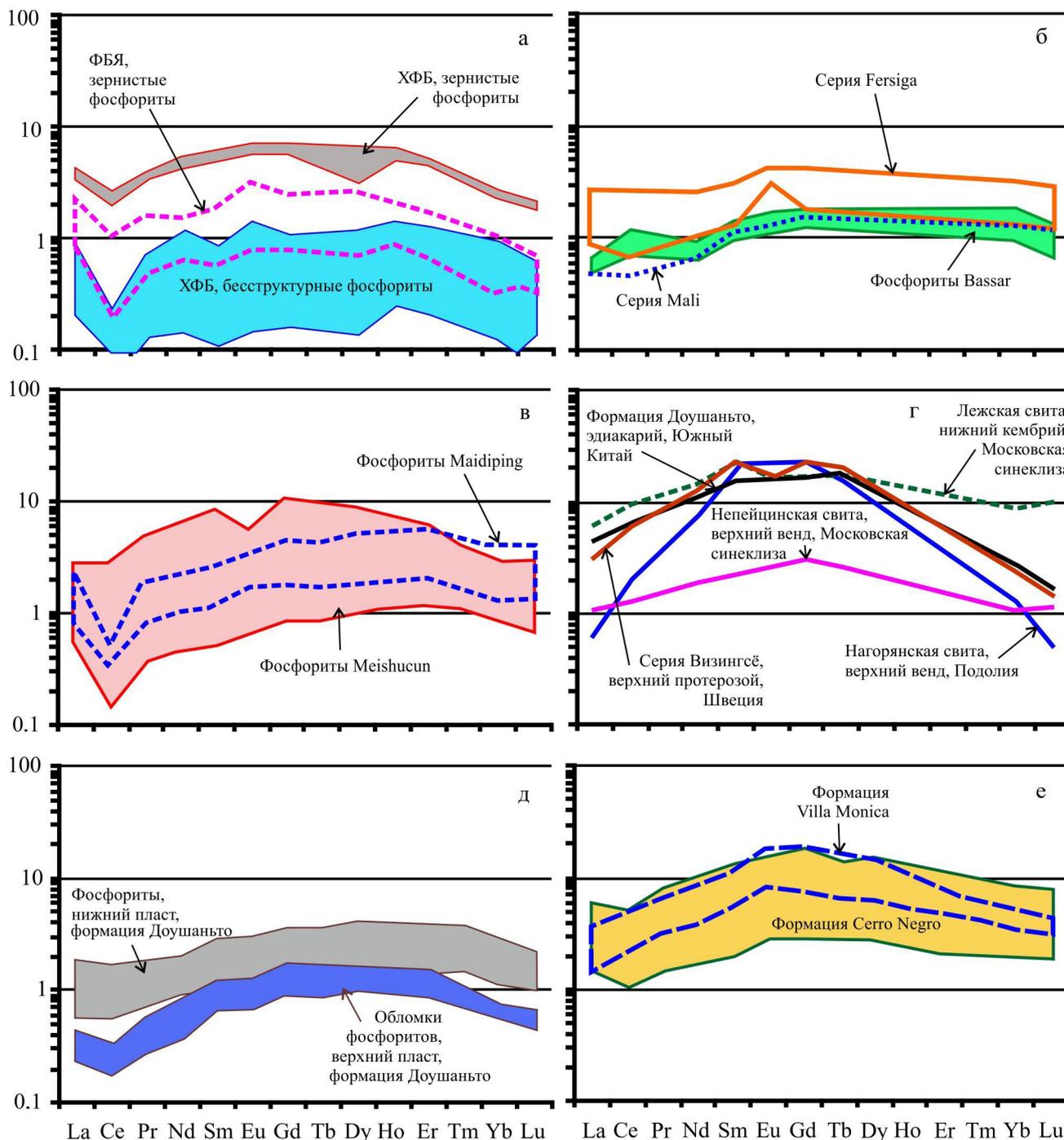


Рис. 1. Распределение РЗЭ в фосфоритах разного возраста, нормированное по РААС (см. пояснения в тексте).

ХФБ – Хубеугульский фосфоритоносный бассейн, ФБЯ – фосфоритоносный бассейн Янцзы.

После образования зерна фосфоритов могут подвергаться переотложению и накапливаться в понижениях дна [40]. При длительном контакте фосфатных зерен с морской водой ΣРЗЭ в них заметно повышается. Таким образом, по мнению А.В. Ильина [22], морская вода служит непосредственным источником РЗЭ в “древних” фосфоритах, а присутствие им деплетирование ТРЗЭ может быть связано

с эволюционным трендом РЗЭ в морской воде с течением времени. С этим утверждением, однако, согласны не все специалисты.

В соответствии с представлениями [13, 22, 29, 49] ΣРЗЭ в фосфоритах, их распределение, наличие или отсутствие Се- и Еu-аномалий могут быть индикаторами и постседиментационных процессов, так как спектры распределения РЗЭ в фосфоритах

подвержены влиянию редокс- и рН-характеристик поровых вод, позднедиагенетических, катагенетических и метаморфических процессов, выветривания и др. [3, 11, 13, 16, 30, 34, 35, 39].

**Eu-аномалия.** В морской воде Eu в большинстве случаев не подвержен фракционированию, так как редокс-потенциал перехода  $\text{Eu}^{+3} \rightarrow \text{Eu}^{+2}$  в существенной степени зависит от температуры [44]. По данным [7], для того чтобы  $\text{Eu}^{+2}$  был стабильным, требуется температура больше  $200^\circ\text{C}$ . Из сказанного следует, что в морских и океанических бассейнах повышенные содержания  $\text{Eu}^{+2}$  характерны преимущественно для высоковосстановленных гидротермальных флюидов [31 и др.]. Предполагается также, что редукция  $\text{Eu}^{+3}$  может иметь место при экстремальном восстановительном диагенезе морских осадков, обогащенных ОВ или находящихся в обстановках с сероводородным заражением [28]. Так, положительными Eu-аномалиями обладают сформированные в чрезвычайно выраженных редокс-обстановках фосфатные конкреции шельфа Намибии (хотя здесь есть и конкреции с отрицательными Eu-аномалиями) и фосфориты Перуано-Чилийского шельфа [5].

**Ce-аномалия.** Окисление  $\text{Ce}^{+3}$  до  $\text{Ce}^{+4}$  сопровождается снижением растворимости и появлением отрицательной Ce-аномалии. Ряд авторов считает, что отрицательные Ce-аномалии франколитов наследованы из морской воды, обладавшей окислительными характеристиками [30, 42, 47, 49]. Отсутствие Ce-аномалии в фосфоритах является, возможно, индикатором субокисных или аноксических условий их формирования [16 и др.]. Другие исследователи полагают, что величина Ce-аномалии контролируется также возрастом водной массы [19], активностью микробиальных сообществ [32], величиной рН [12] и/или глубиной палеобассейна [37].

Некоторые авторы использовали величину Ce-аномалии в аутигенных минералах как индикатор окислительно-восстановительных характеристик морской воды на протяжении того или иного промежутка времени [21, 49 и др.]. Так, предполагалось, что значение  $\text{Ce}_{\text{аном}} < -0.1$  указывает на окислительные, а  $\text{Ce}_{\text{аном}} > -0.1$  является показателем аноксических обстановок [47]. Однако все такого рода исследования наталкивались и продолжают наталкиваться на сложность интерпретации аналитических данных без учета ранне- и позднедиагенетических изменений [19, 30, 42]. Вместе с тем, как полагают авторы работы [33], значения Ce-аномалии в апатитах могут рассматриваться как первичные при отсутствии положительной корреляции между указанным параметром и  $\text{La}_{\text{sh}}/\text{Sm}_{\text{sh}}$  при условии, что  $\text{La}_{\text{sh}}/\text{Sm}_{\text{sh}} > 0.35$ . В работе [42] показано, что фосфоритам, испытавшим позднедиагенетические преобразования, свойственны выраженные положительные корреляции между Ce- и Eu-аномалиями, с одной стороны, и Ce-аномалией и  $\Sigma\text{PЗЭ}$ , с другой, а также отрицательная корреля-

ция между Ce-аномалией и  $\text{Dy}_{\text{sh}}/\text{Sm}_{\text{sh}}$ . Отрицательные Ce-аномалии могут быть завышены за счет вторичного обогащения La. Для минимизации этого эффекта предложена диаграмма  $\text{Pr}/\text{Pr}^* - \text{Ce}/\text{Ce}^*$  [8].

**РЗЭ-систематика некоторых фосфоритов неопротерозоя и кембрия.** В 1998 г. опубликована статья [18], посвященная палеоокеанографическим и климатическим аспектам формирования раннекембрийских фосфоритов Западной Африки. Фосфориты присутствуют здесь в верхней части отчетливо распознаваемой по всей Западной Африке осадочной последовательности, в основании которой залегают диамиктиты/тиллиты, сменяющиеся выше карбонатными породами с баритом и полосчатыми кремнями. Часто фосфориты ассоциируют со строматолитами начальных этапов трансгрессии. Многие фосфоритовые зерна и интракlastы обладают хорошо выраженными признаками микробиального происхождения. Содержание РЗЭ в апатитах сходно как в строматолитовых, так и в онколитовых и зернистых фациях. Нормированные на глинистые сланцы спектры РЗЭ имеют плоское или умеренно выпуклое распределение с максимумами для средних и тяжелых РЗЭ и слабой отрицательной или выраженной положительной Ce-аномалией (рис. 1б). Эти данные позволяют предполагать, что апатит образовывался в аноксических условиях [18].

В работе [42] представлены материалы о распределении РЗЭ, а также изотопном составе стронция и серы в фосфоритах базальных слоев кембрия Южного Китая (провинции Yunnan, Sichuan и Hubei) (рис. 1в). Эти данные подтверждают представления о том, что зернистые фосфориты подверглись меньшим трансформациям в диагенезе, чем скелетный апатит и другие типы фосфатного вещества. Появление указанной публикации было во многом вызвано увеличением количества работ, посвященных анализу особенностей распределения РЗЭ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$  и ряда других параметров фосфатных и карбонатных образований, в которых практически отсутствовали "поправки" на возможное влияние вторичных/постседиментационных изменений [27, 45 и др.]. По мнению авторов, наблюдающиеся в разрезе тренды изменения Ce-аномалии, которые первоначально считались отражением вариаций обстановок накопления осадков, могут быть обусловлены и постседиментационными изменениями. Результаты исследований [42] показали, что наименее измененные фосфориты имеют сильную отрицательную Ce-аномалию, что в существенной мере сближает свойственное им распределение РЗЭ с возможным распределением лантаноидов в морской воде раннего кембрия. В целом же, однако, вывод авторов пессимистичен – параметр  $\text{Ce}_{\text{аном}}$  в исследованных ими фосфоритах в основном является характеристикой локальных обстановок диагенеза.

Анализ распределения РЗЭ в фосфатных конкрециях (рис. 1г) и различных типах ОВ в осадочных



**Рис. 2.** Обломки фосфоритов в песчаниках керносской свиты венда (Средний Урал, бассейн р. Сылвица).

Длина масштабной линейки 1 см.

последовательностях внутреннего и внешнего шельфа позднего неопротерозоя–раннего кембрия предпринят в работе [17]. Установлено отчетливое фракционирование РЗЭ во время диагенетической деградации ОВ: селективный рост содержания средних РЗЭ в керогене, макрофоссилиях и гуминовых кислотах сопоставим с распределением РЗЭ в ассоциирующих с ними фосфатах. Это позволило авторам сделать вывод о том, что раннедиагенетическое микробальное разложение ОВ продуцирует фосфор и способствует появлению субокисных обстановок. ОВ выступает источником РЗЭ для аутигенного апатита, образованного ниже границы вода–осадок.

Годом позже опубликованы результаты исследования РЗЭ-систематики фосфоритов неопротерозойской формации Доушаньто (провинция Guizhou, юго-западный Китай) [13]. Указанная формация содержит в “верхнем фосфоритовом пласте” уникаль-

ную ассоциацию, возможно, самых ранних в мире метазоа, тогда как в “нижнем фосфоритовом пласте” какие-либо фаунистические находки крайне редки<sup>3</sup>. Установлено, что распределение РЗЭ в верхнем пласте примерно такое же, как в большинстве других венд-кембрийских фосфоритов мира (рис. 1д). Систематика РЗЭ в нижнем пласте отличается меньшими величинами отрицательной Се-аномалии и меньшим деплетированием ЛРЗЭ и ТРЗЭ. Анализ распределения РЗЭ позволил высказать предположение о том, что фосфориты Доушаньто фиксируют параметры морской воды и не подверглись существенным диагенетическим изменениям: во время нако-

<sup>3</sup> По данным изохронного Рb–Рb метода, возраст нижней части верхнего пласта фосфоритов формации Доушаньто в районе Weng’an равен  $599 \pm 4$  млн лет [4], а верхней –  $576 \pm 14$  млн лет [14].

пления нижнего пласта обстановки осадконакопления были преимущественно аноксическими, а при формировании верхнего пласта – окислительными.

В 2007 г. увидела свет статья, посвященная геохимии РЗЭ в фосфатных стяжениях из нижнекембрийской черносланцевой последовательности в горах Mufu, провинция Jiangsu, Восточный Китай [23]. Авторы использовали пошаговое выщелачивание фосфатных нодулей для отделения карбонатной фазы от фосфатных минералов. В результате установлено, что как НАс-, так и НСІ-вытяжки/фракции обладают сходным распределением как концентраций, так и соотношений редких элементов и РЗЭ. Такие параметры, как  $\Sigma$ РЗЭ и содержания ряда RST-элементов (V, Cr, Mo, Ni), характеризуются систематическим увеличением от ядра к краям стяжений. По мнению авторов, это фиксируют изменения редокс-обстановок и состава поровых флюидов во время их роста.

Формирование фосфатных скоплений, известных среди отложений неопротерозойской “системы Tandilia” Аргентины, рассмотрено в работе [20]. С указанным литостратиграфическим подразделением связаны два события фосфатогенеза. Первое приурочено к отложениям раннекриогениевой формации Villa Mónica. Второе – к основанию формации Cerro Negro, имеющей, скорее всего, эдиакарский возраст. В фосфатных конкрециях формации Villa Mónica  $\Sigma$ РЗЭ варьирует от 311 до 1010 г/т, а в конкрециях формации Cerro Negro составляет 290–1471 г/т. Нормированные на PAAS спектры РЗЭ в фосфоритах обеих формаций незначительно отличаются от тех, что присущи “древним” фосфоритам [22, 24, 25] (рис. 1е). Конкрекции Villa Mónica не имеют Се-аномалии, но характеризуются слабой положительной (1.0–1.4) Еи-аномалией, что, скорее всего, указывает на восстановительные обстановки осадконакопления. Напротив, в фосфоритах Cerro Negro Еи-аномалия отсутствует, тогда как Се-аномалия (–0.14...–0.18) есть. Это дает основания предполагать, что формирование отложений формации Cerro Negro происходило в окислительных обстановках. Значения Се<sub>аном</sub> в фосфатных конкрециях формации Villa Mónica составляют –0.09...+0.08, а в фосфатных стяжениях формации Cerro Negro – 0.18...–0.06. В соответствии с представлениями [47] первые формировались в аноксических обстановках, вторые – в окислительных.

На Среднем Урале фосфориты известны на двух уровнях венда – в керносской и перевалокской свитах. Наши многолетние поиски их в отложениях последней результатов, увы, не дали. Фосфориты в разрезах керносской свиты обнаружены в бассейнах рек Межевая Утка и Сыльвица. Исследование систематики РЗЭ в этих образцах показало, что она нарушена в ходе позднедиагенетической перекристаллизации и не может быть использована для реконструкции окислительно-восстановительных характеристик придонных вод бассейна осадконако-

пления [2]. В 2015 г. в бассейне р. Сыльвица среди отложений керносской свиты вновь найдены фосфориты (рис. 2), изучение которых уже началось.

*Исследования выполнены при финансовой поддержке проекта РФФИ 15-05-01512.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ильин А.В. Древние (эдиакарские) фосфориты. М.: ГЕОС, 2008. 160 с.
2. Маслов А.В., Кузнецов А.Б. Фосфориты керносской свиты верхнего венда Среднего Урала: первые данные о систематике РЗЭ // Эволюция осадочных процессов в истории Земли: мат-лы 8-го всерос. литолог. совещ. М.: РГУНГ, 2015. Т. 1. С. 381–384.
3. Baioumy H. Rare earth elements and sulfur and strontium isotopes of upper Cretaceous phosphorites in Egypt // Cretac. Res. 2011. V. 32. P. 368–377.
4. Barfod G.H., Albarede F., Knoll A.H., Xiao S., Telouk P., Frei R., Baker J. New Lu–Hf and Pb–Pb age constraints on the earliest animal fossils // Earth Planet. Sci. Lett. 2002. V. 201. P. 203–212.
5. Baturin G.N. Phosphorites on the Sea Floor-Origin, Composition and Distribution // Developments in Sedimentology. New York: Elsevier, 1982. V. 33. 343 p.
6. Baturin G.N., Merkulov K.I., Chalov P.I. Radiometric evidence for recent formation of phosphatic nodules in marine shelf sediments // Mar. Geol. 1972. V. 13. P. 37–43.
7. Bau M. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid–rock interaction and the significance of the oxidation state of europium // Chem. Geol. 1991. V. 93. P. 219–230.
8. Bau M., Dulski P. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Pengeand Kuruman iron-formations, Transvaal Suergroup, South Africa // Precam. Res. 1996. V. 79. P. 37–55.
9. Bentor Y.K. Phosphorites – the unsolved problems // Marine Phosphorites – Geochemistry, Occurrence, Genesis / Ed. Y.K. Bentor SEPM Spec. Publ. 1980. V. 29. P. 3–18.
10. Bertram C.J., Elderfield H., Aldridge R.J., Conway Morris S. 87Sr/86Sr, 143Nd/144Nd and REEs in Silurian phosphatic fossils // Earth Planet. Sci. Lett. 1992. V. 113. P. 239–249.
11. Bonnoit-Courtois C., Flicoteaux R. Distribution of rare-earth and some trace elements in Tertiary phosphorites from the Senegal Basin and their weathering products // Chem. Geol. 1989. V. 75. P. 311–328.
12. Brookins D.G. Aqueous geochemistry of rare earth elements // Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements / Eds B.R. Lipin, G.A. McKay. Min. Soc. Am., Rev. Mineral. 1989. V. 21. P. 221–225.
13. Chen D.F., Dong W.Q., Qi L., Chen G.Q., Chen X.P. Possible REE constraints on the depositional and diagenetic environment of Doushantuo Formation phosphorites containing the earliest metazoan fauna // Chem. Geol. 2003. V. 201. P. 103–118.
14. Chen D.F., Dong W.Q., Zhu B.Q., Chen X.P. Pb–Pb ages of Neoproterozoic Doushantuo phosphorites in South China: constraints on early metazoan evolution and glaciation events // Precam. Res. 2004. V. 132. P. 123–132.
15. Cook P.J., Shergold J.H. Phosphate Deposits of the

- World. Proterozoic and Cambrian Phosphorites. V. 1. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2005. 386 p.
16. *Elderfield H., Pagett R.* Rare earth elements in Ichthyoliths: variations with redox conditions and depositional environments // *Sci. Total Environ.* 1986. V. 49. P. 175–197.
  17. *Felitsyn S., Morad S.* REE patterns in latest Neoproterozoic–early Cambrian phosphate concretions and associated organic matter // *Chem. Geol.* 2002. V. 187. P. 257–265.
  18. *Flicoteaux R., Trompette R.* Cratonic and foreland Early Cambrian phosphorites of West Africa: paleoceanographical and climatical contexts // *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 1998. V. 139. P. 107–120.
  19. *German C.R., Elderfield H.* Application of the Ce anomaly as paleoredox indicator: the ground rules // *Paleoceanography.* 1990. V. 5. P. 823–833.
  20. *Gómez-Peral L.E., Kaufman A.J., Poiré D.G.* Paleoenvironmental implications of two phosphogenic events in Neoproterozoic sedimentary successions of the Tandilia System, Argentina // *Precam. Res.* 2014. V. 252. P. 88–106.
  21. *Holser W.T.* Evaluation of the application of rare-earth elements to paleoceanography // *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 1997. V. 132. P. 309–323.
  22. *Ilyin A.V.* Rare-earth geochemistry of “old” phosphorites and probability of syngenetic precipitation and accumulation of phosphate // *Chem. Geol.* 1998. V. 144. P. 243–256.
  23. *Jiang S.-Y., Zhao H.-X., Chen Y.-Q., Yang T., Yang J.-H., Ling H.-F.* Trace and rare earth element geochemistry of phosphate nodules from the lower Cambrian black shale sequence in the Mufu Mountain of Nanjing, Jiangsu province, China // *Chem. Geol.* 2007. V. 244. P. 584–604.
  24. *Kolodny Y.* Phosphorites // *The Sea, VII, The Oceanic Lithosphere* / Ed. C. Emiliani. New York: Wiley Interscience, 1981. P. 981–1023.
  25. *Kolodny Y., Luz B.* Phosphate deposits, formation and diagenetic history // *Isotopic Signatures and Sedimentary Records* / Eds N. Clauer, S. Chaudhuri. Springer Verlag. 1992. P. 69–122.
  26. *Koschinsky A., Stascheit A., Bau M., Halbach P.* Effects of phosphatization on the geochemical and mineralogical composition of marine ferromanganese crusts // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1997. V. 61. P. 4079–4094.
  27. *MacLeod K.G., Irving A.J.* Correlation of cerium anomalies with indicators of paleoenvironment // *J. Sed. Res.* 1996. V. 66. P. 948–988.
  28. *MacRae N.D., Nesbitt H.W., Kronberg B.I.* Development of a positive Eu anomaly during diagenesis // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1992. V. 109. P. 585–591.
  29. *Mazumdar A., Banerjee D.M., Schidrowski M., Balaram V.* Rare-earth elements and stable isotope geochemistry of early Cambrian chert-phosphorite assemblages from the Lower Tal Formation of the Krol Belt (Lesser Himalaya, India) // *Chem. Geol.* 1999. V. 156. P. 275–297.
  30. *McArthur J.M., Walsh J.N.* Rare-earth element geochemistry of the phosphorites // *Chem. Geol.* 1984. V. 47. P. 191–220.
  31. *Michard A., Albarede F.* The REE content of some hydrothermal fluids // *Chem. Geol.* 1986. V. 55. P. 51–60.
  32. *Moffett J.W.* Microbially mediated cerium oxidation in seawater // *Nature.* 1990. V. 345. P. 421–423.
  33. *Morad S., Felitsyn S.* Identification of primary Ce-anomaly signatures in fossil biogenic apatite: implication for the Cambrian oceanic anoxia and phosphogenesis // *Sedim. Geol.* 2001. V. 143. P. 259–264.
  34. *Murray R.W., Buchholtz M.R., Gerlach D.C., Russ III G.P., Jones D.L.* Rare earth, major, and trace element composition of Monterey and DSDP chert and associated host sediments: assessing the influence of chemical fractionation during diagenesis // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1992. V. 56. P. 2657–2671.
  35. *Nelson G.J., Pufahl P.K., Hiatt E.E.* Paleocyanographic constraints on Precambrian phosphorite accumulation, Baraga Group, Michigan, USA // *Sedim. Geol.* 2010. V. 226. P. 9–21.
  36. *Notholt A.J.G., Sheldon R.P., Davidson D.F.* Phosphate Deposits of the World. Phosphate Rock Resources. V. 2. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1989. 566 p.
  37. *Piepergras D.J., Jacobsen S.B.* The behavior of rare earth elements in seawater: precise determination of variations in the North Pacific water column // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1992. V. 56. P. 1851–1862.
  38. *Piper D.Z.* Rare earth elements in the sedimentary cycle: a Summary // *Chem. Geol.* 1974. V. 14. P. 285–304.
  39. *Reynard B., Lecuyér C., Grandjean P.* Crystal–chemical controls on rare-earth element concentrations in fossil biogenic apatites and implications for paleoenvironmental reconstructions // *Chem. Geol.* 1999. V. 155. P. 233–241.
  40. *Riggs S.R.* Phosphorite sedimentation in Florida a model phosphogenic system // *Econom. Geol.* 1979. V. 74. P. 285–314.
  41. *Sheldon R.P.* Ancient marine phosphates // *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* 1981. V. 9. P. 251–284.
  42. *Shields G., Stille P.* Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: an isotopic and REE study of Cambrian phosphorites // *Chem. Geol.* 2001. V. 175. P. 29–48.
  43. *Sholkovitz E., Shen G.T.* The incorporation of rare earth elements in modern coral // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1995. V. 59. P. 2749–2756.
  44. *Sverjensky D.A.* Europium redox equilibria in aqueous solution // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1984. V. 67. P. 70–78.
  45. *Wang K., Chatterton B.D.E., Attrep Jr. M., Orth C.J.* Late Ordovician mass extinction in the Selwyn Basin, northwestern Canada: geochemical, sedimentological, and paleontological evidence // *Can. J. Earth Sci.* 1993. V. 30. P. 1870–1880.
  46. *Watkins R.T., Nathan Y., Bremner J.M.* Rare earth elements in phosphorite and associated sediment from the Namibian and South African continental shelves // *Mar. Geol.* 1995. V. 129. P. 111–128.
  47. *Wright J., Schrader H., Holser W.T.* Paleoredox variations in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatite // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1987. V. 51. P. 613–644.
  48. *Xiao S., McFadden K.A., Peck S., Kaufman A.J., Zhou C., Jiang G., Hug J.* Integrated chemostratigraphy of the Doushantuo Formation at the northern Xiaofenghe section (Yangtze Gorges, South China) and its implication for Ediacaran stratigraphic correlation and ocean redox models // *Precam. Res.* 2012. V. 192–195. P. 125–141.
  49. *Yang J., Sun W., Wang Z., Xue Y., Tao X.* Variations in Sr and C isotopes and Ce anomalies in successions from China: evidence for the oxygenation of Neoproterozoic seawater // *Precam. Res.* 1999. V. 93. P. 215–233.