

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОРОДАХ УКСКОЙ СВИТЫ ВЕРХНЕГО РИФЕЯ ЮЖНОГО УРАЛА: АНАЛИЗ ВАЛОВЫХ ПРОБ И КИСЛОТНЫХ ВЫТЯЖЕК

© 2018 г. С. А. Дуб, Н. В. Чердниченко, Д. В. Киселева, Л. К. Дерюгина

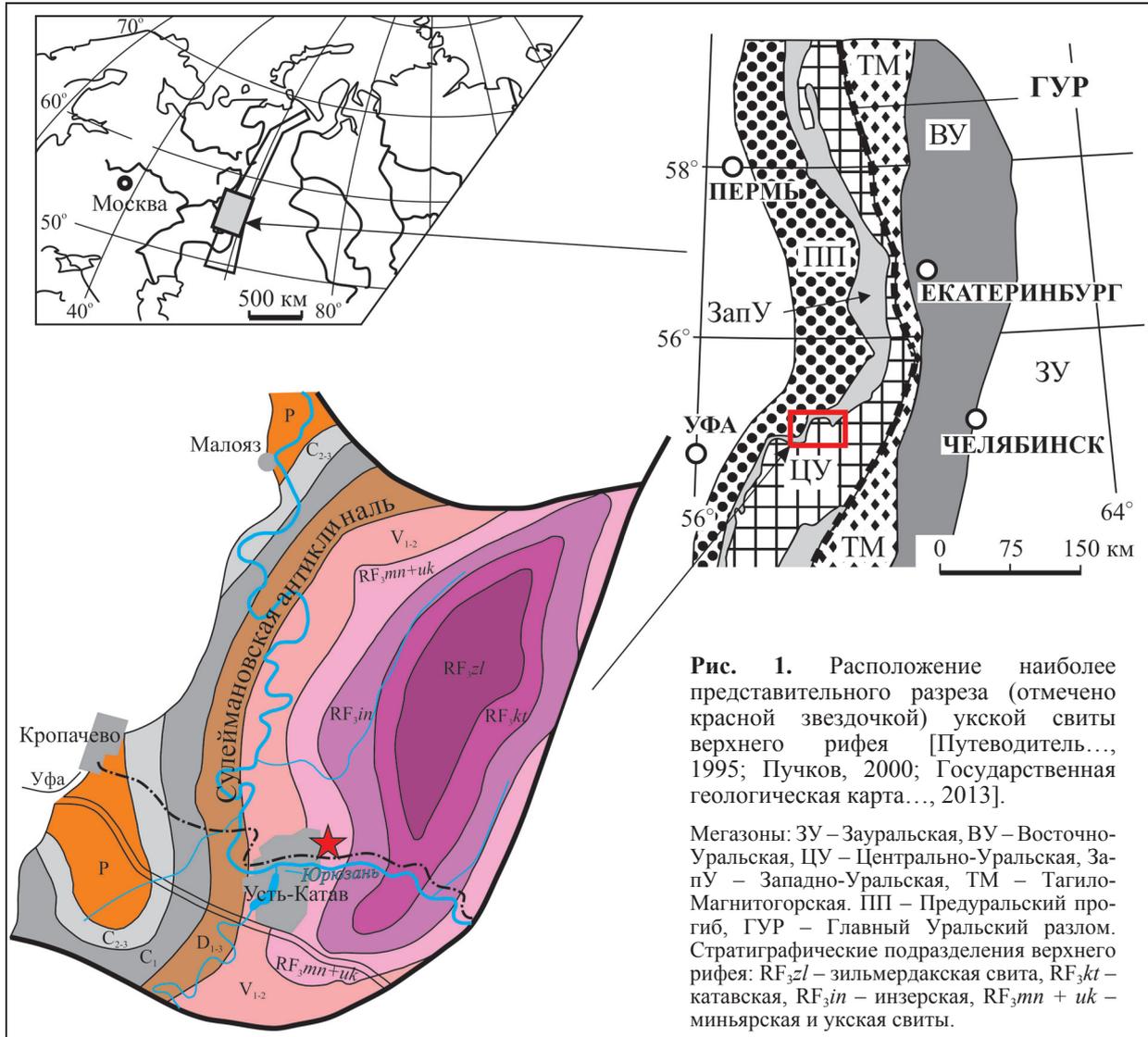
Изучено содержание редкоземельных элементов (РЗЭ) как в валовых пробах, так и в кислотных вытяжках (полученных при использовании 10%-й уксусной, 36%-й азотной и 17%-й соляной кислот) из образцов карбонатных и терригенно-карбонатных пород укской свиты верхнего рифея. Выявлено, что основными носителями РЗЭ в исследуемых породах являются: 1) глинистые минералы; 2) фосфатсодержащие терригенные зерна; 3) гидроксиды Mn и, возможно, Fe; 4) вторичные карбонатные фазы, представленные магниезиальными минералами. Доля последних в общем балансе лантаноидов наиболее существенна. Наименее значителен вклад гидрогенных РЗЭ. Об этом в том числе можно судить по неотчетливо выраженным отрицательным цериевым аномалиям в нормированных на хондрит спектрах распределения редких земель (при этом, несомненно, отложения формировались в мелководной обстановке в богатой кислородом среде).

Считается, что основным носителем редкоземельных элементов в карбонатных породах является некарбонатная составляющая (нерастворимый остаток), представленная глинистыми минералами, рассеянными фосфатами и пленками Fe-Mn гидроксидов вокруг карбонатных зерен (форменных элементов) [Тейлор, МакЛеннан, 1988; Интерпретация..., 2001; Sorpin et al., 2002; Юдович, Кетрис, 2011]. Кроме того, известно, что морские карбонатные отложения (как и существенно хемогенные осадки) часто обладают распределением РЗЭ, унаследованным от океанической воды с присущим ей дефицитом церия. Действительно, эксперименты по соосаждению РЗЭ с карбонатными минералами показали, что преобладающая часть лантаноидов накапливается в кристаллической решетке карбонатов и замещает Ca [Terakado, Masuda, 1988; Zhong, Mucci, 1995; Low temperature..., 1996]. В зависимости от величины вклада какого-либо из упомянутых источников в суммарные содержания лантаноидов в породе, спектр распределения последних в валовых пробах может быть различен. Таким образом, при интерпретации геохимических особенностей седиментогенных карбонатов и тем более при использовании полученных данных в целях реконструкции палеофациальных и палеогеодинамических условий необходимо иметь представление о том, с какими минеральными фазами в наибольшей степени ассоциируют РЗЭ.

Для выявления носителей РЗЭ в карбонатных породах укской свиты каратауской серии рифея Башкирского мегантиклинория (из разреза на восточной окраине г. Усть-Катав Челябинской области, рис. 1) нами изучено содержание лантаноидов и ряда других элементов в валовых пробах и кислотных вытяжках (уксусно-, азотно- и солянокислотной) из них.

Материалом для исследований послужили 15 образцов пород, принадлежащих верхнеукской подсвите, из них 14 – известняки, 1 образец – карбонатно-глинистая порода.

Геохимические исследования проходили в ИГГ УрО РАН (г. Екатеринбург). Содержание породобразующих оксидов в валовых пробах измерялось рентгеноспектральным флуоресцентным методом на приборах СРМ-35 и Shimadzu XRF 1800 (аналитики Н.П. Горбунова, Л.А. Татарина, Г.С. Непуюкеева, Г.А. Аввакумова). Изучение микроэлементного состава отложений осуществлялось на ICP-MS-спектрометре Perkin Elmer ELAN 9000. Подготовка валовых проб для ICP-анализа велась по стандартной методике: навеску массой порядка 100 мг растворяли в смеси азотной, соляной и плавиковой кислот во фторопластовых вкладышах в микроволновой печи SpeedWave 3+ (Berghof) с последующим переводом полученных растворов в нитраты. Методика получения уксуснокислотных вытяжек включала обработку навесок массой около 100 мг с помощью 2 мл 10%-й уксусной кислоты ( $\approx 1.7M$ ) при комнатной температуре во фторопластовых бюксах с крышками. Процедура получения азотно- и солянокислотных вытяжек проходила таким же образом, для этого были использованы 7M HNO<sub>3</sub> и 5M HCl (концентрация примерно 36 и 17% соответственно [Справочник..., 1976]). После полного прекращения газовой выделения смеси были выдержаны при комнатной температуре 48 ч. Нерастворимые остатки пропускались через фильтр “синяя лента”, промывались дистиллированной водой и взвешивались. Во всех случаях количество кислоты было избыточным по отношению к объему карбоната (и прочих реакционноспособных компонентов). Полученное содержание элементов пересчитано на массу растворившегося вещества. Ук-



сусно- и азотнокислотные вытяжки получены для всех 15 образцов, солянокислотные – только для 5 из них. Источник вещества для всех анализов по каждой пробе был единым.

В изученном разрезе верхнеукская подсвита представлена разномасштабными массивными органогенными постройками, состоящими преимущественно из столбчатых строматолитов *Linella ukka* (обр. 1701-06, -18, -20, -38), и межбиогермными фациями в виде пластовых строматолитов, или биоламинитов (1701-01, -19, -27, -37, -39), глинисто-карбонатных или карбонатно-терригенных (1701-26) тонкослоистых пород, а также разнообразных зернистых известняков – строматолитокластитов и эолианитов (1701-14, -29, -40). На одном из уровней встречены прослои известняков с текстурами “коренного зуба” – molar tooth structures (1701-31). В нижней части интервала работ, вблизи границы с нижнеукской

терригенно-карбонатной подсвитой, отобран образец тонкостолбчатых строматолитов *Patomella kelleri* (1701-32). При изучении пород в шлифах выявлено, что помимо кальцита отложения содержат различное количество терригенных зерен кварца, глинистое вещество, в виде равномерно рассеянной примеси или в самостоятельных прослоях, в редких случаях зерна полевых шпатов.

Практически все разности пород подверглись не очень значительной наложенной доломитизации.

Содержание РЗЭ как в валовых пробах, так и в кислотных вытяжках представлено в табл. 1. Нормированные на хондрит спектры распределения РЗЭ в валовых пробах (рис. 2а) характеризуются достаточно крутыми углами наклона в легкой части спектров, но становятся более пологими в тяжелой (отношение  $La_n/Sm_n$  для большинства проб составляет 2.6–3.7;  $Tb_n/Yb_n = 1.1–1.4$ ). Такую закономерность нарушает только проба 1701-26 (карбонатно-

Таблица 1. Содержания РЗЭ в пробах, кислотных вытяжках из них, РААС, морской воде и хондрите

Валовая проба																
1701-	01	06	14	18	19	20	26	27	29	31	32	37	38	39	40	Среднее
La	4.13	3.14	3.19	1.85	3.14	8.66	8.96	1.33	0.65	0.51	12.79	1.42	2.60	3.91	2.46	3.92
Ce	7.59	6.48	6.11	3.30	5.34	18.71	12.75	2.65	1.44	1.01	25.43	2.76	4.72	7.15	4.63	7.34
Pr	0.94	0.76	0.74	0.42	0.69	2.19	1.34	0.31	0.16	0.12	3.35	0.32	0.59	0.94	0.55	0.90
Nd	3.69	3.03	2.95	1.65	2.83	8.85	4.44	1.30	0.64	0.47	13.30	1.29	2.40	3.67	2.29	3.52
Sm	0.75	0.60	0.62	0.31	0.58	1.82	0.84	0.24	0.15	0.09	2.74	0.24	0.48	0.76	0.51	0.72
Eu	0.15	0.12	0.12	0.07	0.12	0.34	0.17	0.04	0.03	0.02	0.50	0.05	0.09	0.14	0.11	0.14
Gd	0.77	0.62	0.65	0.34	0.68	1.81	0.81	0.25	0.18	0.11	2.72	0.25	0.52	0.76	0.69	0.74
Tb	0.11	0.09	0.09	0.05	0.10	0.26	0.14	0.03	0.02	0.01	0.39	0.04	0.07	0.12	0.11	0.11
Dy	0.69	0.52	0.56	0.29	0.61	1.51	0.90	0.21	0.15	0.09	2.22	0.20	0.45	0.65	0.72	0.65
Ho	0.15	0.11	0.12	0.07	0.14	0.32	0.21	0.04	0.04	0.02	0.45	0.04	0.10	0.14	0.17	0.14
Er	0.42	0.67	0.36	0.19	0.42	0.99	0.68	0.13	0.10	0.06	1.30	0.14	0.28	0.43	0.50	0.44
Tm	0.06	0.05	0.05	0.03	0.05	0.13	0.11	0.02	0.01	0.01	0.18	0.02	0.04	0.06	0.07	0.06
Yb	0.40	0.29	0.31	0.16	0.33	0.84	0.78	0.11	0.09	0.05	1.21	0.11	0.26	0.38	0.41	0.38
Lu	0.06	0.04	0.05	0.02	0.05	0.12	0.12	0.02	0.01	0.01	0.17	0.02	0.04	0.06	0.06	0.06
Уксунокислотная вытяжка																
1701-	01	06	14	18	19	20	26	27	29	31	32	37	38	39	40	Среднее
La	4.01	2.97	2.96	1.76	2.99	7.89	3.33	0.88	0.66	0.52	11.54	1.25	2.46	3.57	2.44	3.28
Ce	7.24	5.49	5.55	3.06	4.95	17.49	8.01	1.72	1.44	1.00	23.91	2.34	4.31	6.41	4.42	6.49
Pr	0.88	0.68	0.67	0.38	0.63	2.00	1.47	0.20	0.15	0.11	3.19	0.26	0.53	0.79	0.51	0.83
Nd	3.26	2.55	2.59	1.46	2.49	7.75	6.43	0.75	0.61	0.44	12.22	0.96	1.98	2.94	1.96	3.23
Sm	0.60	0.49	0.51	0.27	0.50	1.47	1.35	0.14	0.13	0.08	2.43	0.17	0.38	0.55	0.44	0.63
Eu	0.12	0.09	0.10	0.05	0.10	0.28	0.22	0.02	0.03	0.02	0.43	0.03	0.07	0.11	0.09	0.12
Gd	0.59	0.47	0.51	0.27	0.54	1.43	0.96	0.13	0.15	0.08	2.14	0.16	0.39	0.54	0.55	0.59
Tb	0.08	0.06	0.07	0.04	0.08	0.18	0.11	0.02	0.02	0.01	0.29	0.02	0.05	0.07	0.08	0.08
Dy	0.46	0.35	0.45	0.23	0.47	1.05	0.56	0.10	0.13	0.07	1.61	0.13	0.30	0.42	0.53	0.46
Ho	0.10	0.08	0.10	0.05	0.10	0.21	0.11	0.02	0.03	0.01	0.30	0.03	0.06	0.09	0.12	0.09
Er	0.28	0.21	0.27	0.14	0.29	0.58	0.27	0.06	0.08	0.04	0.83	0.08	0.18	0.26	0.36	0.26
Tm	0.04	0.03	0.04	0.02	0.04	0.08	0.03	0.01	0.01	0.01	0.11	0.01	0.02	0.03	0.05	0.03
Yb	0.23	0.18	0.22	0.10	0.23	0.48	0.23	0.05	0.06	0.04	0.67	0.06	0.15	0.21	0.28	0.21
Lu	0.03	0.02	0.03	0.01	0.03	0.06	0.03	0.01	0.01	0.01	0.09	0.01	0.02	0.03	0.04	0.03
Азотнокислотная вытяжка																
1701-	01	06	14	18	19	20	26	27	29	31	32	37	38	39	40	Среднее
La	4.68	3.44	3.45	2.11	3.52	8.97	8.35	1.42	0.75	0.53	13.31	1.51	2.94	4.37	2.71	4.14
Ce	8.91	6.47	6.58	3.71	5.98	20.21	20.69	2.82	1.67	1.06	28.20	2.91	5.26	7.94	5.03	8.49
Pr	1.11	0.84	0.82	0.46	0.78	2.39	3.40	0.35	0.18	0.12	3.85	0.34	0.68	1.04	0.60	1.13
Nd	4.41	3.37	3.24	1.85	3.13	9.86	15.13	1.36	0.75	0.51	15.83	1.36	2.72	4.17	2.51	4.68
Sm	0.88	0.68	0.64	0.35	0.63	2.03	3.54	0.26	0.16	0.11	3.23	0.25	0.54	0.83	0.57	0.98
Eu	0.17	0.13	0.14	0.07	0.13	0.38	0.58	0.05	0.04	0.02	0.58	0.05	0.10	0.16	0.12	0.18
Gd	0.93	0.70	0.72	0.41	0.80	2.14	2.99	0.29	0.21	0.11	3.27	0.28	0.59	0.88	0.78	1.01
Tb	0.13	0.10	0.10	0.05	0.11	0.29	0.40	0.04	0.03	0.02	0.44	0.04	0.08	0.12	0.12	0.14
Dy	0.76	0.57	0.64	0.31	0.68	1.63	2.27	0.22	0.18	0.08	2.46	0.22	0.47	0.70	0.78	0.80
Ho	0.16	0.11	0.14	0.07	0.15	0.33	0.43	0.05	0.04	0.02	0.48	0.05	0.11	0.15	0.19	0.17
Er	0.47	0.35	0.40	0.21	0.44	0.94	1.22	0.14	0.14	0.06	1.37	0.14	0.29	0.45	0.56	0.48
Tm	0.07	0.05	0.06	0.03	0.06	0.13	0.17	0.02	0.02	0.01	0.18	0.02	0.04	0.06	0.08	0.07
Yb	0.43	0.30	0.35	0.16	0.37	0.82	1.05	0.13	0.10	0.06	1.16	0.12	0.27	0.38	0.44	0.41
Lu	0.06	0.04	0.05	0.02	0.05	0.11	0.15	0.02	0.01	0.01	0.16	0.02	0.04	0.05	0.06	0.06
Солянокислотная вытяжка							РААС		Морская вода, ×10 <sup>5</sup>		Хондрит, С1		[Тейлор, МакЛеннан, 1988]			
1701-	06	26	29	31	39	Среднее	La	Ce	La	Ce	La	Ce				
La	2.72	6.19	0.62	0.44	3.34	2.66	38.200	79.600	0.450	0.350	0.3670	0.9570				
Ce	4.99	14.81	1.33	0.85	5.96	5.59	8.830	8.830	0.100	0.100	0.1370	0.1370				
Pr	0.63	2.36	0.14	0.10	0.75	0.80	33.900	33.900	0.420	0.420	0.7110	0.7110				
Nd	2.36	9.81	0.56	0.37	2.80	3.18	5.550	5.550	0.080	0.080	0.2310	0.2310				
Sm	0.45	2.28	0.12	0.08	0.53	0.69	1.080	1.080	0.015	0.015	0.0870	0.0870				
Eu	0.09	0.35	0.02	0.01	0.11	0.12	4.660	4.660	0.100	0.100	0.3060	0.3060				
Gd	0.47	1.92	0.15	0.08	0.58	0.64	0.774	0.774	0.017	0.017	0.0580	0.0580				
Tb	0.06	0.24	0.02	0.01	0.08	0.08	4.680	4.680	0.110	0.110	0.3810	0.3810				
Dy	0.42	1.41	0.14	0.07	0.50	0.51	0.991	0.991	0.028	0.028	0.0851	0.0851				
Ho	0.09	0.28	0.03	0.02	0.11	0.10	2.850	2.850	0.092	0.092	0.2490	0.2490				
Er	0.26	0.80	0.10	0.05	0.33	0.31	0.405	0.405	0.013	0.013	0.0356	0.0356				
Tm	0.04	0.11	0.01	0.01	0.04	0.04	2.820	2.820	0.090	0.090	0.2480	0.2480				
Yb	0.22	0.68	0.08	0.05	0.29	0.26	0.433	0.433	0.014	0.014	0.0381	0.0381				
Lu	0.03	0.10	0.01	0.01	0.04	0.04										

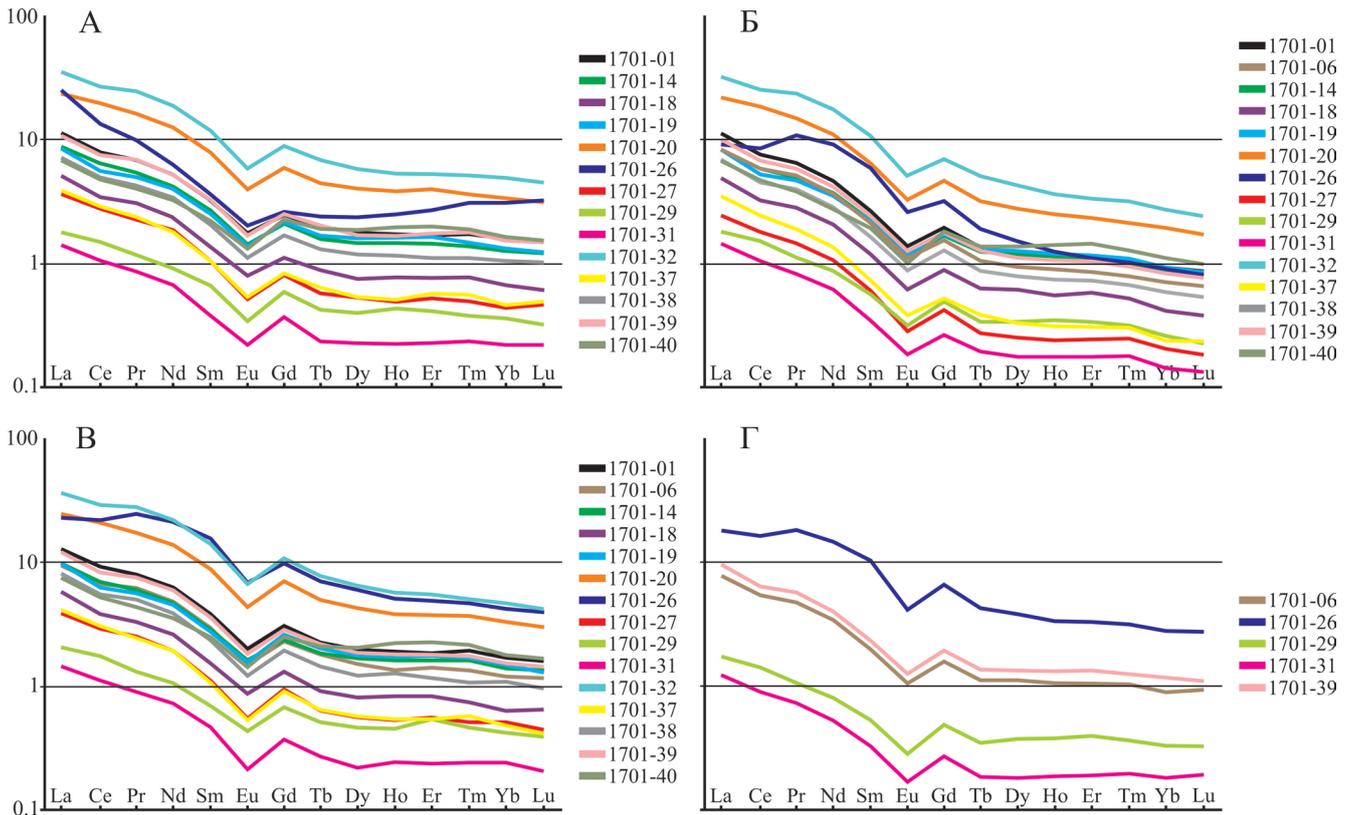


Рис. 2. Нормированные на хондрит спектры распределения РЗЭ в валовых пробах (а), уксуснокислотных вытяжках (б), азотнокислотных вытяжках (в), солянокислотных вытяжках (г).

глинистая порода), обогащенная как лантаном, так и тяжелыми РЗЭ ( $La_n/Sm_n = 6.7$ ;  $Tb_n/Yb_n = 0.8$ ).

В уксуснокислотной вытяжке у нормированных на хондрит спектров (рис. 2б) углы наклона кривых несколько более крутые: величина  $La_n/Sm_n$  для проб карбонатных пород равна 3.0–4.7,  $Tb_n/Yb_n = 1.2–1.8$ , но в целом кривые сохраняют сходство со спектрами РЗЭ валовых проб. Распределение РЗЭ в образце 1701-26 при переходе элементов в раствор уксусной кислоты претерпевает значительные изменения: отношения  $La_n/Sm_n$  и  $Tb_n/Yb_n$  становятся равными 1.5 и 2.0 соответственно (т. е. переход в раствор сопровождается значительной потерей лантана и тяжелых РЗЭ по сравнению с таковыми в валовой пробе), конфигурация кривой изменяется. Некоторое увеличение углов наклона можно объяснить преимущественным вхождением в кристаллическую решетку кальцита (легко растворимого в уксусной кислоте) более легких лантаноидов (с большим ионным радиусом).

В азотнокислотных вытяжках кривые РЗЭ (рис. 2в) получаются схожими с таковыми по валовым пробам:  $La_n/Sm_n$  становится 2.6–3.9;  $Tb_n/Yb_n = 1.1–1.6$  (в 1701-26  $La_n/Sm_n = 1.5$ ;  $Tb_n/Yb_n = 1.6$ ). Такое явление может объясняться способностью азотной кислоты растворять как карбонатные минералы, так и частично глинистые, а также рассеянные

фосфаты, т. е. основные компоненты, в которых, по всей видимости, содержатся РЗЭ.

В солянокислотных вытяжках (рис. 2г)  $La_n/Sm_n = 3.2–3.9$ ;  $Tb_n/Yb_n = 1.1–1.2$ ; для пробы 1701-26  $La_n/Sm_n = 1.7$ ;  $Tb_n/Yb_n = 1.5$ . Спектры РЗЭ по характеру наклона близки как к валовым пробам, так и к азотнокислотным вытяжкам из них.

В то же время, несмотря на общее сходство спектров РЗЭ в валовых пробах и кислотных вытяжках, редкие земли, несомненно, частично содержатся и в терригенной примеси. Действительно, их количество в валовых пробах в некоторой степени зависит от содержания кремнезема, глинозема и оксида калия ( $r = 0.37–0.42$ ). Причем корреляция суммы этих элементов с содержанием СаО в породах умеренно отрицательная ( $-0.5$ ), что не свидетельствует в пользу того, что их носителем являлся кальцит.

Обращает на себя внимание спектр распределения РЗЭ в карбонатно-глинистой породе (1701-26): здесь угол наклона кривой “легкой части спектра” близок к такой же характеристике в глинистых сланцах (например, в PAAS  $La_n/Sm_n = 43$ ), а характер кривой в “тяжелой части” аналогичен соответствующему фрагменту в спектре морской воды (отношение  $Tb_n/Yb_n$  в которой равно 0.8). Несмотря на то что распределение тяжелых РЗЭ на-

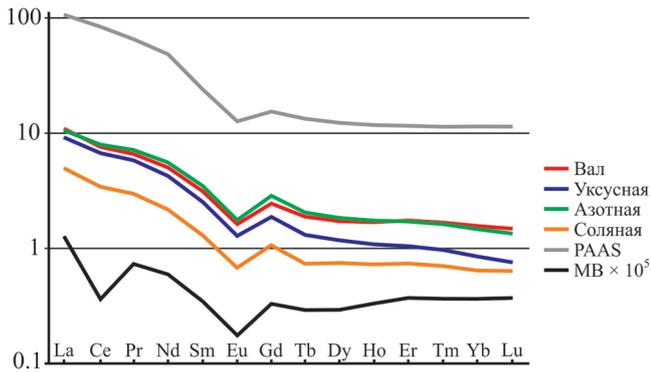
поминает таковое в морской воде, вероятнее всего, оно обусловлено присутствием терригенного материала. Действительно, в уксуснокислотном растворе их содержание снижено, а кривые тяжелой части спектра в азотно- и солянокислотных вытяжках из этой пробы сходны с таковыми для других проб. Для этого литотипа характерно и наибольшее деплетирование лантана в кислотных вытяжках: содержание этого элемента в валовой пробе 8.96 г/т, азотнокислотной вытяжке – 8.35, уксуснокислотной – 3.33, солянокислотной – 6.19 г/т; тогда как для остальных проб валовая концентрация La в среднем составляет 4.23 г/т (только для проб 1701-06, -29, -31, -39 в среднем 2.05 г/т), в вытяжках 4.40, 3.28, 3.25 г/т соответственно.

Наиболее показательна при сравнении состава вытяжек концентрация в них тория и PЗЭ (г в валовой пробе составляет 0.69, уксуснокислотной вытяжке – 0.94, азотнокислотной – 0.70). В частности, содержание тория в большинстве азотнокислотных вытяжек выше его концентрации в валовых пробах (в среднем 1.67 г/т против 1.04 г/т). В солянокислотных она несколько ниже, но тоже в целом близка к регистрируемой в валовых и ощутимо выше таковой в уксуснокислотных. Примерно такая же картина наблюдается и у суммы PЗЭ: в валовых пробах среднее значение этой величины составляет 19.12 г/т, уксуснокислотной вытяжке – 16.34, азотнокислотной – 22.72 г/т. Таким образом, во всех вытяжках изменения концентрации Th и PЗЭ связаны прямой зависимостью, причем в азотнокислотных, по всей видимости, они обусловлены способностью  $\text{HNO}_3$  растворять фосфатсодержащие терригенные минералы (монацит-(La)?).

С такими элементами, как Co, Fe, Mn, корреляционные связи у  $\sum\text{PЗЭ}$  в валовых пробах наиболее сильные (0.95, 0.87, 0.89 соответственно). Известно, что Co и редкие земли (преимущественно церий) способны сорбироваться из современной придонной морской воды железомарганцевыми конкрециями [Бобров, Грамм-Осипов, 1989; Дубинин, 2006; Юдович, Кетрис, 2011; Колесник, Колесник, 2013]. В соответствии с этим можно предполагать, что какая-то доля PЗЭ в исследуемых отложениях связана с тонкорассеянными железомарганцевыми гидроксидами, присутствующими в среде седиментации. Однако в уксуснокислотной вытяжке корреляционные связи у величины  $\sum\text{PЗЭ}$  сохраняются не только с Co (0.94), но и с Fe (0.95) и Mn (0.86). Маловероятно, что Fe-Mn гидроксиды были подвержены воздействию кислот. Кроме того, в целом фиксируется неожиданно высокая концентрация редкоземельных элементов в кислотных вытяжках. Известно также, что в железомарганцевых конкрециях не накапливается магний [Колесник, Колесник, 2013]. В то же время для суммарного содержания лантаноидов также характерна сильная корреляция с MgO (0.86). Тесные взаимосвязи этот ок-

сид проявляет и с Fe (0.94), Mn (0.87), Co (0.82), Pb (0.79), а также с Y (0.79). Скорее всего, основными носителями редких земель являлись легкорастворимые компоненты, содержащие магний, железо, марганец и кобальт. Все это дает основания полагать, что таковыми являются доломитизированные участки в известняках.

Действительно, корреляции MgO с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0.32),  $\text{SiO}_2$  (0.35) и  $\text{K}_2\text{O}$  (0.32) показывают, что не весь магний принадлежит терригенной примеси (находится в составе хлоритов, биотита, обломков основных пород), он также частично связан в карбонатах. Однако исключение из корреляционной матрицы пробы с большим количеством доломита (обр. 1701-32) значительно изменяет картину: коэффициент корреляции MgO со всеми отмеченными оксидами становится равным 0.94. В этом случае взаимосвязь оксида магния с суммой PЗЭ несколько ослабевает от 0.86 до 0.71. В то же время корреляция  $\sum\text{PЗЭ}$  с кремнеземом и глиноземом возрастает не очень существенно – до 0.50–0.52. Таким образом, связь нетерригенного (карбонатного) магния и редких земель для всех проб остается достаточно выраженной. Предположение об ассоциации MgO–PЗЭ подкрепляется фактом накопления редких земель в доломитизированных известняках (в частности, в образце 1701-32). Например, обр. 1701-26, более чем в 5 раз обогащенный  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (по сравнению с обр. 1701-32), но содержащий почти в 3 раза меньше оксида магния, характеризуется в 2 раза меньшей концентрацией PЗЭ. Кроме того, форма кривой среднего спектра PЗЭ по валовым пробам в целом практически не отличается от формы спектра в обр. 1701-32 (см. рис. 2 и 3). Однако последняя также почти совпадает и с формой спектра PААS, нормированного на хондрит. Следовательно, наиболее вероятно, что источником железомарганцевого флюида, попутно несущего Co и PЗЭ, изначально служили толщи глинистых пород (или в данном случае терригенно-карбонатная нижнеукская подсвета). Примеры обогащения лантаноидами метасоматических флюидов известны [Bau, Moeller, 1992; Крупенин, 2005]. Также описано явление концентрации редких земель в зонах контактов метасоматических образований с вмещающими породами, например в околорудных доломитах Исмакаевского месторождения [Крупенин и др., 2016], в зоне перехода к магнезитам. По всей видимости, в верхнеукской подсвете наблюдается аналогичная ситуация, но в значительно меньшем масштабе. Тем не менее отмеченные признаки еще не позволяют на 100% утверждать, что PЗЭ сконцентрированы непосредственно в метасоматических карбонатных минералах, поскольку тогда следовало бы ожидать обогащение кислотных вытяжек тяжелыми лантаноидами. Необходимы детальные микроскопические (микрозондовые) исследования.



**Рис. 3.** Нормированные на хондрит средний спектр по 15 валовым пробам (Вал), средний спектр по 15 уксуснокислотным вытяжкам (Уксусная), средний спектр по 15 азотнокислотным вытяжкам (Азотная), средний спектр по 5 солянокислотным вытяжкам (Соляная), спектр в PAAS (Post-Archaean Australian Shale), спектр содержания РЗЭ в морской воде ( $MB \times 10^5$ ).

Значения содержания РЗЭ в хондрите, PAAS и современной морской воде взяты из работы С.Р. Тейлора, С.М. МакЛеннана [1988].

Таким образом, седиментационный кальцит не является основным носителем РЗЭ в породах верхнеульской подбиты. В связи с этим вызывает интерес распределение РЗЭ в относительно чистых карбонатных разностях. Так, для нормированного на хондрит среднего спектра РЗЭ (см. рис. 2) в пробе 1701-29 отмечается наличие ярко выраженной европиевой аномалии, слабой положительной аномалии гадолиния (характерной для морской воды [Тейлор, МакЛеннан, 1988]) и практически отсутствующей аномалии церия (в данном случае очень слабая положительная,  $Ce/Ce^{*1} = 1.05$ ). Примерно такая же картина наблюдается и для среднего по 15 валовым пробам спектра РЗЭ (с очень слабой отрицательной цериевой аномалией). По всей видимости, в этих пробах отчетливая отрицательная аномалия, характерная для шельфовых карбонатов, осаждающихся в кислородной среде, и унаследованная от морской воды [Юдович, Кетрис, 2011], отчасти компенсируется высоким содержанием богатых РЗЭ и недифицитных по отношению к Се минеральных фаз, в том числе в составе терригенного материала. Подтверждением сказанному служит то, что отрицательная аномалия несколько лучше проявлена в усредненных кислотных вытяжках (см. рис. 3), потому что они обогащены элементами, находящимися в составе седиментогенной составляющей пород: в уксусно- и азотнокислотном растворах величина  $Ce/Ce^{*}$  равна 0.92; а в соляно-

кислотном – 0.90. Поскольку признаки восстановительных обстановок здесь отсутствуют, неглубокие аномалии могут объясняться, с одной стороны, контаминацией вытяжек глинистым веществом, нормированный на хондрит спектр которого не имеет дефицита церия, с другой – особенностями осадконакопления (высокой скоростью седиментации, биологическими эффектами или др.), при которых распределение церия между разными минеральными фазами оказывалось не очень контрастным. Однако в свете концепции существования в довендское время преимущественно анаэробного океана [Canfield, 1998; Сергеев и др., 2018] можно предполагать и то, что для уксусных карбонатов отрицательная цериевая аномалия не была характерна в принципе. Несомненно, для определения непосредственной доли гидрогенных РЗЭ в карбонатных отложениях необходима обработка проб наиболее слабыми кислотами для минимизации попадания в вытяжку посторонних примесей.

Авторы выражают глубокую признательность М.Т. Крупенину за продуктивное обсуждение темы и ряд ценных идей и А.В. Маслову за серию критических замечаний.

*Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-05-00062).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бобров В.А., Грамм-Осинов Л.М. Редкоземельные элементы в поверхностном слое железомарганцевых конкреций // Микроэлементный состав осадочных толщ как показатель условий их формирования. Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1989. С. 142–151.
- Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1 : 1000 000. 3-е поколение. Уральская серия. Л. 40 (Уфа). Геологическая карта доплиоценовых образований. Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2013.
- Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука, 2006. 360 с.
- Интерпретация геохимических данных / под ред. Е.В. Складорова. М.: Интермет Инжиниринг, 2001. 288 с.
- Колесник О.Н., Колесник А.Н. Особенности химического и минерального состава железомарганцевых конкреций Чукотского моря // Геология и геофизика. 2013. Т. 54, № 7. С. 853–866.
- Крупенин М.Т. Геолого-геохимические типы и систематика РЗЭ месторождений Южно-Уральской магнетитовой провинции // Докл. АН РАН. 2005. Т. 405, № 2. С. 243–246.
- Крупенин М.Т., Кузнецов А.Б., Константинова Г.В. Sr-Nd систематика и распределение РЗЭ в типовых магнетитовых месторождениях нижнего рифея Южно-Уральской провинции // Литосфера. 2016. № 5. С. 8–80.
- Путеводитель геологической экскурсии по разрезам палеозоя и верхнего докембрия западного склона Южного Урала и Приуралья / сост. В.И. Козлов и др. Уфа: ИГ УНЦ РАН, 1995. 177 с.

<sup>1</sup> Величина  $Ce/Ce^{*}$  здесь рассчитана по формуле  $Ce_{ch}/(La_{ch} \times Pr_{ch})^{0.5}$ , где  $Ce_{ch}$ ,  $La_{ch}$  и  $Pr_{ch}$  – нормированные на хондрит [Тейлор, МакЛеннан, 1988] значения содержания Се, La и Pr.

- Пучков В.Н. Палеогеодинамика Южного и Среднего Урала. Уфа: Даурия, 2000. 145 с.
- Сергеев В.Н., Сергеева Н.Д., Сперлинг Э.А., Шарма М., Воробьева Н.Г. Микробиота калтасинской свиты нижнего рифея Волго-Уральской области в свете новой концепции оксигенизации протерозойского океана. Геология, полезные ископаемые и проблемы геоэкологии Башкортостана, Урала и сопредельных территорий: сб. ст. СПб.: Свое издательство, 2018. С. 147–156.
- Справочник химика-аналитика / сост. А.И. Лазарев и др. М.: Металлургия, 1976. 184 с.
- Тейлор С.Р., МакЛеннан С.М. Континентальная кора, ее состав и эволюция. М.: Мир, 1988. 376 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Геохимические индикаторы литогенеза (литологическая геохимия). Сыктывкар: Геопринт, 2011. 742 с.
- Bau M., Moeller P. Rare earth element fractionation in metamorphogenic hydrothermal calcite, magnesite and siderite // Mineral. Petrol. 1992. V. 45. P. 231–246.
- Canfield D.E. A new model for Proterozoic ocean chemistry // Nature. 1998. V. 396. P. 450–453.
- Coppin F., Berger G., Bauer A. et al. Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite // Chem. Geol. 2002. V. 182. P. 57–68.
- Low temperature geochemistry / ed. by Tu Guangzhi. Beijing: Science Press, 1996. 202 p.
- Terakado Y., Masuda A. The coprecipitation of rare-earth elements with calcite and aragonite // Chem. Geol. 1988. V. 69. P. 103–110.
- Zhong S., Mucci A. Partitioning of rare earth elements (REEs) between calcite and seawater solutions at 25°C and 1 atm, and high dissolved REE concentrations // Geochim. Cosmochim. Acta. 1995. V. 59. P. 443–453.