

УДК 551.3.051:551.83

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОРОД ИНИКАНСКОЙ СВИТЫ КАК ИНДИКАТОРЫ СТРАТИФИКАЦИИ И ГИДРОХИМИИ ВОД ПАЛЕОБАСЕЙНА

С.И. Меренкова^{1,2}, Г.А. Калмыков², А.Ю. Пузик³, Р.Р. Габдуллин², И.В. Бадьянова³,
М.А. Волкова³, К.П. Казымов³, М.М. Широян²

¹Институт океанологии им. П.П. Шишова РАН, 117997, Москва, Нахимовский просп., 36, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, 1, Россия

³Пермский государственный национальный исследовательский университет,
614990, Пермь, ул. Букирева, 15, Россия

Выполнены геохимические исследования пород иниканской свиты из береговых обнажений р. Юдома. Для всех проанализированных литологических разновидностей характерно значительное обогащение В, Ni, Mo, Ag, Sb, U, т. е. редокс-чувствительными элементами, а также элементами, способными к биосаждению. Источником элементов являлась морская вода, выщелачивающая их из эолового материала. Установлено, что отложения накапливались в аноксических условиях с периодами возникновения как эвксинных (по-видимому, в придонном слое), так и субоксических условий. Развитие таких аноксических и эвксинных условий вызвано устойчивой стратификацией океана, существовавшей в раннесреднекембрийское время в данной части бассейна. Помимо этого, длительное накопление богатых ОВ осадков в условиях аноксии, периодической эвксинии и устойчивой стратификации указывает на возможное наличие в данной части бассейна геоморфологически обособленной впадины. CIA—K_{corr} варьируется от 68 до 95. Невысокие значения индекса могут быть связаны со значительной высотой в области денудации.

Иниканская свита, кембрий, геохимические особенности, аноксия, стратификация

GEOCHEMICAL FACETS OF THE INIKAN FORMATION AS INDICATORS OF STRATIFICATION AND HYDROCHEMISTRY OF THE CAMBRIAN PALEOBASIN

S.I. Merenkova, G.A. Kalmykov, A.Yu. Puzik, R.R. Gabdullin, I.V. Bad'yanova,
M.A. Volkova, K.P. Kazymov, M.M. Shiroyan

Geochemical studies of Inikan Formation rocks from the coastal outcrops of the Yudoma River were carried out. All analyzed lithological varieties are characterized by significant enrichment in B, Ni, Mo, Ag, Sb, U (redox-sensitive trace metals and elements associated with biodeposition). The source of the elements was sea water that leached them from the eolian material. It was found that the deposits accumulated in anoxic environments with periods of both euxinic (probably, in the bottom water mass) and suboxic conditions. Such anoxic and euxinic conditions developed due to the stable stratification of the ocean that existed in the early–middle Cambrian in this part of the basin. In addition, the long-term accumulation of organic-rich sediment under conditions of anoxia, periodic euxinia, and stable stratification indicates the presence of a geomorphologically isolated depression in this part of the basin. CIA–K_{corr} ranges from 68 to 95. The low values of the CIA may be related to the height of the relief in the sedimentary source area.

Inikan Formation, Cambrian, geochemical facets, anoxia, stratification

ВВЕДЕНИЕ

Восстановление глобальной океанической циркуляции, геохимических особенностей водных масс, геохимических круговоротов элементов, биосферных событий и связь этих процессов с климатическими и океанологическими изменениями является важной задачей современной геологической науки. Особо перспективными для изучения в этом отношении становятся черносланцевые формации, так как их формирование обусловлено циркуляционной активностью, химией вод и биологической активностью.

Черные сланцы — это осадочные горные породы водного генезиса, обычно темные, пелитоморфные и сланцеватые, обогащенные сингенетичным органическим веществом преимущественно аквагенного и отчасти терригенного типов [Юдович, Кетрис, 1988]. К черным сланцам принадлежат породы иниканской свиты нижнего и среднего кембрия, отложения которой развиты на юго-востоке Сибирской платформы, входящей в куонамскую высокоуглеродистую формацию. Разрез иниканской свиты представлен тонкослоистым чередованием пород кереген-глинисто-кремнисто-карбонатного состава с разным содержанием компонент [Бахтуров и др., 1988].

Реконструкция условий формирования иниканской свиты тесно связана с прогнозом ее потенциала в качестве источника полезных ископаемых — углеводородов и полиметаллической минерализации [Евтушенко и др., 1969; Кембрий..., 1972; Конторович, 1976; Гулари и др., 1984; Конторович и др., 1999]. Также известно, что нижнекембрийские черные сланцы Южного Китая (кратон Янцзы) содержат богатые промышленные руды (никель, молибден, ванадий, баритовые, фосфоритовые), при этом генезис этих месторождений остается спорным (в основном в отношении источника рудообразующих элементов — морская вода/гидротермальные флюиды/минерализация, связанная с органическим веществом) [Shi et al., 2020]. Помимо информации о круговороте металлов, изучение таких отложений важно для понимания изменений содержания свободного кислорода и углекислого газа в атмосфере, эволюции океана и биосферных перестроек. С целью дополнить имеющуюся картину обстановок формирования иниканской свиты, палеоокеанологических и связанных с ними гидрохимических особенностей бассейна проведены геохимические исследования пород из береговых обнажений р. Юдома.

КРАТКАЯ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И МАТЕРИАЛЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Породы иниканской свиты ($C_{1-2}in$) были изучены в обнажениях правого берега р. Юдома (коллекция собрана Г.А. Калмыковым в июле 2019 г.). В данной работе будут рассмотрены образцы из разрезов двух участков: G13 и G03...G07 (рис. 1). Участок G13 представляет собой нижнюю часть разреза и находится вблизи перехода к подстилающим отложениям пестроцветной свиты (C_{1ps}). Контакт с пестроцветной свитой в изучаемом обнажении не вскрыт, но ее породы появляются ниже по течению через зону тектонического нарушения с изменением элементов залегания и выраженную зоной дробления. Участок G03...G07 является верхней частью разреза. Далее отложения согласно перекрывают зеленовато-серые карбонатные породы чайской свиты ($C_2\check{c}s$).

Породы иниканской свиты в изученном обнажении представлены черными высокоуглеродистыми известняками, кремневыми, часто доломитистыми, доломитами известковыми, мергелями (в том числе доломитовыми), аргиллитами известковистыми и известковисто-доломитистыми, лидитами (черные силициты), а также породами смешанного состава (кремнисто-карбонатного и кремнисто-глинисто-карбонатного). Все породы обогащены органическим веществом (ОВ от 0.22 до 17.05 %, лидиты от 0.73 до 4.07 %) (табл. 1) и имеют темную (до черного) окраску.

Присутствуют структуры будинажа. Линзовидные блоки представлены известняками, в некоторых случаях — лидитами, в которые местами переходят по простираанию известняки замещения и смешанные породы. Для будин известняков характерны клиновидные текстуры, происхождение которых трактуется в литературе двояко, так как условия накопления отложений куонамского комплекса (в частности, батиметрия) остаются предметом дискуссий (развернуто обсуждается в [Стратиграфия..., 2016]). Ранее предполагалось, что это трещины усыхания, сформированные при кратковременном осушении. Так, после пересмотра эволюции геоморфологической структуры бассейна высказывается предположение, что это трещины синерезиса или обезвоживания и уплотнения осадка, типичные для бассейновых отложений, а тонкая слоистость, характерная для силикатно-карбонатных отложений свиты, сформирована гравитационными потоками [Стратиграфия ..., 2016]. Данная дискуссия приводится здесь, а не в

Таблица 1. Содержание органического углерода (мас. %)

Образец	ТОС	Образец	ТОС	Образец	ТОС	Образец	ТОС	Образец	ТОС
G03-001	0.95	G03-014	4.60	G03-024	4.68	G05-034	1.98	G07-046	2.55
G03-002-1	4.60	G03-015	3.92	G03-025	1.52	G05-035	2.32	G07-047	0.20
G03-002-2	5.64	G03-016	1.25	G03-026	4.87	G05-036	1.66	G13-0	0.26
G03-003	0.83	G03-017	8.72	G03-027	2.37	G06-037	1.53	G13-4-1	0.31
G03-004	3.96	G03-018	0.73	G03-028	4.01	G06-038	0.05	G13-4-2	0.62
G03-005-1	4.07	G03-019	3.08	G03-029	0.74	G06-039	0.23	G13-05	0.22
G03-005-2	1.44	G03-020	3.03	G05-029-1	5.02	G06-040	0.03	G13-12	1.22
G03-006	3.82	G03-021	11.23	G05-029-2	2.19	G06-041	0.74	G13-13	4.07
G03-007	0.87	G03-022	1.02	G03-030	7.18	G06-042	1.90	G13-14	17.05
G03-011	5.72	G03-023-1	3.78	G05-031	2.03	G07-043	2.17	G13-17	4.14
G03-012	3.19	G03-023-2	3.12	G05-032	1.52	G07-044	0.43	G13-18	1.76
G03-013	1.17	G03-023-3	2.37	G05-033	1.67	G07-045	2.36	G13-19	2.65

Примечание. ТОС — общее количество органического вещества.

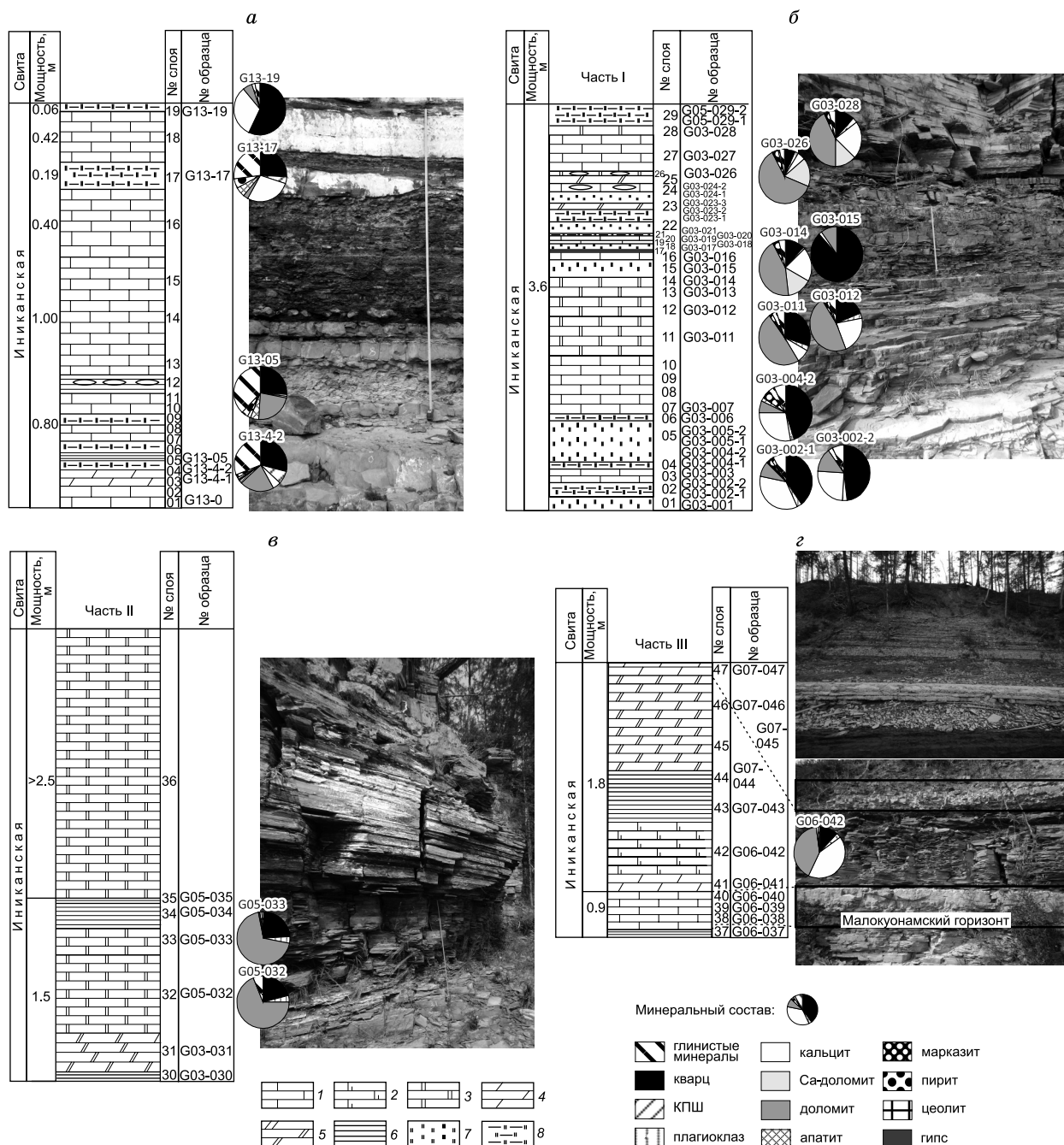


Рис. 1. Строение разреза иниканской свиты на участке G13 (координаты: 59.400480° N, 135.438424° E) (а); б—г — строение разреза иниканской свиты на участке G03...G07 (координаты: 59.442740° N, 135.515180° E): б — часть I, в — часть II, г — часть III. Части II и III последовательно и согласно залегают выше.

1 — известняки битуминоидные; 2 — известняки доломитистые битуминоидные; 3 — доломиты известковые, обогащенные ОВ; 4 — мергели; 5 — доломитовые мергели; 6 — аргиллиты (в том числе известково-доломитистые); 7 — литиды; 8 — смешанные породы (кремнисто-карбонатные, кремнисто-глинисто-карбонатные).

соответствующем разделе, так как является важной для дальнейшего понимания геохимических особенностей и интерпретации.

В верхней части разреза выделяется отличный от остальных слагающих свиту пород маркирующий малокуонамский горизонт (см. рис. 1, г), представленный коричневато-серыми комковатыми, псевдобрекчиевидными известняками. В подошвенной и кровельной части — маломощные прослои аргиллитов и мергелей, содержания глинистого материала в известняках самого малокуонамского горизонта

Таблица 2.

Содержание главных оксидов (мас. %)

Образец		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	K ₂ O	CaO	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	П.п.п.	Сумма
G03-001	Лидит	87.22	3.59	0.62	<0.01	<0.01	<0.01	3.02	0.2	0.02	<0.01	4.37	99.06
G03-002-1	С/п	39.13	6.13	1.51	1.15	<0.01	1.28	26.91	0.52	0.21	0.12	22.83	99.82
G03-002-2	»	40	4.92	1.42	1.18	0.01	0.8	23.96	0.15	0.24	0.05	23.94	100.28
G03-004	»	72.95	5.83	3.1	1.12	<0.01	0.61	6.64	0.45	0.16	0.26	8.53	99.69
G03-005-1	Лидит	77.21	5.08	2.02	0.68	<0.01	0.4	4.68	0.36	0.17	0.38	8.99	100.00
G03-005-2	»	80.64	4.42	1.05	0.14	<0.01	<0.01	6.23	0.26	0.05	<0.01	7.18	100.00
G03-006	С/п	38.72	5.9	2.00	3.37	0.02	0.64	21.77	0.28	0.29	0.15	25.46	103.42
G03-015	Лидит	86.55	3.11	1.2	1.35	<0.01	<0.01	2.28	0.19	0.01	<0.01	5.23	99.94
G03-016	Известняк	3.29	0.47	0.3	2.07	0.01	0.04	51.82	0.11	0.03	0.03	43.02	101.45
G03-017	Аргиллит	26.9	7.09	3.23	6.61	0.03	0.44	16.8	0.32	0.39	0.07	34.42	100.00
G03-018	Лидит	87.41	3.53	0.66	0.53	0.01	0.04	2.47	0.18	0.04	0.01	3.5	99.83
G03-019	Известняк	6.96	1.54	1.01	2.81	0.02	0.14	47.58	0.22	0.08	0.16	40.98	102.63
G03-020	»	8.71	0.61	0.46	0.98	0.01	0.05	46.7	0.05	0.04	0.03	42.05	100.31
G03-021	С/п	36.81	5.46	3.25	2.41	0.02	0.17	15.77	0.12	0.44	0.06	29.58	100.00
G03-023-1	»	72.07	4.42	1.01	2.83	<0.01	<0.01	6.95	0.27	0.05	<0.01	12.37	100.00
G03-023-2	Мергель	47.29	2.76	1.51	6.51	0.03	0.59	15.08	<0.01	0.19	0.03	24.06	100.01
G03-023-3	Лидит	87.04	4.17	0.98	0	<0.01	<0.01	2.45	0.22	0.02	0	5.1	100.01
G03-024-1	Известняк	4.68	0.41	0.34	2.08	0.01	0.04	49	<0.01	0.03	0.04	41.79	98.61
G03-024-2	Доломит	35.38	2.73	1.39	7.05	0.03	0.5	20.16	<0.01	0.18	0.04	30.75	100.01
G03-027	Известняк	4.79	0.45	0.58	2.13	0.01	0.01	48.77	0.09	0.03	0.04	42.35	99.65
G03-029	Лидит	95.11	0.41	0.54	0.39	0.02	<0.01	0.03	<0.01	0.04	0.01	2.52	100.00
G03-030	Аргиллит	29.41	6.34	3.09	7.07	0.03	1.08	20.14	0.19	0.38	2.92	27.49	99.99
G03-031	Доломит	32.47	3.58	1.63	9.17	0.14	0.86	20.33	<0.01	0.23	0.03	29.86	100.01
G05-029-1	С/п	17.98	2.98	1.32	9.31	0.03	0.53	27.56	0.22	0.18	0.04	38.62	100.00
G05-029-2	»	48.18	8.21	2.44	2.72	0.01	1.11	29.75	0.61	0.31	0.56	6.07	100.01
G05-034	Аргиллит	30.48	7.21	2.59	8.3	0.05	1.65	16.7	0.16	0.37	0.05	29.69	98.45
G05-035	»	48.44	10.88	7.66	5.37	0.02	2.47	6.88	0.76	0.62	0.04	16.82	99.99
G06-037	»	31.23	6.2	2.18	7.44	0.12	1.3	19.42	0.32	0.5	0.07	30.3	100.00
G06-038	Известняк	2.72	0.29	0.87	1.02	0.16	<0.01	51.9	0.2	0.02	0.04	41.16	98.62
G06-039	»	9.34	1.53	1.44	1.47	0.25	0.1	45.01	0.91	0.1	0.04	37.67	98.33
G06-040	»	2.06	0.24	0.27	1.2	0.15	<0.01	54.94	0.16	0.02	0.04	42.22	101.37
G06-040-2	»	16.79	4.18	0.77	2.77	0.27	0.57	40.93	0.73	0.06	0.31	35.42	102.82
G06-041	Мергель	26.55	8.53	1.86	2.33	0.11	2.69	29.55	1.33	0.2	<0.01	26.82	100.00
G06-042	Известняк	21.72	4.11	1.3	6.05	0.05	0.46	30.42	0.56	0.11	<0.01	35.13	99.93
G07-043	Аргиллит	33.79	7.25	3.03	7.09	0.07	1.9	18.67	0.73	0.31	<0.01	27.12	99.99
G07-044	»	54.68	22.15	4.95	1.78	0.02	2.3	<0.01	<0.01	0.67	0.03	9.49	100.01
G07-045	Мергель	28.66	7.04	3.31	7.27	0.11	1.03	17.93	0.31	0.36	0.05	30.42	98.43
G07-046	»	29.28	8.03	3.38	6.65	0.09	1.04	17.14	0.37	0.39	0.05	29.76	98.33
G07-047	»	11.16	1.86	1.25	3.4	0.23	0.25	43.37	0.44	0.09	0.05	37.76	100.02
G13-0	Известняк	7.88	1.7	2.09	3.08	0.09	0.56	44.55	<0.01	0.08	0.1	38.7	99.34
G13-4-1	Мергель	19.1	3.99	3.25	1.54	0.03	0.42	42.03	<0.01	0.14	14.45	12.21	100.01
G13-12	Аргиллит	62.44	9.61	5.64	2.2	0.06	3.66	4.73	<0.01	0.38	0.24	9.74	99.99
G13-4-2	С/п	50.77	10.75	4.09	3.15	0.02	5.49	4.86	0.24	0.54	11.77	8.19	99.89
G13-05	Аргиллит	40.5	10.56	2.24	3.83	0.02	5.3	8.21	0.23	0.48	17.47	11.07	99.93
G13-17	С/п	32.21	8.52	2.05	1.63	0.01	4.19	18.21	0.28	0.35	11.7	20.66	99.83
G13-19	»	53.89	6.3	1.31	1.16	0.01	1.58	17.58	0.25	0.19	<0.01	17.57	99.87

Примечание. С/п — породы смешанного состава (кремнисто-карбонатного и кремнисто-глинисто-карбонатного).

незначительно. Поверхности напластования неровные, в нижней части присутствуют округлые стяжения неправильной формы.

Лидиты можно разделить на четыре литологических типа, отличающихся составом, структурой, а также наличием органических остатков или их реликтов: силицит (образцы G03-001, G03-023-3), спикунит (обр. G03-005-1), известняк замещения (образцы G03-005-2, G05-029-2), известково-глинисто-кремневая порода (образцы G03-015, G03-018). В отдельных литотипах очевиден биогенный источник кремнезема, а также его раннедиагенетическое перераспределение. Изученные карбонатные литотипы образованы в результате постседиментационной кальцитизации кремнистого и известково-кремнистого вещества как основной массы, так и кремневой фауны. В образцах четвертой группы присутствует седиментогенное известковое вещество и предположительно отмечены бактериальные структуры. Так, в шлифах G03-015 и G03-018 бурые микролинзочки и микрослойки, пропитанные ОВ, чередуются с бесцветными микролинзочками и микрослойками с микрокристаллической структурой халцедона-кварца. Агрегаты кремневых минералов в таких слоях часто имеют округлую форму с диаметром 0.02—0.04 мм. Возможно, такая форма обусловлена замещением остатков бактериальной природы. Генезис и особенности кремнистых пород инниканской свиты более детально рассмотрены в другом исследовании [Меренкова и др., 2022].

Таким образом, в изучаемом разрезе выделены следующие литологические разности: известняки битуминозные, известняки доломитистые битуминозные, доломиты известковые, мергели, доломитовые мергели, аргиллиты (в том числе известково-доломитистые), породы смешанного состава, лидиты. Информация о литологической принадлежности образцов приведена на рис. 1 и в сильно упрощенном виде в табл. 2.

МЕТОДЫ

В рамках исследования проанализированы: содержание общего количества органического углерода (пиролиз, 60 образцов), содержание петрогенных оксидов (рентгенофлюоресцентный анализ, 46 образцов), элементный состав (рентгенофлюоресцентный анализ и ICP-MS, 28 образцов) минеральный состав (16 образцов), изотопный состав углерода и кислорода (7 образцов). Для единичных образцов выборочно выполнены SEM (сканирующая электронная микроскопия) исследования.

Для определения общего количества органического углерода (Total Organic Carbon, TOC) использовался пиролизатор HAWK Resource Workstation (выполнено Д.А. Ивановой). Система HAWK и связанное с ней программное обеспечение HAWK-Eye осуществляет пиролиз, основанный на процессе IFR-Fina. В системе HAWK используются пламенно-ионизационный детектор (ПИД) и два инфракрасных детектора для получения воспроизводимых данных и количественных результатов. Система HAWK позволяет осуществлять программирование пиролиза: начиная эксперимент с 50 °С и заканчивая максимальной температурой печи, равной 850 °С. Пиролитический цикл начинается с температуры 180 °С и проводится до 650 °С, после чего печь охлаждается до 300 °С, затем нагревается до 750 °С для проведения окислительного цикла эксперимента для определения количества «минерального» углерода в породе, заканчивающегося при 850 °С.

Минералогический состав отложений определялся с помощью рентгеновского дифрактометра MiniFlex600 Rigaku (кафедра нефтегазовой седиментологии и морской геологии геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, выполнено В.Л. Косоруковым).

Определение элементного состава осуществлено на спектрометре индуктивно связанной плазмы с масс-спектральным детектированием (ICP-MS) и системой абляции Auriga M90 (Bruker, Германия), на базе Пермского государственного национального исследовательского университета (аналитики А.Ю. Пузик, М.А. Волкова) по методике НСАМ ВИМС № 499-АЭС/МС «Определение элементного состава горных пород, почв, грунтов и донных отложений АЭС и масс-спектральным с индуктивно связанной плазмой методами». Навеска 0.1 г истертого образца подвергается кислотному разложению. Навеску 0.1 г помещали в стеклоуглеродные стаканы, смачивали водой для лабораторного анализа, добавляли 0.5 см³ хлорной, 3 см³ фтористо-водородной и 0.5 см³ азотной кислоты, закрывали крышками и прогревали в течение 30 мин при температуре 130 °С на плитке РП-1 ООО «НПП Томьаналит» (Россия). Затем снимали крышки и упаривали при 170—180 °С.

Далее стаканы охлаждали, обмывали стенки и снова упаривали до влажных солей. Затем добавляли 2 см³ соляной и 0.2 см³ 0.1М раствора борной кислоты и упаривали растворы до объема 0.7 см³. Полученные растворы переносили в полиэтиленовые пробирки, добавляли внутренний стандарт индия.

Для определения содержания бора пробоподготовка проводилась другим способом. Навеску 0.1 г помещали в тefлоновый стакан, добавляли 3 см³ соляной, 2 см³ азотной и 0.5 см³ фтористо-водородной кислоты. Затем помещали в микроволновую установку пробоподготовки EXCEL (КНР).

Определение содержания петрогенных оксидов и отдельных элементов проводилось на волнодисперсионном рентгенофлюоресцентном спектрометре последовательного типа действия S8 Tiger (Bru-

ker, Германия) на базе Пермского государственного национального исследовательского университета (аналитики А.Ю. Пузик, И.В. Бадьянова, К.П. Казымов).

Определение изотопного состава углерода и кислорода осуществлялось на кафедре геологии и геохимии горючих ископаемых геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова (выполнили Е.А. Краснова, А.С. Грязнова) на изотопном масс-спектрометре Delta V Advantage Thermo Finnigan (Бремен, Германия) с режимом ввода в непрерывном потоке через двойную систему напуска. Также использовалась универсальная система для пробоподготовки — Thermo Scientific™ GasBench II.

Микрофотографии и рентгеноспектральный микроанализ выполнены на базе центра коллективного пользования «Электронная микроскопия в науках о жизни» МГУ им. М.В. Ломоносова (УНУ «Трехмерная электронная микроскопия и спектроскопия») и лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Микрофотографии — методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ/SEM) на микроскопе Quattro S (Thermo Fisher Scientific, USA), карты распределения элементов по поверхности были получены при помощи детектора энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS X-ray detector). Исследования проводили в режиме регистрации вторичных электронов ESEM при ускоряющем напряжении 20 кВ, давлении 500 Па, рабочем расстоянии (WD) 10 мм. Также для рентгеноспектрального микроанализа и микрофотографий применялся сканирующий электронный микроскоп Jeol JSM-6480LV с вольфрамовым термоэмиссионным катодом, оснащенный энергодисперсионным спектрометром INCA X-Maxn (площадь активной зоны кристалла 50 мм², сверхтонкое окно ATW-2) с разрешением 124 эВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Минералогические особенности пород. Все породы изученного разреза иниканской свиты содержат большое количество карбонатных минералов. Доломит встречается во всех литологических разностях, в том числе в лидитах (около 10 %), представлен как ромбоэдрическими кристаллами, вокруг которых находятся сгустки органического вещества, так и в ассоциации с кальцитом (рис. 2).

«Чистые» аргиллиты в разрезах редки, в основном содержат большое количество карбонатов и кварца. Глинистые минералы представлены гидрослюдами, смешанослойными (слюда-смектит), смектитами. Микролиты плагиоклаза отмечаются в породах и в виде обломков, возможно, туфового материала. Основная масса, которая, вероятно, состояла из пирокластического материала, на данный момент полностью замещена карбонатным веществом (рис. 3), кристаллы плагиоклаза имеют правильные угловатые очертания. Встречаются обломки шпинели. Повсеместно в породах содержится пирит, в том числе фрамбоидальный (см. рис. 2, 3).

Фрамбоиды пирита, возможно, представляют более раннюю генерацию, осаждавшуюся с участием H₂S в результате бактериальной сульфатредукции [Юрченко, 2017]. В некоторых образцах отмечается марказит. Также характерно наличие барита и сфалерита в концентрациях ниже обнаружения рентгенофазовым анализом, но нередко встречающихся в аншлифах (см. рис. 3, 4). Барит ассоциирован со сгустками органического вещества и фосфатами, замещающими органические остатки. Фосфаты представлены апатитом, содержание которого достигает 6 %. Фосфатные минералы замещают органические остатки (см. рис. 4). Сфалерит выполняет микропрожилки.

Разложение органического вещества способствовало высвобождению ионов фосфата и цинка в поровую воду, что привело, по-видимому, к осаждению апатита и сфалерита. Барит также, вероятно, осаждался в микросредах частиц взвеси вследствие высвобождения при разложении ОБ микроорганизмами [Paytan, Griffith, 2007; Леин, Кравчишина, 2021].

Главные петрогенные оксиды и микроэлементный состав пород. Содержание петрогенных оксидов (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, MnO, K₂O, CaO, Na₂O, TiO₂, P₂O₅, мас. %) приведено в табл. 2, микроэлементный состав представлен в табл. 3.

В связи с тем, что международный стандарт PAAS [Taylor, McLennan, 1985] не содержит информацию о всех приведенных в данной работе элементах, за основу при определении обогащения/обеднения элементами взяты кларки по Н.А. Григорьеву [2009]. Использовано три типа стандартов: глины и глинистые сланцы, карбонатные породы, силициты, по которым нормализованы аргиллиты и смешанные породы, известняки, доломиты и мергели, лидиты соответственно. Значения кларков [Григорьев, 2009] и PAAS [Taylor, McLennan, 1985] также приведены в табл. 3. Изменения по разрезу нормализованных на стандарт содержания отдельных элементов приведены на рис. 5.

Для всех проанализированных литологических разностей (известняки, доломиты, мергели, аргиллиты, смешанные породы, лидиты) характерно обогащение В, Ni, Мо (до 76 раз), Ag (до 29 раз), Sb (в среднем 8 раз, в обр. G03-024(2) — 190 раз), U (до 22 раз) и обеднение Cs, Ba, Rb, Y, Th. Также для терригенных и смешанных пород типично незначительное обогащение Sr, Pb, Tl, для карбонатных — Cr, Ti, лидитов — Sc, Cr, Zn, Li.

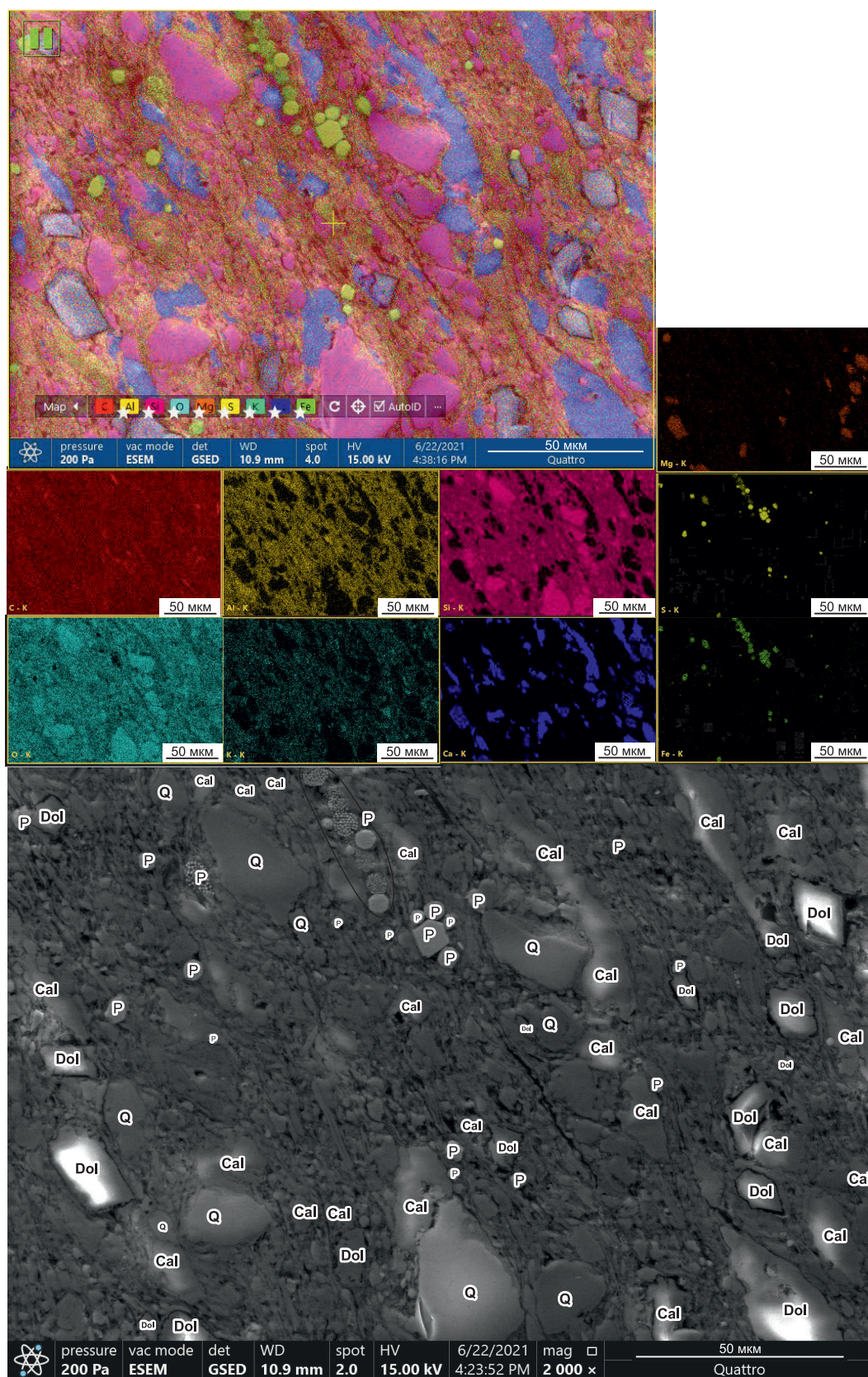


Рис. 2. SEM-фото и карты распределения элементов по поверхности аншлифа.

Характерные крупные ромбоздры доломита с черными сгустками ОБ.

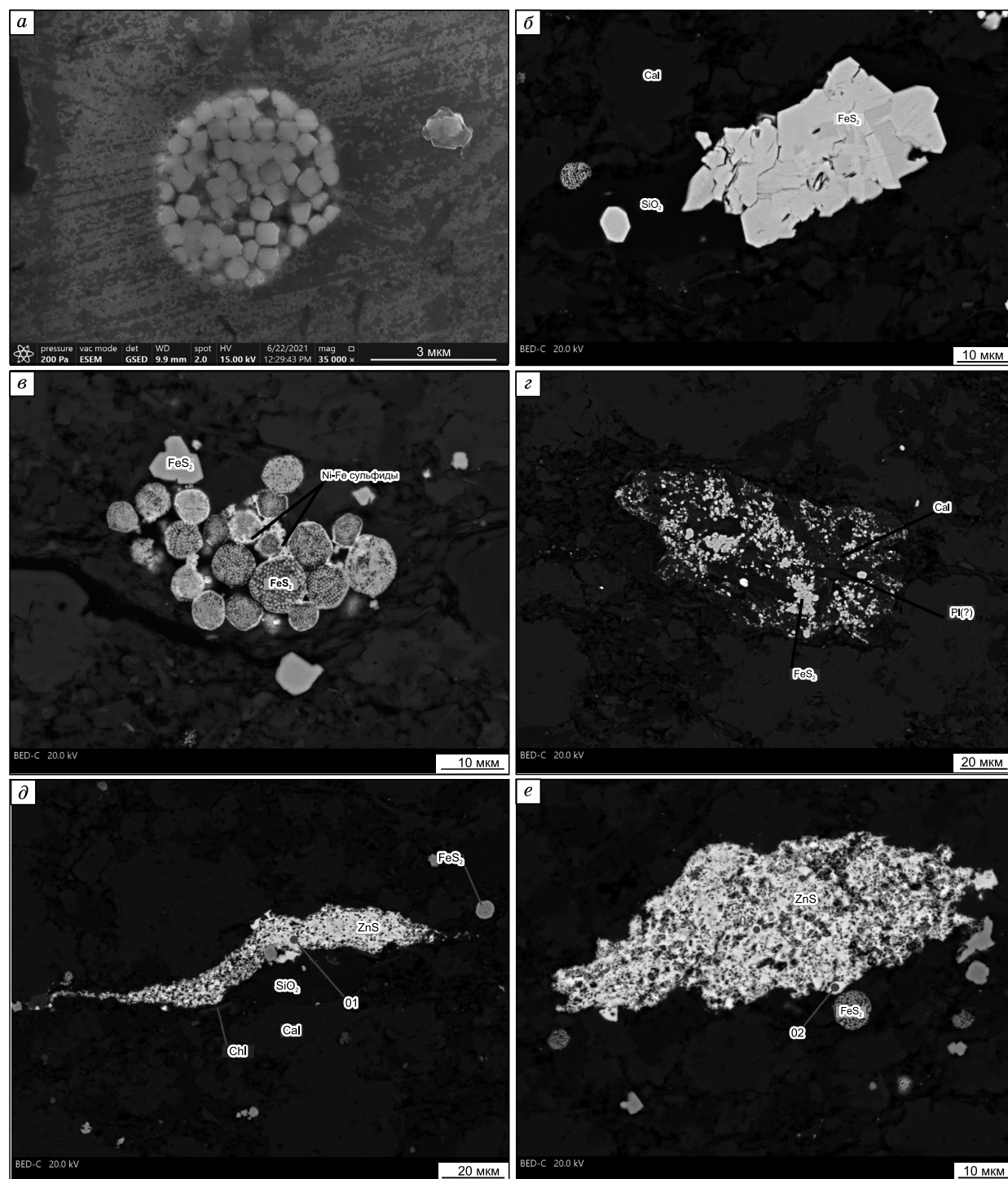


Рис. 3. Минералогические особенности пород.

а-в — пирит: *а* — фрамбоидаальный в лидите, *б* — пирит и кварц в породе смешанного состава, *в* — пирит и Ni-Fe сульфиды; *г* — туфовый материал; *д, е* — сфалерит в породе смешанного состава, цифрами отмечены точки микрозондового анализа.

Содержания цинка и его вариации (особенно в смешанных породах с высокой долей карбонатов), по-видимому, связаны с вышеописанным нахождением сфалерита, который мог формироваться из цинка карбонатов, так как Zn, как и Pb, активно ими сорбируется (Zn и Pb могут изоморфно замещать в них Ca и Mg). Бор в осадочных породах, как правило, связан с глинистой фазой (за исключением случаев присутствия турмалина в грубой фракции), а сорбция бора на глинах растет при повышении pH среды

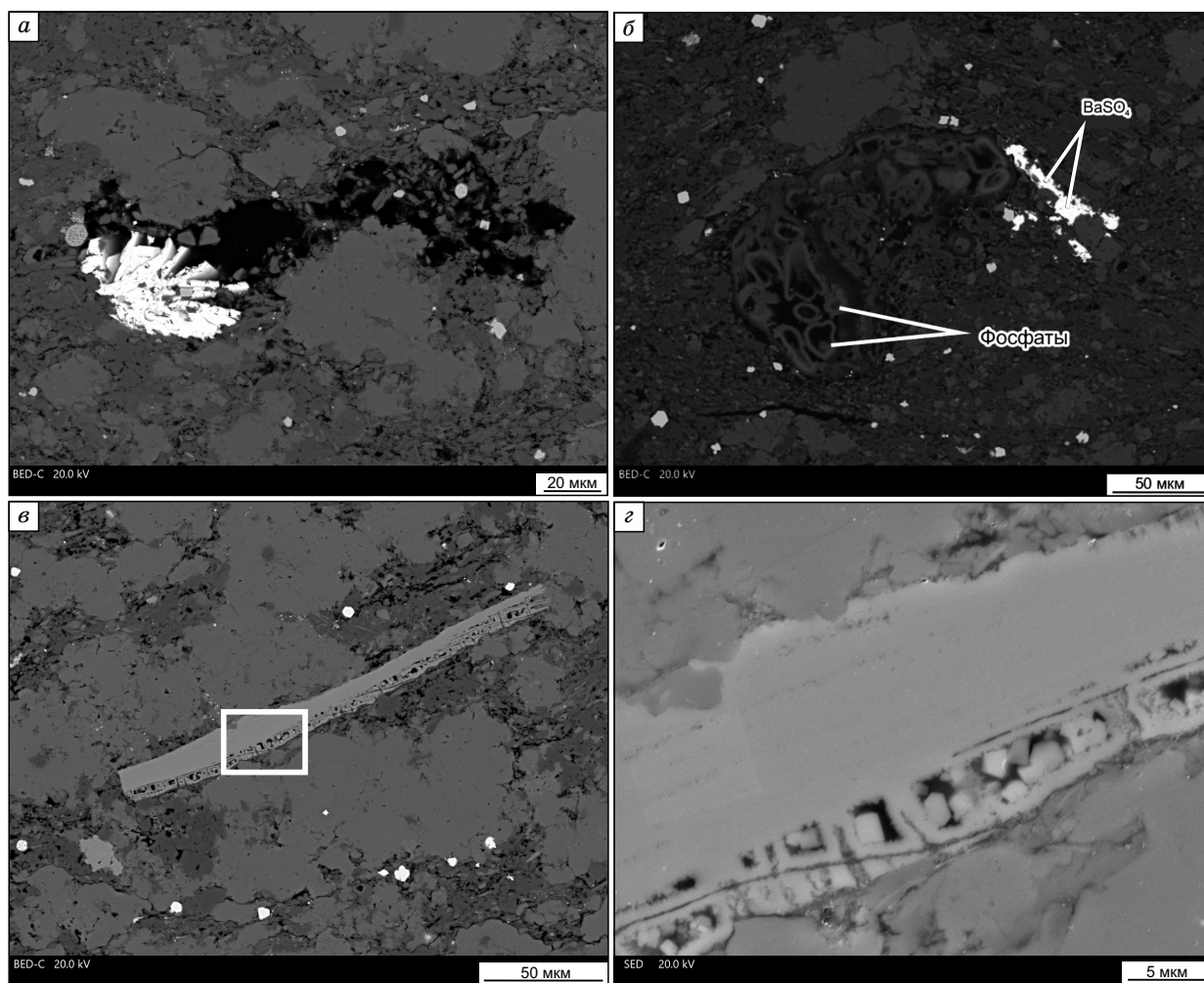


Рис. 4. Барит и апатит в породах иниканской свиты.

а — барит, окруженный ОВ, *б* — замещенные фосфатом органические остатки, окруженные ОВ, и барит; *в, г* — водоросль (?), замещенная апатитом.

[Юдович, Кетрис, 2011]. Некоторая часть бора может присутствовать в поглощенном комплексе Fe-Mn оксидов и апатита, а в черных сланцах возможно повышение концентраций за счет того, что сапропелевое ОВ обогащено бором (первично-биогенная фракция бора) [Юдович, Кетрис, 1988, 2011]. Для Ni и Mo тоже возможно биоосаждение.

Геохимия стабильных изотопов карбонатов ($\delta^{13}\text{C}_{\text{карб.}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{карб.}}$). Величины $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб.}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{карб.}}$ в отдельных образцах приведены на рис. 6. Проанализирован изотопный состав карбонатов смешанных пород, доломитов, известняка и лидита. Проанализированные породы обеднены $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб.}}$ (от -3.17 до 1.02 ‰) и $\delta^{18}\text{O}_{\text{карб.}}$ (от -22.38 до -4.66 ‰). Наиболее обогащен (относительно других) образец известкового доломита, отобранный из малокуонамского горизонта.

Присутствие обедненного аутигенного карбоната (в отношении величины $\delta^{13}\text{C}$) в черносланцевых осадочных отложениях может быть связано с анаэробным окислением метана (АОМ) [Reeburgh, 1976; Niewöhner et al., 1998; Borowski et al., 1999; Cui et al., 2016; Lash, 2018; Gao et al., 2020], термическим декарбоксилированием органического вещества [Raiswell, Fisher, 2000] и термохимическим окислением метана (ТОМ) [Hu et al., 2018]. ТОМ обычно вызывается воздействием высоких температур на оксиды металлов с высокой валентностью (например, оксиды Mn/Fe) [Hu et al., 2018; Gao et al., 2020]. В породах иниканской свиты эти металлы присутствуют в виде низковалентных сульфидов, поэтому термическое декарбоксилирование ОВ и ТОМ можно исключить. Изотопные значения $\delta^{18}\text{O}_{\text{карб.}}$ от -22.4 до -14.5 ‰ свидетельствуют о катагенетических преобразованиях пород под действием высокотемпературных флюидов [Юрченко, 2014; Yurchenko et al., 2021].

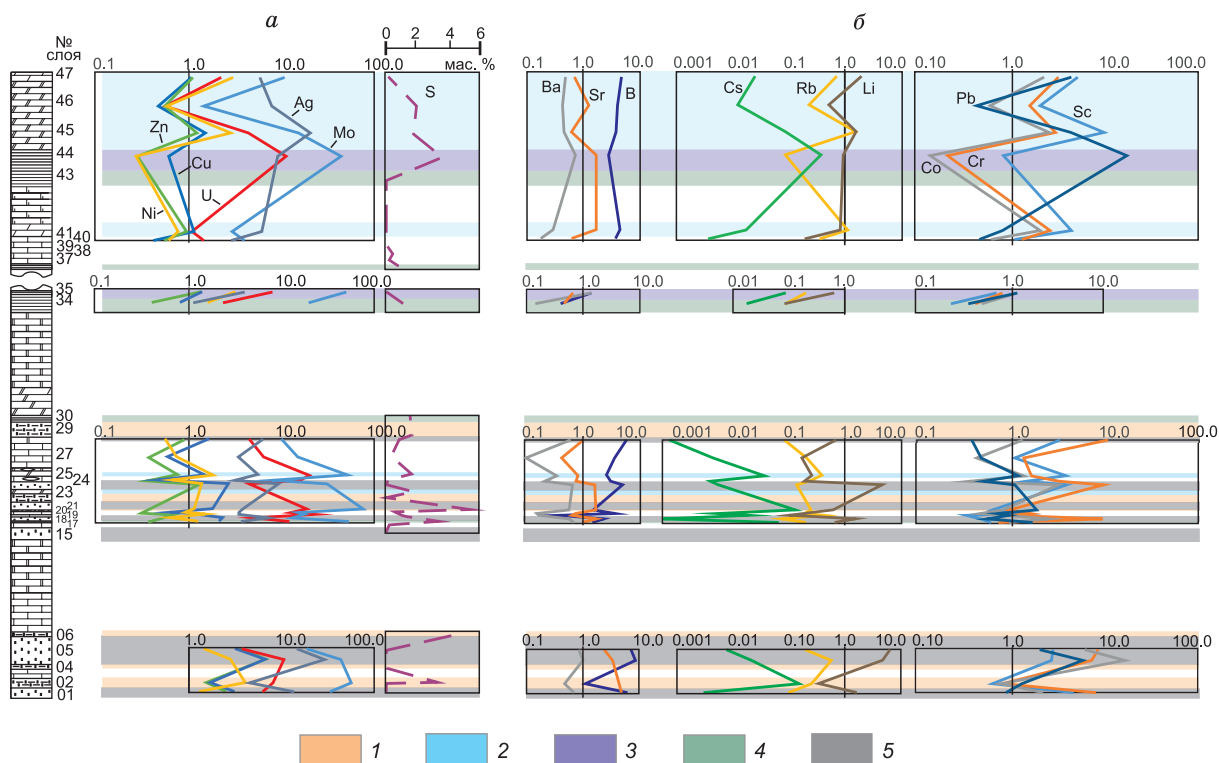


Рис. 5. Элементный состав, нормированный на стандарт для каждого типа пород (Cu, Zn, Ni, Mo, U, Ag), содержание серы (мас. %, не нормализовано) (а); элементный состав, нормированный на стандарт для каждого типа пород (B, Sr, Ba, Rb, Cs, Li, Sc, Cr, Co, Pb) (б).

Обнажение G03-07. 1 — смешанные породы (кремнисто-карбонатные, кремнисто-глинисто-карбонатные); 2 — мергели, в числе доломитовые; 3 — аргиллиты, 4 — аргиллиты известково-доломитистые, 5 — лидиты. Остальные усл. обозн. см. на рис. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ

Редокс-обстановки. Дискуссия об окислительно-восстановительных условиях в водах куонамского/иниканского морей нижнего и среднего кембрия и их осадках обсуждается с 1960 по 1970 г. [Конторович, Савицкий, 1970; Конторович, 1976; Гулари и др., 1984; и др.]. Так, А.Э. Конторович и В.Е. Савицкий [1970] предполагали отсутствие сероводородного заражения при отложении осадков куонамского типа, а условия для жизни в бассейне реконструируются как исключительно благоприятные (комфортный температурный режим акваторий, сравнительное их мелководье, хорошая аэрация придонной зоны, а также «пониженная» соленость вод бассейна). Другую точку зрения высказывал Ф.Г. Гулари с соавторами [1984]. Это существование экстремальных условий в придон-

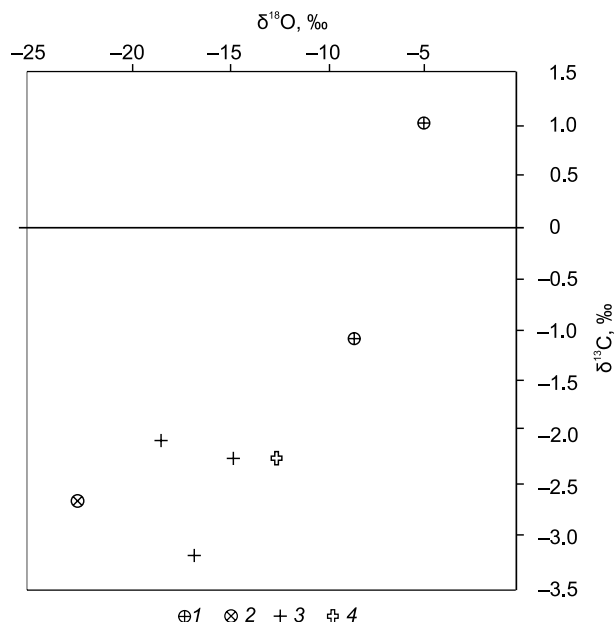


Рис. 6. Изотопный состав $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ карбонатов:

1 — из доломитов (G05-032, G06-042), 2 — из известняка (G016-2 (обнажение ниже по течению)), 3 — из пород смешанного состава (G03-002-2, G13-17, G016-1 (обнажение ниже по течению)), 4 — из лидита (G03-15, ближе к породам смешанного состава).

Таблица 3. Содержание элементов (г/т) в породах иниканской свиты и факторы обогащения U и Mo

Образец	U	Th	Rb	Cs	Sr	Ba	B	Li
G03-001	14.98	0.46	4.98	0.15	530.47	203.11	61.19	6.57
G03-002-2	34.71	0.18	33.52	1.95	1052.29	213.81	119.41	18.67
G03-005-1	25.48	0.23	29.26	1.10	364.99	295.46	86.05	18.83
G03-005-2	8.87	0.67	9.92	0.39	260.15	251.05	71.86	25.51
G03-017	52.25	0.14	26.40	0.86	228.95	312.79	159.87	35.49
G03-018	12.11	0.32	3.87	0.03	188.91	165.41	23.21	6.27
G03-019	48.50	0.36	10.71	0.47	239.82	57.43	13.93	1.84
G03-020	27.65	0.31	4.88	0.14	273.98	52.91	137.24	3.42
G03-021	80.04	0.27	32.92	1.68	399.71	258.19	166.87	33.52
G03-023-3	10.67	0.41	7.12	0.28	176.82	191.51	49.92	18.53
G03-024-1	35.06	0.23	5.89	0.10	281.96	74.02	113.57	3.44
G03-024-2	43.38	0.25	15.08	0.47	145.81	152.18	92.32	5.43
G03-027	14.00	0.30	5.33	0.11	155.50	33.98	133.14	3.14
G03-029	10.73	0.37	4.25	0.04	111.35	176.75	58.73	2.80
G05-034	10.01	0.28	11.61	0.23	109.15	63.52	43.26	4.60
G05-035	34.29	2.72	26.82	1.13	155.86	634.23	154.30	35.29
G06-040	3.16	0.14	9.17	0.10	231.52	62.14	139.40	3.44
G06-041	4.58	0.13	28.94	0.46	654.38	103.89	167.11	15.00
G07-044	46.63	2.54	11.67	4.87	406.42	334.71	312.45	50.09
G07-045	18.42	1.63	40.68	2.25	233.54	164.51	143.34	28.31
G07-046	2.38	0.98	5.97	0.32	477.44	154.18	152.29	9.35
G07-047	9.45	1.04	18.78	0.66	266.66	175.14	178.18	35.96
G13-0	2.27	0.25	12.90	0.69	1225.40	45.53	166.86	7.38
G13-4-1	60.47	0.40	35.31	3.83	622.68	60.01	162.79	31.57
G13-4-2	—	2.63	—	—	90.92	—	156.43	—
G13-05	—	2.99	—	—	146.89	—	96.37	—
G13-17	—	3.76	—	—	971.77	—	44.79	—
G13-19	—	1.10	—	—	962.99	—	22.70	—
Среднее содержание для кремнистых пород ^a	2.40	3.20	52.00	52.00	110.00	300.00	10.00	4.00
Среднее содержание глин, глинистых сланцев ^a	4.30	140	133.00	13.00	240.00	460.00	110.00	54.00
Среднее содержание для карбонатных пород ^a	2.20	4.30	26.00	26.00	380.00	360.00	37.00	18.00
PAAS ^b	3.10	14.60	160.00	15.00	200.00	650.00	—	—

ной части бассейна с сероводородным заражением, наложивших отпечаток как на биоту, так и на геохимию осадков.

Для разделения палеоредокс-условий часто используется следующая окислительно-восстановительная градация [Tyson, Pearson, 1991; Tribouillard et al., 2006]: окислительные, субокислительные, аноксические. Аноксические условия могут быть несльфидными или сульфидными; в последнем случае их называют эвксинными — они характеризуются нахождением сероводорода в водной толще, который является побочным продуктом катаболизма сульфатредуцирующих бактерий. Эвксинные условия обычно типичны для полужамкнутых бассейнов (Черное море). Субокислительные условия характеризуются чрезвычайно низкими, но, как правило, ненулевыми концентрациями кислорода в толще воды, а присутствие H_2S ограничивается поровыми водами ниже границы вода—осадок, но могут возникнуть переходные условия, когда первое появление H_2S совпадает с границей раздела отложений и воды.

Mo, Ag, U являются редокс-чувствительными металлами (redox-sensitive trace metals (RSTMs)), обогащающими отложения в восстановительных условиях. Также Zn и Mo обогащают сульфиды и активно удаляются с органическими агрегатами из воды в H_2S зоне, накапливаясь в илах [Емельянов, 1998]. Концентрации Mo в диапазоне 2—25 г/т указывают на бескислородные условия, концентрации >100 г/т

Образец	Y	Nb	Ga	Zr	W	Sn	Pb	S
G03-001	3.44	1.43	1.12	11.13	0.68	0.37	5.11	200.00
G03-002-2	1.47	3.99	3.28	22.41	1.14	1.22	17.68	36100.00
G03-005-1	6.12	5.40	4.32	36.83	2.02	0.91	34.27	300.00
G03-005-2	3.49	1.97	1.94	18.90	0.92	0.55	11.78	300.00
G03-017	4.87	7.15	10.42	43.94	2.68	1.28	23.14	37000.00
G03-018	1.66	1.38	1.62	19.43	0.69	0.38	3.20	14500.00
G03-019	0.04	1.53	0.37	1.45	0.94	0.25	6.43	11300.00
G03-020	0.07	0.78	0.85	3.20	0.74	0.19	4.76	6200.00
G03-021	1.03	5.83	8.64	23.27	2.94	0.93	25.50	59100.00
G03-023-3	2.32	1.94	1.59	16.78	0.77	0.44	6.32	300.00
G03-024-1	1.13	0.71	0.70	4.72	0.46	0.16	3.42	1900.00
G03-024-2	1.12	2.70	2.07	5.10	1.06	0.41	8.06	18000.00
G03-027	0.06	0.98	0.94	3.18	0.55	0.19	3.22	4000.00
G03-029	1.49	1.38	0.51	6.04	0.66	0.29	2.18	9300.00
G05-034	0.33	2.28	4.74	17.72	0.43	0.82	4.68	12000.00
G05-035	11.17	11.31	15.33	478.133	1.52	3.01	15.82	300.00
G06-040	0.62	2.02	1.17	14.50	0.39	0.29	3.07	700.00
G06-041	5.21	39.06	12.79	275.25	0.71	4.38	5.44	300.00
G07-044	6.17	21.35	27.93	—	0.93	11.91	233.11	39400.00
G07-045	15.23	6.50	11.08	161.97	1.20	1.67	29.36	19400.00
G07-046	1.07	1.50	1.50	5.17	2.59	0.55	2.88	21500.00
G07-047	5.14	8.90	8.44	57.94	1.09	0.98	29.90	1600.00
G13-0	0.59	2.36	1.86	7.09	0.66	0.38	8.86	5100.00
G13-4-1	5.38	2.78	3.57	4.38	0.78	0.55	138.69	28500.00
G13-4-2	—	—	—	132.9	—	—	40.72	200.00
G13-05	—	—	—	139.88	—	—	17.21	200.00
G13-17	—	—	—	98.84	—	—	19.19	200.00
G13-19	—	—	—	47.77	—	—	6.39	300.00
Среднее содержание для кремнистых пород ^a	26.00*	12.00*	2.00	19.00	2.03*	1.40	6.00	2500.00
Среднее содержание глин, глинистых сланцев ^a	31.00	11.00	16.00	190.00	2.60	3.50	14.00	3600.00
Среднее содержание для карбонатных пород ^a	30.00	0.80	5.00	51.00	1.20	0.80	7.00	1900.00
PAAS ^b	27.00	19.00	—	210.00	—	—	20.00	—

интерпретируются как устойчивые эвксинные условия [Scott, Lyons, 2012]. Промежуточное обогащение Mo (25—100 г/т) может отражать либо прерывистую эвксинию, либо истощение Mo в бассейне [Algeo, Lyons, 2006; Scott, Lyons, 2012]. Для отложений иниканской свиты (см. табл. 3) наименьшие содержания Mo характерны для нижней части разреза вблизи предполагаемого контакта с пестроцветной свитой (точка отбора G13, 1.8—2.4 г/т) и пород вблизи малокуонамского горизонта (4.6—6.2 г/т).

Ковариации содержаний U и Mo также являются эффективным палеоэкологическим индикатором. Это обусловлено различным геохимическим поведением U и Mo. Поглощение аутигенного U морскими отложениями начинается на окислительно-восстановительной границе Fe(II)—Fe(III) (т. е. в субкислородных условиях), опосредованно контролируется бактериальной сульфатредукцией, не связано с количеством свободного H₂S и не зависит напрямую от окислительно-восстановительного цикла Fe и Mn в водной толще, тогда как аутигенное обогащение Mo требует присутствия H₂S (т. е. эвксинных условий) [Tribovillard et al., 2012]. Привнос «водного» Mo в осадок может усиливаться за счет переноса твердых частиц, в то время как водный U не затрагивается этим процессом.

Образец	Cu	Zn	Ag	Sb	Sc	Ni	Co	Cr
G03-001	21.55	52.54	0.36	2.88	20.64	47.96	2.78	255.67
G03-002-2	60.73	135.78	0.68	7.58	9.18	198.29	14.21	87.94
G03-005-1	46.39	140.26	0.75	6.76	11.78	103.79	21.23	227.75
G03-005-2	21.83	73.30	0.38	3.30	12.31	53.00	7.82	268.79
G03-017	75.64	32.34	0.54	3.80	8.77	61.92	17.28	77.69
G03-018	16.15	10.52	0.18	1.53	2.05	23.13	3.12	300.25
G03-019	24.43	17.54	0.19	2.33	0.54	28.22	4.30	19.60
G03-020	13.20	7.92	0.19	1.98	2.19	17.38	2.28	31.37
G03-021	64.64	32.81	0.57	5.90	9.11	55.93	15.03	99.91
G03-023-3	18.58	26.98	0.24	3.06	17.08	50.71	4.07	306.07
G03-024-1	9.70	9.14	0.17	1.68	2.40	12.46	1.76	64.10
G03-024-2	25.94	19.91	0.31	47.64	6.71	36.68	6.82	33.86
G03-027	12.34	9.54	0.19	4.35	1.80	13.97	2.10	26.39
G03-029	11.55	18.63	0.16	4.49	14.63	20.44	1.67	341.95
G05-034	28.87	35.08	0.17	25.38	3.26	77.89	8.81	43.38
G05-035	49.66	121.06	0.60	11.99	10.12	155.07	21.11	85.85
G06-040	8.65	14.05	0.16	2.97	1.77	11.46	2.99	24.98
G06-041	23.59	24.17	0.33	3.54	7.24	14.40	10.08	50.34
G07-044	21.62	24.67	1.33	9.74	12.00	13.19	2.50	22.04
G07-045	31.03	31.31	1.10	5.21	16.13	52.63	12.51	57.73
G07-046	9.73	14.17	0.43	3.10	3.34	10.89	2.94	30.71
G07-047	22.17	28.21	0.32	2.59	8.52	55.69	11.10	61.81
G13-0	5.71	9.88	0.18	1.10	3.42	29.22	9.82	37.17
G13-4-1	17.95	20.49	0.85	5.06	4.14	124.51	101.36	85.49
G13-4-2	24.42	206.66	—	—	30.21	70.64	25.49	217.34
G13-05	26.69	29.16	—	—	27.40	55.15	13.02	159.81
G13-17	58.14	81.07	—	—	22.10	92.9	16.50	252.96
G13-19	26.41	82.32	—	—	31.48	55.47	10.10	195.45
Среднее содержание для кремнистых пород ^a	7.00	21.00	0.026	0.81*	4.50	37.00	1.30	32.00
Среднее содержание глин, глинистых сланцев ^a	36.00	89.00	0.15	1.30	15.00	49.00	19.00	110.00
Среднее содержание для карбонатных пород ^a	21.00	26.00	0.056	0.25	1.70	19.00	5.10	20.00
PAAS ^b	75.00	80.00	—	—	16.00	55.00	20.00	110.00

Ковариация U-Mo выражается через коэффициент обогащения [Algeo, Tribovillard, 2009; Tribovillard et al., 2012]:

$$X - EF = [(X/Al)_{\text{образец}}] / [(X/Al)_{\text{PAAS}}], \quad (1)$$

где X — содержания элементов (U и Mo) в образце и в PAAS соответственно [Taylor, McLennan, 1985], EF — коэффициент обогащения.

Используя уран-молибденовый состав и данную схему для черных сланцев иниканской свиты (рис. 7, 8), можно сделать вывод о преобладании анокисческих условий с периодами возникновения как эвксинных, так и субокисческих условий. Примечательно, что в области эвксинных обстановок лежат лидиты (нижняя часть разреза в точке G03: G03-001, G03-005-1, G03-18). Субокисческим условиям отвечают те же породы, которые характеризовались выше как содержащие наименьшее количество Mo. Можно сделать предположение, что накопление лидитов соответствовало пику развития аноксии в бассейне (вплоть до эвксинных условий). Ранее было показано [Меренкова и др., 2022], что источник кремневого материала лидитов биогенный (скелеты радиолярий, спикулы губок). Это не противоречит выше высказанному предположению. Так, Ф.Г. Гулари с соавторами [1984] отмечали, что в периоды освобождения

Образец	Mo	Ge	Tl	Bi	U-EF	Mo-EF	U _a	Mo/Mn
G03-001	51.58	0.88	0.56	0.06	86.67	271.53	14.83	—
G03-002-2	89.67	1.27	3.44	0.24	146.54	344.45	34.65	1.165
G03-005-1	67.96	1.53	4.10	0.26	104.16	252.84	25.40	—
G03-005-2	28.87	1.03	1.59	0.11	41.66	123.44	8.64	—
G03-017	84.62	1.87	3.23	0.27	153.06	225.59	52.20	0.365
G03-018	20.36	0.56	0.60	0.02	71.25	109.04	12.00	0.264
G03-019	27.85	0.32	1.11	0.02	654.13	341.85	48.38	0.180
G03-020	23.93	0.47	0.29	0.05	941.34	741.57	27.54	0.311
G03-021	121.83	1.69	4.36	0.27	304.46	421.70	79.95	0.786
G03-023-3	48.27	0.76	1.73	0.06	53.13	218.78	10.53	—
G03-024-1	12.68	0.36	0.22	0.03	1776.03	584.73	34.98	0.165
G03-024-2	81.54	0.57	0.94	0.07	330.03	564.51	43.30	0.351
G03-027	23.91	0.30	0.30	0.03	646.05	1004.36	13.90	0.311
G03-029	15.47	0.42	0.08	0.04	543.69	713.34	10.61	0.100
G05-034	31.38	0.88	1.19	0.03	28.82	82.27	9.91	0.081
G05-035	79.39	2.83	3.83	0.34	65.46	137.92	33.38	0.512
G06-040	6.20	0.60	0.16	0.05	273.06	487.90	3.11	0.005
G06-041	4.61	1.48	0.30	0.20	11.14	10.21	4.53	0.005
G07-044	67.82	3.22	3.04	0.30	43.72	57.87	45.78	0.438
G07-045	23.45	2.47	1.07	0.23	54.33	62.95	17.87	0.028
G07-046	2.29	1.02	0.10	0.67	6.15	5.39	2.05	0.003
G07-047	16.71	2.07	2.00	0.31	105.55	169.79	9.11	0.009
G13-0	1.76	1.11	0.48	0.16	27.75	19.58	2.19	0.003
G13-4-1	2.41	2.30	1.31	0.61	314.74	11.40	60.33	0.010
Среднее содержание для кремнистых пород ^a	1.56*	1.30*	0.77*	0.29*	—	—	—	—
Среднее содержание глин, глинистых сланцев ^a	1.60	2.00	1.30	0.38	—	—	—	—
Среднее содержание для карбонатных пород ^a	1.60	0.36	0.06	0.05	—	—	—	—
PAAS ^b	1.00	—	—	—	—	—	—	—

Примечание. ^a [Григорьев, 2009], ^b [Taylor, McLennan, 1985]. Цветом (темно-серый/светло-серый/белый) обозначено, по какому стандарту нормализованы значения при указании обогащения. Прочерк – не определялось.

*Использовано среднее содержание для верхней части континентальной коры, по [Григорьев, 2009], по причине отсутствия данных по силицитам.

дения отдельных участков дна от эксинии [*справедливо и для аноксии*] они моментально заселялись видами наиболее мобильными и толерантными к недостатку кислорода, но при повторном наступлении сероводородных условий погибали почти мгновенно. Эти периоды заселения дна были сравнительно короткими (тысячи лет), а интервалы, их разделявшие, длились миллионы лет.

Более поздние исследования кембрийских черных сланцев путем анализа сверхвысокого разрешения (XRF (рентгенофлуоресцентный), в отдельных случаях с применением многоколлекторной масс-спектрометрии (MC-ICP-MS) и лазерной абляции ICP-MS) [Dahl et al., 2019], подтвердили гипотезу Ф.Г. Гурари с соавторами [1984] на фактическом материале квасцово-сланцевой формации (Alum Shale) Южной Скандинавии. Исследователями установлено, что бескислородные условия придонной воды, часто с присутствием сероводорода, могли прерываться краткими кислородными событиями продолжительностью 600—3000 лет, что соответствует стратиграфической толщине 1—5 мм. Фауна, состоявшая из условно-патогенных видов, адаптированных к среде с низким содержанием кислорода, вторгалась, когда условия позволяли вести аэробный образ жизни на морском дне.

Изучая глобальные эпохи накопления планктоногенного органического вещества, обычно содержащего высокие концентрации урана, С.Г. Неручев [1974, 1982] показал, что они характеризовались

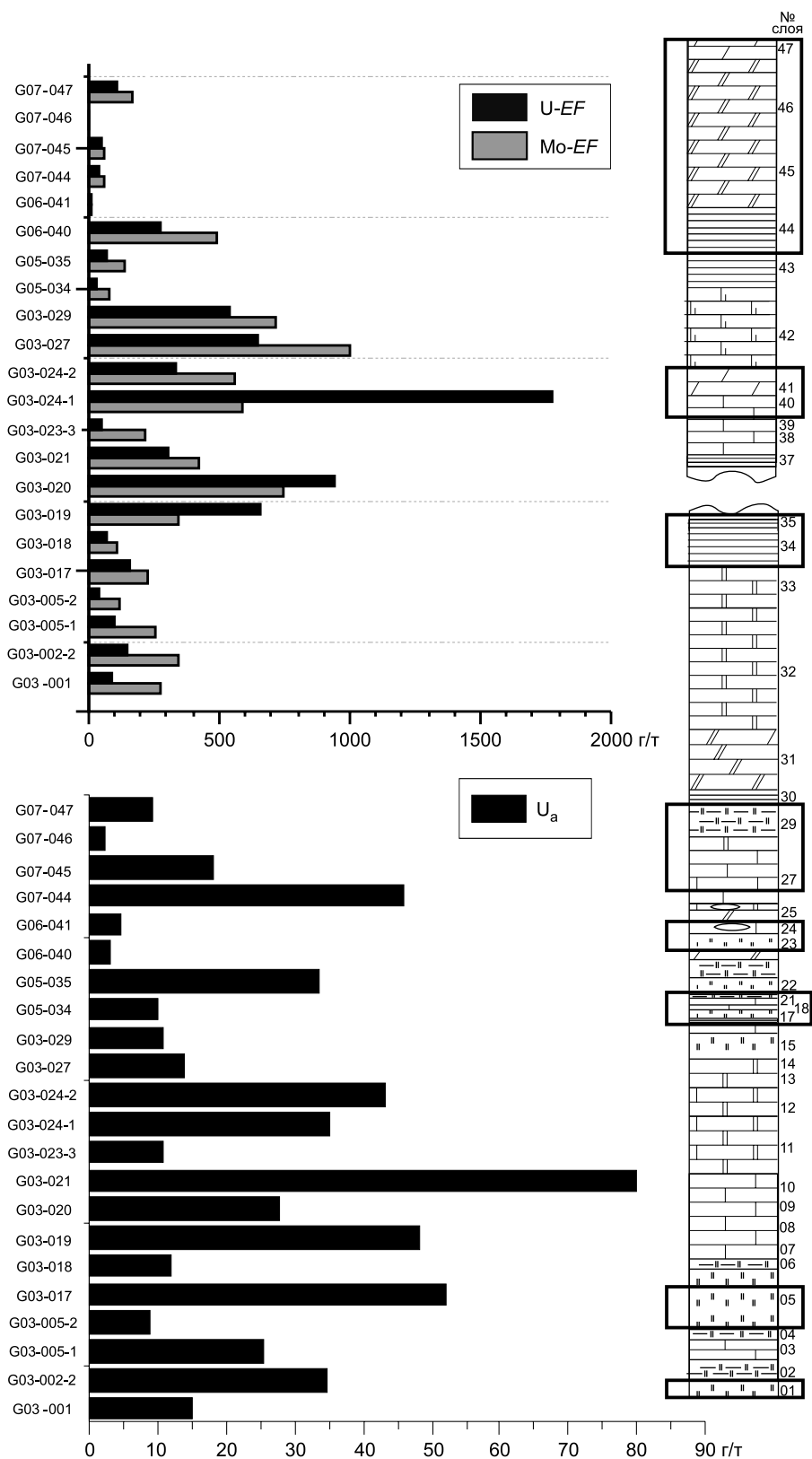


Рис. 7. Изменение коэффициентов обогащения U и Mo, доли урана аутигенного (U_a), положение интервалов отбора на разрезе G03...G07.

Усл. обозн. см. на рис. 1.

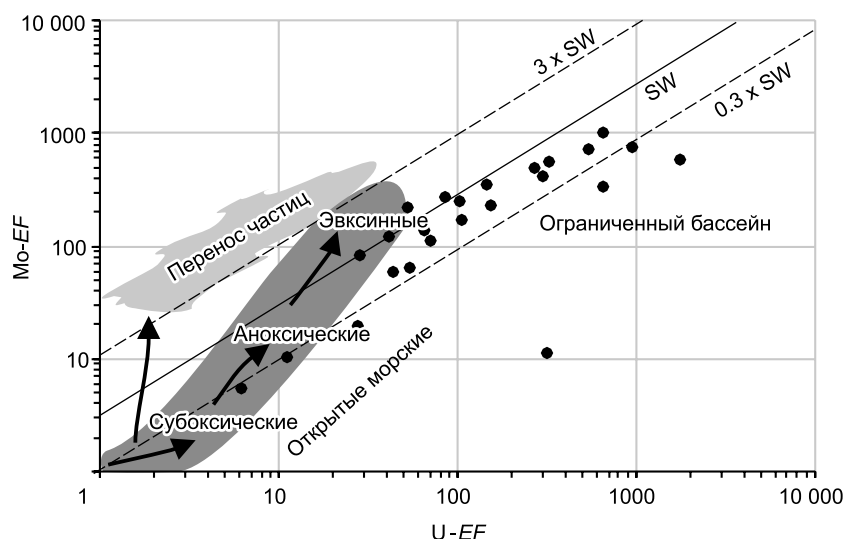


Рис. 8. Ковариация U-Mo и соответствующие им редокс-обстановки [Algeo, Tribovillard, 2009; Tribovillard et al., 2012].

Перенос частиц — процесс, при котором твердые частицы оксидгидроксидов Fe-Mn адсорбируют определенные элементы (например, Mo) над окислительно-восстановительной границей в водной толще (хемоклин), переносят эти элементы по мере осаждения и высвобождают по мере растворения ниже хемоклина или вблизи дна. SW — морская вода.

повышением содержания урана как в морях, так и на поверхности Земли и сопровождалось интенсивными изменениями фауны и флоры. В том числе на границе раннего и среднего кембрия.

Доля урана аутигенного (U_a) является индикатором редокс-обстановки в придонном слое вод [Wignall, Myers, 1988; Wignall, 1994]. Так, значения U_a (г/т) < 2 указывают на окисческие условия; $2 < U_a < 10$ — на субокисческие; $10 < U_a < 15$ — на анокисческие, $U_a > 15$ — эвксинные [Wignall, 1994].

Доля урана аутигенного (U_a , г/т) в общем содержании урана (U_{total}), находящегося в породах (2) [Wignall, Myers, 1988]:

$$U_a = U_{total} - Th/3. \quad (2)$$

Значения аутигенного урана (см. табл. 3; рис. 7) указывают на преобладание анокисческих и эвксинных обстановок, с редкими субокисческими.

Другим индикатором является отношение Mo/Mn, основанное на том, что при сероводородном заражении наддонных морских вод молибден в форме молибденита усиленно осаждается на дно, тогда как поступление марганца в осадок ограничивается его растворением в наддонных водах [Холодов, Недумов, 1991]. Сотые доли отношения Mo/Mn типичны для аноксийной среды, тысячные — для кислородной [Холодов, 2006]. Значение модуля приведено в табл. 3 (Mn рассчитывался из содержания MnO). Для большей части пород определяются анокисческие условия (значение модуля 0.10—1.17), субокисческие условия характерны для пород нижней части разреза вблизи контакта с пестроцветной свитой, верхней части малокуонамского горизонта и доломитов вблизи перехода к чайской свите, что в точности согласуется с данными по U-EF—Mo-EF и U_a .

Таким образом, на границе кислородных и стагнированных вод в водной толще формировался окислительно-восстановительный барьер (граница O_2 — H_2S в водной толще). Редокс-барьер Eh в воде или слой O_2 — H_2S в водной толще возникает в условиях резкого расслоения водной толщи на верхний — гидродинамически активный и менее соленый и нижний — гидродинамически малоактивный (чаще всего более соленый) слои, на границе этих слоев вертикальное перемещение практически не происходит [Емельянов, 1998]. Вначале сероводород скапливается в поровой воде осадков, которая составляет 60—80 % его объема. После насыщения осадков сероводородом он начинает диффундировать в придонные воды. Если у дна имеются течения и вода постоянно обновляется, то H_2S окисляется и не сохраняется. Особенно активно H_2S скапливается в придонных водах, когда водная толща резко стратифицирована по солености — плотностная граница (пикноклин) препятствует перемешиванию. Если проявляется сильный скачок температур — термоклин, то стратификация вызывается разницей температур [Емельянов, 1998].

В современных бассейнах исследователями установлено, что, когда сероводородное заражение не постоянно, а носит эпизодический характер (например, впадины Балтийского моря, некоторые фьорды) и физико-химический барьер O_2 — H_2S касается дна, происходит накопление марганцевисто-карбонатных глинистых сапропелевидных илов — при вторжении во впадины вод с O_2 , Mn^{2+} переходит Mn^{4+} , выпадает в виде тончайших частиц [Емельянов, 1979, 1981]. Увеличение содержания MnO происходит в верхней части изученного разреза иниканской свиты. Резкое увеличение и максимум MnO — в породах малокуонамского горизонта следующий эквивалентный пик возникает уже вблизи границы чайской свиты (см. табл. 3). Образование интракластов известняков малокуонамского горизонта предыдущими

исследователями трактуется как результат изменения гидродинамического режима — деятельности течений и волнений [Бахтуров и др., 1988] путем размыва и переотложения комочков в той или иной степени консолидированного карбонатного ила в сочетании с быстрым и значительным увеличением рН среды, ведущем к грануляции осадка [Атлас ..., 1968].

Но сероводородное заражение и устойчивая стратификация не имели повсеместного распространения в бассейне. В работах [Гуари и др., 1984; Парфенова и др, 2008, 2018; Парфенова, 2017] обсуждалось, что поле сероводородного заражения не было постоянным — оно перемещалось и по вертикали в водной толще, и по площади бассейна. Для среднекембрийской части разреза куонамской свиты на р. Кюленке по распределению гомогранов (гомограновый индекс $C_{35}/C_{34} < 1$), содержанию гаммацера на $< 1\%$, отношению $Fe_{\text{пирит}}/C_{\text{орг}}$, И.В. Коровников и Т.М. Парфенова [2021] предполагают, что во время седиментогенеза не было устойчивой стратификации и аноксии придонных вод, а сильно восстановительные условия были ниже границы вода—осадок. Ранее на основании изучения пород куонамского комплекса установлено, что на современной территории северо-востока Сибирской платформы повышенная биопродуктивность обеспечивалась, по-видимому, за счет «цветения» фитопланктона, а на юго-востоке долгое время, особенно в нижнем кембрии, основную массу продуцентов представляли прокариоты, обитавшие в морском бассейне, воды которого, вероятно, были заражены сероводородом [Парфенова, 2008]. На основании распределения гомогранов битумоидов установлено устойчивое сероводородное заражение осадков и придонных вод синского палеоморя, иногда сменяющееся периодами аэрации морского бассейна [Парфенова и др., 2017]. Исследование микробиальных остатков синской свиты показало, что среди них обильно присутствуют кокки пурпурных бактерий, что свидетельствует об отсутствии дефицита сероводорода в фотической зоне [Астафьева, 2003]. Для пород иниканской свиты Лено-Амгинского междуречья также предполагается формирование нижней части разреза в условиях сероводородного заражения [Парфенова, 2018].

Отдельно стоит затронуть геоморфологический аспект. В современных бассейнах длительное накопление богатых ОВ осадков в условиях аноксии (а тем более эксинии) и устойчивой стратификации характерно для геоморфологически обособленных впадин (как показано выше). Возникает вопрос о том, могут ли подобные богатые ОВ осадки накапливаться, например, на шельфе, обращенном в сторону открытого моря. Такая точка зрения в отношении куонамской и иниканской свит рассматривалась во многих публикациях [Савицкий, 1973; Розанов, Заварзин, 1997; Старосельцев, Шишкин, 2014]. Применительно к кембрийским доманикоидным фациям (синская, куонамская и иниканской свиты) М.М. Грачевским с соавторами [1969] было впервые обосновано наличие крупной топографической депрессии. В работе [Сухов и др., 2018] представлен подробный обзор взглядов на палеогеоморфологические реконструкции Сибирской платформы в кембрии и положение в этой дискуссии теории о глубоководном некомпенсированном окраинно-депрессивном бассейне с аноксической средой спустя десятилетия исследований.

В современных обстановках максимальные количества ОВ характерны для слоя фотосинтеза, особенно в прибрежных и высокопродуктивных районах [Лисицын, 2004]. В первую очередь, главный продуцент ОВ в современном океане — фитопланктон, подавляющее большинство которого составляют диатомеи, динофлагелляты, кокколитофориды, не существовавшие в кембрии. Также установлено, что наиболее богатые органикой отложения нередко аккумулируются в понижениях рельефа из-за привноса в такие участки органических частиц низкого удельного веса слабыми течениями [Ние, 1988] (центростремительный эффект). Поэтому может отсутствовать прямая связь между участками высокой продуктивности поверхностных вод и участками отложения черных сланцев [Wignall, 1994]. Отсутствие же геоморфологического барьера способствует боковой адвекции водных масс, которая нарушит устойчивые бескислородные условия.

Источник элементов. Вопрос об источниках рудообразующих элементов в черных сланцах является сложным и дискуссионным. Но независимо от того, были ли элементы получены из морской воды или гидротермальных флюидов, органическое вещество играло важную роль в обогащении элементами.

Установлено [Holland, 1979], что в стоячем бассейне коэффициент обогащения R (концентрация элемента в образце породы/концентрация элемента в морской воде) связан с высотой водяного столба (h), плотностью воды (ρ), скоростью седиментации (ω) и скоростью пополнения бассейна «свежей» морской водой (каждые τ лет):

$$R = (h \times \omega) / (\rho \times \tau). \quad (3)$$

Обогащение из морской воды требует наличия аноксии и чрезвычайно низких скоростей седиментации. Так, металлоносные черные сланцы могут достигать коэффициента обогащения 5×10^5 для модели аноксического бассейна глубиной 1000 м со скоростью пополнения свежей морской водой один раз в 1000 лет, если скорость седиментации в бассейне $0.2 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$ [Holland, 1979; Mao et al., 2002]. Более высокий коэффициент обогащения (10^6 — 10^8) может быть следствием сверхнизких скоростей

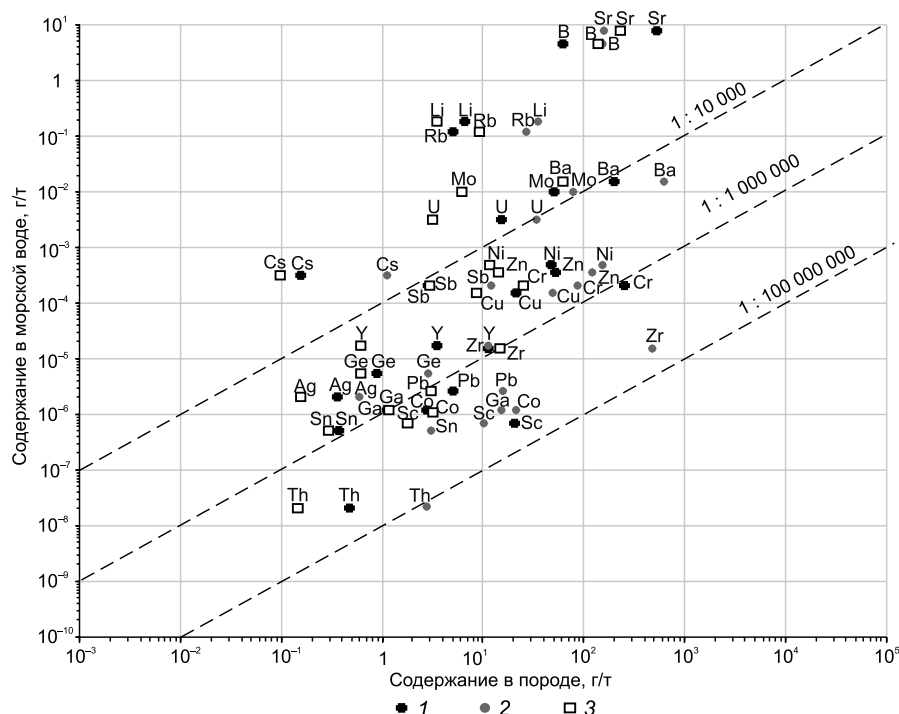


Рис. 9. Содержание элементов в породах иниканской свиты:

1 — в лигите (обр. G03-001), 2 — в аргиллите (обр. G05-035), 3 — в известняке (обр. G06-040) в сравнении с таковыми в морской воде (диаграмма по [Holland, 1979]).

седimentации, частого пополнения водой (короткий период τ) и/или обогащения металлами морской воды. Скорость накопления осадков куонамского горизонта в восточных разрезах оценивают 2—3 м/млн лет [Гуари и др., 1984].

Для трех образцов из наиболее литологически чистых разностей исследуемого разреза иниканской свиты (лигит, аргиллит, известняк) коэффициент обогащения относительно морской воды (значения для морской воды из [Nozaki, 1997]) не превышает 10^8 , что делает ее возможным источником элементов без привноса гидротермальными процессами (рис. 9). Но для более однозначного ответа нужно включить в исследование концентрации металлов платиновой группы. Вероятно, поступление элементов в морскую воду происходило из эолового материала — в аншлифах были найдены туфовые частицы, как отмечалось выше. Одна из ранних работ, где высказано предположение о поступлении минерального материала эоловым путем, публикация Ф.Г. Гуари с соавторами [1984]. В приведенной работе также указано, что в виде вулканического пепла могла поступать в куонамский палеобассейн значительная часть кремнезема (откуда ее и извлекали губки и радиолярии).

Роль динамики океана. Нельзя исключать влияние на концентрации элементов эвапоритового бассейна Сибирской платформы. Отток обогащенной элементами рапы, способной выщелачивать элементы из пелитового материала, принесенного эоловыми или водными потоками, в материнский бассейн проблематичен (в современных бассейнах не установлен), но возможен [Богашова, 2007]. Так, Л.Г. Богашова [2007, с. 42] указывает, что «частичный переток рассолов обратно в питающий морской бассейн мог происходить преимущественно на ранних стадиях развития солеродных бассейнов, когда они имели широкую связь с морем... Обратный переток рапы, вероятно, был возможен и в начале регрессивной стадии образования солеродного бассейна, в период распреснения, когда менее плотная рапа уже не могла погружаться в подэвапоритовые породы с более плотными поровыми растворами». Возможно, мог происходить переток вод повышенной солёности (не рапы/рассолов) обратно в «материнский» бассейн. Если такой сценарий реализовывался, то мог приводить к формированию внутритермоклинных линз из вод солеродного бассейна. В Атлантике внутритермоклинные, средиземноморские вихри (ВТВ) осуществляют перенос тепла и соли на промежуточные глубины 500—1500 м и на расстояние до 6000 км [Филюшкин, Кожелупова, 2020]. При этом галоклин в современном океане является важнейшим солевым геохимическим барьером. В низких широтах в аридных климатических зонах (что соответствует палеоклиматическим условиям и широтному положению бассейна Сибирской платфор-

мы в нижнем—среднем кембрии [Метелкин и др., 2012; Van Hinsbergen et al., 2015] в результате сильного испарения и слабого накопления атмосферной воды галоклин может практически выходить на поверхность океана [Хорн, 1972; Емельянов, 1998]. Более того, за счет вышеописанного роста испарения, в периоды аридизации может происходить нарушение стратификации за счет опускания осолоненных поверхностных вод даже без вклада перетока из эвапоритового бассейна.

В этом контексте важно вернуться к обсуждению сероводородного заражения. В современном Черном море стратификация по солености крайне сильна ввиду поступления большого количества пресных речных вод в верхний слой и высокосолёных средиземноморских вод через пролив Босфор в нижележащие слои. В результате образуется резкий пикногало́клин, который существенно ограничивает вертикальное перемешивание с глубинными слоями вод. Глубина подъема H_2S , совпадающая с нижней границей субоксического слоя, определяется, по одной из гипотез, именно Босфорским плюмом [Стунжас, 2018]. Воды нижнебосфорского течения «разбавляются» водой холодного промежуточного слоя Черного моря и образуют многочисленные интрузии, вентилирующие верхнюю часть анаэробной зоны и окисляющие большую часть потока H_2S .

Изменение коэффициентов обогащения U, Mo и доли урана аутигенного (U_a) (см. рис. 7) проявляет подобие цикличности (даже с учетом неравномерности опробования по разрезу), возможно, отражающей периодичность нарушения стратификации в бассейне.

CIA. Применение индекса химического изменения CIA в качестве палеоклиматического индикатора основано на том, что при преобладании химического выветривания возрастает вымывание щелочей (Na^+ , K^+) и Ca^{+2} и концентрация Al и Si в продуктах выветривания. И наоборот, в среде, в которой преобладает физическое выветривание, химическое изменение полевых шпатов с образованием глинистых минералов незначительно [Nesbitt, Young, 1982].

$$CIA = 100 \times Al_2O_3 - (Al_2O_3 + CaO^* + Na_2O + K_2O), \quad (4)$$

где CaO^* — некарбонатный CaO, все переменные представляют молярные количества оксидов основных элементов.

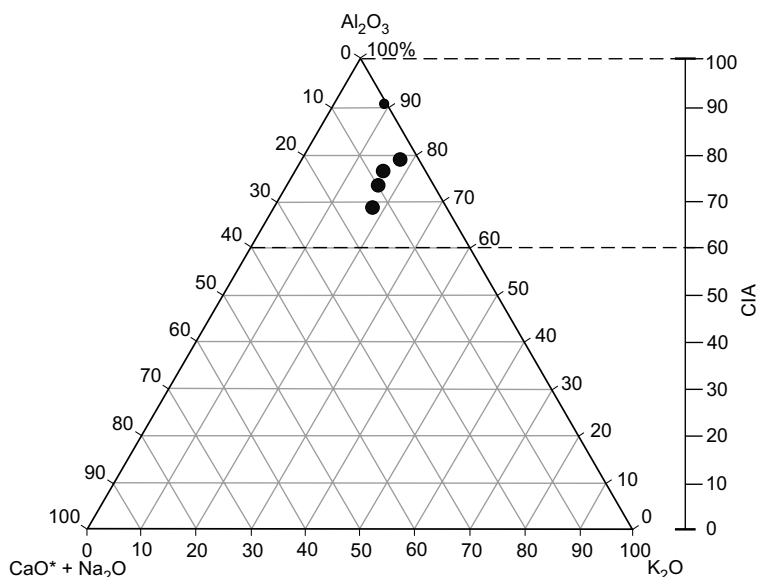
CaO^* представляет собой долю CaO в силикатных минералах, которая используется вместо общего CaO во избежание вклада CaO из карбонатных и фосфатных минералов, не связанных с процессами выветривания [Nesbitt, Young, 1982]. В отложениях, содержащих большое количество карбонатов или фосфатов, необходимо оценить CaO^* , который обычно рассчитывается как:

$$CaO^* = \min (CaO - 10/3 \times P_2O_5, Na_2O). \quad (5)$$

Таким образом, если скорректированное на фосфаты значение CaO^* превышает концентрацию Na_2O , CaO^* устанавливается равным Na_2O .

Исследователями показано, что в глобальном масштабе CIA чувствителен к температуре поверхности Земли, широте и глубине профиля выветривания на водосборах [Li, Yang, 2010], не зависит от состава источника сноса [Guo et al., 2018]. Вместе с тем CIA сильно зависит от гранулометрического состава отложений (Al концентрируется в глинах, что ведет к более высоким значениям CIA, при увеличении же размера зерен наблюдается тенденция к концентрации полевых шпатов и более низким значениям индекса), переотложению и диагенетическим преобразованиям, привносящим K^+ (диагенетическая иллитизация, метасоматоз) [Guo et al., 2018]. Но поправку можно выполнить с помощью проекции в системе Al_2O_3 —($CaO^* + Na_2O$)— K_2O (A—CN—K) по разнице между составом отложений и прогнозируемым трендом выветривания [Fedo et al., 1995] (рис. 10). Затем скорректированные значения CIA можно использовать для восстановления климатических условий.

Рис. 10. Положение точек составов терригенных пород инниканской свиты на диаграмме (A—CN—K) и CIA— K_{corr} по [Fedo et al., 1995].



Для аргиллитов инниканской свиты были рассчитаны значения CIA и CIA-K_{corr} (корректированные по K, по [Fedot et al., 1995]). Разница между полученными значениями CIA и CIA-K_{corr} невелика и составляет 2—6 единиц. Так, CIA варьируется от 62 до 90, CIA-K_{corr} — от 68 до 95. Невысокие значения индекса могут быть связаны со значительной высотой в области денудации.

ВЫВОДЫ

Для всех проанализированных литологических разностей характерно значительное обогащение В, Ni, Mo, Ag, Sb, U, т. е. редокс-чувствительными элементами, а также элементами, способными к биосаждению. Источником элементов (как вышеупомянутых, так и в целом) являлась морская вода, выщелачивающая их из золотого материала. Установлено, что отложения накапливались в аноксических условиях с периодами возникновения как эвксинных, так и субоксических условий.

Субоксическим условиям отвечают породы нижней части разреза вблизи предполагаемого контакта с пестроцветной свитой, породы малокуонамского горизонта (и вблизи контакта с ним) и близ перехода к чайской свите. Для остальных пород разреза установлено формирование в преимущественно аноксических условиях, которые, вероятно, неоднократно могли прерываться краткими (сотни-тысячи лет) кислородными событиями, не фиксируемыми при текущей детальности отбора проб для геохимических исследований. Развитие таких аноксических и эвксинных условий (по-видимому, в придонном слое) вызвано устойчивой стратификацией океана, существовавшей в раннесреднекембрийское время в данной части бассейна с возможными эпизодами возникновения внутритермоклинных линз, нарушавших стратификацию и «запускавших» термохалинную циркуляцию до определенных глубин. Помимо этого, длительное накопление богатых ОВ осадков в условиях аноксии (а иногда эвксинии) и устойчивой стратификации указывает на возможное наличие в данной части бассейна геоморфологически обособленной впадины.

Авторы выражают благодарность сотрудникам геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова профессору А.Ю. Бычкову за консультации по интересующим вопросам геохимии, старшему научному сотруднику Е.А. Красновой и А.С. Грязновой за проведение изотопных исследований, старшему преподавателю В.Л. Косорукову за проведение рентгенодифракционного анализа, ведущему научному сотруднику В.О. Япаскурту за SEM-исследования; сотрудникам центра коллективного пользования «Электронная микроскопия в науках о жизни» МГУ им. М.В. Ломоносова (УНУ «Трехмерная электронная микроскопия и спектроскопия») за SEM-исследования.

Также авторы выражают глубокую благодарность анонимным рецензентам, которые сыграли важную роль в улучшении качества статьи — ценные замечания и предложения помогли обнаружить недочеты и определить наиболее интересные аспекты исследования.

Аналитические исследования выполнены при финансовой поддержке Пермского научно-образовательного центра «Рациональное недропользование», 2023 г.

ЛИТЕРАТУРА

Астафьева М.М. Микробиальные остатки синской свиты (нижний кембрий Сибирской платформы) // Палеонтологический журнал, 2003, № 4, с. 3—8.

Атлас текстур и структур осадочных горных пород. Ч. 2. Карбонатные породы / Ред. А.В. Хабаков, М., Недра, 1968, 700 с.

Бахтуров С.Ф., Евтушенко В.М., Переладов В.С. Куонамская битуминозная карбонатно-сланцевая формация. Новосибирск, Наука, 1988, 161 с.

Богашова Л.Г. Роль галогенных вод в формировании месторождений полезных ископаемых. М., ГЕОС, 2007, 168 с.

Грачевский М.М., Берлин Ю.М., Дубовской И.Т., Ульмишек Г.Ф. Корреляция разнофациальных толщ при поисках нефти и газа. М., Недра, 1969, 296 с.

Григорьев Н.А. Распределение химических элементов в верхней части континентальной коры. Екатеринбург, УрО РАН, 2009, 383 с.

Гурари Ф.Г., Гавшин В.М., Матвиенко Н.И., Переладов В.С., Бобров В.А., Смертина Л.Н., Шестель С.Т. Геохимия микроэлементов в морских планктоногенных отложениях нижнего—среднего кембрия Сибирской платформы // Ассоциация микроэлементов с органическим веществом в осадочных толщах Сибири. Новосибирск, 1984, с. 41—69.

Евтушенко В.М., Конторович А.Э., Малюшко Л.Д., Савицкий В.Е., Шишкин Б.Б. Основные черты геохимии и литологии отложений куонамского типа кембрия Сибирской платформы // Литология и осадочные полезные ископаемые Сибирской платформы, 1969, с. 72—76. (Тр. СНИИГТИМСа, вып. 98).

Емельянов Е.М. Поливалентные металлы в водах и взвеси Атлантического океана // Взаимодействие между водой и живым веществом. М., Наука, 1979, с. 59—65.

Емельянов Е.М. Алюмосиликатный карбонатно-марганцовистый литолого-геохимический район Готландской и Ландсортской впадин // Осадкообразование в Балтийском море / Под ред. А.П. Лисицына, Е.М. Емельянова. М., Наука, 1981, с. 136—180.

Емельянов Е.М. Барьерные зоны в океане: осадко- и рудообразование, геоэкология. Калининград, Янтарный сказ, 1998, 410 с.

Конторович А.Э. Геохимические методы количественного прогноза нефтегазоносности. М., Недра, 1976, 250 с. (Тр. СНИИГГиМСа, вып. 229).

Конторович А.Э., Савицкий В.Е. К палеогеографии Сибирской платформы в раннюю и среднюю кембрийские эпохи // Вопросы литологии и палеогеографии Сибири. Новосибирск, 1970, с. 95—108. (Тр. СНИИГГиМСа, вып. 106).

Конторович А.Э., Бахтуров С.Ф., Башарин А.К., Беляев С.Ю., Бурштейн Л.М., Конторович А.А., Кринин В.А., Ларичев А.И., Ли Году, Меленевский В.Н., Тимошина И.Д., Фрадкин Г.С., Хоменко А.В. Разновозрастные очаги нефтидообразования и нефтидонакопления на Северо-Азиатском кратоне // Геология и геофизика, 1999, т. 40 (11), с. 1676—1693.

Кембрий Сибирской платформы (Юдомо-Оленекский тип разреза, куонамский комплекс отложений). М., Недра, 1972, 200 с. (Тр. СНИИГГиМСа, вып. 130).

Коровников И.В., Парфенова Т.М. Трилобиты, биоостратиграфия и геохимия куонамской свиты среднего кембрия (северо-восток Сибирской платформы, р. Кюленке) // Геология и геофизика, 2021, т. 62 (11), с. 1531—1545, doi: 10.15372/GiG2020163.

Леин А.Ю., Кравчишина М.Д. Геохимический цикл бария в океане // Литология и полезные ископаемые, 2021, № 4, с. 293—310, doi: 10.31857/S0024497X21040054.

Лисицын А.П. Потоки осадочного вещества, процессы биофильтрации и осадочные системы «живого океана» // Геология и геофизика, 2004, т. 45 (1), с. 15—48.

Меренкова С.И., Калмыков Г.А., Габдуллин Р.Р., Карпова Е. В., Пузик А.Ю., Бадьянова И.В., Волкова М.А., Казымов К.П. Условия формирования кремнистых пород нижнего—среднего кембрия юго-востока Сибирской платформы // Вестн. Моск. ун-та. Серия 4: Геология, 2022, № 6, с. 71—82.

Метелкин Д.В., Верниковский В.А., Казанский А.Ю. Тектоническая эволюция Сибирского палеоконтинента от неопротерозоя до позднего мезозоя: палеомагнитная запись и реконструкции // Геология и геофизика, 2012, т. 53 (7), с. 883—899.

Неручев С.Г. Эпохи интенсивного накопления планктона в истории Земли и их причины // Микрофоссилии протерозоя и раннего палеозоя СССР. Л., Наука, 1974, с. 36—48.

Неручев С.Г. Уран и жизнь в истории Земли. Л., Недра, 1982, 208 с.

Парфенова Т.М. Органическая геохимия углеродистых пород куонамского комплекса отложений нижнего и среднего кембрия (восток Сибирской платформы): Автореф. дис.... к. г.-м. н. Новосибирск, 2008, 21 с.

Парфенова Т.М. Новые сведения о геохимии органического вещества пород куонамского комплекса нижнего и среднего кембрия Лено-Амгинского междуречья (юго-восток Сибирской платформы) // Геохимия, 2018, № 5, с. 448—460.

Парфенова Т.М., Коровников И.В., Эдер В.Г., Меленевский В.Н. Органическая геохимия синской свиты нижнего кембрия (северный склон Алданской антеклизы) // Геология и геофизика, 2017, т. 58 (5), с. 723—738.

Розанов А.Ю., Заварзин Г.А. Бактериальная палеонтология // Вестн. РАН, 1997, т. 67, № 3, с. 241—245.

Савицкий В.Е. К вопросу о фациальных факторах оценки перспектив нефтегазоносности кембрия востока Сибирской платформы // Новые данные по геологии и нефтегазоносности Сибирской платформы. Новосибирск, СНИИГГиМС, 1973, вып. 167, с. 82—85.

Старосельцев В.С., Шишкин Б.Б. Обстановки накопления углеродистых пород кембрия Сибирской платформы // Геология и геофизика, 2014, т. 55 (5—6), с. 787—796.

Стратиграфия нефтегазоносных бассейнов Сибири. Кембрий Сибирской платформы. Т. 1. Стратиграфия / Ред. А.Э. Конторович. Новосибирск, Из-во ИНГГ СО РАН, 2016, 497 с.

Стунжас П.А. Система кислорода в Черном море // Система Черного моря. М., Научный мир, 2018, с. 171—191, doi: 10.29006/978-5-91522-473-4.2018.171.

Сухов С.С., Фомин А.М., Моисеев С.А. Палеогеография как инструмент реконструкции кембрийского рифообразования на востоке Северо-Тунгусской нефтегазоносной области: от истории исследований к перспективам // Нефтегазовая геология. Теория и практика, 2018, т. 13, № 3, https://doi.org/10.17353/2070-5379/28_2018.

Филошкин Б.Н., Кожелупова Н.Г. Обзор исследований средиземноморских внутритермоклинных вихрей в Атлантическом океане // Океанологические исследования, 2020, т. 48, № 3, с. 123—147, doi: 10.29006/1564-2291.JOR-2020.48(3).8.

- Холодов В.Н.** Геохимия осадочного процесса. М., ГЕОС, 2006, вып. 574, 608 с.
- Холодов В.Н., Недумов Р.И.** О геохимических критериях появления сероводородного заражения в водах древних водоемов // Изв. АН СССР. Сер. геол., 1991, № 12, с. 74—82.
- Хорн Р.** Морская химия. М., Мир, 1972, 399 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П.** Геохимия черных сланцев. Л., Наука, 1988, 272 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П.** Геохимические индикаторы литогенеза (литологическая геохимия). Сыктывкар, Геопринт, 2011, 742 с.
- Юрченко А. Ю.** Генезис кальцита в карбонатных породах осадочных бассейнов по данным изотопного состава углерода и кислорода // Вестн. Моск. ун-та. Серия 4. Геология, 2014, № 5, с. 107—110.
- Юрченко А.Ю.** Формирование вторичных карбонатных пород верхнеабалакско-баженновской толщи Салымского, Правдинского и Малобалыкского нефтяных месторождений Западной Сибири: Автореф. дис.... к. г.-м. н. М., МГУ, 2017, 22 с.
- Algeo T.J., Lyons T.W.** Mo—total organic carbon covariation in modern anoxic marine environments: Implications for analysis of paleoredox and paleohydrographic conditions // *Paleoceanogr. Paleoclimatol.*, 2006, v. 21 (1), PA1016, doi: 10.1029/2004pa001112.
- Algeo T.J., Tribovillard N.** Environmental analysis of paleoceanographic systems based on molybdenum—uranium covariation // *Chem. Geol.*, 2009, v. 268 (3—4), p. 211—225, doi: 10.1016/j.chemgeo.2009.09.001.
- Borowski W.S., Paull C.K., Ussler W. III.** Global and local variations of interstitial sulfate gradients in deep-water, continental margin sediments: Sensitivity to underlying methane and gas hydrates // *Mar. Geol.*, 1999, v. 159 (1—4), p. 131—154, doi: 10.1016/s0025-3227(99)00004-3.
- Cui H., Xiao S., Zhou C., Peng Y., Kaufman A.J., Plummer R.E.** Phosphogenesis associated with the Shuram Excursion: Petrographic and geochemical observations from the Ediacaran Doushantuo Formation of South China // *Sediment. Geol.*, 2016, v. 341, p. 134—146, doi: 10.1016/j.sedgeo.2016.05.008.
- Dahl T.W., Sigaard-Andersen M.-L., Schovsbo N.H., Persson D.O., Husted S., Hougård I.W., Dickson A.J., Kjær K., Nielsen A.T.** Brief oxygenation events in locally anoxic oceans during the Cambrian solves the animal breathing paradox // *Sci. Rep.*, 2019, v. 9, 11669, doi: 10.1038/s41598-019-48123-2.
- Fedo C.M., Nesbitt H.W., Young G.M.** Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance // *Geology*, 1995, v. 23, p. 921—924.
- Gao P., He Z., Lash G.G., Li S., Zhang R.** Origin of chert nodules in the Ediacaran Doushantuo Formation black shales from Yangtze Block, South China // *Mar. Pet. Geol.*, 2020, v. 114, 104227, doi: 10.1016/j.marpetgeo.2020.104227.
- Guo Y., Yang S., Su N., Li C., Yin P., Wang Z.** Revisiting the effects of hydrodynamic sorting and sedimentary recycling on chemical weathering indices // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2018, v. 227, p. 48—63.
- Holland H.D.** Metals in black shales—a reassessment // *Econ. Geol. Bull. SEG*, 1979, v. 74, p. 295—314.
- Hu W.-X., Kang X., Cao J., Wang X.-L., Fu B., Wu H.-G.** Thermochemical oxidation of methane induced by high-valence metal oxides in a sedimentary basin // *Nat. Commun.*, 2018, v. 9 (1), 5131, doi: 10.1038/s41467-018-07267-x.
- Huc A.Y.** Aspects of depositional processes of organic matter in sedimentary basins // *Org. Geochem.*, 1988, v. 13, p. 263—272.
- Lash G.G.** Significance of stable carbon isotope trends in carbonate concretions formed in association with anaerobic oxidation of methane (AOM), Middle and Upper Devonian shale succession, western New York State, USA // *Mar. Pet. Geol.*, 2018, v. 91, p. 470—479, doi: 10.1016/j.marpetgeo.2018.01.032.
- Li C., Yang S.** Is chemical index of alteration (CIA) a reliable proxy for chemical weathering in global drainage basins? // *Am. J. Sci.*, 2010, v. 310 (2), p. 111—127, doi: 10.2475/02.2010.03.
- Mao J., Lehmann B., Du A., Zhang G., Ma D., Wang Y., Zeng M., Kerrich R.** Re-Os dating of polymetallic Ni-Mo-PGE-Au mineralization in Lower Cambrian black shales of South China and its geologic significance // *Econ. Geol.*, 2002, v. 97 (5), p. 1051—1061, doi: 10.2113/gsecongeo.97.5.1051.
- Nesbitt H.W., Young G.M.** Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites // *Nature*, 1982, v. 299, p. 715—717.
- Niewöhner C., Hensen C., Kasten S., Zabel M., Schulz H.** Deep sulfate reduction completely mediated by anaerobic methane oxidation in sediments of the upwelling area off Namibia // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1998, v. 62 (3), p. 455—464, doi: 10.1016/s0016-7037(98)00055-6.
- Nozaki Y.** A fresh look at element distribution in the North Pacific Ocean // *EOS, AGU*, May 27, 1997, v. 78 (21), p. 221, doi: 10.1029/97eo00148.
- Paytan A., Griffith E.M.** Marine barite: recorder of variations in ocean export productivity // *Deep Sea Res.*, Part 2, 2007, v. 54, p. 667—705.

Raiswell R., Fisher Q.J. Mudrock-hosted carbonate concretions: a review of growth mechanisms and their influence on chemical and isotopic composition // *J. Geol. Soc.*, 2000, v. 157, p. 239—251, doi: 10.1144/jgs.157.1.239.

Reeburgh W.S. Methane consumption in Cariaco Trench waters and sediments // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1976, v. 28 (3), p. 337—344, doi: 10.1016/0012-821x(76)90195-3.

Scott C., Lyons T.W. Contrasting molybdenum cycling and isotopic properties in euxinic versus non-euxinic sediments and sedimentary rocks: Refining the paleoproxies // *Chem. Geol.*, 2012, v. 324—325, p. 19—27, doi: 10.1016/j.chemgeo.2012.05.012.

Shi C., Cao J., Han S., Hu K., Bian L., Yao S. A review of polymetallic mineralization in lower Cambrian black shales in South China: Combined effects of seawater, hydrothermal fluids, and biological activity // *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 2021, 110073, doi: 10.1016/j.palaeo.2020.110073.

Taylor S.R., McLennan S.M. The continental crust: its composition and evolution. Oxford, Blackwell, 1985, 312 p.

Tribovillard N., Algeo T.J., Lyons T., Riboulleau A. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update // *Chem. Geol.*, 2006, v. 232 (1—2), p. 12—32, doi: 10.1016/j.chemgeo.2006.02.012.

Tribovillard N., Algeo T.J., Baudin F., Riboulleau A. Analysis of marine environmental conditions based on molybdenum–uranium covariation — applications to Mesozoic paleoceanography // *Chem. Geol.*, 2012, v. 324—325, p. 46—58, doi: 10.1016/j.chemgeo.2011.09.009.

Tyson R.V., Pearson T.H. Modern and ancient continental shelf anoxia: an overview // *Modern and Ancient Continental Shelf Anoxia* / Eds. R.V. Tyson, T.H. Pearson. *Geol. Soc. Spec. Publ.*, 1991, v. 58, p. 1—26.

van Hinsbergen D.J.J., de Groot L.V., van Schaik S.J., Spakman W., Bijl P.K., Sluijs A., Langereis C.G., Brinkhuis H. A paleolatitude calculator for paleoclimate studies // *PLoS ONE*, 2015, v. 10 (6), e0126946, doi: 10.1371/journal.pone.0126946.

Wignall P.B. Black shales. Oxford, Clarendon, 1994, 127 p.

Wignall P.B., Myers K.J. Interpreting the benthic oxygen levels in mudrocks: A new approach // *Geology*, 1988, v. 16, p. 452—455.

Yurchenko A., Voropaev A., Kozlova E., Morozov N., Spasennykh M. Application of the data on $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of carbonates for the study of unconventional reservoirs on the example of the Bazhenov source rocks, Western Siberia, Russia // *Geosciences*, 2021, v. 11 (7), 264, doi: 10.3390/geosciences11070264.