

## ИНДИКАТОРЫ ЭНДО- И ЭКЗОСФЕРНЫХ ПРОЦЕССОВ В ОСАДОЧНЫХ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЯХ И РАЗРЕЗ ВЕРХНЕГО ДОКЕМБРИЯ ЮЖНОГО УРАЛА

© 2020 г. А. В. Маслов<sup>a, b, \*</sup>

<sup>a</sup>Институт геологии и геохимии УрО РАН,  
ул. академика Вонсовского, 15, Екатеринбург, 620016 Россия

<sup>b</sup>Геологический институт РАН, Пыжевский переулок, 7, Москва, 119017 Россия

\*e-mail: amas2004@mail.ru

Поступила в редакцию 09.01.2020 г.

После доработки 01.02.2020 г.

Принята к публикации 26.02.2020 г.

В статье охарактеризованы некоторые геохимические индикаторы эндо- и экзосферных процессов в осадочных последовательностях и проанализированы их средние значения в глинистых породах верхнего докембрия Южного Урала. Показано, что постепенное снижение  $\text{Th}/\text{Sc}_{\text{среднее}}$  в отложениях нижнего и среднего рифея (мезопротерозоя), ~1750–1300? млн лет назад, в определенной мере коррелируется с событиями сборки и распада суперконтинента Коламбия/Нуна. Периоду становления Родинии отвечают два пика (бирьянский и миньярский) относительно высоких значений  $\text{Th}/\text{Sc}_{\text{среднее}}$ . Однако между ними присутствуют породы с величинами  $\text{Th}/\text{Sc}_{\text{среднее}}$ , сопоставимыми с теми, что характерны для тонкозернистых обломочных пород машакского плюмового эпизода (~1380 млн лет назад). Вариации  $\text{Th}/\text{Sc}_{\text{среднее}}$  в глинистых породах нижнего и среднего рифея также достаточно хорошо коррелируют с эволюцией Коламбии/Нуны, тогда как для верхнерифейско-вендского (неопротерозойского) интервала какие-либо существенные изменения  $\text{Th}/\text{Sc}_{\text{среднее}}$  не выражены. Это позволяет сделать вывод, что процессы становления и распада Родинии и связанные с ними изменения состава пород в областях питания не оказали сколько-нибудь заметного влияния на состав тонкой алюмосиликокластики стратотипа рифея. Формирование средне-верхнерифейской последовательности происходило и при относительно неизменных значениях  $T_{\text{DM}}$  и  $\epsilon_{\text{Nd}}(T)$ . Сказанное дает основание думать, что гренвилльские события не внесли существенного вклада в формирование отложений юрматинской и каратауской серий. Средние значения индикаторов окислительно-восстановительных параметров воды позднедокембрийских бассейнов, существовавших на востоке (в современных координатах) Восточно-Европейской платформы, указывают, что накопление их осадочного выполнения происходило преимущественно в окислительных или близких к ним условиях. Это заметно контрастирует с представлениями о преобладании в позднем докембрии железистых и эксинных обстановок в Мировом океане. Сопоставление кривых вариаций средних значений  $\text{EF}_{\text{Ni}}$  и  $\text{EF}_{\text{Zn}}$  в глинистых породах Южного Урала, а также других индикаторов палеопродуктивности, не обнаруживает какой-либо определенной связи их экскурсов с глобальными и субглобальными экзо- и эндосферными событиями позднего докембрия. В ранне-среднерифейской последовательности несколько более высокие, чем в PAAS, величины  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{среднее}}$  примерно соответствуют периоду существования суперконтинента Коламбия/Нуна, а более низкие характерны для глинистых пород, формирование которых пришлось на период его распада, хотя в это время объем на палеоводосборах основных магматических пород-источников фосфора должен был быть больше. В период существования Родинии в глинистых породах верхнего рифея присутствуют как более высокие, так и более низкие, чем в PAAS, значения  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{среднее}}$ . То же характерно и для времени ее распада. Все сказанное предполагает, что глобальные и субглобальные экзо- и эндосферные процессы не оказали существенного влияния на формирование осадочных последовательностей рифея и венда Южного Урала. Более значимой представляется здесь роль факторов локальных.

**Ключевые слова:** глинистые породы, индикаторы эндо- и экзосферных процессов, верхний докембрий, Южный Урал.

**DOI:** 10.31857/S0024497X20040059

Как показано в работе [Halverson et al., 2010] и ряде других публикаций последних лет, важным инструментом современного исследования древ-

них (прежде всего, докембрийских) осадочных толщ является хемотратиграфия. В широком смысле она представляет собой исследование

значимых изменений химического состава осадков и осадочных пород во времени, или выявление т.н. химических сигналов. В качестве химических сигналов рассматриваются резкие колебания показателей химического состава морской воды, обстановок и среды осадконакопления, изменения концентраций и отношений элементов-индикаторов состава пород в питающих провинциях и некоторые другие.

Данные хемотратиграфии позволяют реконструировать глобальные или субглобальные события, отражающие процессы в экзо- и эндосферах нашей планеты<sup>1</sup> с которыми было связано формирование осадочных последовательностей значительной мощности. Хемотратиграфия имеет важное практическое значение, обеспечивая корреляцию отложений в бассейновом и субглобальном масштабе и непрямо датирование осадочных образований путем их сопоставления с отложениями разрезов, охарактеризованных изотопными датировками [Halverson et al., 2010; Кузнецов и др., 2018 и др.], т.е. способна работать так же, как био- и магнитостратиграфия.

Традиционными подходами в хемотратиграфии являются [Halverson et al., 2010; Och, Shields-Zhou, 2012; Veizer, Mackenzie, 2014; Маслов и др., 2018б и др.]: 1) анализ стабильных и радиогенных изотопных систем, многочисленные работы по исследованию вариаций  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{34}\text{S}$  и  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  хорошо известны; 2) анализ вариаций индикаторов окислительно-восстановительных условий в водной массе<sup>2</sup>; 3) анализ индикаторов уровня биопродуктивности палеобассейнов и факторов, ее контролирующих; 4) анализ показателей степени зрелости обломочного материала, поступающего в область седиментации; индикаторов состава пород в питающих провинциях; свидетельств интенсивности проявления тектонических и других процессов, оказывающих влияние на формирование осадочных последовательностей<sup>3</sup>.

Предполагается, что важный вклад в подобные исследования в будущем может внести использование нетрадиционных изотопных систем, например, бора и кальция [Kasemann et al., 2005; Fantle, Higgins, 2014 и др.], а также магния [de Villiers et al., 2005; Halverson et al., 2010; Fantle, Higgins, 2014; Teng, 2017; Guo et al., 2019 и др.]. Потенциально полезным инструментом для реконструкции палеосреды могла бы быть изотопная

система азота, однако результаты ее использования для докембрия представлены пока еще в очень небольшом количестве публикаций [Beaumont, Robert, 1999; Papineau et al., 2005; Glass et al., 2009]. Существенный потенциал имеется и у стабильных изотопов переходных металлов, таких как Mo, Fe, Cr, Cu и Zn [Frei et al., 2009; Halverson et al., 2010; Gilleaudeau et al., 2016; D'Arcy et al., 2017; Moynier et al., 2017; Baconnais et al., 2019; Bruggmann et al., 2019 и др.]. Например, исследование изотопного состава Fe в черных сланцах [Yamaguchi et al., 2005; Anbar, Rouxel, 2007] позволило реконструировать длительную эксинию глубоких частей океанов в позднем палеопротерозое—мезопротерозое. С использованием этого же инструментария было показано, что в неопротерозое эксиния глубоких частей океанов сменилась окислительными, или “железистыми”, обстановками [Canfield et al., 2008; Severmann et al., 2008 и др.]. Данные по изотопному составу Mo поддерживают представления об эксинном состоянии глубоких областей океанов на протяжении всего протерозоя [Arnold et al., 2004]. Исследования изотопного состава Cr в формациях железистых кварцитов (BIF) [Frei et al., 2009] показали существование заметных различий между BIF палео- и неопротерозоя, что, как считают многие авторы, могло быть следствием роста концентраций  $\text{O}_2$  в атмосфере. Изотопный состав Ni в богатых органическим веществом (ОВ) осадочных породах позволяет выяснить особенности осадконакопления в зонах апвеллинга, в том числе древних [Ciscato et al., 2018 и др.]. В последние годы обсуждаются перспективы использования изотопных систем Li, Mn, Se при исследовании “осадочных архивов” различного возраста [Pistiner, Henderson, 2003; Mitchell et al., 2012; Wanner et al., 2014; Wen et al., 2014; Pogge von Strandmann et al., 2015; Stüeken et al., 2015; Penniston-Dorland et al., 2017; Fiket et al., 2019].

Анализ долговременных вариаций хемотратиграфических индикаторов требует довольно сложной процедуры, и прежде всего потому, что кривые или тренды для крупных стратиграфических интервалов приходится составлять из фрагментов, которые получены из осадочных последовательностей, накапливавшихся в разных палеогеодинамических, палеоклиматических и палеогеографических обстановках, а также в результате размыва различных по составу пород на палеоводосборах. Все это накладывает определенные, а иногда и существенные ограничения на корректность выводов и их следствия. Для карбонатных последовательностей, формировавшихся, как правило, в обстановках пассивных окраин, в условиях теплого климата и в морских водоемах с хорошей связью с Мировым океаном, этих ограничений меньше (см. [Кузнецов и др., 2018]). Тогда как для терригенных последовательностей,

<sup>1</sup> Здесь имеются ввиду процессы, протекающие на поверхности и внутри нашей планеты и обусловленные различными экзогенными и эндогенными явлениями и факторами.

<sup>2</sup> Анализу данной проблемы посвящена работа [Маслов, Подковыров, 2018]; это позволяет не останавливаться подробно на ней далее.

<sup>3</sup> См. публикации [Маслов, Ишерская, 2008; Маслов и др., 2008, 2009; Ножкин и др., 2009 и др.].

накапливавшихся как на пассивных окраинах, так и в других палеогеографических обстановках (в т.ч. палеоклиматически различных), ограничения более существенные. Например, в конце 1990-х гг. были исследованы [Condie et al., 2001] особенности распределения в докембрии черносланцевых толщ и в них определены значения индекса химического выветривания (CIA, [Nesbitt, Young, 1984 и др.]). Подобный подход в дальнейшем позволил выявить положительную корреляцию между частотой встречаемости морских черных сланцев в геологической летописи и эпохами интенсивного химического выветривания на суше, отразившимися в повышении индекса CIA. Такой вывод основан на данных анализа 62 (!) осадочных последовательностей разного возраста. Другой пример: в публикации [Gonzalez-Alvarez, Kerrich, 2012] суммированы данные о вариациях CIA для 50 осадочных последовательностей, что позволило существенно скорректировать кривую CIA для временного интервала 3.2–0.6 млрд лет назад с учетом предполагаемого влияния К-метасоматоза, протекающего в осадочных толщах, на значения этого индекса.

Оба примера демонстрируют одинаковый подход, в рамках которого композитные кривые для крупных временных интервалов составляются из большого числа относительно коротких отрезков, имеющих более или менее четкие временные ограничения. Однако при таком подходе часто невозможно учесть все факторы, контролировавшие образование отдельных осадочных последовательностей, что является главной методологической проблемой. В данном случае наиболее корректным было бы построение сводной кривой с использованием отрезков, полученных при измерении наиболее протяженных разрезов, не имеющих длительных перерывов, однако таких примеров в геологической летописи немного. Для позднего докембрия наиболее представительным разрезом в этом отношении является рифейско-вендская осадочная последовательность Южного Урала. Время ее формирования, с учетом ряда перерывов различной длительности (от десятков млн лет до 250 млн лет, см. ниже), можно оценить примерно в 1200 млн лет.

### ГЛОБАЛЬНЫЕ И СУБГЛОБАЛЬНЫЕ СОБЫТИЯ ПОЗДНЕГО ДОКЕМБРИЯ

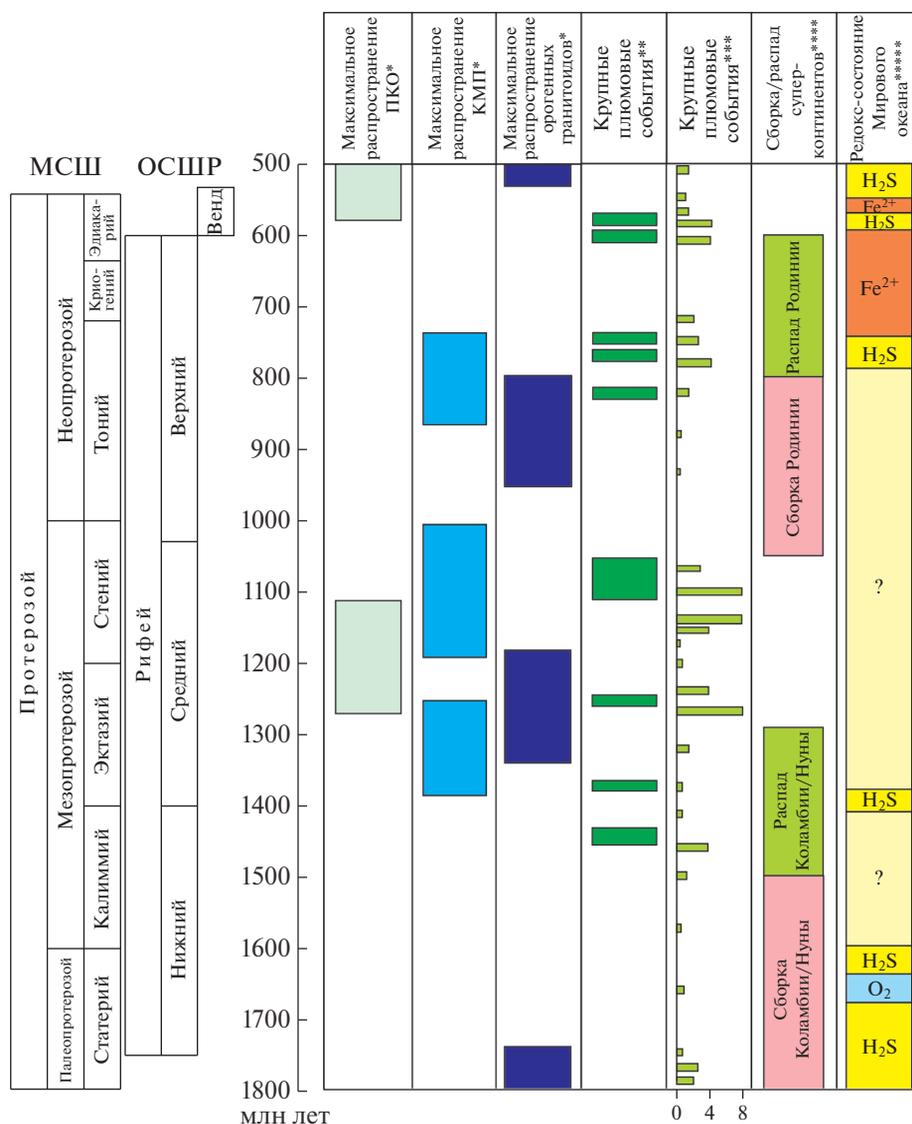
В рамках одной статьи невозможно осветить все разнообразие событий, определявших формирование осадочных последовательностей позднего докембрия. Поэтому кратко рассмотрим только некоторые из них, имеющие отношение к проблемам, затронутым в настоящей работе. В публикации [Кузнецов и др., 2018], на основе компиляции материалов отечественных и зарубежных исследований, сведены данные об эпохах

становления и распада суперконтинентов, глобальных фазах орогении и интервалах максимального распространения пассивных континентальных окраин (ПКО), формирования крупных магматических провинций (КМП) и становления орогенных гранитоидов с конца архея до настоящего времени. Для интервала 1800–500 млн лет перечисленные события показаны на рис. 1.

В этом интервале различается две эпохи исключительно широкого распространения ПКО (~1280–1025 и 580–500 млн лет назад), которые являлись, по-видимому, геодинамически относительно спокойными. Как было отмечено в публикации [Och, Shields-Zhou, 2012], со ссылками на работы [Valentine, Moores, 1970; McMenamin, McMenamin, 1990 и др.], существует связь между процессами биологической диверсификации и широким развитием в названные эпохи мелководных, обогащенных нутриентами шельфов и прибрежных зон.

Максимальное распространение продуктов КМП приходило в периоды ~1400–1250, 1200–1000 и 850–750 млн лет назад. Эпохи максимального распространения орогенных гранитоидов (?...1700, 1350–1200 и 950–800 млн лет назад), по данным [Кузнецов и др., 2018], частично перекрываются с периодами максимального распространения как ПКО, так и КМП. При этом свекофенские/гудзонские и панафриканские орогены были сложены преимущественно коровым материалом, а в гренвилльских (1200–1000 млн лет назад), с которыми связано образование суперконтинента Родиния, существенную долю составляло вещество ювенильной коры [Семихатов и др., 2002 и др.]. Предполагается, что неотчетливо выраженные вариации  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в раннем и среднем рифее могли быть следствием, в том числе и отсутствия крупных тектонических перестроек в это время [Кузнецов и др., 2018]. По данным [Prokoph et al., 2004; Ernst et al., 2008; Кузьмин и др., 2013; Ernst, 2014 и др.], частота встречаемости продуктов КМП в периоды 1.3–1.1 и ~0.8–0.5 млрд лет назад сопоставима с той, что характерна для начала протерозоя, что позволяет предполагать существование в позднем докембрии нескольких субглобальных плюмовых событий. В работе [Planavsky et al., 2015] показано, что перед распадом Коламбии/Нуны (~1600–1300 млн лет назад) и Родинии (~900–600 млн лет назад), частота проявления плюмовых событий, или эпох формирования КМП, существенно возросла, тогда как в периоды 1700–1500 и 1100–900 млн лет назад количество плюмовых магматических событий было относительно невелико.

Существуют разные точки зрения относительно окислительно-восстановительных параметров океана и атмосферы позднего докембрия. Этой проблеме посвящены десятки, если не сотни пуб-



**Рис. 1.** Некоторые крупные (глобальные и субглобальные) эндо- и экзосферные события позднего докембрия.

\* – эпохи максимального распространения пассивных континентальных окраин (ПКО), крупных магматических провинций (КМП) и орогенных гранитоидов, по [Кузнецов и др., 2018 и ссылки в этой работе]; \*\* – крупные магматические провинции/плюмвые события, по [Ernst, 2014]; \*\*\* – то же, по [Prokorn et al., 2004; Кузьмин и др., 2013] (цифры – количество КМП); \*\*\*\* – периоды сборки и распада суперконтинентов, по [Ernst, 2014 и др.]; \*\*\*\*\* – редокс-состояние Мирового океана, по [Lyons, Gill, 2010; Och, Shields-Zhou, 2012 и др.]. МСШ – Международная стратиграфическая шкала. ОСШР – Общая стратиграфическая шкала России. H<sub>2</sub>S – преимущественно эвксинные обстановки, O<sub>2</sub> – преимущественно кислород-содержащие воды, Fe<sup>2+</sup> – железистые воды/обстановки, ? – достоверная информация отсутствует.

ликаций (см. обзор в работе [Маслов, Подковыров, 2018]). В качестве иллюстрации к одной из гипотез мы используем данные статьи [Och, Shields-Zhou, 2012, рис. 10], в соответствии с которыми в период 1800–600 млн лет назад океан был преимущественно эвксинным, и такие же обстановки существовали в нем около 1400 млн лет назад, тогда как в интервале ~800–500 млн лет назад, по-видимому, происходило чередование эвксинных и железистых обстановок, хотя есть и другие точки зрения.

## МАТЕРИАЛ И ПОДХОДЫ К ЕГО ИНТЕРПРЕТАЦИИ

### *Строение верхнедокембрийского разреза Южного Урала*

Разрез верхнего докембрия Южного Урала представлен интра- и перикратонными терригенными и карбонатно-терригенными осадочными последовательностями, на некоторых уровнях в них встречаются вулканиты [Маслов и др., 2001]. В разрезе представлены четыре крупные седи-

ментационные серии: бурзянская, юрматинская, каратауская и ашинская, первые три из них являются типовыми подразделениями нижнего, среднего и верхнего рифея. Детальная характеристика этих серий приведена в работах [Стратотип ..., 1983; Семихатов и др., 1991; Маслов и др., 2001, 2002; Маслов, 2014 и др.].

Бурзянская серия залегает несогласно на метаморфических породах архея—раннего протерозоя и объединяет на северо-востоке Башкирского мегантиклинория (Тараташский антиклинорий) три свиты (снизу вверх): айскую, саткинскую и бакальскую (рис. 2). Айская свита представлена преимущественно терригенными породами. В нижней ее части известны вулканы (с возрастом цирконов  $1752 \pm 11$  млн лет, полученным при U—Pb датировании методами вторично-ионной масс-спектрометрии (SIMS) [Семихатов и др., 2015]), а в верхней присутствуют темноокрашенные низкоуглеродистые глинистые сланцы. Саткинская свита сложена преимущественно доломитами, известняки в ее составе играют подчиненную роль (время раннего диагенеза последних составляет  $1550 \pm 30$  млн лет, что определено Pb—Pb методом датирования [Каурова и др., 2006]). Бакальская свита представлена в нижней части низкоуглеродистыми глинистыми сланцами, а в верхней объединяет несколько алюмосиликокластических и карбонатных пачек. Возраст раннего диагенеза известняков этой свиты равен  $1430 \pm 30$  млн лет (Pb—Pb метод датирования) [Кузнецов и др., 2001].

На отложениях бурзянской серии, с перерывом (длительностью примерно 40–50 млн лет) и угловым несогласием, залегают терригенные и терригенно-карбонатные образования юрматинской серии, объединяющей машакскую, зигальгинскую, зигазино-комаровскую и авзянскую свиты. Машакская свита<sup>4</sup> представлена в основном терригенными породами, вместе с которыми встречаются metabазальты и метариолиты. Для цирконов из последних получены следующие определения U—Pb изотопного возраста:  $1383 \pm 3$ ,  $1386 \pm 5$  и  $1386 \pm 6$  млн лет [Семихатов и др., 2015]. Зигальгинская свита слагается преимущественно кварцевыми песчаниками. Зигазино-комаровская свита состоит из пакетов и пачек переслаивания глинистых сланцев, алевролитов и песчаников. U—Pb (Pb—Pb) изотопный возраст раннедиагенетических фосфоритовых конкреций из основания свиты составляет  $1330 \pm 20$  млн лет [Овчинникова и др., 2013]. Авзянская свита вклю-

чает несколько карбонатных и алюмосиликокластических толщ. На основании хемотратиграфических данных [Bartley et al., 2007], считается, что формирование этих отложений происходило примерно 1270 млн лет назад. Таким образом, между средне- и верхнерифейскими отложениями на Южном Урале, по-видимому, существует перерыв длительностью около 250 млн лет. Возможные изменения источников сноса обломочного материала в течение этого и других перерывов и их влияние на накопление верхнерифейско-вендской последовательности до настоящего времени детально не обсуждались. Показано только, что заметные различия в значениях индекса химического изменения (CIA) аргиллитов миньярской и укской свит — двух литостратиграфических единиц каратауской серии, разделенных перерывом длительностью до 80–100 млн лет, позволяют предполагать, что последний сопровождался корообразующими процессами, однако изменений в составе пород на палеоводосборах в это время не происходило (об этом свидетельствует отсутствие заметных изменений ряда геохимических параметров, таких как LP3Э/TP3Э, (La/Yb)<sub>N</sub>, La/Sc, Eu/Eu\* и др. при переходе от миньярских глинистых сланцев к аргиллитам укской свиты [Маслов и др., 2007]).

Каратауская серия включает зильмердакскую, катавскую, инзерскую, миньярскую, укскую и криволукскую свиты. Зильмердакская свита объединяет аркозовые песчаники, пачки переслаивания песчаников, алевролитов и глинистых сланцев, а также толщу кварцевых песчаников. Аркозовые песчаники содержат обломочные цирконы, минимальный U—Pb изотопный возраст которых составляет  $964 \pm 57$  млн лет [Маслов и др., 2018a]. Катавская свита сложена преимущественно красноцветными глинистыми известняками и мергелями. Инзерская свита представлена пачками переслаивания глауконитово-кварцевых песчаников, алевролитов и аргиллитов. В ряде разрезов в ее основании присутствует толща сероцветных известняков (около 200 м). Rb—Sr изотопный возраст раннедиагенетического иллита из глинистых сланцев инзерской свиты составляет 805–835 млн лет [Овчинникова и др., 1995]. Время проявления раннего диагенеза в известняках датируется Pb—Pb изотопным методом в  $836 \pm 25$  млн лет [Овчинникова и др., 1998]. Миньярская свита сложена преимущественно доломитами. В основании этой свиты, как предполагала М.Е. Раабен [1975], присутствует перерыв. Его длительность, по нашим оценкам, составляла первые миллионы лет. Pb—Pb изотопный возраст доломитов свиты составляет  $780 \pm 85$  млн лет [Овчинникова и др., 2000]. Укская свита в нижней части представлена терригенными и карбонатными породами, а в верхней — известняками. Al-разности глауконита из нижнеукской подсвиты датированы интервалом

<sup>4</sup> Отложения машакской свиты развиты в центральной зоне Башкирского мегантиклинория (Ямантауский антиклинорий). На северо-востоке Башкирского мегантиклинория (южная часть Тараташского антиклинория) породы нижнего рифея с разрывом перекрыты кварцитовидными песчаниками зигальгинской свиты среднего рифея.

Эонотема	Эратема, система	Серия	Свита	Возраст, млн лет	Литология	Мощность, м
Рифей	Венд	Ашинская	Зиганская	$548 \pm 8^9$	Песчаники, алевролиты, гравелиты, аргиллиты	700–900
			Куккараукская	$<620^5$	Конгломераты, гравелиты, песчаники, алевролиты	150–250
			Басинская	$<755^5$	Полимиктовые песчаники, алевролиты, аргиллиты	600–800
			Урюкская		Аркозовые и субаркозовые песчаники, гравелиты, конгломераты, алевролиты	200–300
			Бакеевская	$642 \pm 9^8$	Аргиллиты, алевролиты, мелкозернистые песчаники	140–600
			Укская	$664 \pm 11^8$	Аргиллиты, алевролиты, песчаники, известняки, в том числе строматолитовые	300–400
			Мињьярская	$820 \pm 77^6$	Известняки и доломиты, в том числе строматолитовые, аргиллиты, алевролиты	500–800
	Верхний	Каратауская	Инзерская	$844 \pm 24^6$ $836–805^7$	Песчаники, алевролиты, глинистые сланцы, аргиллиты, известняки, в том числе строматолитовые	100–1000
			Катавская		Глинистые известняки, мергели, известняки, глинистые сланцы	250–400
			Зильмердакская	$<964 \pm 57^5$	Глинистые сланцы, алевролиты, песчаники, в том числе аркозовые и кварцевые, гравелиты и конгломераты	до 1500–3000
			Авзянская	$>1270^4$	Доломиты и известняки, в том числе строматолитовые, алевролиты, глинистые сланцы, песчаники	1600–2300
			Зигазино-комаровская	$1330 \pm 20^3$	Глинистые сланцы, алевролиты, песчаники	750–1500
			Зигальгинская		Песчаники кварцевые с прослоями и линзами конгломератов, алевролиты, глинистые сланцы	500–700
			Машакская	$1383 \pm 31^1$	Песчаники, алевролиты, глинистые сланцы, конгломераты, metabазальты	1600–3000
Средний	Юрматинская	Бакальская (юшинская)	$1430 \pm 30^2$	Глинистые сланцы, алевролиты, песчаники, доломиты и известняки, в том числе строматолитовые	1500–1650	
		Саткинская (суранская)	$1550 \pm 30^2$	Доломиты, в том числе строматолитовые, известняки, глинистые сланцы, алевролиты, песчаники	до 3000–3500	
		Айская (большеинзерская)	$1752 \pm 11^1$	Глинистые сланцы, алевролиты, песчаники, конгломераты, гравелиты, metabазальты, доломиты, известняки	1700–2500	
Нижний	Бурзянская					



**Рис. 2.** Сводный разрез верхнего докембрия Южного Урала, по [Стратотип ..., 1983; Маслов и др., 2001; Зайцева и др., 2019 и ссылки в этой работе] (серый фон – интервалы развития карбонатных пород). Обзорная схема заимствована с сайта <https://sklyarov.studio/projects/vector-map-russia>.

<sup>1</sup> – U–Pb (SIMS) датировки магматогенных цирконов; <sup>2</sup> – Pb–Pb изотопный возраст событий раннего диагенеза карбонатных осадков; <sup>3</sup> – Pb–Pb изотопный возраст диагенетических фосфатных конкреций; <sup>4</sup> – оценка по данным хемостратиграфии; <sup>5</sup> – минимальный LA-ICP-MS U–Pb изотопный возраст обломочных цирконов; <sup>6</sup> – Pb–Pb изотопный возраст известняков и доломитов; <sup>7</sup> – Rb–Sr изотопный возраст 1M иллита; <sup>8</sup> – Rb–Sr возраст глауконита; <sup>9</sup> – U–Pb LA-ICP-MS возраст вулканогенных цирконов (цирконов из вулканических пепловых туфов).

650–680 млн лет с использованием Rb–Sr и K–Ar изотопных методов [Зайцева и др., 2006]. В основании свиты установлен перерыв, длительность которого можно оценить примерно в 80–100 млн лет. Криволукская свита включает кварцитовидные песчаники, филлитовидные сланцы и алевролиты с прослоями известняков. Она с перерывом и угловым несогласием перекрывается отложениями ашинской серии венда [Чумаков, 1978 и др.].

На западном крыле Башкирского мегантиклинория в районе д. Толпарово на глинистых известняках катавской свиты залегают конгломераты, а выше – терригенные породы толпаровской и суировской свит, выполняющие глубокую врезанную долину в отложениях каратауской серии [Келлер и др., 1984]. В ряде других разрезов ана-

логами этих образований считаются терригенные отложения бакеевской свиты. Rb–Sr возраст глауконитов бакеевской свиты  $642 \pm 9$  млн лет [Зайцева и др., 2019], таким образом, длительность предбакеевского перерыва можно оценить примерно в 70–80 млн лет. Более высокие уровни ашинской серии представлены отложениями урюкской, басинской, куккараукской и зиганской свит. Возможно, в основании этой последовательности также присутствует перерыв длительностью до 80–100 млн лет [Гражданкин, Маслов, 2015]. Урюкская свита сложена аркозовыми и полевошпатово-кварцевыми песчаниками. Басинская и зиганская свиты представлены субграувакковыми и полевошпатово-кварцевыми песчаниками, алевролитами и глинистыми сланца-

ми. Куккараукская свита слагается в нижней части, в основном, песчаниками, а в верхней – преобладают конгломераты.

В настоящем исследовании использованы результаты 280 полных химических анализов, выполненных для определения содержания основных породообразующих оксидов, редких и рассеянных элементов<sup>5</sup> в тонкозернистых обломочных породах (аргиллитах, глинистых сланцах и мелкозернистых глинистых алевролитах) различных литостратиграфических подразделений рифея и венда Южного Урала. Эти анализы были выполнены в разные годы в лабораториях ПГО “Башкиргеология”, Института геологии УНЦ РАН (г. Уфа) и Института геологии и геохимии УрО РАН (г. Екатеринбург) методами мокрой химии, рентгено-флуоресцентного анализа (РФА) и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS). Средние, минимальные и максимальные концентрации ряда химических элементов и значения их индикаторных отношений приведены в табл. 1.

#### *Реконструкция состава пород на палеоводосборах*

Достаточно эффективным методом реконструкции состава пород на палеоводосборах является анализ индикаторных отношений элементов-примесей (например, La, Th, Co, Sc, Cr, Ni, V, Zr и ряда др.) в тонкозернистых терригенных породах. В основе этого метода лежат представления о том, что уровень содержаний и соотношения некоторых редких и рассеянных элементов в глинистых породах, приобретенные ими на стадии седиментации, существенно не меняются в процессах литогенеза и метаморфизма [Nesbitt, 1979; McLennan, 1989; Condie, Wronkiewicz, 1990; Condie, 1993; Girty et al., 1994; Cullers, 1995, 2002 и др.].

В кислых магматических породах (гранитах, гранодиоритах) значения отношений Th/Sc, La/Sc, La/Co, Th/Co, Th/Cr и V/Ni на один–два порядка выше, чем в базитах [McLennan et al., 1993; Rollinson, 1994; Интерпретация ..., 2001; Geochemistry ..., 2003 и др.]. В то же время основные магматические породы характеризуются заметно более высокими (на один–два порядка величины) значениями Cr/Zr, Cr/V и ряда других индикаторных отношений. На присутствие пород ультраосновного состава в областях сноса могут указывать величины отношения Cr/Ni от 1.4–1.5 и менее в тонкозернистых обломочных породах [Garver et al., 1996].

Особенности состава пород в источниках сноса терригенного материала, или тип размывав-

шейся верхней континентальной коры, отражаются также и в спектрах распределения редкоземельных элементов (РЗЭ) в осадочных породах, нормированных на содержание этих элементов в хондрите [McLennan et al., 1990]. Так, магматические породы основного состава характеризуются более низким содержанием легких лантаноидов, по сравнению с тяжелыми ( $LPZЭ/TPZЭ < 4-5$ ), и не показывают отчетливо выраженной отрицательной Eu-аномалии ( $Eu/Eu^* > 0.85$ ), тогда как для кислых пород характерны более высокие величины отношения  $LPZЭ/TPZЭ (> 8)$  и отчетливо выраженная отрицательная ( $Eu/Eu^* < 0.85$ ) европиевая аномалия [Taylor, McLennan, 1985, 1995; McLennan, Taylor, 1991]. Значения  $(La/Yb)_N \geq 20$  указывают на преобладание на палеоводосборах гранитоидов [Wronkiewicz, Condie, 1990]. По данным [Condie, 1993], для усредненного состава архейской коры характерны следующие значения индикаторных отношений:  $(La/Yb)_N = 15.68$ ,  $(Gd/Yb)_N = 2.04$  и  $Eu/Eu^* = 0.83$ , а для раннепротерозойской – 11.50, 1.78 и 0.72 соответственно. Несколько иные оценки этих параметров для архейской верхней коры можно найти в публикации [Taylor, McLennan, 1985].

#### *Реконструкция окислительно-восстановительных обстановок в палеобассейнах*

Для реконструкции окислительно-восстановительных условий в неопротерозойских и более древних океанах и в связанных с ними морских бассейнах, в последние годы все чаще используются результаты изучения химически различных форм железа [Shen et al., 2008; Sperling et al., 2014; Doyle et al., 2018 и др.]. Показано, что в осадках, накапливавшихся ниже оксигенизированной водной массы доля высокорекреационных форм железа в общем содержании железа понижена ( $Fe_{HR}/Fe_T^6 < 0.38$ ) по сравнению с осадками аноксических обстановок ( $Fe_{HR}/Fe_T > 0.38$ ). Эти различия могут быть использованы для реконструкции начальных стадий оксигенизации морских водоемов протерозоя [Маслов, Подковыров, 2018 и ссылки в этой работе].

В качестве индикаторов окислительно-восстановительных условий, существовавших в придонных водах морских палеобассейнов, также рассматриваются концентрации Mn и величины отношений Ni/Co, V/Cr, V/(V + Ni), Re/Mo, Mo/Co, V/Co и других в тонкозернистых обломочных/глинистых породах [Hatch, Leventhal, 1992; Quinby-Hunt, Wilde, 1994; Jones, Manning, 1994; Rachold, Brumsack, 2001; Rimmer, 2004; Turgon, Brumsack, 2006 и др.]. Следует отметить, од-

<sup>5</sup> Эти данные в статье не приводятся, но могут быть предоставлены по запросу на адрес электронной почты автора любому заинтересованному читателю.

<sup>6</sup> Здесь  $Fe_{HR}$  – высокорекреационноспособное железо,  $Fe_T$  – железо общее.

**Таблица 1.** Средние, минимальные и максимальные содержания ряда компонентов и значения индикаторных отношений в глинистых породах верхнего докембрия западного склона Южного Урала

Свита, подсвита	Компоненты и индикаторные отношения										
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Sc	V	Cr	Mn	Ni	Zn		
Айская	16.25 ± 1.42	4.75 ± 1.38	0.17 ± 0.07	9.71 ± 4.96	67.24 ± 32.95	80.84 ± 71.57	255.07 ± 247.75	26.78 ± 39.93	48.81 ± 18.00		
Саткинская	13.44–19.63	2.39–7.75	0.08–0.31	2.32–19.80	24.27–143.52	22.40–331.28	55.54–1281.11	2.19–202.79	23.59–101.81		
Бакальская	19.63 ± 2.36	2.59 ± 1.77	0.20 ± 0.30	12.89 ± 5.94	82.24 ± 21.64	81.44 ± 50.28	199.15 ± 153.89	32.12 ± 11.05	43.28 ± 28.51		
Машакская	19.38 ± 1.52	8.07 ± 2.08	0.09 ± 0.05	4.76–30.60	38.96–112.97	23.80–214.04	33.61–482.91	14.25–50.76	5.53–102.58		
Зигальгинская	12.80–21.77	4.77–13.97	0.04–0.30	17.86 ± 6.57	105.73 ± 16.70	87.59 ± 27.77	336.13 ± 281.06	39.81 ± 13.72	56.49 ± 23.20		
Зигазино-комаровская	19.05 ± 2.07	7.98 ± 1.88	0.11 ± 0.05	5.74–33.01	41.14–127.10	30.12–145.85	46.19–934.13	15.79–72.89	16.79–101.70		
Авзянская	14.45–23.94	2.88–12.17	0.03–0.26	18.77 ± 4.19	146.26 ± 49.29	159.57 ± 93.76	428.64 ± 153.19	73.41 ± 39.16	58.15 ± 38.62		
Бирьянская	25.25 ± 1.09	2.66 ± 1.09	0.08 ± 0.04	13.51–24.40	50.20–225.00	47.10–395.93	278.61–652.82	29.00–166.23	2.88–129.72		
Нугушская	15.47 ± 2.09	5.61 ± 1.11	0.08 ± 0.03	6.14 ± 2.41	95.76 ± 19.74	146.56 ± 36.40	10.53 ± 2.90	30.72 ± 8.05	17.03 ± 2.60		
Бедерышинская	12.26–20.20	3.97–7.38	0.02–0.13	10.15 ± 3.82	61.80 ± 20.35	61.12 ± 16.90	142.42 ± 92.07	25.73 ± 4.91	61.03 ± 16.59		
Каповская	18.11 ± 1.48	5.83 ± 1.12	0.08 ± 0.03	5.67–16.91	24.98–91.66	35.72–89.96	69.44–382.69	17.26–35.81	22.20–79.41		
Инзерская	14.90–20.60	3.00–7.19	0.04–0.14	18.23 ± 6.67	90.80 ± 42.29	128.69 ± 48.62	108.81 ± 127.00	43.54 ± 11.41	42.25 ± 23.41		
Миньярская	16.70 ± 3.96	6.18 ± 1.30	0.18 ± 0.08	8.45–30.67	13.73–159.89	24.89–195.03	28.78–435.71	25.46–57.30	13.63–90.96		
Укская	11.03–26.34	2.49–7.97	0.03–0.38	12.44 ± 6.41	106.07 ± 35.09	114.90 ± 68.50	167.70 ± 149.83	45.00 ± 29.51	53.94 ± 21.29		
Бакеевская	13.66 ± 1.53	6.83 ± 1.29	0.12 ± 0.02	0.78–24.59	66.59–197.35	57.71–355.17	14.87–608.38	14.62–143.48	12.75–93.30		
Басинская	15.19 ± 1.93	5.79 ± 1.39	0.18 ± 0.09	11.85 ± 4.33	84.98 ± 12.18	116.52 ± 15.86	160.46 ± 105.31	53.39 ± 15.48	59.37 ± 19.28		
Зиганская	10.62–17.68	3.87–8.41	0.07–0.43	2.22–15.91	63.80–105.50	90.30–139.91	38.30–389.11	32.08–79.33	18.88–82.93		
	—	—	—	13.78 ± 2.57	98.95 ± 16.85	102.04 ± 25.51	281.59 ± 124.30	34.61 ± 10.61	60.54 ± 23.64		
	17.70 ± 2.64	6.54 ± 1.65	0.10 ± 0.05	16.80 ± 4.40	76.17 ± 19.03	96.87 ± 20.53	256.75 ± 330.59	32.81 ± 8.33	69.84 ± 18.40		
	12.34–20.81	3.55–9.18	0.02–0.23	11.40–25.81	49.12–113.41	65.43–121.42	112.76–1136.24	19.30–45.32	40.78–93.63		
	19.05	4.41	0.07	10.86 ± 6.90	72.75 ± 25.71	100.54 ± 28.23	62.02 ± 33.57	21.10 ± 8.63	34.01 ± 19.76		
	16.09 ± 1.53	4.42 ± 0.53	0.08 ± 0.03	2.38–22.13	37.33–105.33	55.03–139.38	9.49–106.50	4.58–34.74	7.37–63.01		
	13.89–17.95	3.52–4.85	0.04–0.11	9.70 ± 3.39	75.95 ± 23.44	84.08 ± 22.15	143.44 ± 60.18	25.35 ± 3.76	63.88 ± 20.65		
	18.28 ± 0.30	7.57 ± 0.50	0.21 ± 0.04	3.17–14.32	26.19–106.85	37.39–112.95	76.13–249.09	20.13–31.60	30.56–103.07		
	16.75 ± 2.27	10.38 ± 2.19	0.18 ± 0.05	13.88 ± 1.48	111.13 ± 8.71	101.13 ± 1.35	180.08 ± 14.50	34.92 ± 3.08	117.91 ± 10.45		
	11.44–19.95	4.73–14.37	0.02–0.29	17.72–27.09	116.54–193.36	87.38–148.50	558.23–1354.86	48.55–105.47	81.09–151.76		
	16.25 ± 1.69	7.51 ± 3.15	0.15 ± 0.06	14.60 ± 3.29	108.55 ± 18.84	97.65 ± 34.58	446.96 ± 270.01	47.71 ± 20.09	84.73 ± 11.78		
	12.30–20.10	5.82–13.90	0.04–0.31	9.50–21.74	74.30 – 144.02	60.66–181.12	207.75–1055.62	28.28–103.11	64.64–108.99		

Таблица 1. Продолжение

Свита, подсвита	Компоненты и индикаторные отношения										
	Mo	La	Yb	Th	U	Th/Sc	Th/Cr	La/Sc	(La/Yb) <sub>N</sub>		
Айская	0.26 ± 0.16 0.04–0.70	26.03 ± 14.42 6.61–61.09	1.81 ± 0.72 0.70–3.19	10.19 ± 3.28 2.00–15.46	2.51 ± 0.72 0.56–4.06	1.23 ± 0.50 0.14–2.12	0.18 ± 0.09 0.01–0.33	3.00 ± 1.66 0.92–7.15	9.87 ± 4.18 2.84–22.59		
Сагкинская	0.41 ± 0.32 0.06–1.11	33.77 ± 14.75 8.58–62.08	1.65 ± 0.44 1.00–2.41	11.01 ± 4.00 3.85–16.81	1.91 ± 0.41 1.22–2.91	0.90 ± 0.25 0.39–1.67	0.16 ± 0.05 0.06–0.30	2.78 ± 0.96 0.97–4.74	13.45 ± 4.09 5.80–24.04		
Бакальская	0.56 ± 0.35 0.09–1.40	38.91 ± 15.48 6.18–54.94	1.69 ± 0.51 0.57–2.64	13.34 ± 3.44 3.90–18.36	2.17 ± 0.38 1.35–3.10	0.81 ± 0.31 0.35–1.99	0.16 ± 0.06 0.05–0.38	2.28 ± 0.95 0.60–3.75	15.00 ± 4.07 6.75–21.04		
Машакская	0.45 ± 0.15 0.19–0.62	44.32 ± 23.63 17.55–94.77	2.60 ± 0.73 1.29–3.65	11.38 ± 3.66 5.29–17.50	2.10 ± 0.44 1.27–2.67	0.63 ± 0.12 0.48–0.85	0.08 ± 0.03 0.03–0.12	2.47 ± 2.26 1.06–7.02	11.57 ± 4.73 5.84–20.74		
Зигальгинская	0.73 ± 0.86	14.08 ± 9.03	1.76 ± 1.17	6.38 ± 4.34	2.70 ± 1.44	1.08 ± 0.59	0.04 ± 0.02	2.63 ± 1.90	5.42 ± 1.73		
Зигазино- комаровская	0.16 ± 0.10 0.06–0.30	21.06 ± 10.92 8.38–42.83	1.60 ± 0.71 0.87–3.32	6.79 ± 2.72 3.13–12.66	1.96 ± 0.79 1.07–3.82	0.70 ± 0.20 0.36–1.06	0.11 ± 0.04 0.05–0.17	2.25 ± 1.37 0.76–5.82	9.52 ± 5.46 4.04–24.32		
Авзянская	0.20 ± 0.14 0.05–0.50	31.87 ± 12.27 7.54–44.84	2.12 ± 0.89 0.51–3.25	11.11 ± 4.65 0.93–16.69	1.75 ± 0.84 0.23–2.75	0.68 ± 0.32 0.04–1.08	0.09 ± 0.03 0.04–0.13	1.93 ± 0.82 0.33–2.77	11.55 ± 6.48 5.85–27.01		
Бирьянская	1.23 ± 2.04 0.30–7.03	35.30 ± 23.49 0.55–87.11	3.43 ± 1.58 0.19–7.07	13.61 ± 5.82 0.66–25.55	4.85 ± 1.75 0.71–7.91	1.20 ± 0.57 0.73–3.30	0.14 ± 0.09 0.01–0.44	2.71 ± 1.02 0.71–5.60	6.46 ± 2.18 2.02–10.96		
Нугушская	0.28 ± 0.11 0.15–0.43	33.39 ± 12.65 4.67–44.79	2.55 ± 0.83 0.65–3.32	10.78 ± 3.97 1.53–13.36	2.37 ± 0.75 0.75–3.23	0.91 ± 0.21 0.63–1.33	0.10 ± 0.04 0.01–0.15	2.80 ± 0.66 1.94–3.96	8.45 ± 1.69 4.82–10.52		
Бедерышинская	0.61 ± 1.10 0.19–7.09	38.74 ± 17.12 20.65–132.68	3.00 ± 0.57 2.22–5.20	11.63 ± 2.35 8.22–19.19	3.12 ± 0.92 1.91–5.62	0.85 ± 0.11 0.60–1.14	0.12 ± 0.02 0.09–0.15	2.81 ± 1.08 1.63–9.06	8.95 ± 4.82 4.99–36.91		
Катавская	0.22	12.83	1.16	3.47	0.68	0.73	0.20	2.14	7.47		
Инзерская	0.29 ± 0.17 0.16–0.71	42.16 ± 8.31 32.25–54.91	3.28 ± 0.58 2.50–4.20	14.90 ± 2.78 10.96–19.77	2.54 ± 0.56 1.82–3.70	0.91 ± 0.12 0.65–1.06	0.16 ± 0.04 0.10–0.21	2.57 ± 0.41 1.88–3.08	8.72 ± 1.03 6.75–10.24		
Миньярская	1.04 ± 1.61 0.13–4.92	18.39 ± 8.58 4.45–32.78	2.11 ± 1.00 0.45–3.44	12.00 ± 5.30 2.50–17.43	3.86 ± 2.35 1.22–8.40	1.26 ± 0.50 0.75–2.22	0.12 ± 0.04 0.03–0.17	1.93 ± 0.65 1.02–2.73	6.05 ± 0.94 4.56–7.57		
Укская	0.27 ± 0.06 0.17–0.34	24.25 ± 10.93 3.82–39.44	1.89 ± 0.82 0.41–2.97	9.38 ± 4.59 1.21–15.44	1.99 ± 0.56 0.94–2.68	0.90 ± 0.31 0.38–1.25	0.11 ± 0.05 0.01–0.17	2.36 ± 0.59 1.21–2.96	8.45 ± 0.95 6.30–9.47		
Бакеевская	0.27 ± 0.09	42.95 ± 6.04	2.21 ± 0.09	14.41 ± 0.86	2.57 ± 0.26	1.04 ± 0.10	0.14 ± 0.01	3.09 ± 0.23	13.07 ± 1.34		
Басинская	0.39 ± 0.32 0.10–1.50	38.92 ± 8.29 26.51–60.88	3.42 ± 0.61 2.78–5.18	13.52 ± 1.56 11.26–17.23	2.12 ± 0.47 1.56–3.37	0.62 ± 0.06 0.52–0.73	0.11 ± 0.02 0.09–0.15	1.79 ± 0.40 1.00–2.59	7.72 ± 1.16 4.77–9.84		
Зиганская	0.31 ± 0.26 0.16–1.47	34.39 ± 15.52 13.75–76.59	3.06 ± 0.53 2.22–4.27	12.23 ± 1.94 8.71–16.03	2.16 ± 0.67 1.51–4.24	0.86 ± 0.14 0.52–1.05	0.13 ± 0.03 0.07–0.19	2.35 ± 0.91 0.83–5.08	7.37 ± 2.47 3.64–14.12		

Таблица 1. Окончание

Свита, подсвита	Компоненты и индикаторные отношения										$n_1$	$n_2$
	$\text{Mo/Mn} (\times 10^2)$	Th/U	V/Cr	$\text{EF}_{\text{V/Cr}}$	$\text{EF}_{\text{V/(V+Ni)}}$	EF <sub>Ni</sub>	EF <sub>Zn</sub>	$\text{Fe}_2\text{O}_3^*/\text{Al}_2\text{O}_3$				
Айская	$0.15 \pm 0.10$ $0.04-0.37$	$4.14 \pm 1.05$ $2.31-6.27$	$1.01 \pm 0.25$ $0.43-1.51$	$0.74 \pm 0.18$ $0.31-1.11$	$1.07 \pm 0.17$ $0.56-1.31$	$0.68 \pm 0.75$ $0.09-4.16$	$1.11 \pm 0.48$ $0.40-2.10$	$0.39 \pm 0.11$ $0.18-0.60$	30	27		
Сагкинская	$0.38 \pm 0.45$ $0.05-1.42$	$5.80 \pm 2.01$ $2.15-9.32$	$1.25 \pm 0.42$ $0.35-1.79$	$0.92 \pm 0.31$ $0.26-1.32$	$0.99 \pm 0.08$ $0.84-1.15$	$0.77 \pm 0.18$ $0.41-1.12$	$0.63 \pm 0.39$ $0.18-1.48$	$0.17 \pm 0.09$	3	25		
Бакальская	$0.31 \pm 0.30$ $0.05-1.16$	$6.27 \pm 1.77$ $2.21-9.10$	$1.28 \pm 0.29$ $0.64-1.66$	$0.94 \pm 0.21$ $0.47-1.22$	$1.00 \pm 0.09$ $0.82-1.13$	$0.71 \pm 0.30$ $0.27-1.65$	$0.64 \pm 0.28$ $0.27-1.26$	$0.56 \pm 0.18$ $0.29-1.28$	44	29		
Машакская	$0.09 \pm 0.04$ $0.05-0.16$	$5.39 \pm 1.27$ $3.19-7.39$	$0.88 \pm 0.37$ $0.38-1.50$	$0.65 \pm 0.27$ $0.28-1.10$	$0.92 \pm 0.13$ $0.66-1.09$	$1.33 \pm 0.60$ $0.63-2.14$	$0.88 \pm 0.43$ $0.42-1.53$	$0.57 \pm 0.10$ $0.38-0.82$	32	11		
Зигальгинская	$8.68 \pm 12.15$	$2.40 \pm 1.74$	$0.67 \pm 0.14$	$0.49 \pm 0.10$	$1.03 \pm 0.12$	$1.82 \pm 1.32$	$0.62 \pm 0.38$	$0.11 \pm 0.05$	4	4		
Зитазино-комаровская	$0.13 \pm 0.10$ $0.05-0.37$	$3.77 \pm 1.44$ $1.42-5.82$	$1.00 \pm 0.13$ $0.70-1.20$	$0.73 \pm 0.10$ $0.51-0.89$	$0.95 \pm 0.08$ $0.81-1.07$	$0.80 \pm 0.20$ $0.45-1.21$	$1.19 \pm 0.31$ $0.73-1.70$	$0.48 \pm 0.10$ $0.30-0.63$	13	11		
Авзянская	$0.32 \pm 0.23$ $0.01-0.77$	$6.54 \pm 1.80$ $4.01-9.46$	$0.69 \pm 0.16$ $0.47-0.89$	$0.51 \pm 0.12$ $0.35-0.66$	$0.87 \pm 0.22$ $0.38-1.13$	$0.74 \pm 0.21$ $0.44-1.03$	$0.46 \pm 0.27$ $0.11-1.10$	$0.43 \pm 0.10$ $0.21-0.61$	15	9		
Бирьянская	$1.06 \pm 1.73$	$2.83 \pm 1.02$	$1.06 \pm 0.39$	$0.78 \pm 0.29$	$0.97 \pm 0.17$	$1.33 \pm 1.12$	$1.09 \pm 0.71$	$0.51 \pm 0.13$	22	18		
Нугушская	$0.11-7.59$ $0.27 \pm 0.27$	$0.94-4.66$ $4.45 \pm 1.38$	$0.28-2.06$ $0.73 \pm 0.10$	$0.21-1.52$ $0.54 \pm 0.07$	$0.57-1.21$ $0.85 \pm 0.12$	$0.56-5.47$ $1.64 \pm 1.10$	$0.32-3.09$ $1.04 \pm 0.33$	$0.24-0.68$ $0.66 \pm 0.06$	3	8		
Бедершинская	$0.08-0.87$ $0.39 \pm 1.06$	$2.05-5.67$ $3.90 \pm 0.82$	$0.65-0.92$ $1.00 \pm 0.17$	$0.48-0.68$ $0.73 \pm 0.13$	$0.68-1.02$ $1.02 \pm 0.07$	$0.91-4.21$ $0.73 \pm 0.18$	$0.67-1.60$ $0.84 \pm 0.38$	$0.51 \pm 0.12$ $0.30-0.70$	15	38		
Кагавская	$0.04-6.54$ $0.30$	$2.05-6.51$ $5.13$	$0.40-1.24$ $0.84$	$0.29-0.91$ $0.62$	$0.78-1.13$ $1.04$	$0.49-1.31$ $0.46$	$0.56-2.93$ $0.44$	$0.30-0.70$ $0.50 \pm 0.14$	—	2		
Инзерская	$0.18 \pm 0.11$ $0.01-0.38$	$5.95 \pm 0.83$ $4.73-7.09$	$0.82 \pm 0.29$ $0.44-1.41$	$0.61 \pm 0.21$ $0.32-1.04$	$0.95 \pm 0.08$ $0.82-1.06$	$0.58 \pm 0.14$ $0.42-0.81$	$0.79 \pm 0.16$ $0.57-0.97$	$0.23-0.78$ $0.31$	13	9		
Миньярская	$2.48 \pm 4.83$ $0.39-14.39$	$3.41 \pm 1.48$ $2.05-6.68$	$0.73 \pm 0.18$ $0.39-1.01$	$0.54 \pm 0.14$ $0.29-0.74$	$1.06 \pm 0.12$ $0.84-1.22$	$0.72 \pm 0.41$ $0.25-1.37$	$3.11 \pm 4.55$ $0.56-13.18$	$0.51 \pm 0.12$ $0.37 \pm 0.07$	1	8		
Укская	$0.21 \pm 0.08$ $0.11-0.30$	$4.58 \pm 1.78$ $0.74-6.68$	$0.90 \pm 0.16$ $0.70-1.06$	$0.66 \pm 0.12$ $0.51-0.78$	$1.01 \pm 0.10$ $0.77-1.08$	$0.90 \pm 0.52$ $0.56-2.15$	$1.49 \pm 1.01$ $0.71-3.74$	$0.37 \pm 0.07$ $0.29-0.46$	7	8		
Бакеевская	$0.15 \pm 0.04$ $0.05 \pm 0.04$	$5.65 \pm 0.66$ $6.53 \pm 0.86$	$1.10 \pm 0.07$ $1.28 \pm 0.11$	$0.81 \pm 0.05$ $0.94 \pm 0.08$	$1.04 \pm 0.01$ $0.95 \pm 0.06$	$0.74 \pm 0.08$ $0.91 \pm 0.17$	$1.62 \pm 0.29$ $1.03 \pm 0.19$	$0.55 \pm 0.04$ $0.83 \pm 0.18$	3	4		
Басинская	$0.01-0.17$ $0.08 \pm 0.06$	$4.96-8.26$ $5.92 \pm 1.18$	$1.02-1.45$ $1.19 \pm 0.27$	$0.75-1.07$ $0.87 \pm 0.20$	$0.85-1.05$ $0.96 \pm 0.09$	$0.65-1.16$ $0.94 \pm 0.27$	$0.78-1.32$ $1.13 \pm 0.24$	$0.50-1.32$ $0.70 \pm 0.22$	34	21		
Зитанская	$0.03-0.25$	$3.24-7.92$	$0.54-1.81$	$0.40-1.33$	$0.80-1.11$	$0.61-1.80$	$0.78-1.79$	$0.44-1.45$	39	25		

Примечание. В числителе – среднее арифметическое и стандартное отклонение (СО), в знаменателе – минимальное и максимальное значения (при исследовании 4 и менее образцов приведены только средние величины и значения СО). Прочерк – содержания и значения не определялись и не рассчитывались.  $n_1$  – число образцов, проанализированных методами РФА и мокрой химии,  $n_2$  – число образцов, проанализированных методом ICP-MS. Для катавской свиты указаны данные, полученные по карбонатно-глинистым аргиллитам. Содержания оксидов в мас. %, редких и рассеянных элементов в г/т.

нако, что их использование часто не дает согласующихся результатов [Маслов и др., 2003]. В отечественной литературе более широко используется отношение  $Mo/Mn$ , или “коэффициент стагнации” [Холодов, Недумов, 1991 и др.; Гаврилов и др., 2002; Бяков, Ведерников, 2007].

#### *Реконструкция биопродуктивности палеобассейнов*

Некоторые геохимические характеристики тонкозернистых осадочных пород позволяют оценивать уровень биопродуктивности морских бассейнов геологического прошлого. Для этого анализируется соотношение концентраций химических элементов, которые являются индикаторами вклада терригенной (Al, Ti, Zr, Th и иногда Cr), аутигенной (Mo, V, U и др.) и биогенной (C, P, Ba, Ni, Zn, Cd и Cu) составляющих осадочной породы [Tribovillard et al., 2006; Brumsack, 2006 и др.]. Высокая биопродуктивность обычно предполагается для морских палеобассейнов, осадки которых обогащены ОВ [Gupta, Kawahata, 2006; Planavsky et al., 2010; Plewa et al., 2012; Yeasmin et al., 2017 и др.]. Морское ОВ, помимо углерода, азота и фосфора, также содержит K, Mg, Ca, Sr, Fe, Zn, Cu, Co, Cd, Mo и другие микроэлементы [Algeo, Ingall, 2007; Och, 2011]. Большая часть их относится к ключевым нутриентам, которые аккумулируются биомассой фитопланктона и высвобождаются при деструкции планктоногенного ОВ, поступают в осадки с металлорганическими комплексами. Поскольку захороненное в осадках ОВ, как правило, подвергается постседиментационным преобразованиям, реконструкция уровня палеобиопродуктивности, с использованием перечисленных выше литогеохимических индикаторов, имеет свои ограничения [Averyt, Paytan, 2004; Anderson, Winckler, 2005].

К индикаторам палеобиопродуктивности, которые наиболее хорошо известны, относятся Ba и P, однако концентрации этих элементов в осадках и осадочных породах не всегда можно оценивать как “первичные” [Dymond et al., 1992; Tribovillard et al., 2006]. Фосфор играет фундаментальную роль во многих метаболических процессах, будучи составной частью ДНК и РНК, многих ферментов, липидов и др. Среднее содержание фосфора в земной коре  $\sim 0.01\%$ , но в большинстве осадочных пород оно несколько выше [Mackenzie et al., 1993; Тгарре, 1998 и др.] и тесно связано с количеством захороненного в них ОВ. Следовательно, содержание P можно рассматривать как функцию биопродуктивности палеобассейна, однако использование такого индикатора имеет ряд ограничений [Jarvis et al., 1994; Piper, Perkins, 2004].

В некоторых случаях даже существенно повышенное содержание P в осадочных породах не обязательно является свидетельством высокой

биопродуктивности палеобассейна, так как присутствие  $P_{орг}$  в осадочных породах зависит и от окислительно-восстановительных параметров седиментационной системы [Tribovillard et al., 2006]. Фосфор тесно связан также с Fe [Planavsky et al., 2010], и некоторые исследователи полагают, что высокая концентрация Fe в водной массе может быть фактором, ограничивающим первичную продуктивность, а, следовательно, и темпы поступления ОВ в осадки [Mills et al., 2004].

Считается [Papineau, 2010; Lenton et al., 2014; Laakso, Schrag, 2014; Horton, 2015 и др.], что в докембрии первичная продуктивность и скорости захоронения  $C_{орг}$  в осадках были весьма чувствительны к притоку фосфора в морские бассейны с континентов, на которых происходило интенсивное выветривание. В наибольшей степени выветриванию подвергались магматические породы основного состава, входившие в состав КМП. Начиная примерно с 3.5 млрд лет назад, магматизм, связанный со становлением КМП, проявлялся с частотой  $\sim 1$  событие/20 млн лет [Ernst, 2007], а в периоды распада суперконтинентов такие события могли происходить и чаще. Так, в интервале времени от 900 до 500 млн лет назад, по данным [<http://www.largeigneousprovinces.org>], насчитывается 30 эпизодов формирования КМП [Horton, 2015 и ссылки в этой работе].

С учетом расположения слагавших Родинию континентальных блоков в основном в низких широтах [Bogdanova et al., 2008], предполагается, что в течение временного интервала от  $\sim 900$  до 500 млн лет назад в Мировой океан могло попасть от  $1 \times 10^{17}$  до  $4 \times 10^{17}$  молей биологически доступного фосфора. Только за счет размыва основных магматических пород, слагавших КМП Франклин (кульминация процессов магматизма  $\sim 720$  млн лет назад), объем поступившего в Мировой океан биодоступного фосфора мог составить примерно  $1 \times 10^9 - 5 \times 10^9$  молей/год. Поскольку подобный приток P продолжался несколько миллионов лет, он, несомненно, был способен вызвать заметный рост первичной продуктивности и привести к значительным темпам захоронения  $C_{орг}$  в морских осадках. Есть все основания полагать, что исключительно высокий приток биодоступного P в океан в конечном счете способствовал насыщению кислородом атмосферы и океана в конце протерозоя, и привел, вместе с рядом других факторов, к ускорению биодиверсификации [Horton, 2015]. Альтернативными или дополнительными факторами, вероятно, также способствовавшими высокому притоку фосфора в океан (особенно в неопротерозое), могли быть следующие: усиление интенсивности выветривания на суше в результате биокolonизации континентов [Lenton, Watson, 2004]; возрастание скоростей выветривания в связи с деятельностью

ледников [Planavsky et al., 2010]; высокое стояние континентов [Campbell, Squire, 2010].

Известно, что Ni, Cu, Zn и Cd попадают в осадки, в основном вместе с отмершей биомассой, в которой они присутствуют в виде комплексных металлоорганических соединений, а после деструкции таких соединений, тесно ассоциируют с пиритом [Tribovillard et al., 2006]. Следовательно, концентрации перечисленных элементов в осадках и осадочных породах также могут служить индикаторами уровня биопродуктивности палеобассейнов.

В частности, образование Ni-органических комплексных соединений существенно ускоряет переход этого элемента из водной массы в осадок [Naimo et al., 2005]. При окислительной деградации ОВ и распаде комплексных соединений, никель попадает в поровые воды и может быть выведен из осадка. Напротив, в процессах сульфат-редукции, он инкорпорируется в пирит [Huerta-Diaz, Morse, 1992; Morse, Luther, 1999] или сохраняется в осадке в форме Ni-порфиринов [Grosjean et al., 2004].

Осаждению Cu, важного для жизнедеятельности фитопланктона микроэлемента [Sunda et al., 1981 и др.], способствует как образование комплексных соединений с ОВ, так и адсорбция этого элемента Fe–Mn-оксигидроксидами [Naimo et al., 2005]. При разрушении металлоорганических соединений и/или растворении Fe–Mn-оксигидроксидами, Cu поступает в поровые воды. В диагенезе при высокой интенсивности процессов бактериальной сульфат-редукции происходит восстановление меди (до  $Cu^+$ ), и в этом случае она может войти в состав пирита или образовать собственные минеральные фазы [Huerta-Diaz, Morse, 1992; Morse, Luther, 1999]. При замедленном осадконакоплении Cu иногда фиксируется в составе аутигенного нонтронита или в других смектитах [Tribovillard et al., 2006]. Таким образом, концентрации Cu в осадочных породах также могут быть индикаторами палеобиопродуктивности [Schnetger et al., 2000].

Цинк переходит в осадок из толщи морской воды преимущественно в результате реакции с гуминовыми или фульвовыми кислотами и последующего осаждения образовавшихся комплексных соединений [Algeo, Maynard, 2004], а также благодаря сорбции этого элемента Fe–Mn-оксигидроксидами. Распад Zn-органических соединений в диагенезе приводит к высвобождению Zn и его накоплению поровых флюидах. В восстановительных обстановках, и особенно в зоне сульфат-редукции, Zn может быть инкорпорирован в пирит или образовать собственные сульфиды [Tribovillard et al., 2006 и др.].

Все сказанное выше позволяет предполагать, что высокое содержание Ni, Cu и Zn в тонкозер-

нистых морских осадочных породах свидетельствует о поступлении этих элементов в осадок вместе с ОВ. Степень обогащения осадочных пород элементами-примесями, или коэффициент концентрации (Enrichment Factor, EF), а соответственно, и уровень биопродуктивности палеобассейнов, оцениваются, согласно [Calvert, Pedersen, 1993; Tribovillard et al., 2006 и др.] методом нормирования концентраций этих элементов ( $\Sigma$ ) на содержание  $Al^7$  в исследуемых образцах ( $\Sigma_{образец}/Al_{образец}$ ) и сравнения с величинами отношения  $\Sigma/Al$ , вычисленными для средних содержаний этих элементов и алюминия в глинистых породах (average shale, [Wedepohl, 1991]) или в постархейском глинистом сланце PAAS [Taylor, McLennan, 1985].

#### ВАРИАЦИИ СРЕДНИХ ЗНАЧЕНИЙ РАЗЛИЧНЫХ ИНДИКАТОРОВ ЭНДО-И ЭКЗОСФЕРНЫХ ПРОЦЕССОВ В ГЛИНИСТЫХ ПОРОДАХ ВЕРХНЕГО ДОКЕМБРИЯ ЮЖНОГО УРАЛА

Далее рассмотрим ряд аспектов, касающихся эволюции состава пород в источниках сноса терригенного материала, изменений окислительно-восстановительных обстановок и уровня биопродуктивности в морских водоемах позднего докембрия восточной окраины Восточно-Европейской платформы (ВЕП) под влиянием глобальных и субглобальных эндосферных/эндогенных и экзо-сферных/экзогенных процессов.

##### *Эволюция состава пород-источников сноса и эндосферные процессы*

По данным [Маслов и др., 2016], максимальные значения отношения  $K_2O/Al_2O_3$  ( $0.47 \pm 0.04$ ) в верхнем докембрии Южного Урала были установлены в глинистых породах нугушской подсвиты зильмердакской свиты, а минимальные ( $0.17 \pm 0.01$ ) – в тонкозернистых обломочных образованиях машакской свиты. Средние значения  $K_2O/Al_2O_3$ , превышающие пороговую величину 0.30, которая разделяет литогенные и петрогенные породы [Cox, Lowe, 1995; Cox et al., 1995], установлены в саткинской и авзянской свитах, в бирьянской, нугушской и бедерышинской подсвиты зильмердакской свиты, в миньярской и укской свитах. Положение фигуративных точек глинистых пород рифея и венда на диаграмме  $Zr/Sc-Th/Sc$  [Маслов и др., 2018б] свидетельствует, в основном, о петрогенной природе этих пород. Основными источниками тонкой алюмосиликокластики были блоки зрелой докембрийской

<sup>7</sup> При отсутствии данных по содержанию Al для этих целей часто используют содержания Sc, именно так сделано далее и нами.

коры восточных районов ВЕП [Маслов и др., 2008], которые в течение рассматриваемого интервала времени находились, по-видимому, в зоне влияния относительно холодного или аридного климата [Маслов и др., 2016].

**Вариации Th/Sc и Th/Cr.** В основных породах, по данным работы [Интерпретация ..., 2001], среднее значение отношения концентраций тория и скандия ( $\text{Th/Sc}_{\text{среднее}}$ ) – 0.11; в диоритах – 0.33, в гранодиоритах – 0.76; в гранитах – 2.77. Средние значения отношения концентраций тория и хрома ( $\text{Th/Cr}_{\text{среднее}}$ ): в базальтах ~0.02; в диоритах и гранодиоритах – 0.11 и 0.45; в гранитах – 3.21.

В глинистых породах айской свиты нижнего рифея величина  $\text{Th/Sc}_{\text{среднее}}$  составляет  $1.23 \pm 0.50$ , тогда как в тонкозернистых обломочных породах саткинской, бакальской и машакской свит это отношение последовательно снижается ( $0.89...0.81...0.63$ ) (рис. 3а). В мелкозернистых глинистых алевролитах зигальгинской свиты, отлагавшихся примерно 1350 млн лет назад, величина  $\text{Th/Sc}_{\text{среднее}}$  заметно выше ( $1.08^8 \pm 0.59$ ), однако глинистые породы зигазино-комаровской и авзянской свит характеризуются низкими значениями  $\text{Th/Sc}_{\text{среднее}}$  ( $0.70 \pm 0.20$  и  $0.68 \pm 0.32$  соответственно). Глинистые сланцы и мелкозернистые глинистые алевролиты бирьянской подсвиты зильмердакской свиты верхнего рифея имеют среднее значение  $1.20 \pm 0.57$ , а тонкозернистые обломочные породы более высоких стратиграфических уровней демонстрируют снижение величины  $\text{Th/Sc}_{\text{среднее}}$ : от 0.91 (нугушская подсвита) до 0.85 (бедерышинская подсвита) и 0.73 (катавская свита). В пределах инзерско-укского стратиграфического интервала (примерно 840–660 млн лет назад) мы наблюдаем рост значений  $\text{Th/Sc}_{\text{среднее}}$  в нижней его половине, и видим заметно более низкие значения в верхней части. Подобные “маятниковые” колебания величины  $\text{Th/Sc}_{\text{среднее}}$  в тонкозернистых обломочных породах характерны также для ашинской серии: в бакеевской свите –  $1.04 \pm 0.10$ , в басинской –  $0.62 \pm 0.06$ , в зиганской –  $0.86 \pm 0.14$ . С учетом погрешности определения, эти вариации представляются значимыми.

Таким образом, в верхнедокембрийском разрезе Южного Урала, в интервале от айской свиты до бирьянской подсвиты зильмердакской свиты, т.е. на протяжении более 800 млн лет, мы наблюдаем постепенное снижение, а затем рост величины  $\text{Th/Sc}_{\text{среднее}}$ . Выше по разрезу, в пределах стратиграфического интервала, соответствующего по длительности примерно 300–350 млн лет, наблюдаются значительные вариации  $\text{Th/Sc}_{\text{среднее}}$ : от до-

вольно высоких значений в миньярской и бакеевской свитах до заметно пониженных в катавской, укской и басинской свитах.

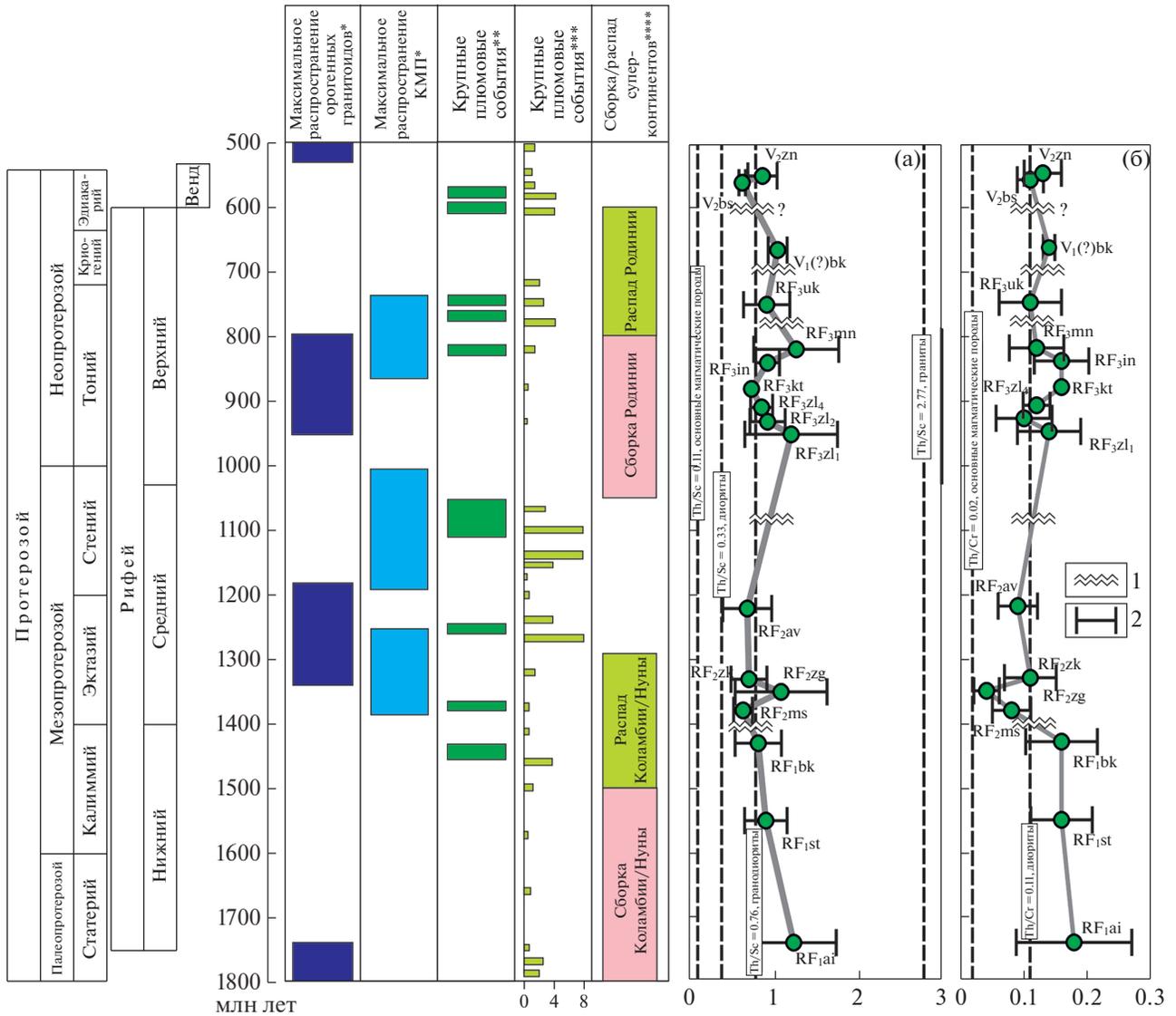
В глинистых породах бурзянской серии значения  $\text{Th/Cr}_{\text{среднее}}$  довольно однородны (айская свита –  $0.18 \pm 0.09$ , саткинская –  $0.16 \pm 0.05$ , бакальская –  $0.16 \pm 0.06$ ) (см. рис. 3б). Идущий выше машакско-зигальгинский интервал (1380–1350 млн лет назад) характеризуется резким снижением величины  $\text{Th/Cr}_{\text{среднее}}$ , вплоть до  $0.04 \pm 0.02$  в зигальгинской свите. В тонкозернистых обломочных породах зигазино-комаровской и авзянской свит (1330–1270 млн лет назад) величины  $\text{Th/Cr}_{\text{среднее}}$  несколько выше ( $0.09–0.11$ ), однако не достигают значений, установленных в глинистых породах нижнего рифея. Примерно такие же величины  $\text{Th/Cr}_{\text{среднее}}$  характерны для тонкозернистых пород верхнего рифея–венда: минимальное значение (0.10) установлено в нугушской подсвите зильмердакской свиты, а максимальное (0.16) – в инзерской свите. Присутствие стратиграфических перерывов в толщах верхнего рифея не приводит к заметным колебаниям в них величины  $\text{Th/Cr}$ .

**Вариации La/Sc и  $(\text{La/Yb})_{\text{N}}$ .** В основных магматических породах величина отношения  $\text{La/Sc}$  в среднем составляет 0.57, в диоритах – 1.17, в гранодиоритах – 3.92, в гранитах – 7.39 [Интерпретация ..., 2001]. Усредненные величины отношения  $(\text{La/Yb})_{\text{N}}$ , по данным [Condie, 1993], в докембрийских базальтах – 2.00–2.80, в андезитах – 5.20–7.60, в гранитоидах – 8.30–15.20.

Вариации параметра  $(\text{La/Sc})_{\text{среднее}}$  в глинистых породах Южного Урала, с учетом погрешностей определения (рис. 4а), не являются значимыми. Минимальное значение ( $1.79 \pm 0.40$ ) установлено в аргиллитах басинской свиты верхнего венда, а максимальное ( $3.09 \pm 0.23$ ) – в глинистых породах бакеевской свиты, однако последнее было рассчитано по результатам анализа только четырех образцов.

Вариации  $(\text{La/Yb})_{\text{N}}$  в глинистых породах рифея и венда выражены, по сравнению с  $(\text{La/Sc})_{\text{среднее}}$ , более отчетливо, при этом наблюдаются отклонения как в сторону более высоких, так и более низких значений, которые, даже с учетом погрешностей определения, являются статистически значимыми (см. рис. 4б). Величина  $(\text{La/Yb})_{\text{N}}$  в глинистых сланцах бурзянской серии демонстрирует рост при движении вверх по разрезу (айская свита – 9.87, бакальская – 15.0). В мелкозернистых глинистых алевролитах зигальгинской свиты, накопившихся примерно 1350 млн лет назад,  $(\text{La/Yb})_{\text{N}}$  составляет  $5.42 \pm 1.73$ , что почти в 2 раза ниже, чем в глинистых породах машакской свиты ( $11.57 \pm 4.73$ ). Выявленный тренд, наряду с изменениями средних значе-

<sup>8</sup> Это, как и все другие, значение для тонкозернистых обломочных пород зигальгинского уровня получено всего по 4 образцам и вряд ли может рассматриваться как корректное.



**Рис. 3.** Изменение значений  $Th/Sc_{\text{среднее}}$  (а) и  $Th/Cr_{\text{среднее}}$  (б) в тонкозернистых обломочных породах верхнедокембрийского разреза Южного Урала.

Свиты и подсвиты: RF<sub>1ai</sub> – айская; RF<sub>1st</sub> – саткинская; RF<sub>1bk</sub> – бакальская; RF<sub>2ms</sub> – машакская; RF<sub>2zg</sub> – зигальгинская; RF<sub>2zk</sub> – зигазино-комаровская; RF<sub>2av</sub> – авзянская; RF<sub>3z1</sub> – бирьянская; RF<sub>3z2</sub> – нугушская; RF<sub>3z4</sub> – белерышинская; RF<sub>3kt</sub> – катавская; RF<sub>3in</sub> – инзерская; RF<sub>3mn</sub> – миньярская; RF<sub>3uk</sub> – укская; V<sub>1(?)bk</sub> – бакеевская; V<sub>2bs</sub> – басинская; V<sub>2zn</sub> – зиганская.

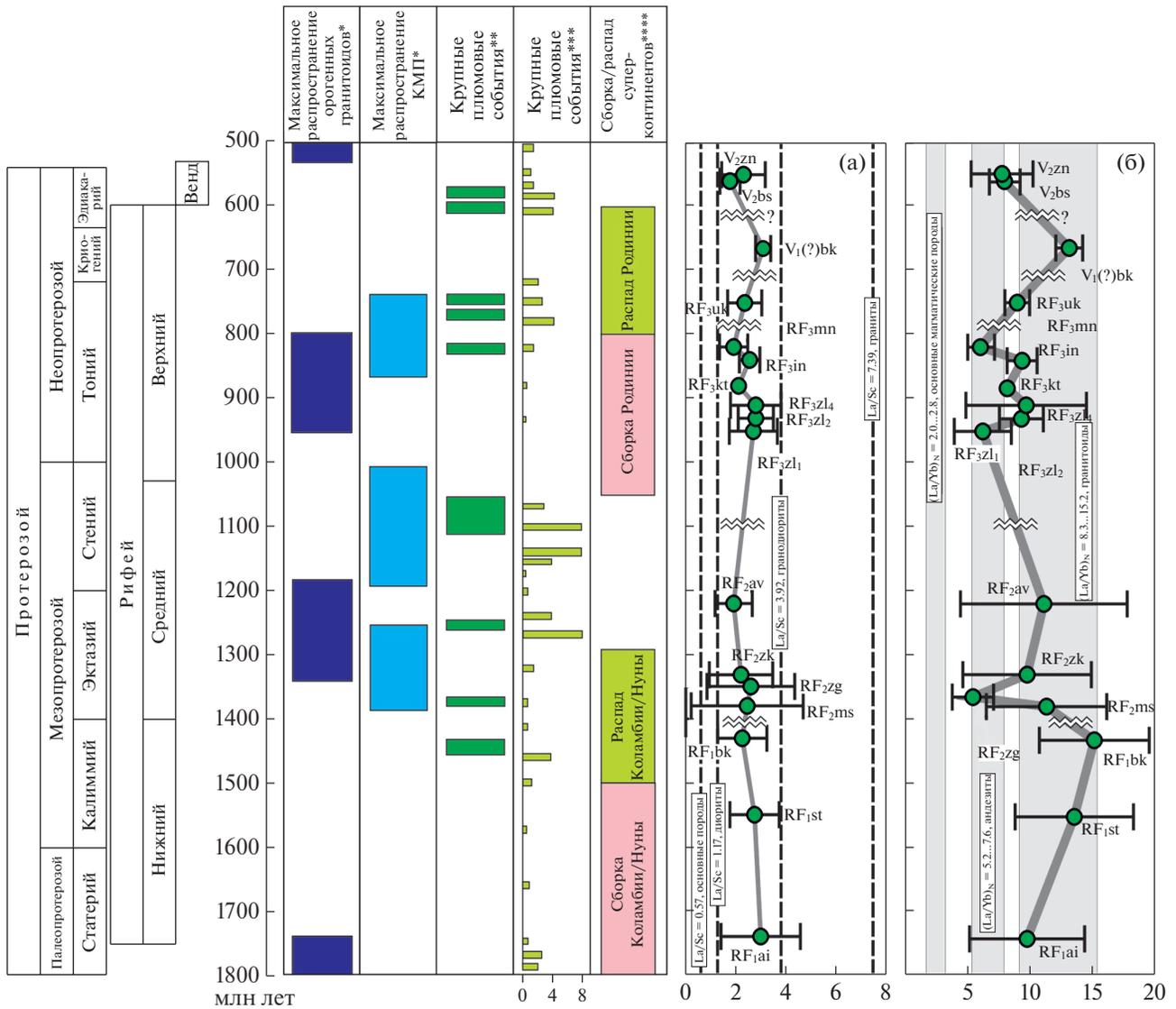
1 – стратиграфические перерывы, 2 – величины стандартных отклонений. Остальные условные обозначения см. рис. 1.

ний  $Th/Sc$  и  $Th/Cr$ , возможно является отражением событий, связанных с объединением блоков палеоконтинента Коламбия/Нуна и его последующим распадом.

В глинистых сланцах вышележащих зигазино-комаровской и авзянской свит величины  $(La/Yb)_{\text{Нсреднее}}$  вполне сопоставимы с полученными для глинистых сланцев машакской свиты. Глинистые породы верхнерифейской каратауской серии, накапливавшейся в интервале 960–660 млн лет назад, характеризуются относительно невысокими величинами этого отношения

(в среднем 6.05–8.95); примерно такие же были установлены в тонкозернистых обломочных породах подстилающей юрматинской серии. Можно отметить, что значения  $(La/Yb)_{\text{Нсреднее}}$  в глинистых породах бирьянской подсвиты (зильмердакская свита) и миньярской свиты вполне сопоставимы, с учетом погрешности определения, со значением, полученным для зигальгинской свиты.

Средние значения  $(La/Yb)_{\text{Н}}$  в тонкозернистых породах басинской и зиганской свит венда составляют  $7.72 \pm 1.16$  и  $7.37 \pm 2.27$  соответственно;



**Рис. 4.** Изменение значений  $La/Sc_{\text{среднее}}$  (а) и  $(La/Yb)_{N_{\text{среднее}}}$  (б) в глинистых породах верхнедокембрийского разреза Южного Урала. Условные обозначения см. рис. 1 и 3.

как видим, они примерно такие же, как в породах каратауской серии. Аргиллиты бакеевской свиты, напротив, характеризуются заметно более высоким значением  $(La/Yb)_{N_{\text{среднее}}}$ , которое соответствует  $13.07 \pm 1.34$ .

В целом наблюдается постепенное снижение средних значений отношения  $Th/Sc$  в глинистых породах нижнего и среднего рифея Южного Урала (айский–зигазино-комаровский интервал, ~1750–1300? млн лет назад). Можно предположить, что это снижение коррелируется с событиями сборки и распада суперконтинента Колумбия/Нуна, и, соответственно, со становлением ряда КМП с возрастом 1410–1360 млн лет. Среди последних известны машакские вулканы Южного Урала, силлы и основные вулканы Hart

River, Salmon River Arch запада Канады и северо-запада США, вулканы, силлы и дайки Midsommerso, Zig-Zag Dal на севере Гренландии, дайки Vestfold Hills Антарктиды, пластовые основные интрузии и вулканы, дайки и силлы Kunene-Zebra River и Pilanesberg Анголы, Намибии и Танзании, дайки Ахато в Швеции и др. [Ронкин и др., 2016 и ссылки в этой работе]. Довольно высокие значения  $Th/Sc$  в глинистых сланцах айской свиты можно связать с финальными стадиями (?...~1750 млн лет назад) размыта крупных массивов дорифейских орогенных гранитоидов. Однако, следующая подобная эпоха (~1350–1150? млн лет), примерно совпадающая с гренвильским орогенезом, практически не отразилась в значениях  $Th/Sc$  глинистых пород рифея, хотя, воз-

можно, именно она и обусловила относительно высокие величины этого параметра в тонкозернистых обломочных породах базальных уровней зильмердакской свиты. Так, в песчаниках бирьянской подсвиты, по данным [Маслов и др., 2018a], встречаются, кроме прочих, обломочные цирконы с возрастными 1338–1170 млн лет).

Присутствие в областях размыва основных магматических пород отразилось и в низких в целом значениях отношения Th/Sc, установленных в глинистых сланцах авзянской свиты Южного Урала. Вариации этого отношения в пределах верхнерифейско-вендского интервала, совпадающего со становлением и распадом Родинии, как было отмечено выше, имеют несколько иной характер. Периоду объединения блоков этого суперконтинента соответствуют два пика – бирьянский и миньярский, проявившихся на фоне низких значений отношения Th/Sc<sub>среднее</sub> (таких же, как в тонкозернистых обломочных породах машакского плюмового эпизода). Спад значений Th/Sc<sub>среднее</sub> на укско-зиганском стратиграфическом интервале как будто вполне согласуется с ростом частоты формирования КМП и распадом Родинии.

Вариации средних значений Th/Cr в глинистых породах нижнего и среднего рифея Южного Урала довольно хорошо коррелируются с этапами становления и распада Коламбии/Нуны, тогда как для неопротерозойского (верхнерифейско-вендского) интервала заметные направленные изменения отношения Th/Cr практически не выражены.

Таким образом, в неопротерозойской осадочной последовательности Южного Урала, при движении снизу вверх, не наблюдается какой-либо определенной тенденции изменения параметра Th/Cr. Это позволяет прийти к выводу о том, что процессы образования и распада Родинии, и связанные с ними изменения состава пород в питающих провинциях, не оказали заметного влияния на состав поступавшей в морские бассейны востока ВЕП тонкой алюмосиликокластики.

Известно, что к наиболее крупным событиям рифея относится гренвильский орогенический цикл (~1250–980 млн лет). Возникшие в течение него сооружения имеются в Северной и Южной Америке, а также на северо-западе Европы, в Южной Африке, Западной Австралии, Антарктиде и ряде других регионов. Особенностью эволюции Восточно-Европейской платформы после ее образования примерно 1.8–1.7 млрд лет назад было различие тектонических режимов, существовавших в ее западной и восточной (в современных координатах) частях. На протяжении большей части позднего докембрия (за исключением интервала 1.4–1.2 млрд лет) на западе преобладали процессы, типичные для активных окраин.

В центральной и восточной частях, напротив, неоднократно проявились эпизоды рифтогенеза, здесь происходило накопление зрелых осадочных образований платформенного типа (до 1.4 и с ~1.1 до 0.7 млрд лет). Признаки проявления гренвильских коллизионных событий в восточной части ВЕП отсутствуют.

Выполненный нами [Маслов и др., 2014] анализ изменений валового химического состава песчаников и тонкозернистых обломочных пород из пограничных интервалов среднего и верхнего рифея Южного Урала показал, что при движении снизу вверх по разрезу юрматинской и каратауской серий, понижения степени химической и минералогической зрелости песчаников и глинистых пород не наблюдается. Более того, формирование средне-верхнерифейской последовательности Южного Урала происходило, по-видимому, при относительно неизменных  $T_{DM}$  и  $\epsilon_{Nd}(T)$ . Это позволяет сделать вывод о том, что субглобальные гренвильские события не внесли существенного вклада в ее формирование.

#### *Окислительно-восстановительные обстановки в палеобассейнах и эндо- и экзосферные процессы*

Вариации концентраций Mn. По данным [Quinby-Hunt, Wilde, 1994], основанным на анализе более 200 образцов черных сланцев палеозоя и мезозоя, бескислородные обстановки характеризуются весьма низкими концентрациями марганца ( $Mn < 310$  г/т) в осадках. Учитывая, что в верхнедокембрийских толщах Южного Урала сланцы с повышенным содержанием  $C_{орг}$  встречаются редко [Маслов и др., 2017], мы будем рассматривать приведенное выше содержание как ориентировочное.

В низкоуглеродистых глинистых сланцах айской свиты среднее содержание Mn составляет  $255 \pm 248$  г/т. Низкоуглеродистые тонкозернистые обломочные породы саткинской свиты характеризуются более низким содержанием марганца ( $Mn_{среднее} 198 \pm 151$  г/т), а глинистые сланцы вышележащей бакальской свиты – более высоким ( $Mn_{среднее} 336 \pm 281$  г/т). В глинистых сланцах машакской свиты среднего рифея установлены еще более высокие концентрации марганца ( $Mn_{среднее} 429 \pm 153$  г/т) (рис. 5а). Исключительно низкое содержание этого элемента ( $Mn_{среднее} 11$  г/т) получено для тонкозернистых обломочных пород зигальгинской свиты, что следует рассматривать, по-видимому, как артефакт. Глинистые и алевритово-глинистые породы зигазино-комаровской свиты содержат в среднем ~142 г/т марганца. Примерно такое же среднее содержание Mn характерно для глинистых сланцев авзянской свиты. Значения, полученные для глинистых сланцев и аргиллитов бирьянской и нугушской

подсвет зильмердакской свиты верхнего рифея, являются очень близкими ( $Mn_{\text{среднее}} 168 \pm 150$  и  $160 \pm 105$  г/т), тогда как в глинистых породах бедерьшинской подсветы, завершающей разрез зильмердакской свиты, концентрации марганца более высокие ( $Mn_{\text{среднее}} 282 \pm 124$  г/т). Известковисто-глинистые сланцы и глинистые известняки катавской свиты содержат в среднем  $\sim 270$  г/т Mn, а породы инзерской свиты —  $257 \pm 331$  г/т, что сопоставимо с содержанием марганца в аргиллитах бедерьшинской подсветы. В аргиллитах миньярской свиты концентрации Mn примерно в 4 раза ниже, чем в залегающих под ними глинисто-карбонатных породах катавской свиты, а в аргиллитах вышележащей укской свиты, напротив, примерно в 2 раза выше ( $143 \pm 60$  г/т), чем в миньярских аргиллитах. Сходное среднее содержание Mn установлено в аргиллитах бакеевской свиты ( $180 \pm 3$  г/т). Выше в разрезе докембрия Южного Урала средние концентрации Mn в глинистых породах заметно возрастают (в басинской свите —  $807 \pm 187$  г/т, в зиганской —  $447 \pm 270$  г/т).

Характеризуя общие закономерности изменения концентраций Mn в глинистых породах изученного разреза, можно отметить, что в раннем рифее и в начале среднего рифея (т.е. в интервале времени  $\sim 1750$ – $1380$ ... $1350$ (?) млн лет), концентрации марганца в глинистых осадках постепенно увеличивались. Позднее (зигазино-комаровско–нугушский интервал, длительностью около 400 млн лет) накапливались осадки с заметно более низкими концентрациями марганца, в которых в настоящее время среднее содержание Mn  $< 200$  г/т. Со второй половины зильмердакского времени и вплоть до накопления осадков инзерской свиты, концентрации Mn в глинистых осадках практически не увеличивались, и в настоящее время они содержат в среднем  $250$ – $280$  г/т марганца. Около 820 млн лет назад (миньярский уровень) содержание марганца в тонкозернистых обломочных породах резко уменьшилось (до  $62 \pm 34$  г/т), а после этого, вплоть до конца венда, происходил практически непрерывный рост концентраций марганца в глинистых осадках. Следует отметить, однако, что самые высокие концентрации Mn, установленные в глинистых породах верхнего докембрия Южного Урала ( $> 800$  г/т в басинской свите), тем не менее, значительно ниже содержания марганца в PAAS ( $1100$  г/т, [Taylor, McLennan, 1985]).

**Вариации “коэффициента стагнации”.** Средние величины отношения Mo/Mn в глинистых породах большинства верхнедокембрийских свит Южного Урала варьируют от 0.0009 до 0.0039 (см. рис. 56). Это позволяет предполагать, на основании работы [Холодов, Недумов, 1991 и др.], что накопление тонкозернистых осадков проис-

ходило в течение большей части позднего докембрия в окислительных или субоксидных обстановках [Маслов и др., 2003].

**Вариации Th/U.** Считается, что значения отношения концентраций тория и урана (Th/U) в глинистых породах позволяют оценивать локальные окислительно-восстановительные условия в морских палеобассейнах [Jones, Manning, 1994; Brennecke et al., 2011; Zhang et al., 2015 и др.]. Предполагается, что в осадках окислительных обстановок значения Th/U будут близки величинам этого параметра в породах континентальной коры (континентальная кора в целом — Th/U = 4.31, верхняя континентальная кора — Th/U = 3.89 [Rudnick, Gao, 2003]), тогда как интенсивное выведение U в осадок в аноксических обстановках способствует снижению в нем величины параметра Th/U [Маслов, Подковыров, 2017]. Значения Th/U в глинистых породах ашинской серии Южного Урала, по данным [Маслов, Подковыров, 2017], в целом выше, чем в верхней континентальной коре, что указывает на накопление глинистых осадков в окислительных обстановках. В пределах рифейской осадочной последовательности значения  $Th/U_{\text{среднее}} < 3.89$  характерны для алевритово-глинистых сланцев зигальгинской свиты (если в данном случае это не аналитическая ошибка), красноцветных глинистых сланцев и глинистых алевритов бирянской подсветы зильмердакской свиты, аргиллитов основания миньярской свиты (см. рис. 5в). Другие свидетельства возможного существования диоксидных или аноксидных обстановок в рифейских палеобассейнах востока ВЕП во время накопления глинисто-алевритовых осадков отсутствуют. Поэтому, в настоящее время не ясно, можно ли по величинам Th/U корректно судить об окислительно-восстановительных условиях в рифейских палеобассейнах.

**Вариации V/Cr,  $EF_{V/Cr}$  и  $EF_{V/(V+Ni)}$ .** Согласно [Jones, Manning, 1994], величины отношения концентраций ванадия и хрома (V/Cr) в глинистых породах более 4.25 позволяют предполагать, что исходные осадки накапливались в бескислородных обстановках, тогда как в случае  $V/Cr < 2.00$  можно предполагать окислительные придонные обстановки в морских палеобассейнах. В работе [Rachold, Brumsack, 2001] было показано, что в окислительных обстановках V и Cr в осадках не накапливаются, а в восстановительных — оба элемента связываются ОВ и концентрации их в осадке увеличивается. В глинистых породах верхнедокембрийского разреза Южного Урала (рис. 6а) минимальное значение  $V/Cr_{\text{среднее}}$  составляет 0.67 (зигальгинская свита,  $\sim 1350$  млн лет назад), а максимальное — 1.28 (басинская свита,  $\sim 560$  млн лет назад). Эти величины  $V/Cr_{\text{среднее}}$  указывают на накопление осадочных последова-

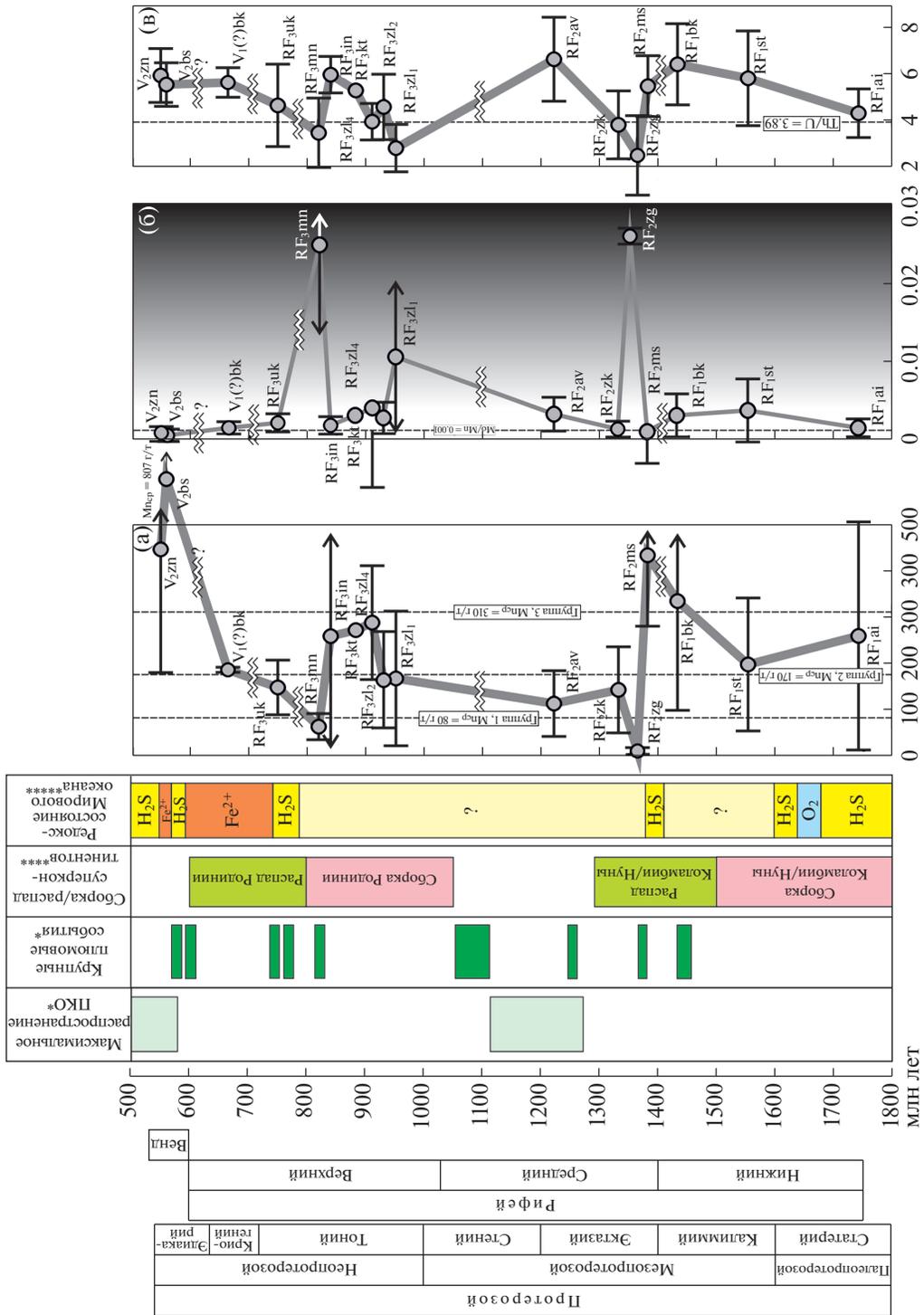
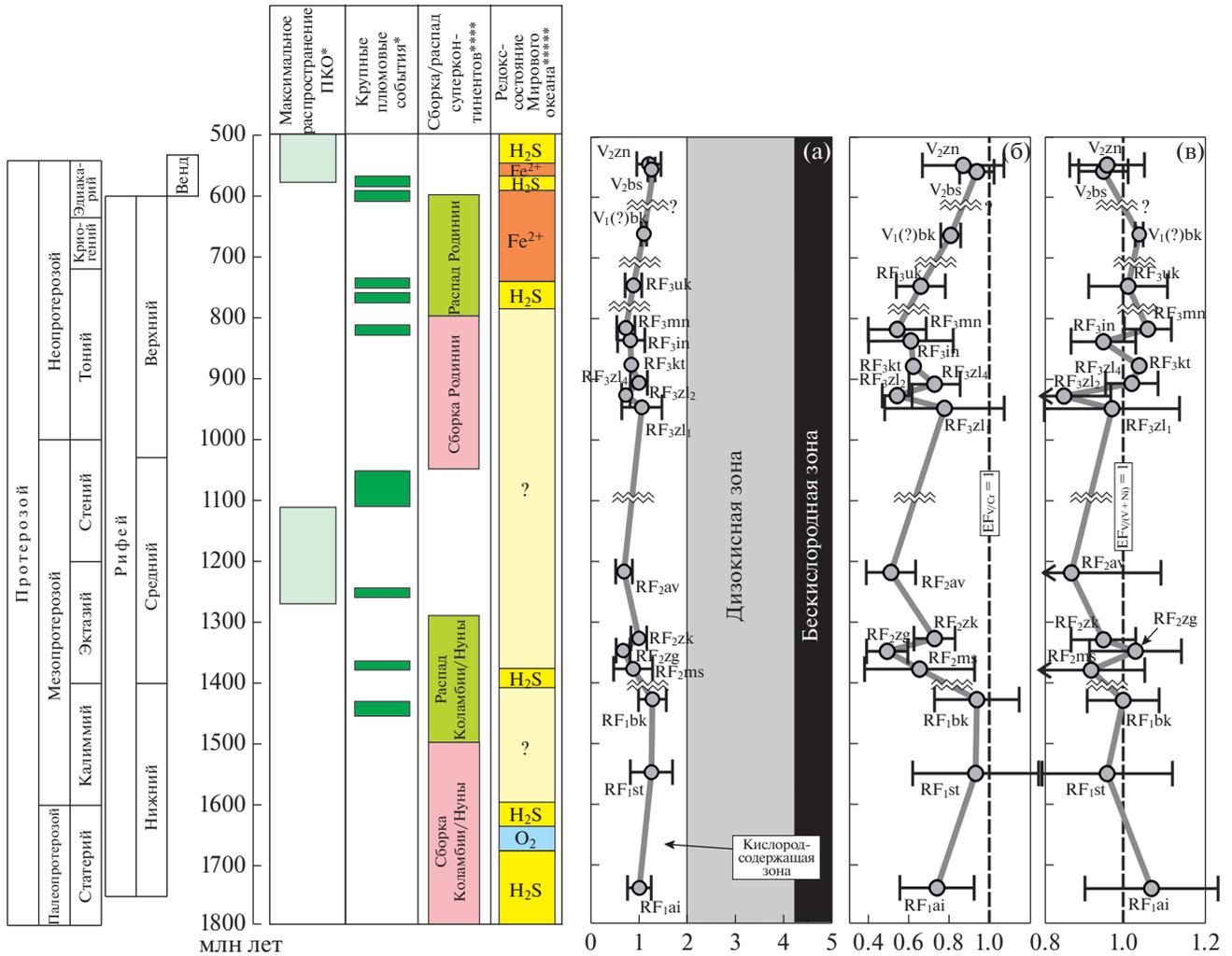


Рис. 5. Изменение среднего содержания Mn, г/т (а), величин Mo/Mn<sub>среднее</sub> (б) и Th/U<sub>среднее</sub> (в) в глинистых породах верхнедокембрийского разреза Южного Урала. Условные обозначения см. рис. 1 и 3.

тельностей рифея и венда в достаточно хорошо аэрируемых обстановках, в отличие от интерпретации по значениям Mo/Mn<sub>среднее</sub> и Mn<sub>среднее</sub>. В пользу окислительных обстановок также свидетельствует близость полученных нами значений

параметра V/Cr<sub>среднее</sub> и коэффициента V/(V + Ni) к значениям этих параметров, рассчитанных для PAAS (см. рис. 6б, в).

Тренд изменения средних концентраций Mn в глинистых породах рифея и венда Южного Урала,



**Рис. 6.** Вариации средних величин V/Cr (а), EF<sub>V/Cr</sub> (б) и EF<sub>V/(V+Ni)</sub> (в) в тонкозернистых обломочных породах верхнего докембрия Южного Урала. Условные обозначения см. рис. 1 и 3.

если предполагать, что в основном он является отражением эволюции обстановок седиментации, вполне согласуется с предложенной в работе [Och, Shields-Zhou, 2012] схемой эволюции окислительно-восстановительных условий в позднедокембрийском Мировом океане. Есть и другие аргументы, позволяющие считать, что формирование значительной части мелководных верхнедокембрийских отложений Южного Урала происходило при заметных концентрациях кислорода в придонных водах [Маслов, Подковыров, 2015, 2017 и др.]. Это предположение подтверждается в работе [Doyle et al., 2018]. Авторы исследовали концентрации и распределение различных форм Fe и изотопию S и C, а также распределение Al, Mn, Mo и U в докембрийских морских отложениях Южного Урала (айско-инзерский стратиграфический интервал) и пришли к заключению о длительном (на протяжении почти 900 млн лет)

существовании в морских бассейнах этого времени слоя железистых вод, располагавшихся под относительно тонким хемоклином. Тогда как признаков развития эвксинных обстановок в течение указанного интервала времени ими выявлено не было.

Следует отметить, что результаты изучения форм Fe и распределения изотопов C и S в “глубоководных” глинистых сланцах арланской подсвиты калтасинской свиты нижнего рифея Камско-Бельского/Калтасинского авлакогена, располагавшегося западнее рассматриваемой территории, показали, что эти глинистые осадки накапливались в окислительных условиях [Сергеев и др., 2018; Sperling et al., 2014]. Объяснение этого феномена видится авторам в мозаичном распределении O<sub>2</sub> в глубоководных частях Калтасинского бассейна, контролирувавшемся подводными поднятиями/порогами [Сергеев и др.,

2018 и др.]. Все это заметно контрастирует с общими представлениями относительно окислительно-восстановительных обстановок морских и океанических бассейнов в позднем докембрии [Och, Shields-Zhou, 2012; Scott et al., 2012; Planavsky et al., 2015 и др.].

*Биопродуктивность палеоводоемов  
и эндосферные процессы*

**Вариации коэффициентов  $EF_{Ni}$  и  $EF_{Zn}$ .** Выше было отмечено, что повышенные концентрации элементов Ni и Zn в тонкозернистых обломочных и глинистых породах, возможно, указывают на тесную связь этих элементов с ОВ и на восстановительные условия диагенеза морских осадков. При этом Ni, как полагают многие специалисты, в этом отношении является более чутким индикатором, по сравнению с P и Ba — общепризнанными элементами-индикаторами уровня биопродуктивности палеоводоемов.

В разрезе верхнего докембрия Южного Урала средние значения  $EF_{Ni} > 1.00$  характерны только для тонкозернистых обломочных пород машакской и зигальгинской свит, а также для двух нижних подсвит зильмердакской свиты (рис. 7а). В глинистых сланцах саткинской, басинской и зиганской свит среднее содержание Ni практически такое же, как в PAAS. Средние величины  $EF_{Zn}$  в глинистых породах айского, зигазино-комаровского, миньярского<sup>9</sup> и укского уровней верхнедокембрийского разреза, а также бакеевского и зиганского — несколько выше 1.0, что могло быть обусловлено изменениями состава пород — источников сноса терригенного материала или смесной геодинамической обстановки. В целом, в пределах веохнекембрийского интервала заметно выделяются благодаря повышенной величине  $EF_{Zn}$  среднее  $1.62 \pm 0.29$ , с учетом погрешностей ее определения, только аргиллиты бакеевской свиты (см. рис. 7б). Такие значения для индикаторных элементов позволяют предполагать низкий уровень биопродуктивности морских бассейнов, существовавших в позднем докембрии в области сочленения ВЕП и Южного Урала.

**Вариации  $P_2O_5$  и  $Fe_2O_3^*/Al_2O_3$ .** Повышенные относительно PAAS (0.16%, [Taylor, McLennan, 1985]) средние содержания  $P_2O_5$  установлены в тонкозернистых обломочных породах айско-саткинского интервала нижнего рифея, в зильмердакской свите верхнего рифея, в бакеевской и басинской свитах ашинской серии (рис. 8а). При этом формирование осадочной последовательно-

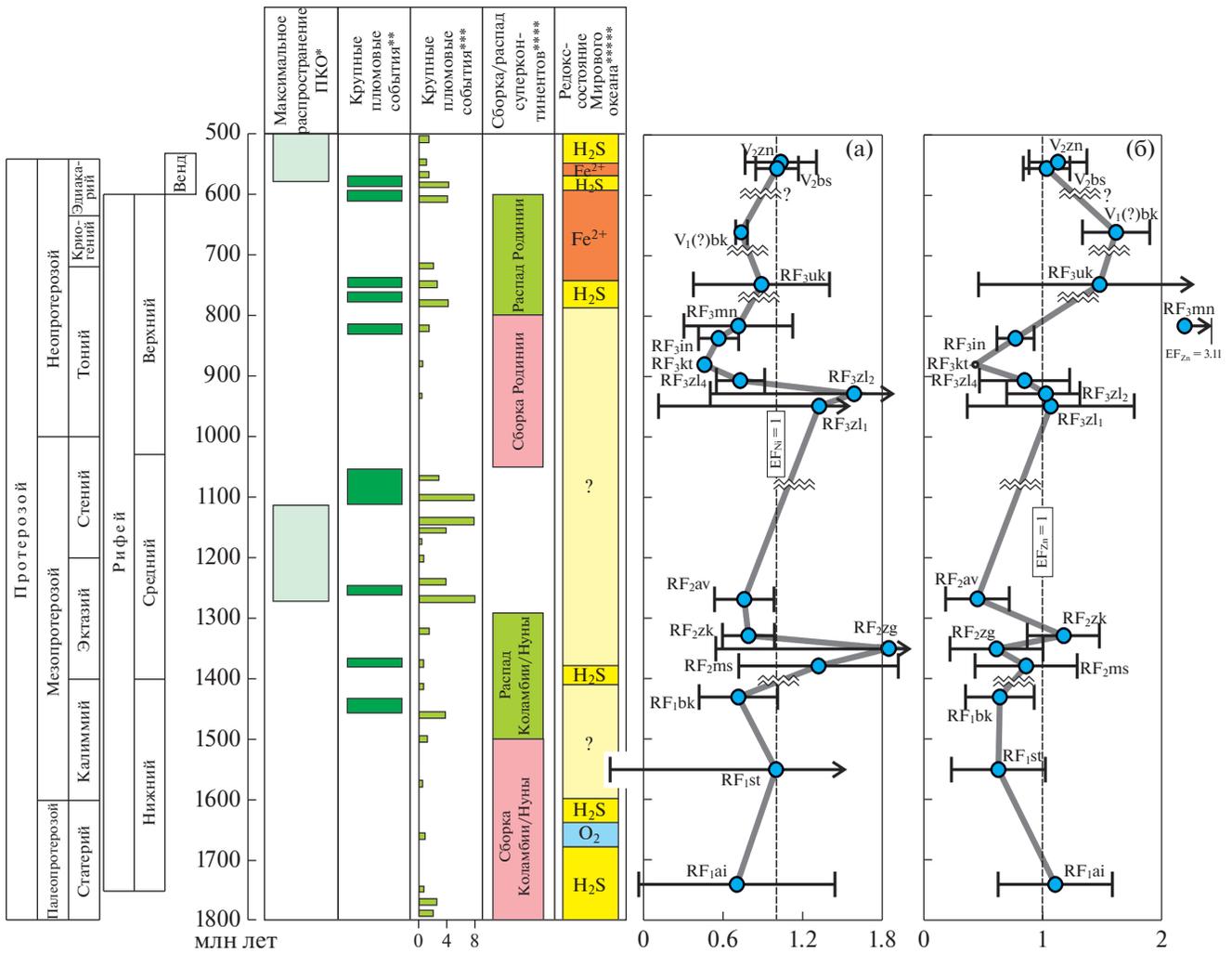
сти саткинской свиты по времени примерно соответствует существованию суперконтинента Коламбия/Нуна. Накопление отложений айской свиты происходило на фоне “первого плюмового события”, реконструируемого для западного склона Южного Урала [Пучков, 2016], и также соответствует времени существования Коламбии/Нуны. Формирование глинистых пород зильмердакской, катавской, инзерской и миньярской свит, накопление которых происходило не ранее 960 млн лет и не позднее 800 млн лет назад, предшествовало основным событиям распада Родинии. Свойственные этим породам величины  $P_2O_5$  среднее варьируют от 0.07% (миньярская свита), что заметно ниже содержания  $P_2O_5$  в PAAS, до 0.22% (лемезинская подсвита), однако вполне сопоставимо с  $P_2O_5$  среднее в основных магматических породах КМП неопротерозойского (верхнерифейско-вендского) возраста (750–1000 г/т, [Ernst, 2007]). Средние величины  $EF_{P_2O_5}$ , рассчитанные относительно PAAS, варьируют от 0.43 (миньярская свита) до 1.62 (саткинская свита). Подобные расчеты для глинистых пород айской, саткинской свит, бирьянской и бедерышинской подсвит зильмердакской свиты, бакеевской и басинской свит приводят к значениям коэффициентов обогащения фосфором, немного превышающим 1.

Коэффициент  $Fe_2O_3^*/Al_2O_3^{10}$  показывает несколько иную динамику в сравнении с изменениями концентраций  $P_2O_5$  (см. рис. 8б). Так, айско-саткинский интервал характеризуется относительно невысокими его значениями ( $Fe_2O_3^*/Al_2O_3 < 0.40$ ), однако выше по разрезу, в пределах бакальско-инзерского интервала (слагающие его отложения накапливались в течение ~400–500 млн лет), величины этого коэффициента возрастают (до 0.43–0.66). В залегающей еще выше укской свите (~750 млн лет назад) среднее значение коэффициента  $Fe_2O_3^*/Al_2O_3$  очень низкое (0.31), а в разрезе ашинской серии наблюдается его устойчивый рост (до 0.70–0.83).

Максимальные величины  $EF_{Ni}$  и  $EF_{Zn}$  в глинистых породах рифея и венда Южного Урала, при-

<sup>9</sup> Среднее значение  $EF_{Zn}$  для глинистых сланцев миньярской свиты составляет 3.11, но стандартное отношение для выборки из 8 образцов заметно выше (4.55), что заставляет усомниться в корректности этих данных.

<sup>10</sup>Ряд исследователей, однако, полагает, что параметр  $Fe_2O_3^*/Al_2O_3$  не идеален для реконструкции биопродуктивности палеобассейнов, так как входящие в его формулу оксиды тяготеют к различным гранулометрическим фракциям, а Fe, кроме того, является активной фазой в гидротермально-осадочных процессах. В то же время наши литогеохимические данные (см., например, [Маслов и др., 2004 и др.]) показывают, что ни величины  $Se/Se^*$  (для глинистых сланцев юрматиния составляют в среднем ~1.00), ни значения  $(Fe + Mn)/Ti$  (средняя величина данного параметра для глинистых пород нижнего и среднего рифея равна  $10 \pm 4$ ) не дают основания предполагать наличие в рифее в рассматриваемой области каких-либо эманаций.



**Рис. 7.** Изменение средних величин  $EF_{Ni}$  (а) и  $EF_{Zn}$  (б) в тонкозернистых обломочных породах верхнего докембрия Южного Урала. Условные обозначения см. рис. 1 и 3.

сутствующие в виде пиков на построенных нами кривых вариации коэффициентов обогащения Ni и Zn по разрезу, не показывают определенной связи с известными глобальными и субглобальными экзосферными/экзогенными и эндосферными/эндогенными событиями позднего докембрия. Более того, эти кривые не обладают и симбатностью, хотя подобие некоторых общих экскурсов на них видно достаточно хорошо.

В тонкозернистых обломочных и глинистых породах ранне-среднерифейской осадочной последовательности Южного Урала величины  $P_2O_{5\text{среднее}}$  несколько более высокие по сравнению с PAAS. Накопление этих пород примерно соответствует периоду существования суперконтинента Коламбия/Нуна. Более низкие величины  $P_2O_{5\text{среднее}}$  характерны для глинистых пород, формирование которых пришлось на период распада этого суперконтинента, хотя объемы основных

магматических пород – источников фосфора на палеоводосборах должны были в это время увеличиться. В глинистых породах верхнего рифея Южного Урала, накапливавшихся в период существования суперконтинента Родиния, определены как относительно более высокие, так и более низкие значения  $P_2O_{5\text{среднее}}$  по сравнению с PAAS. Такая же картина характерна для пород, формировавшихся в период распада Родинии. Значения коэффициента  $Fe_2O_3^*/Al_2O_{3\text{среднее}}$  в глинистых породах, субсинхронных распаду Коламбии/Нуны существенно понижены относительно коэффициента  $Fe_2O_3^*/Al_2O_3$  в PAAS, тогда как в тонкообломочных породах, близких по возрасту событиям распада Родинии, величины  $Fe_2O_3^*/Al_2O_{3\text{среднее}}$  существенно выше, чем в PAAS.



резам, не имеющим длительных перерывов, позволяет получить также и недостающую информацию о влиянии региональных и локальных факторов на процессы осадконакопления. В то же время интерпретация данных, полученных как в первом, так и во втором случае, требует более глубокого анализа и, возможно, дополнительного обоснования с помощью независимых методов.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность рецензенту, чьи замечания и рекомендации способствовали более полному раскрытию темы настоящей статьи, а также искренне признателен Н.С. Глушковой, выполнившей иллюстрации к этой работе.

#### ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования выполнены в соответствии с госзаказом Института геологии и геохимии УрО РАН и Геологического института РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бяков А.С., Ведерников И.Л. Свидетельства аноксии на рубеже перми и триаса в глубоководных фациях на Северо-Востоке Азии // Докл. АН. 2007. Т. 417. № 5. С. 654–656.
- Гаврилов Ю.О., Щепетова Е.В., Барабошкин Е.Ю., Щербинина Е.А. Аноксический раннемеловой бассейн Русской плиты: седиментология и геохимия // Литология и полез. ископаемые. 2002. № 4. С. 359–380.
- Гражданкин Д.В., Маслов А.В. Место венда в Международной стратиграфической шкале // Геология и геофизика. 2015. Т. 56. № 4. С. 703–717.
- Зайцева Т.С., Горохов И.М., Ивановская Т.А. и др. Кристаллохимическая оценка поведения Rb–Sr и K–Ag систем в процессах формирования структуры верхнерифейских глауконитов (укская свита, Южный Урал) // Изотопное датирование процессов рудообразования, магматизма, осадконакопления и метаморфизма. Материалы III Российской конференции по изотопной геохронологии. Т. 1. М.: ГЕОС, 2006. С. 251–254.
- Зайцева Т.С., Кузнецов А.Б., Горожанин В.М. и др. Основание венда на Южном Урале: Rb–Sr возраст глауконитов бакеевской свиты // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2019. Т. 27. № 5. С. 82–96.
- Интерпретация геохимических данных / Отв. ред. Е.В. Складов. М.: Интермет Инжиниринг, 2001. 288 с.
- Каурова О.К., Кузнецов А.Б., Овчинникова Г.В. и др. Rb–Pb возраст карбонатных пород саткинской свиты, нижний рифей Южного Урала // Изотопное датирование процессов рудообразования, магматизма, осадконакопления и метаморфизма. Т. 1. М.: ГЕОС, 2006. С. 296–300.
- Келлер Б.М., Вейс А.Ф., Горожанин В.М. Толпаровский разрез верхнего докембрия (Южный Урал) // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1984. № 9. С. 119–124.
- Кузнецов А.Б., Овчинникова Г.В., Каурова О.К. и др. Rb–Sr и U–Pb систематика осадочных и метасоматических карбонатов бакальской свиты (нижний рифей Южного Урала) // XVI симпозиум по геохимии изотопов им. ак. А.П. Виноградова. М.: ГЕОХИ РАН, 2001. С. 131–132.
- Кузнецов А.Б., Семихатов М.А., Горохов И.М. Стронциевая изотопная хемотратиграфия: основы метода и его современное состояние // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2018. Т. 26. № 4. С. 3–23.
- Кузьмин М.И., Ярмолюк В.В., Кравчинский В. Глубинная геодинамика – основной механизм развития Земли // Наука в России. 2013. № 6. С. 10–19.
- Маслов А.В. Литогеохимический облик отложений ашинской серии венда западного склона Южного Урала // Литосфера. 2014. № 1. С. 13–32.
- Маслов А.В., Гареев Э.З., Крупенин М.Т., Ронкин Ю.Л. Литохимические особенности глинистых сланцев и аргиллитов верхнего рифея Башкирского мегантиклинория в координатах реального времени // Литосфера. 2007. № 5. С. 38–67.
- Маслов А.В., Ишерская М.В. Рециклинг тонкого терригенного материала в процессе формирования осадочной последовательности рифея Камско-Бельского авлагодена // Литосфера. 2008. № 5. С. 39–53.
- Маслов А.В., Подковыров В.Н. Вариации величины Th/U в глинистых породах венда северо-востока Восточно-Европейской платформы, Среднего и Южного Урала как отражение редокс-статуса бассейнов осадконакопления // Литосфера. 2017. Т. 17. № 6. С. 23–39.
- Маслов А.В., Подковыров В.Н. Редокс-обстановки придонных вод неопротерозойских бассейнов востока и северо-востока Восточно-Европейской платформы // Литосфера. 2015. № 5. С. 30–42.
- Маслов А.В., Подковыров В.Н. Редокс-статус океана 2500–500 млн лет назад: современные представления // Литология и полез. ископаемые. 2018. № 3. С. 207–230.
- Маслов А.В., Ковалев С.Г., Гареев Э.З. Низкоуглеродистые глинистые сланцы рифея Южного Урала в контексте формирования крупных магматических провинций // Геохимия. 2017. № 7. С. 594–608.
- Маслов А.В., Оловянишников В.Г., Ишерская М.В. Рифей восточной, северо-восточной и северной периферии Русской платформы и западной мегазоны Урала: литостратиграфия, условия формирования и типы осадочных последовательностей // Литосфера. 2002. № 2. С. 54–95.
- Маслов А.В., Крупенин М.Т., Гареев Э.З., Анфимов Л.В. Рифей западного склона Южного Урала (классические разрезы, седименто- и литогенез, минерогения, геологические памятники природы). Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2001. Т. I. 351 с.
- Маслов А.В., Крупенин М.Т., Гареев Э.З., Петров Г.А. К оценке редокс-обстановок рифейских и вендских бассейнов осадконакопления западного склона Урала // Литосфера. 2003. № 2. С. 75–93.
- Маслов А.В., Крупенин М.Т., Ронкин Ю.Л. и др. Тонкозернистые алюмосиликокластические образования стратотипического разреза среднего рифея на Южном Урале: особенности формирования, состав и эволюция источников сноса // Литология и полез. ископаемые. 2004. № 4. С. 414–441.
- Маслов А.В., Подковыров В.Н., Гареев Э.З., Граунов О.В. Изменения палеоклимата в позднем докембрии

- (по данным изучения верхнедокембрийского разреза Южного Урала) // Литология и полез. ископаемые. 2016. № 2. С. 129–149.
- Маслов А.В., Подковыров В.Н., Гареев Э.З., Ронкин Ю.Л.* К вопросу о вкладе гренвильских событий в формирование наиболее полных осадочных последовательностей рифея Северной Евразии // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2014. Т. 22. № 2. С. 46–61.
- Маслов А.В., Ерохин Е.В., Гердес А. и др.* Первые результаты U–Pb LA-ICP-MS-изотопного датирования обломочных цирконов из аркозовых песчаников бирянской подсвиты зильмердакской свиты верхнего рифея (Южный Урал) // ДАН. 2018а. Т. 482. № 5. С. 558–561.
- Маслов А.В., Ножкин А.Д., Подковыров В.Н. и др.* Геохимические особенности тонкозернистых терригенных пород рифея Южного Урала, Учуро-Майского региона и Енисейского кряжа: оценка зрелости дорифейской континентальной коры и ее эволюции в интервале 1.65–0.6 млрд лет // Геохимия. 2009. № 7. С. 734–756.
- Маслов А.В., Ножкин А.Д., Подковыров В.Н. и др.* Тонкозернистые алюмосиликокластические породы рифея Южного Урала, Учуро-Майского региона и Енисейского кряжа: основные литогеохимические характеристики // Геохимия. 2008. № 11. С. 1187–1215.
- Маслов А.В., Школьник С.И., Летникова Е.Ф. и др.* Ограничения и возможности литогеохимических и изотопных методов при изучении осадочных толщ. Новосибирск: ИГМ СО РАН, 2018б. 383 с.
- Ножкин А.Д., Маслов А.В., Подковыров В.Н. и др.* Геохимические особенности терригенных пород рифея Южного Урала и Сибири и вариации зрелости континентальной коры // Геология и геофизика. 2009. Т. 50. № 2. С. 95–114.
- Овчинникова Г.В., Васильева И.М., Семихатов М.А.* Возможности Pb–Pb датирования карбонатных пород с открытыми U–Pb системами: миньярская свита стратотипа верхнего рифея, Южный Урал // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2000. Т. 8. № 6. С. 3–19.
- Овчинникова Г.В., Горохов И.М., Семихатов М.А.* Время формирования и преобразования отложений инзерской свиты, верхний рифей Южного Урала // Общие проблемы стратиграфии и геологической истории рифея Северной Евразии. Тез. докл. Всероссийского совещания. Екатеринбург: УрО РАН, 1995. С. 73–75.
- Овчинникова Г.В., Васильева Г.В., Семихатов М.А. и др.* U–Pb систематика протерозойских карбонатных пород: инзерская свита уральского стратотипа рифея (Южный Урал) // Стратиграфия. Геол. корреляция. 1998. Т. 6. № 4. С. 20–31.
- Овчинникова Г.В., Кузнецов А.Б., Васильева И.М. и др.* Pb–Pb возраст и Sr-изотопная характеристика среднерифейских фосфоритовых конкреций: зигазино-комаровская свита Южного Урала // Докл. АН. 2013. Т. 451. № 4. С. 430–434.
- Пучков В.Н.* Взаимосвязь плитных и плюмовых процессов в глобальном и региональном масштабе // Плюмовые процессы на Урале. Металлогения древних и современных океанов–2016. От минералогенезиса к месторождениям. Миасс: ИМин УрО РАН, 2016. С. 17–21.
- Раабен М.Е.* Верхний рифей как единица общей стратиграфической шкалы. М.: Наука, 1975. 247 с.
- Ронкин Ю.Л., Тихомирова М., Маслов А.В.* ~1380 млн лет LIP Южного Урала: прецизионные U–Pb ID-TIMS ограничения // ДАН. 2016. Т. 468. № 6. С. 674–679.
- Семихатов М.А., Кузнецов А.Б., Чумаков Н.М.* Изотопный возраст границ общих стратиграфических подразделений верхнего протерозоя (рифей и венда) России: эволюция взглядов и современная оценка // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2015. Т. 23. № 6. С. 16–27.
- Семихатов М.А., Кузнецов А.Б., Горохов И.М. и др.* Низкое отношение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в гренвильском и постгренвильском палеоокеане: определяющие факторы // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2002. Т. 10. № 1. С. 3–46.
- Семихатов М.А., Шуркин К.А., Аксенов Е.М. и др.* Новая стратиграфическая шкала докембрия СССР // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1991. № 8. С. 3–14.
- Сергеев В.Н., Сергеева Н.Д., Сперлинг Э.А. и др.* 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. Материалы 12-й Межрегиональной научно-практической конференции / Под ред. В.Н. Пучкова. СПб.: Свое издательство, 2018. С. 147–156.
- Стратотип рифея. Стратиграфия. Геохронология / Отв. ред. Б.М. Келлер, Н.М. Чумаков. М.: Наука, 1983. 184 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.
- Чумаков Н.М.* К стратиграфии верхних горизонтов докембрия на Южном Урале // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1978. № 12. С. 35–48.
- Algeo T.J., Ingall E.* Sedimentary  $C_{org}/P$  ratios, paleocean ventilation, and Phanerozoic atmospheric  $pO_2$  // Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 2007. V. 256. P. 130–155.
- Algeo T.J., Maynard J.B.* Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems // Chem. Geol. 2004. V. 206. P. 289–318.
- Anbar A.D., Rouxel O.J.* Metal stable isotopes in Paleocyanography // Annu. Rev. Earth Plan. Sci. 2007. V. 35. P. 717–746.
- Anderson R.F., Winckler G.* Problems with paleoproductivity proxies // Paleocyanography. 2005. V. 20. PA3012. <https://doi.org/10.1029/2004PA001107>
- Arnold G.L., Anbar A.D., Barling J., Lyons T.W.* Molybdenum isotope evidence for widespread anoxia in Mid-Proterozoic oceans // Science. 2004. V. 304. P. 87–90.
- Averyt K.B., Paytan A.* A comparison of multiple proxies for export production in the equatorial Pacific // Paleocyanography. 2004. V. 19. PA4003. <https://doi.org/10.1029/2004PA001005>
- Bacconnais I., Rouxel O., Dulaquais G., Boye M.* Determination of the copper isotope composition of seawater revisited: A case study from the Mediterranean Sea // Chem. Geol. 2019. V. 511. P. 465–480.

- Bartley J.K., Khan L.C., McWilliams J.L., Stagner A.F.* Carbon isotope chemostratigraphy of the Middle Riphean type section (Avzyan Formation, Southern Urals, Russia): Signal recovery in a fold-and-thrust belt // *Chem. Geol.* 2007. P. 211–232.
- Beaumont V., Robert F.* Nitrogen isotope ratios of kerogens in Precambrian cherts: a record of the evolution of atmospheric chemistry? // *Precambrian Res.* 1999. V. 96. P. 63–82.
- Bogdanova S.V., Bingen B., Gorbatshev R. et al.* The East European Craton (Baltica) before and during the Assembly of Rodinia // *Precambrian Res.* 2008. V. 160. P. 23–45.
- Brennecke G.A., Herrmann A.D., Algeo T.J., Anbar A.D.* Rapid expansion of oceanic anoxia immediately before the end-Permian mass extinction // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.* 2011. V. 108. P. 17631–17634.
- Bruggmann S., Scholz F., Klæbe R.M. et al.* Chromium isotope cycling in the water column and sediments of the Peruvian continental margin // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2019. V. 257. P. 224–242.
- Brumsack H.-J.* The trace metal content of recent organic carbon-rich sediments: Implications for Cretaceous black shale formation // *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 2006. V. 232. P. 344–361.
- Calvert S.E., Pedersen T.F.* Geochemistry of recent oxic and anoxic sediments: implications for the geological record // *Mar. Geol.* 1993. V. 113. P. 67–88.
- Campbell I.H., Squire R.J.* The mountains that triggered the Late Neoproterozoic increase in oxygen: The Second Great Oxidation Event // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2010. V. 74. P. 4187–4206.
- Canfield D.E., Poulton S.W., Knoll A.H. et al.* Ferruginous conditions dominated later Neoproterozoic deep water chemistry // *Science.* 2008. V. 321. P. 949–952.
- Ciscato E.R., Bontognali T.R.R., Vance D.* Nickel and its isotopes in organic-rich sediments: implications for oceanic budgets and a potential record of ancient seawater // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2018. V. 494. P. 239–250.
- Condie K.C.* Chemical composition and evolution of the upper continental crust: contrasting results from surface samples and shales // *Chem. Geol.* 1993. V. 104. P. 1–37.
- Condie K.C., Wronekiewicz D.A.* The Cr/Th ratio in Precambrian pelites from the Kaapvaal Craton as an index of craton evolution // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1990. V. 97. P. 256–267.
- Condie K.C., Des Marais D.J., Abbott D.* Precambrian superplumes and supercontinents: a record in black shales, carbon isotopes, and paleoclimates? // *Precambrian Res.* 2001. V. 106. P. 239–260.
- Cox R., Lowe D.R.* Controls on sediment composition on a regional scale: a conceptual review // *J. Sed. Res.* 1995. V. A65. P. 1–12.
- Cox R., Lowe D.R., Cullers R.L.* The influence of sediment recycling and basement composition on evolution of mud-rock chemistry in the southwestern United States // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1995. V. 59. P. 2919–2940.
- Cullers R.L.* Implications of elemental concentrations for provenance, redox conditions, and metamorphic studies of shales and limestones near Pueblo, CO, USA // *Chem. Geol.* 2002. V. 191. P. 305–327.
- Cullers R.L.* The control on the major- and trace-element evolution of shales, siltstones and sandstones of Ordovician to Tertiary age in the Wet Mountains region, Colorado, U.S.A. // *Chem. Geol.* 1995. V. 123. P. 107–131.
- D'Arcy J., Gilleaudeau G., Peralta S., Frei R.* Redox fluctuations in the Early Ordovician oceans: an insight from chromium stable isotopes // *Chem. Geol.* 2017. V. 448. P. 1–12.
- de Villiers S., Dickson J.A.D., Ellam R.M.* The composition of continental weathering flux deduced from seawater Mg isotopes // *Chem. Geol.* 2005. V. 216. P. 133–142.
- Doyle K.A., Poulton S.W., Newton R.J. et al.* Shallow water anoxia in the Mesoproterozoic ocean: Evidence from the Bashkir Meganticlinorium, Southern Urals // *Precambrian Res.* 2018. V. 317. P. 196–210.
- Dymond J., Suess E., Lyle M.* Barium in Deep-Sea Sediment: A Geochemical Proxy for Paleoproductivity // *Paleoceanography.* 1992. V. 7. P. 163–181.
- Ernst R.E.* Large igneous provinces. Cambridge: Cambridge University press, 2014. 633 p.
- Ernst R.E.* Mafic-ultramafic large igneous provinces (LIPs): Importance of the pre-Mesozoic record // *Epi-sodes.* 2007. V. 30. P. 108–114.
- Ernst R.E., Wingate M.T.D., Buchan K.L., Li Z.X.* Global record of 1600–700 Ma Large Igneous Provinces (LIPs): Implications for the reconstruction of the proposed Nuna (Columbia) and Rodinia supercontinents // *Precambrian Res.* 2008. V. 160. P. 159–178.
- Fantle M.S., Higgins J.* The effects of diagenesis and dolomitization on Ca and Mg isotopes in marine platform carbonates: Implications for the geochemical cycles of Ca and Mg // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2014. V. 142. P. 458–481.
- Fiket Ž., Turk M.F., Ivanić M., Kniewald G.* Non-traditional isotope signatures in geological matrices as a tool for interpreting environmental changes throughout Earth's history – a review // *Geosciences.* 2019. V. 9.
- Frei R., Gaucher C., Poulton S.W., Canfield D.E.* Fluctuations in Precambrian atmospheric oxygenation recorded by chromium isotopes // *Nature.* 2009. V. 461. P. 250–253.
- Garver J.I., Royce P.R., Smick T.A.* Chromium and nickel in shale of the Taconic foreland: a case study for the provenance of fine-grained sediments with an ultramafic source // *J. Sed. Res.* 1996. V. 66. P. 100–106.
- Geochemistry of Sediments and Sedimentary Rocks: Evolutionary Considerations to Mineral Deposit-Forming Environments / Ed. D.R. Lentz // Geol. Ass. Canada. 2003. GeoText 4. 184 p.*
- Gilleaudeau G.J., Frei R., Kaufman A.J. et al.* Oxygenation of the mid-Proterozoic atmosphere: clues from chromium isotopes in carbonates // *Geochem. Perspect Lett.* 2016. V. 2. P. 178–187.
- Girty G.H., Hanson A.D., Knaack C., Johnson D.* Provenance determined by REE, Th, Sc analyses of metasedimentary rocks, Boyden Cave Roof Pendant, central Sierra Nevada, California // *J. Sed. Res.* 1994. V. B64. P. 68–73.
- Glass J.B., Wolfe-Simon F., Anbar A.D.* Coevolution of metal availability and nitrogen assimilation in cyanobacteria and algae // *Geobiology.* 2009. V. 7. P. 100–123.
- Gonzalez-Alvarez I., Kerrich R.* Weathering intensity in the Mesoproterozoic and modern large-river systems: A comparative study in the Belt-Purcell Supergroup, Canada and USA // *Precambrian Res.* 2012. V. 208–211. P. 174–196.

- Grosjean E., Adam P., Connan P., Albrecht P.* Effects of weathering on nickel and vanadyl porphyrins of a Lower Toarcian shale of the Paris basin // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2004. V. 68. P. 789–804.
- Gupta L.P., Kawahata H.* Downcore diagenetic changes in organic matter and implications for paleoproductivity estimates // *Global Planet. Change.* 2006. V. 53. P. 122–136.
- Guo B., Zhu X., Dong A. et al.* Mg isotopic systematic and geochemical applications: a critical review // *J. Asian Earth Sci.* 2019. V. 176. P. 368–385.
- Halverson G.P., Wade B.P., Hurtgen M.T., Barovich K.M.* Neoproterozoic chemostratigraphy // *Precambrian Res.* 2010. V. 182. P. 337–350.
- Hatch J.R., Leventhal J.S.* Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) Stark Shale Member of the Dennis Limestone, Wabaunsee County, Kansas, U.S.A. // *Chem. Geol.* 1992. V. 99. P. 65–82.
- Horton F.* Did phosphorus derived from the weathering of large igneous provinces fertilize the Neoproterozoic ocean? // *Geochem. Geophys. Geosyst.* 2015. V. 16. P. 1723–1738.
- Huerta-Diaz M.A., Morse J.W.* Pyritisation of trace metals in anoxic marine sediments // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1992. V. 56. P. 2681–2702.
- Jarvis I., Burnett W.C., Nathan Y. et al.* Phosphorite geochemistry: state of the art and environmental concerns // *Eclogae Geol. Helv.* 1994. V. 87. P. 643–700.
- Jones B., Manning D.A.C.* Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones // *Chem. Geol.* 1994. V. 111. P. 111–129.
- Kasemann S.A., Hawkesworth C.J., Prave A.R. et al.* Boron and calcium isotope composition in Neoproterozoic carbonate rocks from Namibia: evidence for extreme environmental change // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2005. V. 231. P. 73–86.
- Laakso T.A., Schrag D.P.* Regulation of atmospheric oxygen during the Proterozoic // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2014. V. 388. P. 81–91.
- Lenton T.M., Boyle R.A., Poulton S.W. et al.* Co-evolution of eukaryotes and ocean oxygenation in the Neoproterozoic era // *Nature Geosci.* 2014. V. 7. P. 257–265.
- Lenton T.M., Watson A.J.* Biotic enhancement of weathering, atmospheric oxygen and carbon dioxide in the Neoproterozoic // *Geophys. Res. Lett.* 2004. V. 31. L05202. <https://doi.org/10.1029/2003GL018802>
- Lyons T.W., Gill B.C.* Ancient sulfur cycling and oxygenation of the early biosphere // *Elements.* 2010. V. 6. P. 93–99.
- Mackenzie F.T., Ver L.M., Sabine C. et al.* C, N, P, S global biogeochemical cycles and modelling of global change // *Interactions of C, N, P and S, Biogeochemical Cycles and Global Changes* / Eds R. Wollast, F.T. Mackenzie, L. Chou // NATO ASI series. 1993. V. 14. P. 1–61.
- McLennan S.M.* Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes // *Geochemistry and mineralogy of rare earth elements* / Eds B.R. Lipin, G.A. McKay // *Rev. Mineral.* 1989. V. 21. P. 169–200.
- McLennan S.M., Taylor S.R.* Sedimentary rocks and crustal evolution: tectonic setting and secular trends // *J. Geol.* 1991. V. 99. P. 1–21.
- McLennan S.M., Hemming S.R., McDaniel D.K., Hanson G.N.* Geochemical approaches to sedimentation, provenance and tectonics // *Processes controlling the composition of clastic sediments* / Eds M.J. Johnsson, A. Basu // *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.* 1993. V. 284. P. 21–40.
- McLennan S.M., Taylor S.R., McCulloch M.T., Maynard J.B.* Geochemical and Nd-Sr isotopic composition of deep-sea turbidites: crustal evolution and plate tectonic associations // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1990. V. 54. P. 2015–2050.
- McMenamin M.A.S., McMenamin D.L.S.* The Emergence of Animals. The Cambrian Breakthrough, 1990. 217 p.
- Mills M.M., Ridame C., Davey M. et al.* Iron and phosphorus co-limit nitrogen fixation in the eastern tropical North Atlantic // *Nature.* 2004. V. 429. P. 292–294.
- Mitchell K., Mason P.R.D., Van Cappellen P. et al.* Selenium as paleo-oceanographic proxy: a first assessment // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2012. V. 89. P. 302–317.
- Morse J.W., Luther G.W.* Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1999. V. 63. P. 3373–3378.
- Moynier F., Vance D., Fujii T., Savage P.* The isotope geochemistry of zinc and copper // *Rev. Mineral. Geochem.* 2017. V. 82. P. 543–600.
- Naimo D., Adamo P., Imperato M., Stanzione D.* Mineralogy and geochemistry of a marine sequence, Gulf of Salerno, Italy // *Quat. Int.* 2005. V. 140–141. P. 53–63.
- Nesbitt H.W.* Mobility and fractionation of rare elements during weathering of a granodiorite // *Nature.* 1979. V. 279. P. 206–210.
- Nesbitt H.W., Young G.M.* Predictions of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1984. V. 48. P. 1523–1534.
- Och L.M.* Biogeochemical cycling through the Neoproterozoic-Cambrian transition in China: an integrated study of redox-sensitive elements. Ph.D. Thesis: University College London, 2011. 266 p.
- Och L.M., Shields-Zhou G.A.* The Neoproterozoic oxygenation event: environmental perturbations and biogeochemical cycling // *Earth Sci. Rev.* 2012. V. 110. P. 26–57.
- Papineau D.* Global biogeochemical changes at both ends of the Proterozoic: Insights from phosphorites // *Astrobiology.* 2010. V. 10. P. 165–181.
- Papineau D., Mojzsis S.J., Marty B.* Nitrogen isotopic composition of ammoniated phyllosilicates: case studies from Precambrian metamorphosed sedimentary rocks // *Chem. Geol.* 2005. V. 216. P. 37–58.
- Penniston-Dorland S., Liu X.-M., Rudnick R.L.* Lithium Isotope Geochemistry // *Rev. Mineral. Geochem.* 2017. V. 82. P. 165–217.
- Piper D.Z., Perkins R.B.* A modern vs. Permian black shale – the hydrography, primary productivity, and water-column chemistry of deposition // *Chem. Geol.* 2004. V. 206. P. 177–197.
- Pistiner J.S., Henderson G.M.* Lithium-isotope fractionation during continental weathering processes // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2003. V. 214. P. 327–339.
- Planavsky N.J., Rouxel O., Bekker A. et al.* The evolution of the marine phosphate reservoir // *Nature.* 2010. V. 467. P. 1088–1090.

- Planavsky N.J., Tarhan L.G., Bellefroid E.J. et al.* Late Proterozoic transitions in climate, oxygen, and tectonics, and the rise of complex life // *Earth-Life Transitions: Paleobiology in the Context of Earth System Evolution* / Eds P.D. Polly, J.J. Head, D.L. Fox // *Paleontol. Soc. Papers*. 2015. V. 21. P. 1–36.
- Plewa K., Meggers H., Kuhlmann H. et al.* Geochemical distribution patterns as indicators for productivity and terrigenous input off NW Africa // *Deep-Sea Res. Part I*. 2012. V. 66. P. 51–66.
- Pogge von Strandmann P.A.E., Stüeken E.E., Elliott T. et al.* Selenium isotope evidence for progressive oxidation of the Neoproterozoic biosphere // *Nature Commun.* 2015. V. 6: 10157.  
<https://doi.org/10.1038/ncomms10157>
- Prokoph A., Ernst R. E., Buchan K. L.* Time series analysis of Large Igneous Provinces: 3500 Ma to present // *J. Geol.* 2004. V. 112. P. 1–22.
- Quinby-Hunt M.S., Wilde P.* Thermodynamic zonation in the black shale facies based on iron-manganese-vanadium content // *Chem. Geol.* 1994. V. 113. P. 297–317.
- Rachold V., Brumsack H.-J.* Inorganic geochemistry of Albian sediments from the Lower Saxony Basin NW Germany: palaeoenvironmental constraints and orbital cycles // *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 2001. V. 174. P. 121–143.
- Rimmer S.M.* Geochemical paleoredox indicators in Devonian–Mississippian black shales, Central Appalachian Basin (USA) // *Chem. Geol.* 2004. V. 206. P. 373–391.
- Rollinson H.R.* Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. Essex: London Group UK Ltd, 1994. 352 p.
- Rudnick R.L., Gao S.* Composition of the Continental Crust // *Treatise Geochem.* 2003. V. 3. P. 1–64.
- Schnetger B., Brumsack H.-J., Schale H. et al.* Geochemical characteristics of deep-sea sediments from the Arabian Sea: a high-resolution study // *Deep-Sea Res. Part II*. 2000. V. 47. P. 2735–2768.
- Scott C., Planavsky N.J., Dupont C.L. et al.* Bioavailability of zinc in marine systems through time // *Nature Geosci.* 2012. V. 6. P. 125–128.
- Severmann S., Lyons T.W., Anbar A. et al.* Modern iron isotope perspective on the benthic iron shuttle and the redox evolution of ancient oceans // *Geology*. 2008. V. 36. P. 487–490.
- Shen Y., Zhang T., Hoffman P.F.* On the coevolution of Ediacaran oceans and animals // *Proc. Nat. Acad. Sci.* 2008. V. 105. P. 7376–7381.
- Sperling E.A., Rooney A.D., Hays L. et al.* Redox heterogeneity of subsurface waters in the Mesoproterozoic ocean // *Geobiology*. 2014. V. 12. P. 373–386.
- Stüeken E.E., Buick R., Bekker A. et al.* The evolution of the global selenium cycle: secular trends in Se isotopes and abundances // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2015. V. 162. P. 109–125.
- Sunda W.G., Barber R.T., Huntsman S.A.* Phytoplankton growth in nutrient rich seawater-importance of copper-manganese cellular interactions // *J. Marine Res.* 1981. V. 39. P. 567–586.
- Taylor S.R., McLennan S.M.* The chemical evolution of the continental crust // *Rev. Geophys.* 1995. V. 33. P. 241–265.
- Taylor S.R., McLennan S.M.* The Continental Crust: Its Composition and Evolution: An Examination Of The Geochemical Record Preserved In Sedimentary Rocks. Oxford: Blackwell, 1985. 312 p.
- Teng F.-Z.* Magnesium Isotope Geochemistry // *Rev. Mineral. Geochem.* 2017. V. 82. P. 219–287.
- Trappe J.* Phanerozoic phosphorite depositional systems: a dynamic model for a sedimentary resource system (Lecture Notes in Earth Sciences. V. 76). Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1998. 316 p.
- Tribovillard N., Algeo T.J., Lyons T., Riboulleau A.* Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: an update // *Chem. Geol.* 2006. V. 232. P. 12–32.
- Turgeon S., Brumsack H.-J.* Anoxic vs dysoxic events reflected in sediment geochemistry during the Cenomanian–Turonian Boundary Event (Cretaceous) in the Umbria–Marche basin of central Italy // *Chem. Geol.* 2006. V. 234. P. 321–339.
- Valentine J.W., Moores E.M.* Plate-tectonic regulation of faunal diversity and sea level: a model // *Nature*. 1970. V. 228. № 5272. P. 657–659.
- Veizer J., Mackenzie F.T.* Evolution of Sedimentary Rocks / *Treatise on Geochemistry* / Eds H.D. Holland, K.K. Turekian. Oxford: Elsevier, 2014. P. 399–435.
- Wanner C., Sonnenthal E.L., Liu X.M.* Seawater  $\delta^7\text{Li}$ : a direct proxy for global  $\text{CO}_2$  consumption by continental silicate weathering? // *Chem. Geol.* 2014. V. 381, 154–167.
- Wedepohl K.H.* The composition of the upper Earth's crust and the natural cycles of selected metals // *Metals and Their Compounds in the Environment* / Ed. E. Merian. Weinheim: VCH-Verlagsgesellschaft, 1991. P. 3–17.
- Wen H.J., Carignan J., Chu X. et al.* Selenium isotopes trace anoxic and ferruginous seawater conditions in the Early Cambrian // *Chem. Geol.* 2014. V. 390. P. 164–172.
- Wronkiewicz D.J., Condie K.C.* Geochemistry and mineralogy of sediments from the Ventersdorp and Transvaal Supergroups, South Africa: cratonic evolution during the early Proterozoic // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1990. V. 54. P. 343–354.
- Yamaguchi K.E., Johnson C.M., Beard B.L., Ohmoto H.* Biogeochemical cycling of iron in the Archean–Paleoproterozoic Earth: constraints from iron isotope variations in sedimentary rocks from the Kaapvaal and Pilbara Cratons // *Chem. Geol.* 2005. V. 218. P. 135–169.
- Yeasmin R., Chen D., Fu Y. et al.* Climatic–oceanic forcing on the organic accumulation across the shelf during the Early Cambrian (Age 2 through 3) in the mid-upper Yangtze Block, NE Guizhou, South China // *J. Asian Earth Sci.* 2017. V. 134. P. 365–386.
- Zhang F., Zhu X., Yan B. et al.* Oxygenation of a Cryogenian ocean (Nanhua Basin, South China) revealed by pyrite Fe isotope compositions // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2015. V. 429. P. 11–19.

## Geochemical Proxies of Endo- and Exospheric Processes in Sedimentary Sequences and in the Upper Precambrian Deposits of the South Urals

A. V. Maslov<sup>1, 2, #</sup>

<sup>1</sup>Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Acad. Vonsovsky str., 15, Yekaterinburg, 620016 Russia

<sup>2</sup>Geological Institute, Russian Academy of Sciences, Pyzhevsky lane, 7, Moscow, 119017 Russia

<sup>#</sup>e-mail: amas2004@mail.ru

The article characterizes some geochemical proxies of endo- and exospheric processes in sedimentary sequences and analyzes their average values in clayey rocks of the Upper Precambrian of the Southern Urals. It was shown that a gradual decrease in the  $\text{Th}/\text{Sc}_{\text{average}}$  in the Lower and Middle Riphean (Mesoproterozoic), ~1750...1300? Ma ago deposits to a certain extent correlates with the assembly and disintegration of the Columbia/Nuna supercontinent. The formation of Rodinia corresponds to two peaks (Biryán Member and Minyar Formation) of relatively high  $\text{Th}/\text{Sc}_{\text{average}}$  values. However, between them there are rocks with  $\text{Th}/\text{Sc}_{\text{average}}$  values comparable with those characteristic of the fine-grained clastic rocks of the Mashak plume episode (~1380 Ma). Variations in the  $\text{Th}/\text{Cr}_{\text{average}}$  in clayey rocks of the Lower and Middle Riphean also correlate quite well with the evolution of Columbia/Nuna, while for the Upper Riphean-Vendian (Neoproterozoic) interval, no significant changes in the  $\text{Th}/\text{Cr}_{\text{average}}$  are expressed. The foregoing gives reason to believe that the Grenville events did not make a significant contribution to the formation of deposits of the Jurmatau and Karatau groups. This allows us to conclude that the assembly and disintegration of Rodinia and the associated changes in the composition of rocks in the provenance areas did not have any noticeable effect on the thin-grained aluminosilicate rocks of the Riphean stratotype. The formation of the Middle and Upper Riphean sequences also occurred at relatively constant values of  $T_{\text{DM}}$  and  $\epsilon_{\text{Nd}}(\text{T})$ . The average values of the indicators of the redox parameters of the water of the Late Precambrian basins, which existed in the east (in modern coordinates) of the East European platform, indicate that the accumulation of their sedimentary infilling occurred predominantly under oxidizing or similar conditions. This contrasts markedly with the notion of the prevalence of ferruginous and euxinic environments in the World Ocean during the Late Precambrian. A comparison of the curves of variations in the mean values of  $\text{EF}_{\text{Ni}}$  and  $\text{EF}_{\text{Zn}}$  in clay rocks of the Southern Urals, as well as other paleoproductivity indicators, does not reveal any definite relationship between their excursions and global and subglobal exo- and endospheric events of the Late Precambrian. In the Early and Middle Riphean sequences, slightly higher than in PAAS, the  $\text{P}_2\text{O}_5$  values approximately correspond to the period of the existence of the Columbia/Nuna supercontinent, and lower values are typical for clay rocks, the formation of which occurred during its disintegration, although at that time the volume in the provenances of the basic igneous rocks-main phosphorus sources should have been bigger. During the existence of Rodinia, the clay rocks of the Upper Riphean contain both higher and lower values than the PAAS,  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{average}}$ . The same is true for the time of its disintegration. All of the above suggests that global and subglobal endo- and exospheric processes did not significantly affect the formation of sedimentary sequences of the Riphean and Vendian of the Southern Urals. More important here is the role of local factors.

**Keywords:** clayey rocks, geochemical proxies of endo- and exospheric processes, Upper Precambrian, Southern Urals.