

$m\text{Sr}/m\text{Ca}$

Э. ЮДОВИЧ
В. МАЙДЛЬ
И. ИВАНОВА

ГЕОХИМИЯ СТРОНЦИЯ В КАРБОНАТНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
КОМИ ФИЛИАЛ
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ

Я. Э. ЮДОВИЧ,
Т. В. МАЙДЛЬ, Т. И. ИВАНОВА

ГЕОХИМИЯ СТРОНЦИЯ В КАРБОНАТНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ

*(В связи с проблемой геохимической
диагностики рифов)*



ЛЕНИНГРАД
«НАУКА»
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
1980

Геохимия стронция в карбонатных отложениях. (В связи с проблемой геохимической диагностики рифов). Ю до в и ч Я.Э., М а й д л ь Т.В., И в а н о в а Т.И. Ленинград, „Наука“, 1980. 152 с.

На основании критического анализа литературы и собственных исследований палеозойских толщ Печорского Урала (около 1400 новых количественных анализов) пересмотрено значение Sr как фашиального индикатора. Ископаемые рифы, как правило, характеризуются пониженными (в 1,5–3 раза меньше кларковых) содержаниями Sr по сравнению с шельфовыми карбонатными толщами. Это явление не случайно и коренится в особенностях диагенеза рифов. Наиболее мощный (чаще всего – афашиальный) фактор, осложняющий фашиальную диагностику по Sr – это „эффект закрытой системы“. Как следствие „закрытых систем“ диагенеза возможно длительное (сотни миллионов лет) сохранение метастабильного арагонита и Mg-кальцита или наследующих им целестина и стронцианита. „Закрытые системы“ образуются при быстрой седиментации путем изоляции карбонатного осадка от наддонной воды глинистыми покрывками. Такого рода толщи переслаивания имеют большое значение как мощные ресурсы для эпигенетических концентраций Sr. Подробно обсуждается возможное значение закрытых систем как своеобразных „консервных банок“ – хранилищ палеоэкологической информации. Среди возможных индикаторов таких систем охарактеризованы геологические, литологические, минералогические и геохимические, в том числе изотопные. Два других афашиальных фактора в геохимии карбонатного Sr – эпигенетическая доломитизация и перераспределение Sr и, возможно, сингенетическое обогащение Sr некоторых геосинклинальных карбонатных толщ из эндогенного источника. Лит. – 287 назв., ил. – 30, табл. – 15.

О т в е т с т в е н н ы й р е д а к т о р
доктор геолого–минералогических наук Н. П. Ю ш к и н

ПРЕДИСЛОВИЕ

Главной целью предлагаемой вниманию читателя новой книги Я. Э. Юдовича, Т. В. Майдль и Т. И. Ивановой является разработка стронциевого критерия геохимической диагностики рифов. Все в книге подчинено достижению этой цели: и подбор аналитического материала, и специальные геохимические исследования осадочных палеозойских толщ на Печорском Урале, и анализ геохимической истории стронция в древних и современных рифах, и теоретические модели процессов накопления и перераспределения стронция в осадках. Работа методически стройна и ясна; геохимические критерии как бы сами вытекают из обсуждаемого материала, и сомневаться в их надежности не приходится. И если говорить только о стронциевой диагностике рифовых фаций, то писать редакторское предисловие, возможно, и не стоило бы. Авторы сами ясно расставили все акценты, строго направляя внимание и мысли читателя.

Поэтому мне хотелось бы обратить внимание читателя на другое: значение этой работы не ограничивается только решением задачи фациальной диагностики. В книге решаются с различной степенью глубины, но с неизменно новыми подходами по крайней мере еще три важные геохимические проблемы.

Первая проблема — это анализ распределения стронция в карбонатных породах и установление общих закономерностей геохимии стронция в процессах биогенного и абиогенного карбонатообразования. Несмотря на то что соответствующие разделы книги невелики по объему, авторы нашли способ сконцентрировать в них практически весь существующий к настоящему времени аналитический материал по данной проблеме, и сделанная ими сводка несомненно является сегодня наиболее полной и представительной. Она вносит серьезный вклад в геохимию седиментогенеза и биогеохимию и должна привлечь на себя внимание геохимиков. Геохимическая информация, содержащаяся в этой сводке, осмыслена еще далеко не полностью и сохраняет потенциал для новых теоретических изысканий.

Вторая проблема — регионально-геохимическая, охватывающая вопросы геохимии стронция в палеозойских толщах Печорского Урала. Авторы понимают здесь свою задачу несколько узко: „Все эмпирические закономерности в геохимии Sr, известные в мировой литературе, подтверждаются при исследовании ре-

гиональной геохимии Sr". Однако в данном случае региональные геохимические данные важны не столько для подтверждения общих закономерностей, сколько для решения целого ряда злободневных региональных задач.

Дело в том, что область смыкания платформ и геосинклиналей всегда рассматривалась как высокоперспективная на стронций и барий. Научно-исследовательскими и геологоразведочными работами последних лет не только подтверждены эти перспективы, но и открыт ряд месторождений барита и целестина в Западной зоне Урала, определены контуры Уральско-Новоземельской целестин-баритовой провинции. Однако прогнозная оценка территории, выбор направлений дальнейших работ, отработка поисковых методик затрудняются резко различным геохимическим обликом двух главных структурно-фациальных зон региона - Елецкой (шельф) и Лемвинской (континентальный склон). Стало ясным, что подход к этим зонам должен быть дифференцирован. Закономерности в геохимии стронция, установленные Я.Э. Юдовичем, дают возможность разобраться в геохимии главным образом Елецкой зоны и в общих чертах - сориентироваться в геохимии Лемвинской зоны. Опираясь на них, можно целеустремленно спланировать детальное геохимическое изучение зон и уже сейчас помочь решению ряда прикладных задач.

Третья проблема - разработка модели "закрытой системы" диагенеза, хорошо объясняющей геохимическую судьбу стронция в законсервированных карбонатных осадках. Эта модель заслуживает особого внимания и более детальной проработки в общегеохимическом аспекте, так как очевидно, что эффекты раннего перераспределения вещества в осадках в условиях ограниченной фильтрации и диффузии недоучитываются современными седиментогеохимическими теориями.

Книга Я.Э. Юдовича, Т.В. Майдль и Т.И. Ивановой "Геохимия стронция в карбонатных отложениях", насыщенная фактическим материалом и выдвигающая целый ряд новых перспективных проблем, мы надеемся, заинтересует широкий круг геохимиков, литологов, геологов, особенно работающих в районах с широким развитием карбонатных толщ.

Доктор геолого-минералогических наук

П. Ю ш к и н

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к геохимии Sr до последнего времени имел в основном „академический“ характер, ибо Sr не находил широкого применения в промышленности. Пиротехника и стекольное производство – этими традиционными отраслями почти исчерпывалось применение стронция [12].

Положение радикально изменилось с конца 60-х годов, когда Sr стали использовать (вместо Ba) в производстве цветных телевизоров. Применение карбоната стронция при изготовлении стекол для телевизионных экранов, для поглощения возникающего в кинескопе рентгеновского излучения, привело к огромному росту спроса на Sr. Об этом можно судить по цифрам роста производства целестинового концентрата за рубежом, приводимым В. В. Бурковым [12]:

1963–1968 гг.	14–18 тыс.т.
1969 г.	30 "
1970 г.	60 "

За три года (1968–1970) производство возросло в 3–4 раза, причем тенденция роста продолжает сохраняться. Итак, первое, что делает полезной любую попытку обобщения в геохимии Sr, – это его крупное экономическое значение. Второе – это важная роль Sr как геохимического индикатора, в первую очередь – для карбонатных пород, в которых Sr присутствует постоянно.) В частности, известны попытки использования Sr в качестве климатического индикатора [108]. Большой резонанс получили также исследования пригодности Sr в нефтяной геологии с целью геохимической диагностики рифовых толщ. Как можно судить по данным К. Вольфа и др. [24], некоторые западные нефтяные компании, обсуждая результаты таких работ, придавали им таким образом серьезное практическое значение. На русском языке этой проблеме был недавно посвящен отличный обзор В. Г. Кузнецова [54], который, однако, нельзя считать исчерпывающим.

В то же время геологу, особенно нефтянику, стало уже трудно ориентироваться в обширной литературе по геохимии Sr. Так, почти в каждой работе по современному карбонатным осадкам имеются данные и о содержаниях Sr, а библиография таких работ, приве-

денная, например, в монографии Дж. Миллимана [211], насчитывает более 1000 названий. Того же порядка и количество разнообразных публикаций, где имеются цифры содержания Sr в карбонатных породах. Поэтому потребность в обобщающих работах остается, хотя ряд таких работ уже написан [24, 123, 132, 149, 198, 211]. При этом, как показывает опыт составления сводок, одна лишь компиляция обычно дает неопределенные результаты; компилятору, который старается быть объективным, бывает очень трудно отдать предпочтение той или иной точке зрения. Однако задача облегчается, если компилятор обладает большим собственным материалом и может использовать его как модель для проверки имеющихся концепций.

Цель настоящей работы заключается в следующем: 1) в компактной форме представить обзор распределения Sr в карбонатных породах и осадках, отвечающий современному уровню знаний; 2) сообщить и обсудить новые данные, полученные нами на обширной коллекции палеозойских отложений Печорского Урала (свыше 1000 количественных анализов частных проб и около 300 – сборных проб); 3) обсудить возможность использования Sr в качестве геохимического индикатора, в частности для диагностики рифовых толщ, а также некоторые вопросы палеобиохимических реконструкций.

При выполнении этой работы авторы широко пользовались дружеской помощью своих коллег. Н. Г. Фридендер (Воркута) выполнял все полуколичественные спектральные анализы карбонатных пород, К. А. Чупрова тем же методом анализировала нерастворимые остатки, под руководством Л. П. Павлова выполнены все химические анализы. Л. З. Сарбей и А. Н. Шулепова (Воркута) помогли в изучении минералогического состава карбонатов (шлифы и тяжелые фракции). Все рентгеновские дифрактометрические анализы карбонатов выполнены Л. А. Хорошиловой.

Основные результаты работы были доложены на „Минералогическом семинаре“, регулярно действующем в рамках Сыктывкарского отделения ВМО, руководимого Н. П. Юшкиным, К. П. Януловым, М. В. Фишманом, М. П. Кетрис оказала большую помощь в статистической обработке аналитических данных. Ю. А. Ткачеву и В. А. Дедееву мы обязаны конструктивной критикой при рецензировании работы, а палеонтолог В. С. Цыганко любезно познакомил нас с некоторыми данными по геохимии ископаемых кораллов. Особо хочется отметить помощь лаборанта Л. П. Морохиной в полевых и лабораторных исследованиях и Н. В. Кошелевой – в оформлении работы. Авторы рады выразить признательность всем перечисленным товарищам.

АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ИССЛЕДОВАНИЙ
ПО ГЕОХИМИИ СТРОНЦИЯ В КАРБОНАТНЫХ ОБРАЗОВАНИЯХ

По геохимии Sr в карбонатных породах накопилась к настоящему времени большая литература. Если в отношении большинства других элементов-примесей данные по карбонатным породам, как правило, недостаточны, то в отношении Sr (и Mn), напротив, информация трудно обозрима, поскольку любой спектральный анализ открывает Sr в любой карбонатной породе.

В разные годы накопленные данные обобщались в обзорах и монографиях, однако нет такой сводки, где было бы охвачено хотя бы 50% всех имеющихся публикаций. Из наиболее важных работ отметим работы А. П. Виноградова и А. Б. Ронова [20, 21, 22], получившие широкую известность и дающие наиболее достоверную оценку кларка Sr для платформенных карбонатных толщ; монографию „Карбонатные породы“, переведенную на русский язык [24], и несколько появившихся в последние годы монографий по карбонатным осадкам и породам: Р. Батхурста [123], Ф. Липпмана [198], Дж. Миллимана [211] и сборники под редакцией Г. Фридмана [149], О'Брикера и др. [132].

Можно отметить два почти непересекающихся информационных потока в области геохимии карбонатных образований: а) публикации по геохимии и литологии современных карбонатных осадков в районах главным образом Карибского моря, а также и по глубоководным отложениям; они принадлежат в основном зарубежным авторам и пока еще сравнительно мало используются в нашей литературе; б) большое число публикаций по карбонатным породам нашей страны; эта информация, наоборот, плохо известна зарубежным геохимикам (мало цитируется).

На рис. 1-8 дана сводка данных о содержаниях Sr в карбонатных породах, карбонатных осадках и карбонатных скелетах современных и древних организмов. В отношении двух последних групп данные весьма неполны, ибо мы и не ставили задачу сбора таких данных, поскольку имеющиеся сводки [напр., 211] вполне достаточны.

При всякой компиляции возникает проблема компактного представления обобщенных данных, которую решают по-разному. Одна из самых неудачных попыток - таблицы в т. 2 монографии „Карбонатные породы“ [24, с. 14-26], напоминающие ребус. Более привле-

кательными представляются средние цифры, выведенные на обширном материале. Однако такие цифры слишком сильно свертывают исходную информацию, что не всегда приемлемо. Например, в оценках Дж. Миллимана [211] указаны первоисточники данных, но ни число данных, ни средние по выборкам не приведены, не указан и способ оценки генерального среднего. Последнее же часто в решающей степени определяет достоверность оценки [89].

Мы считаем, что, не имея дополнительной информации для подбора весовых коэффициентов (ясно, что генеральное среднее должно быть взвешенным), лучше ограничиться простым статистическим учетом, дающим вполне объективную картину распределения. Поэтому графики на рис. 1-8 изображают распределение числа выборок в функции сгруппированных содержаний Sr. Одной публикации отвечает одна или несколько выборок. Среднее по выборке либо заимствовалось из первоисточника, либо вычислялось нами по первичным данным. Часто нами же и формировались выборки по первичным аналитическим данным (например, группировали анализы по содержанию $MgCO_3$ и т.д.). Размер знака отражает объем выборки (число анализов), а штриховая нагрузка - литотип (для осадков и пород) или таксономическую группу (для карбонатных скелетов).

Таким образом, графики 1-8 показывают, насколько часто - по опубликованным данным - встречается то или иное среднее содержание Sr. Удобство таких графиков - в их полной объективности, а также в том, что показан весь массив исходных данных (все выборки). Каждый исследователь волен интерпретировать их по-своему, но обоснованность интерпретаций всегда легко проверить. Разумеется, распределение числа выборок (публикаций) не является полным аналогом распределения случайных величин, ибо можно предположить, что одни объекты систематически анализировались чаще, чем другие. Однако в целом такие графики отражают модальное содержание.

§ 1.1. Стронций в карбонатных скелетах современных беспозвоночных

На рис. 1 показано распределение числа публикаций о содержаниях Sr в карбонатных скелетах современных беспозвоночных. Большинство этих публикаций относится к раковинам моллюсков и к скелетам кораллов. Как можно видеть, в распределении Sr отмечаются два максимума: 0.1-0.3 и 0.7-0.9%. Вполне очевидно, что первый максимум, которому отвечает большинство моллюсков, а также иглокожие, губки, фораминиферы, многие водоросли, обусловлен кальциевым составом скелетов, а второй, в котором преобладают кораллы, - арагонитовым составом. Колебания содержаний Sr между

этими модальными значениями обусловлены: а) наличием скелетов, содержащих как кальцит, так и арагонит; б) наличием кальцитов с переменными количествами $MgCO_3$ — от высокомагнезиальных у иглокожих до низкомагнезиальных у фораминифер; в) неодинаковой способностью организмов аккумулировать Sr даже при одинаковой минералогии скелетов. Так, по данным Х.Одума и Х.Левенштама [200, 224, 225], в ряду эволюции беспозвоночных более продвинутые формы (такие, как моллюски) приобрели повышенную способность к дискриминации Sr (по сравнению с Ca) в сравнении с более примитивными формами (такими, как мшанки, например). Этого мнения придерживаются и некоторые другие палеонтологи [164, 165].

§ 1.2. Стронций в современных карбонатных отложениях

Данные, представленные на рис.2, показывают, что средние содержания Sr в современных осадках укладываются в интервал: от менее 0.1 до 1.1%, т.е. охватывают целый порядок. В каждом конкретном типе карбонатного осадка среднее содержание Sr в решающей степени определяется его минералогией: если в составе карбонатного (как правило, скелетного) материала преобладает арагонит, то осадок содержит много Sr; чем меньше доля арагонита, тем ниже содержание Sr. Самыми низкими содержаниями Sr отличаются диагенетические доломиты, или протодолмиты, — образования, довольно экзотичные для современных осадков. Кроме того, высокомагнезиальные кальциты, как правило, более стронциевые, чем низкомагнезиальные; в последних содержание стронция (пример — фораминиферы) близко к 0.1%, а в первых достигает 0.3–0.4%.

§ 1.3. Стронций в карбонатных скелетах ископаемых беспозвоночных

По данным рис.3, средние содержания Sr в карбонатных фоссилиях охватывают даже больший интервал, чем в современных раковинах: от менее 0.1 до 1.2%, но фактического материала здесь значительно меньше. При этом вполне выдерживается тенденция, установленная для современных скелетов: богаты Sr именно арагонитовые раковины, которые, однако, редко сохраняются в отложениях древнее третичных, хотя известны находки арагонита в раковинах даже ордовикских наutilusов [161]. Тот факт, что некоторые (сохранившиеся) палеозойские арагонитовые раковины имеют отношение Sr/Ca выше, чем в их современных аналогах, дал в свое время повод Х.Левенштаму [202] выдвинуть идею „эволюционного биохимического тренда“, т.е. эволюционного развития у беспозвоночных способности дискриминировать Sr. Однако причина этого явления может быть совсем иной и скорее всего заключается в дополнительном обогащении Sr отмерших раковин в диагенезе [110, 228, 231, 260, 272].

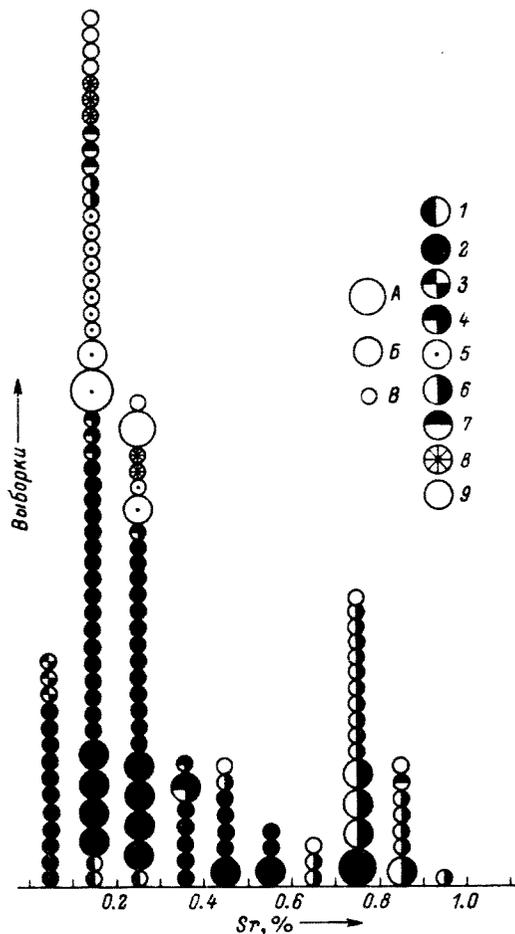


Рис. 1. Средние содержания Sr в карбонатных скелетах современных беспозвоночных и в известковых водорослях.

1 - членистоногие, 2 - моллюски, 3 - брахиоподы, 4 - мшанки, 5 - иглокожие, 6 - кораллы, 7 - губки, 8 - фораминиферы, 9 - водоросли. Число анализов (объем выборок): А - более 30, Б - 10-30, В - менее 10 или неопределенное. Используются опубликованные данные [23, 24, 27, 49, 129, 146, 151, 159, 193, 199, 205, 206, 229, 247, 268, 278].

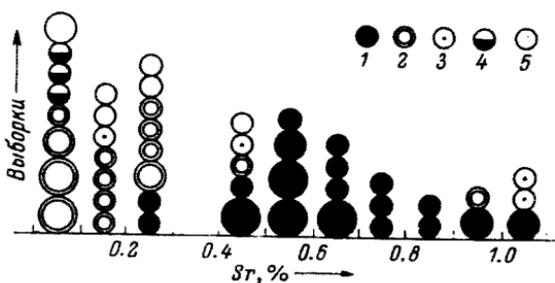


Рис. 2. Средние содержания Sr в современных карбонатных осадках.

1 - заведомо рифовые образования, 2 - шламовые, 3 - оолитовые (обычно арагонитовые), 4 - доломитовые, 5 - неохарактеризованные. Размер знаков - см. рис. 1 (А, Б, В). Используются опубликованные данные [24, 56, 146, 151, 170, 193, 204, 207, 210, 216, 219, 230, 240, 244, 253, 274, 280].

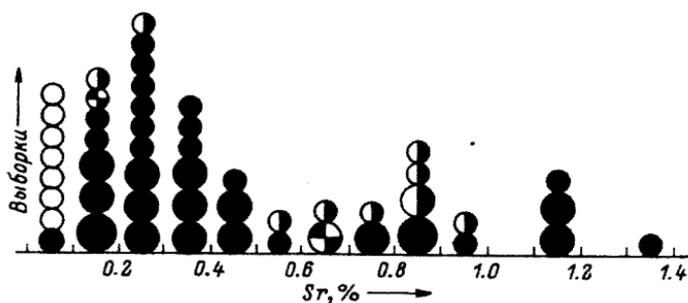


Рис. 3. Средние содержания Sr в ископаемых карбонатных скелетах беспозвоночных.

Условные обозначения см. на рис. 1. Используются опубликованные данные [49, 67, 137, 157, 164, 165, 195, 201, 228, 231, 239, 260, 266].

Нередко отмечают [189, 263] и др., что раковины богаче Sr, чем вмещающая их карбонатная порода. Причина этого явления разбирается в гл. 4.

§ 1.4. Стронций в кайнозойских и мезозойских карбонатных породах

Данные рис.4, 5 показывают, что между кайнозойскими и мезозойскими отложениями имеется существенная разница по содержаниям Sr. В то время как в кайнозойских отложениях примерно в 60% выборок содержания Sr лежат выше кларковых для карбонатных пород (кларк составляет 0.03–0.04%), в мезозойских толщах доля таких выборок составляет только 37%. При этом характерно, что из 12 учтенных публикаций по рифогенным отложениям только в двух средние содержания Sr сопоставимы с таковыми в современных рифовых телах (0.1–0.2%), а в прочих они не просто ниже, но, как правило, даже ниже кларковых. Кроме того, пониженными содержаниями Sr характеризуются доломитовые породы. В то же время повышенные содержания Sr в мезозойских отложениях нередко несут глинистые известняки и мергели. Причина этого явления будет подробно рассмотрена в гл.4.

Существенно отметить, что порода, которая, как полагают, практически не претерпела диагенеза – писчий мел [222], также отличается вышекларковыми содержаниями Sr.

§ 1.5. Стронций в палеозойских карбонатных породах

Как видно из данных рис.6, большинство всех выборок укладывается в интервал средних содержаний от менее 0.01 до 0.07%, что согласуется с представлением о кларке Sr на уровне 0.03–0.04%. Большинство средних содержаний, которые можно расценить как аномальные (более 0.07%), так же как и в мезозойских толщах, отвечают глинистым известнякам и мергелям. Хотя данных по рифогенным толщам очень мало, по крайней мере 7 из 8 учтенных выборок дают нижекларковое среднее содержание Sr – не выше 0.02%. Среди повышенных содержаний Sr некоторые выборки отвечают доломитам – скорее всего это доломиты эвапоритовые, т.е. седиментационные; недостаток геологического материала не позволил нам уверенно отнести их в группу эвапоритовых отложений. Кроме того, некоторые из доломитов – глинистые, и причина их обогащений может быть такой же, как и для глинистых известняков (см. гл.4).

В целом же среднее содержание Sr в палеозойских карбонатах несомненно более низкое, чем в мезозойских. Это явление было, в частности, обнаружено при изучении карбонатных толщ Русской платформы [20, 21, 22], и его считали возможным связывать с направленной эволюцией состава океанской воды (постепенное обогащение ее Sr). Однако это кажется нам не единственным и даже не самым вероятным объяснением; скорее всего (о том же говорят содержания Sr в докембрийских карбонатах – см. § 1.6) содержание Sr в водах океана не изменялось существенным образом, а разница в содержаниях Sr между более молодыми и палеозойскими тол-

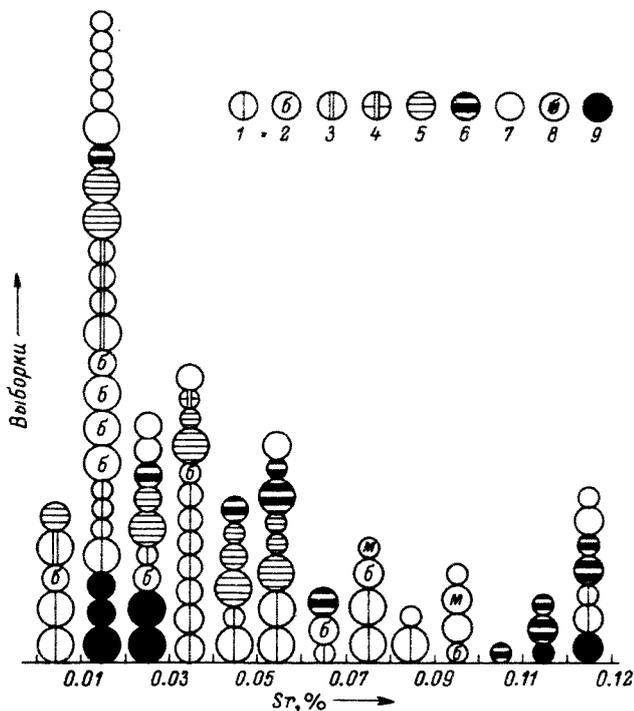


Рис. 4. Средние содержания Sr в мезозойских карбонатных отложениях.

1 - известняки, 2 - органогенные известняки, 3 - доломиты, 4 - известково-доломитовые породы, 5 - глинистые карбонатные породы, 6 - мергели, 7 - неохарактеризованные „карбонатные породы“, 8 - мел, 9 - рифогенные образования. Размер знаков см. рис.1 (А, Б, В). Используются опубликованные данные [22, 42, 46, 57, 73, 92, 122, 124-126, 138, 143, 145, 177, 183, 185, 234, 236, 266, 267, 269, 270].

щами вызвана просто большей встречаемостью в молодых отложениях арагонита.

§ 1.6. Стронций в докембрийских карбонатных породах

Данные рис. 7 малочисленны, но все же можно отметить, что принципиальный характер распределения Sr в отложениях докембрия такой же, как и в палеозойских: примерно тот же диапазон и, по-видимому, близкий кларк. Причина Встреченных здесь аномальных

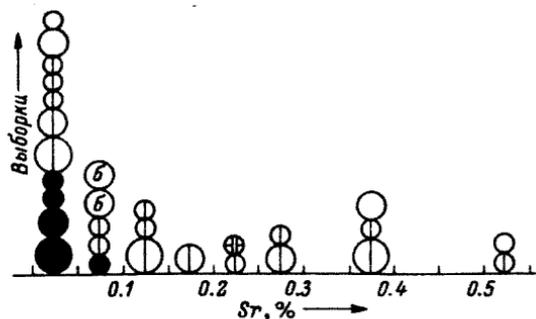


Рис. 5. Средние содержания Sr в кайнозойских карбонатных отложениях.

Условные обозначения см. на рис. 4. Использованы опубликованные данные [6, 22, 46, 73, 153, 172-174, 177, 190, 195, 244].

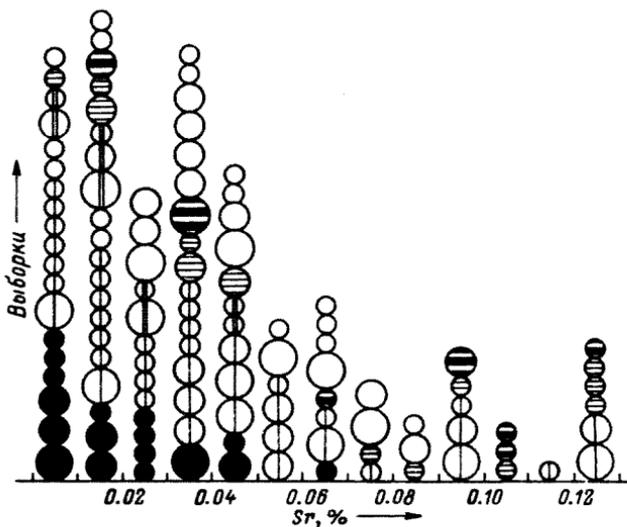


Рис. 6. Средние содержания Sr в палеозойских карбонатных отложениях.

Условные обозначения см. на рис. 4. Использованы опубликованные данные [1, 3, 22, 25, 29, 42, 46, 55, 58, 59, 62, 63, 94, 97, 122, 134, 143, 146, 147, 159, 169, 177, 183, 186, 189, 211, 263].

Рис. 7. Средние содержания Sr в докембрийских карбонатных отложениях.

Условные обозначения см. на рис. 4. Используются опубликованные данные [2, 5, 22, 26, 75, 80, 99].

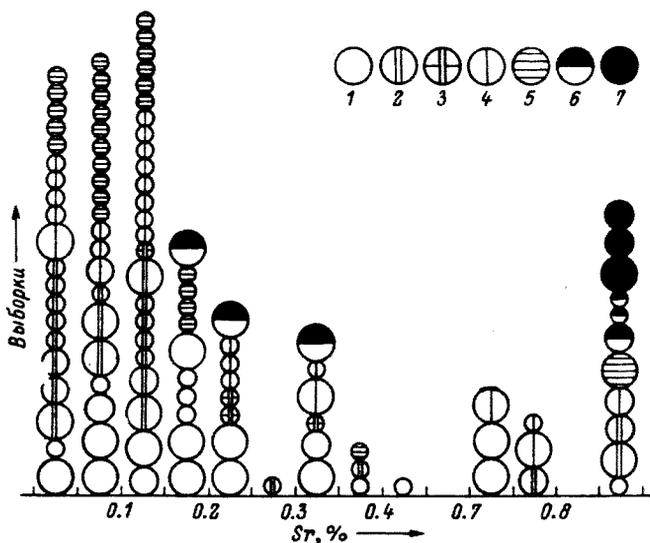
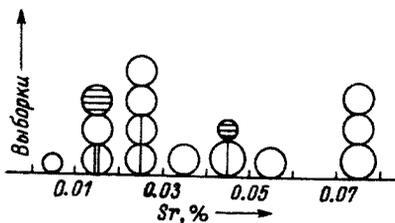


Рис. 8. Средние содержания Sr в карбонатных эвапоритовых отложениях.

1 - „карбонатные породы”, более точно не охарактеризованные; 2 - доломиты; 3 - известково-доломитовые породы; 4 - известняки; 5 - глинистые карбонатные породы, мергели; 6 - карбонатно-сульфатные породы; 7 - породы с макроскопическим целестином. Используются опубликованные данные [7, 8, 18, 28, 46, 48, 51, 59-62, 66, 74, 78, 81, 119, 133, 215, 242, 275].

содержаний пока не ясна вследствие недостатка данных: почти все аномальные выборки представляют ближе не охарактеризованные „карбонатные породы”. Поскольку причины аномалий могут быть различными (эвапоритовый характер отложений, повышенная глинистость?), какие-либо интерпретации пока преждевременны. Можно лишь предположить, что арагонит мог находиться и в осадках докембрийских морей.

§ 1.7. Стронций в эвапоритовых толщах

Данные рис.8 ясно свидетельствуют о том, что эвапоритовые карбонатные толщи обогащены стронцием: большинство всех выборок показывает средние содержания выше кларка, при этом львиная доля таких выборок отвечает аномальным и резко аномальным содержаниям: от 0.1% до содержаний, больших 1%. Все самые высокие содержания Sr (большие 0.8%) отвечают либо породам с микроскопическим целестином, либо таким, в которых можно уверенно предполагать наличие акцессорного целестина.

Эмпирическая закономерность, давно установленная А.П.Виноградовым, Н.М.Страховым и другими советскими исследователями [18, 86], заключается в том, что в непрерывной колонке эвапоритовых отложений Sr закономерно обогащает слои, пограничные между доломитами и гипсами (ангидритами). Именно к этому моменту развития эвапоритового бассейна приурочено начало выделения стронция в самостоятельную минеральную фазу - целестин.

Теоретическое объяснение этой эмпирической закономерности оказалось довольно сложным. Дело в том, что современная морская вода (и, как полагают, вода древних океанов) сильно недосыщена сульфатом стронция. При растворимости $SrSO_4$ в морской воде, равной 0.25 мг/100 мл, его реальное содержание составляет всего 1.677 мг/100 мл. Получается, что для достижения предела растворимости (начала садки целестина) нужно сгустить морскую воду в 8.25: 1.677=5 раз. Фактически же выпадение целестина начинается несколько раньше. Причина в том, что по мере сгущения морской воды растворимость $SrSO_4$ не остается постоянной, а падает, несмотря на то, что в растворах $NaCl+KCl$ она, наоборот, должна сильно увеличиваться. По-видимому, возрастание концентрации сульфат-иона оказывает более сильное влияние на растворимость $SrSO_4$, чем увеличение концентрации хлоридов. Так, по экспериментальным данным Г.Мюллера и Х.Пухельта [218], растворимость $SrSO_4$ составляет при разных сгущениях морской воды (в мг/100 мл):

Разбавление в 8 раз	11
Сгущение в 2 раза (начало садки доломита)	7.5
" в 3.35 раза (начало садки гипса)	6.6
" в 12 раз (начало садки галита)	4.6
" в 64 раза (начало садки K-Mg хлоридов, сульфатов)	2.2
Сгущение в 128 раз	1.68

Как видим, лишь при сильнейших сгущениях растворимость $SrSO_4$ в морской воде становится равной его современному содержанию в воде океанов. Тем не менее садка целестина начинается уже при сгущениях, близких к четырехкратному, т.е., по Н.М.Страхову [84, с.266], - при солёности, близкой к 14%. Эксперименты показывают, что садка целестина начинается как раз тогда, когда кривые убыва-

ющей растворимости $SrSO_4$ в морской воде и возрастающей вследствие сгущения концентрации $SrSO_4$ пересекаются: именно эта точка отвечает сгущению воды, близкому к четырехкратному.

Эмпирическая закономерность: обогащение эвапоритовой колонки Sr на границе доломитов (внизу) и ангидритов (вверху) проявляет себя и при обратном ходе эвапоритового процесса – при смене каменной соли сульфатами, а затем карбонатами. Действительно, рассолонение эвапоритового бассейна связано с поступлением в него свежих морских вод, содержащих сульфат, поэтому горизонт с целестином снова должен появляться на границе ангидритов (внизу) и доломитов (вверху). Исходя из такой теоретической схемы, украинские авторы вначале предсказали, а затем и открыли целестиновые горизонты в Предкарпатском сероносном бассейне [32].

Однако обогащение Sr эвапоритовых толщ обязано не только присутствию в них целестина. Ясно, что при постоянстве коэффициента распределения K_{Sr} накопление Sr в воде по мере ее сгущения приведет к тому, что хемогенные карбонаты Ca (в первую очередь арагонит) должны обогащаться стронцием. А.П. Виноградов [17, с.52] указывает, что в хемогенных арагонитах содержится до 4% Sr , а в хемогенном кальците 0.5%. Кажется, что данные по обогащению Sr эвапоритовых доломитов в сравнении с известняками противоречат такому предположению. Однако скорее всего это обогащение только кажущееся: в таких доломитах может содержаться стронциеносный ангидрит (0.5% Sr), дисперсный целестин или же, что очень часто, примесь хемогенного кальцита, который, по-видимому, и является реальным носителем Sr . Таким образом, если эвапоритовый процесс не зашел далеко и не достиг сульфатной стадии, можно предположить, что хемогенные карбонаты Ca (которые начинают садиться уже при повышении солености вдвое) будут существенно обогащены стронцием.

Описанная схема поведения Sr в морском галогенезе может сильно усложняться явлениями метаморфизации вод эвапоритовых бассейнов – водами континента, содержащими много гидрокарбоната кальция. В чистой воде растворимость $SrCO_3$ на целый порядок ниже растворимости $SrSO_4$, поэтому при наличии гидрокарбонатных вод нужно считаться с возможностями садки не только сульфата, но и карбоната Sr . Данный вопрос был специально изучен Н.С. Скибой [77], который связал появление тех или иных фаз с отношением ионов карбоната и сульфата в воде бассейна:

Соотношение $CO_3^{''}/SO_4^{''}$	Твердые фазы
Более 2.8, пресноводный тип	$CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$
2.8–0.000925, пресноводно-морской	$CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaSO_4$
0.000925–0.0002, осолоняющийся тип	$CaSO_4$, $SrSO_4$, $BaSO_4$
Менее 0.002, лагунный тип	$CaSO_4$, $SrSO_4$, $BaSO_4$

Примечание. Выделена преобладающая фаза.

§ 1.8. Стронций и диагенетическая история карбонатных пород

Уже к началу 1960-х годов было сделано основное обобщение в геохимии карбонатного стронция. Суть этого обобщения в немногих словах может быть сформулирована следующим образом. Современное содержание Sr в карбонатных породах — есть реликтовое, значительно меньшее первичного содержания в карбонатных осадках; основным процессом было сбрасывание в диагенезе Sr в поровый флюид в процессе трансформации первичных метастабильных фаз: арагонита и магнезиального кальцита. Одной из первых работ по древним отложениям, в которой, по сути дела, уже было обнаружено влияние диагенеза на содержание Sr в карбонатных породах, была известная статья Дж. Калпа и сотр. [189], хотя сами авторы интерпретировали свой материал в несколько иной плоскости (геохимическая история Sr в океане). Ими было подобрано несколько сотен парных образцов, представляющих собой ископаемые карбонатные раковины и вмещающую их породу. В детали состава вмещающих пород авторы не входят, но по опыту других работ можно предположить, что в основном это были детритовые известняки. Обнаружилась удивительная закономерность: содержания Sr в раковинах оказались в среднем в 2 раза большими, чем во вмещающих породах: число атомов Sr на 1000 атомов Ca составило в среднем для 155 образцов известняков 0.71, а для 198 извлеченных из них ископаемых раковин — 1.88. При этом отношение было гораздо выше для раковин без внешних признаков перекристаллизации; для 103 таких ископаемых (брахиоподы, пелелиподы, гастроподы) среднее отношение составило 2.76. Характерно, что $Sr-10^3/Ca$ было самым высоким в молодых миоценовых ископаемых формации Калверт; для 155 раковин оно составило 3.10. Наконец, важным открытием авторов было обнаружение ими целестина в составе перекристаллизованных раковин. Они объяснили это сбрасыванием Sr в процессе перекристаллизации первичного арагонита. В полной мере значение этой работы можно оценить только теперь, когда наши представления о диагенетической истории Sr значительно пополнились. Становится ясным, что все это закономерно, ибо диагенетическая потеря Sr должна в первую очередь затронуть материал вмещающего высокопористого осадка; раковина же, длительное время сохраняющая свой первичный состав в результате защитного действия скрепляющего ее органического вещества, должна отдавать свой Sr гораздо медленнее. В последующие годы были получены многочисленные данные о том, что органическое вещество карбонатных скелетов выполняет в диагенезе важную „превентивную“ функцию, силь-

но тормозя диагенетическую трансформацию нестабильных карбонатных фаз [212, 213, 235, 248, 249].

После исследования Дж. Калпа и сотр. [189] ясные указания на потерю Sr в диагенезе были сделаны в ряде работ: Р. Ривелла и Р. Фэйрбриджа (232), Х. Одума (224), в сводке Д. Графа (159), в палеозоологических статьях К. Турекьяна и Р. Армстронга [259, 260] и целого ряда других авторов [136, 163, 180, 225, 228, 239].

Наибольшую известность получило исследование Ф. Стели и Дж. Хауэра [244] благодаря четкой постановке задачи и очень удачному подбору материала исследований. Авторы работали в основном на материале из р-на Южной Флориды, Багамских банок и привлекли также к рассмотрению небольшое количество образцов современных осадков Южного и Восточного Китайского морей и Персидского залива. Были изучены минералогия и содержания элементов-примесей современных карбонатных осадков и сравнимых с ними по условиям формирования плейстоценовых карбонатных пород, уже явно прошедших стадию диагенеза. Оказалось, что в современных мелководно-шельфовых карбонатных осадках около 70% составляют термодинамически нестабильные фазы — арагонит и магнезиальный кальцит, т.е., по Ф. В. Чухрову [96], — „минералы-эфемеры“. В то же время литифицированные плейстоценовые карбонатные породы практически нацело состоят из обычного устойчивого низкомагнезиального кальцита. Стало очевидным, что превращение ассоциации нестабильных карбонатных минералов в стабильный кальцит — есть результат диагенеза. В этом процессе Sr сбрасывается в поровый флюид из богатого им арагонита и покидает осадок; из поровых флюидов кристаллизуется вторичный (диагенетический) кальцит, гораздо более бедный стронцием.

В дальнейшем аналогичные данные получили многие другие авторы, которые располагали отличными природными полигонами для изучения карбонатного диагенеза — на побережье и шельфе Флориды, на Багамских банках, на о-ве Барбадос (Карибский бассейн) и др. Например, Х. Гуделл и Р. Гарман [158] описали керн скважины, пройденной на о-ве Андрос (Багамы). В поверхностных слоях и в более древних отложениях голоцена арагонит преобладал над кальцитом. Однако глубже арагонит быстро исчезал, и авторы пришли к выводу, что глубина полного перехода арагонита в кальцит равна приблизительно 40 футам.

Накопленные данные позволили К. Х. Ведеполу сформулировать в 1969 г. следующее обобщение [280, с.18]: „Низкие содержания стронция в карбонатных породах могут рассматриваться лишь как продукт далеко зашедшего диагенетического перераспределения вещества после отложения первичных карбонатов“.

§ 1.9. Стронций в рифогенных образованиях

На основании данных, сведенных на рис.4-6, рассмотрим несколько подробнее содержание стронция в рифовых отложениях, разделив их на две группы: а) современные рифы, б) ископаемые рифы.

Современные рифы. Материалы о содержаниях Sr в современных рифовых комплексах довольно обширны; они получены на прекрасных „полигонах“, где удобно изучать разнообразные фации современных рифов, — больше всего на флоридском шельфе, в Карибском бассейне, в меньшей степени — у берегов Австралии. Крупные работы выполнены также биологической станцией на Бермудах; часть из них собрана в коллективной монографии „Карбонатные цементы“ [132]. Наиболее важные работы, посвященные распределению Sr по фациальным зонам багамских и карибских рифов, рассмотрены в недавней сводке В.Г. Кузнецова [54], поэтому вновь излагать их не имеет смысла. Приведем лишь основные выводы, которые легко получить из рассмотрения большинства работ [129, 146, 149, 150, 204, 239, 240, 244].

1. В сложной фациальной обстановке современных рифовых областей (область собственно рифовой платформы, частично поднятой над уровнем воды; область тиховодья с тыльной, обращенной к континенту стороны рифа, иногда отшнурованная от океана и превращенная в лагуну; более мелкие ландшафтные элементы в пределах рифа и зарифовой фации; область глубоководья с мористой части рифа — предрифовая фация и др.) содержание Sr определяется долей арагонита в карбонатном осадке.

2. Поскольку арагонит характерен главным образом для рифостроителей (кораллов, моллюсков), то, как правило, содержания Sr есть функция расстояния от рифа — они максимальны в теле рифа и снижаются на удалении от него. Как пишет В.Г. Кузнецов [54, с. 28], „... в современных осадках содержания стронция увеличиваются от мелководных зарифовых к рифовым, а далее резко снижаются в глубоководных морских“.

Итак, все имеющиеся данные показывают, что для современных рифов, как правило, характерны самые высокие содержания Sr по сравнению с другими фациальными типами карбонатных осадков (исключая эвапоритовые лагуны, где возможна химическая садка celestina).

Ископаемые рифы. В отличие от современных рифов для рифов ископаемых, как общее правило, характерно совершенно противоположное распределение Sr: содержания Sr в них чаще всего понижены по сравнению с другими фациальными типами карбонатных отложений. Необходимо предварительно указать на ряд трудностей, возникающих при изучении ископаемых рифов.

Во-первых, диагностика рифовых древних толщ очень непроста; она осложняется отсутствием общепринятых классификаций фашиальных зон рифовых комплексов, генетическим разнообразием рифогенных построек (от небольших биогермов до мощных массивов), а также их возможной эволюцией во времени, что может поставить под вопрос правомерность сопоставления данных по разновозрастным массивам.

Во-вторых, в геохимических работах не всегда удается обеспечить одинаковую базу сравнения, т.е. сравнить рифовые карбонаты с разновозрастными нерифовыми карбонатами сходного литологического состава. Можно встретить работы, где рифовые доломиты сравниваются с нерифовыми известняками, хотя любые известняки и доломиты, как правило, резко различаются по содержаниям Sr. Иногда сравнивают породы сходные, но содержащие неодинаковое количество нерастворимого остатка; если это может (косвенно - см. гл. 4) отразиться даже на содержаниях карбонатного Sr, то самым непосредственным образом сказывается на содержаниях терригенных компонентов (Ti, V и др.), вследствие чего они не могут иметь диагностического значения.

В-третьих, диагностика фаций собственно рифа и глубоководных предрифовых фаций может осложняться участием материала тела рифа, скатившегося по крутым склонам в глубину или вынесенного туда течениями. От того, в какой мере этот материал перед захоронением успел подвергнуться диагенетическим процессам, будет зависеть итоговое распределение Sr. Не исключено, что иногда обломки молодого рифа, богатые арагонитом, так быстро захоронились у подножия рифа, что часть аганонита могла сохраниться от трансформации.¹ Некоторую информацию об этих процессах можно почерпнуть из работы Р. Харриса и О. Пилки [167], изучавших состав поровых вод и минералогии карбонатных осадков на Бермудах.

В числе немногих детальных работ с хорошей литологической основой может быть названа монография Е. Флогеля и Э. Флогель-Каллер [145], посвященная изучению верхнетриасового рифа Саувад в Северных Известняковых Альпах. Из самого тела рифа было количественно проанализировано 59 образцов; среднее содержание Sr (наш пересчет со SrCO₃ в оригинале) около 320 г/т, а с исключением четырех очень богатых проб - около 230 г/т. Таким образом, несмотря на молодость изучавшейся толщи (мезозой), содержания Sr заметно ниже мирового кларка для карбонатных пород. При этом глубоководные отложения предрифовой фации намного богаче Sr - свыше 1150 г/т! Напротив, зарифовая фация, представленная хорошо сортированными калькаренидами и локально кальцилититами, т.е. обломочными карбонатными породами, в среднем даже беднее Sr, чем само тело рифа, - около 180 г/т. В этом нет

¹ В гл.2 мы увидим иллюстрацию этого процесса на примере отложений D₁-D₂ в Мало-Печорском районе западного склона Урала.

ничего удивительного, ибо отложения зарифовой фации, судя по всему, представлены обломками самого рифа и могли быть дополнительно изменены по сравнению с материалом тела рифа.

Х. Флюгель и К. Ведеполь [146], изучавшие верхнеюрские рифы Австрии, установили, что во всех четырех выделенных ими „микрофациях“ (литотипах) – биоспаритовой, биомикритовой, микритовой с примесью биодетритовой и брекчиевой содержания Sr (110–232 г/т по средним для выборок и 75–325 г/т по индивидуальным пробам) существенно ниже, чем в предрифовых батипелагических фациях и склоновых турбидитах (830–450 г/т по средним данным и 370–3200 г/т по единичным пробам). Обработав эти данные, В.Г. Кузнецов [54, с. 32, рис.5–5,6] построил профиль через риф и прилегающие к нему зоны, на котором риф выделяется глубоким минимумом по Sr. Х. Кольман и Г. Курат [185] изучили один из самых крупных рифовых массивов Восточной Австрии – верхнетриасовый массив Гозаукамм. По данным анализов 120 проб они выявили содержания Sr в основных фациальных зонах рифового массива: предрифовой, собственно рифовой и зарифовой, подразделенной на ближнюю, прилегающую к рифу (тыльнорифовую) и дальнюю. Пересчитав приведенные ими средние данные со $SrCO_3$ на Sr, получим следующее (в г/т):

Предрифовые отложения, 63 пробы	210
Центральная часть рифа, 25 проб	201
Тыльнорифовая фация, 21 проба	195
Дальняя зарифовая фация, 10 проб	197

Таким образом, содержание Sr во всех фациальных зонах рифа практически одинаковое и, что для нас самое главное (об этом авторы не упоминают), – очень низкое, по крайней мере в полтора-два раза более низкое, чем кларк для карбонатных пород.

В. Бауш [124] исследовал на содержание Sr около 180 проб из всех фаций мальма на территории Французской, Южной Немешкой (Швабской) и Швейцарской Юры. Данные приведены им на графиках – схематических стратиграфических колонках как по отдельным скважинам (две колонки), так и в виде сводных разрезов по мальму. Автор различает два главных литотипа: слоистые (обычно более глинистые) и массивные известняки; последние он отождествляет с рифовыми. Оказалось, что рифовые массивные известняки значительно беднее по Sr, чем слоистые (с.89): „При сравнении... рисунок бросается в глаза, что значения для массивных известняков (=рифовых известняков) все в совокупности близки и очень низкие...“ Действительно, изучение приведенных им схематических профилей показывает, что содержания Sr для рифовых известняков практически все ложатся в интервал 100–200 г/т. Лишь одна проба на сводном профиле для Французской Юры (рис.3, с.88) показывает около 250 г/т, прочие 16 – менее 200 г/т. В то же время в „слоистых“ известняках содержание Sr достигает 800 г/т.

Й. Имре и И. Беделеан [172] изучали рифогенные известняки торонского возраста на западной окраине Трансильванского бассейна в Румынии. Авторы скуп интерпретируют свой материал и приходят к заключению (с.233): „В геохимической истории изученных пород... диагенез и эпигенез (после седиментации) не имели большого значения“. Однако рассмотрение фактического материала позволяет пересмотреть авторское заключение. В работе проанализировано на Sr (судя по всему, полуколичественно) 60 образцов, случайно или специально объединенных в четыре равночисленных выборки по 15 образцов в каждой, представляющих четыре изученных района. Из таблиц видно, что только четыре образца имеют содержания Sr 0.1% и восемь – околочларковые (0.05%). Прочие 48 образцов имеют более низкие содержания, из них 14 – вообще крайне убогие, на уровне 0.001–0.003%! Вывод очевиден: изученные авторами породы имеют содержания Sr, резко пониженные против кларка, несмотря на то что отложения кайнозойские.

Дж. Виверс [263], изучавший верхнедевонский–нижнекаменноугольный карбонатный комплекс Северо-Западной Австралии, среднее содержание Sr оценил по 103 образцам в 372 г/т. В то же время приводимые им концентрации Sr (в г/т) в заведомо рифогенной части комплекса – существенно ниже общего среднего (в скобках число образцов): предрифовые (4) – около 100, внутририфовые (?) (2) – 250, рифовые (2) – 300, рифовые–зарифовые (5) – 140–150, зарифовые (15) – 250, отложения внутренней лагуны (2) – 210–330, внешней лагуны (9) – 650. Автор отмечает более сильную перекристаллизацию рифовых известняков по сравнению с нерифовыми, но в то же время считает возможным все вариации по Sr связывать с количеством скелетных остатков в породах, что в данном случае едва ли правильно. Так, по его же данным, видна сильная отрицательная корреляция Sr с доломитовостью пород.

Из данных о содержаниях Sr в верхнемеловых карбонатных породах Армении [73] хорошо видна геохимическая специфика выделяемой авторами „рифогенной формации“ датско-палеоценового возраста. Здесь в биогермных известняках содержится всего 0.006% Sr – в 6–15 раз меньше, чем во всех остальных карбонатных формациях этого региона.

Большую известность получила работа Р. Честера [134], посвященная геохимическому изучению франского рифа Стерджен-Лейк в Центральной Альберте (Канада). К сожалению, материалы Честера не лучшие для отличия собственно рифовых фаций от нерифовых. Дело в том, что нерифовые отложения были представлены не только карбонатными, но и существенно терригенными породами: известковистыми аргиллитами, мергелями, глинистыми известняками и доломитами. В перечисленных породах содержание нерастворимого остатка намного выше, чем в собственно рифовых отложениях – вторичных доломитах и доломитовых известняках. Поэтому все различия рифовых и нерифовых фаций по содержаниям Co, Ni, V, Cr, Ba, найденные Честером, целиком обусловлены содержаниями нераство-

прямого остатка и ничем иным. Однако надо подчеркнуть, что найденное Честером среднее содержание Sr в рифовых отложениях очень низко: в 87% случаев не выше 100 г/т, причем в доломитах падает до ничтожных содержаний, на уровне 20 г/т. Среднее содержание Sr в рифовых карбонатах Честера по 54 анализам оценивает всего в 67 г/т, что в 6-7 раз ниже кларка для карбонатных пород Русской и Северо-Американской платформы. Работа Честера в дальнейшем подверглась резкой критике со стороны Р.Тилла [256], который, как нам представляется, „вместе с водой выплеснул и ребенка“, ибо не обратил внимания на явно диагностическое значение Sr , которого в нерифовых фациях в среднем 533 г/т - в 8 раз больше, чем в рифовых.

Встречаются также работы, в которых авторы, по-видимому, обладавшие интересным материалом по геохимии рифогенных толщ, излагают его таким образом, что воспользоваться им для наших целей невозможно. Так, в своей статье А.М.Кропачев [53] упоминает о Sr , но не приводит ни одной цифры. С другой стороны, в табл.1 этой работы приведены цифры высоких содержаний Mn , Cu , Zn , Pb , Va , которым не дается никакой интерпретации. В.Г.Кузнецов [54, с.33], ссылаясь на автореферат диссертации М.М.Махфуда (1970 г.), пишет (цифры содержаний не приведены), что верхнемеловые рифы северо-востока Сирии содержат меньше Sr , чем зарифовые и тем более предрифовые отложения. В тезисах доклада Р.Г.Ибламинова [40] в очень краткой форме (данных не приведено) упоминается о том, что в изученных им нижнепермских карбонатных отложениях Башкирии рифы отличаются минимальными содержаниями Sr по сравнению с другими породами.

Г.А.Смирнов, Л.В.Анфимов [79] изучали рифовый массив горы Ильинской в среднем Предуралье, располагающийся в зоне перехода артинских платформенных известняков в синхроничные им терригенные отложения Предуральской депрессии. Полная мощность рифового массива составляет около 250 м, из которых около 100 м выщелачивается над современной поверхностью. Массив сложен главным образом органогенными и органогенно-обломочными вторичными доломитами. Первые состоят из зоарий мшанок (каркас), пространство между которыми заполнено пелитоморфной, чаще мелкораскристаллизованной карбонатной массой, в которую погружены органогенный детрит и раковины брахиопод и фораминифер. Вторые сложены детритом мшанок, брахиопод и фораминифер; основная масса их тоже обычно перекристаллизована. С периферии рифовый массив окружен свитой глинистых вторичных доломитов, содержащих до 10% нерастворимого остатка. Охарактеризовав основные разновидности рифовых и одновозрастных им нерифовых пород химическими (карбонатными) анализами, авторы привели результаты всего лишь нескольких полуколичественных спектральных анализов образцов и выделенных из них нерастворимых остатков на элементы-примеси. Низкая точность анализа при малом количестве образцов почти не позволяет извлечь из приведенных данных полезную информацию. Наша

попытка интерпретации табличных данных авторов дает немного:

1) рифовые доломиты по сравнению со слоистыми нерифовыми од-
новозрастными карбонатными породами в 2–3 раза беднее Sr; 2) по
сравнению с окремненными известняками в рифовых доломитах боль-
ше карбонатного Mn, но меньше, чем в нерифовых доломитах. Та-
кое обогащение, возможно, характеризует лагунные образования, но
для диагностики самих рифовых пород ничего не дает, потому что
неправильно сравнивать доломиты с известняками. Таким образом,
геохимических данных в этом случае оказывается недостаточно для
суждения о специфике рифовых образований.

Одна из немногих работ, в которой для заведомо рифогенных толщ
сообщаются высокие содержания Sr, – это исследование юрских ри-
фов так называемого кораллового горизонта, выполненное П. Дэви-
сом в Англии и Швейцарии [138]. Изучив три рифовых массива –
два в окрестностях Оксфорда и Йоркшира и один в Швейцарии, – ав-
тор установил следующие средние содержания Sr (в г/т):

Шеллингфорд, близ Оксфорда, 10 проб 2046 (1250–3300)

Итон, близ Йоркшира, число проб неясно . . . 1192 (600–2850)

Химмельрид, Швейцария. 60 проб 127 (43–345).

Как видим, для швейцарского рифа наблюдаются низкие со-
держания Sr, типичные для ископаемых рифов; однако два массива
из английской юры содержат очень много Sr. Сопоставив эти мас-
сивы по петрографическим признакам, автор приходит к выводу, что
причиной такого явления могла быть слабо проявленная перекристал-
лизация карбонатного материала в английских массивах, несмотря
на интенсивное развитие процессов растворения. Просмотр материа-
лов автора позволяет высказать и несколько иное суждение о при-
чинах аномалий по Sr, подробнее этот вопрос изложен нами в гл.4.

СТРОНИЙ В ПАЛЕОЗОЙСКИХ ТОЛЩАХ
ПЕЧОРСКОГО УРАЛА

В этой главе излагаются результаты геохимического изучения палеозойской толщи Печорского Урала, полученные на основании результатов около 1380 количественных анализов на Sr, причем большинство их характеризует карбонатные отложения (рис.9).

В настоящее время этот регион рассматривают как краевую часть Русской платформы, которая прогибалась в течение почти всего палеозоя, вследствие чего здесь накопилась мощная толща отложений, достигающая 8-9 км [4]. Развитые здесь (в интервале от ордовика до ранней перми) формации трактуют как отложения шельфа древнего континента - елецкий комплекс. Недавно В.Н.Пучков [68] доказал, что здесь же, в непосредственной близости от платформенных елецких толщ (иногда разрезы находятся совсем рядом), имеется и другой ряд формаций - лемвинского комплекса, ранее известный только в пределах Лемвинской зоны Приполярного и Полярного Урала и на Пай-Хое. Лемвинские толщи находятся здесь в крупных шарьяжах, иногда в окружении елецких, и трактуются В.Н.Пучковым как глубоководные образования континентального склона - рифтогенной окраины древнего континента [69].

Изученный регион представляет очень благоприятную возможность для сравнительного изучения разнофациальных толщ, которые дают множество прекрасных разрезов по рр. Шугору, Подчерему, Илычу, М.Печоре, Ср.Печоре и Унье и многим их притокам.¹ Эти разрезы в 1967-1973 гг. подверглись систематическому геохимическому изучению, результаты которого частично публиковались [36, 41, 47, 103-107, 109-111, 113-115 и др.].

§ 2.1. Методика исследований

Разрезы опробовались нами по возможности равномерно с шагом 3-5 м (для очень мощных разрезов - до 7 м). Только такое опробование позволяет в дальнейшем вычислить среднее содержание химического компонента как среднее арифметическое, не вводя специальных весовых коэффициентов.

¹ Лемвинские отложения выявлены пока лишь на М.Печоре и Унье с их притоками и на притоке Илыча Шежимью.

Все пробы начальным весом 0.1–0.3 кг дробились до крупности частиц около 0.5 мм; после квартования половина пробы истиралась до аналитического состояния, а половина оставалась в дубликате на случай выполнения минералогического анализа. Растертые пробы, общим числом около 6000, вначале анализировались на 40 элементов-примесей полуколичественным спектральным методом, с выдачей шести „баллов“ на один порядок концентраций [89, с.57]. Этот анализ проводили в Воркутинской ГРЭ методом присыпки на полуавтоматической приставке УСА–5, обеспечивающей хорошую воспроизводимость на уровне примерно 1 балла. После этого составляли сборные пробы с учетом следующей информации о породах: 1) литотипа – по макроописанию; 2) геологического возраста и формационной принадлежности; 3) географического местоположения разреза; 4) содержания нерастворимого остатка; 5) содержания элементов-примесей, определенного полуколичественным анализом.

Иногда высказывается мнение о малой достоверности оценки среднего состава пород сборной пробой, если она составляется без предварительного микроскопического изучения отдельных образцов. Однако, во-первых, изучать тысячи шлифов (вместо обычно практикуемого количества – порядка десятков) крайне трудоемко, а во-вторых, в этом нет никакой необходимости. Наш опыт показал, что выполняемый предварительно полуколичественный спектральный анализ дает информацию, вполне достаточную для составления однородных выборок проб с целью их последующего объединения в сборные пробы. В частности, по данным такого анализа можно: а) безошибочно (по почернению линии Mg) отличать известняки от доломитов (если в поле почему-либо эти породы не были уверенно разделены), а также выделить более дробные группы известняков по степени их магнезиальности; б) безошибочно (по почернению линии Ti) распознавать породы разной степени глинистости (что далеко не всегда можно сделать даже при изучении шлифа); в) безошибочно (по почернению линии Si) выявить незаметное на глаз окремнение; г) с большой вероятностью отличить (по Mn и P) конкреционную породу от неконкреционной при неспецифической пластообразной форме первой; д) **дробно** разделять терригенные породы различной степени карбонатности (наилучшие индикаторы – Mn и Sr); е) выявить пробы с аномальными содержаниями элементов-примесей, о чем одна микроскопия, как правило, не дает никакой информации.

Сборные пробы характеризовали отдельные интервалы палеозойского разреза с той точностью, которую позволяла сделать имеющаяся стратиграфическая разбивка. Так, для карбона пробы можно было составлять с точностью до горизонта, а для ордовика – с точностью лишь до отдела и то не всегда. В сборную пробу объединяли только одинаковые или близкие литотипы и только в пределах данного пересечения (Подчеремского, Ильчского и т.д.). Для крупных разрезов пробы охватывали слои только этого разреза, а

для серии мелких однотипных разрезов практиковали объединение представляющих их частных проб в единую сборную пробу. Понятно, что эта методика дает представление лишь об обнаженной части разреза, что учитывалось при интерпретации полученных данных. Сведения о стратиграфии отложений брались из работ В. А. Варсанюфьевой [13, 14, 15, 16 и др.], А. И. Першиной и сотр. [65], А. И. Елисеева [34, 35], Н. В. Калашникова и З. П. Михайловой [43-45]. Особую помощь оказали полевые дневники В. А. Варсанюфьевой и А. И. Першиной, в которых почерпнуты драгоценные сведения о разрезах. Кроме того, А. И. Елисеев, Н. В. Калашников, В. Н. Пучков и В. И. Силаев передали в наше распоряжение часть своих коллекций для анализа.

Коллекция сборных проб, общим числом около 300,¹ была проанализирована химически на породообразующие компоненты (Л. П. Павлов) и количественным спектральным методом - на ряд элемен-

¹ Сюда вошли и 14 сборных проб по типовым лемвинским формациям, составленных В. Н. Пучковым по району верховьев р. Лемвы, а также 17 сборных проб по ордовика Центрального Пай-Хоя, составленных В. И. Силаевым.

Рис. 9. Обзорная тектоническая схема севера Урала и восточных районов Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции. По В. Н. Пучкову и Н. И. Тимонину [36, с. 20] с упрощениями.

Показаны районы опробования палеозойских отложений (субширотные пересечения западного склона Урала). Области распространения современных: 1 - доуралид, 2 - платформенных формаций ордовикско-раннедевонского этапа в пределах Западноуральской структурной зоны, 3 - сланцевых формаций в пределах Малопечорской, Лемвинской и Пай-Хойской зон; 4 - интрузивные формации зоны Главного уральского глубинного разлома; 5 - вулканогенно-осадочные формации Восточноуральской структурно-формационной зоны; 6 - графиты; 7 - границы Предуральского краевого прогиба; 8 - контуры структур первого порядка; 9 - региональные надвиги и шарьяжи.

I - Тимано-Печорская эпибайкальская плита: Ia - Печоро-Кожвинский вал, Ib - Денисовский прогиб, Ic - Колвинский вал, Id - Хайнудырский прогиб, Ie - Макарихино-Салюкинское поднятие, If - гряда Сорокина; II - Предуральский краевой прогиб: IIa - Верхнепечорская, IIб - Большесынинская, IIв - Косью-Роговская, IIг - Коротаихинская, IIд - Карская владина, IIе - Среднепечорское поперечное поднятие, IIж - гряда Чернышева, IIз - поднятие Чернова; III - Уральская складчатая область (Западноуральская и Центральноуральская структурные зоны): IIIa - Верхнепечорское поперечное опускание, IIIб - Тимаизское поперечное поднятие, IIIв - Шугорское поперечное опускание, IIIг - Кожимское поперечное поднятие, IIIд - Лемвинское поперечное опускание, IIIе - Собское поперечное поднятие; IV - зона Главного уральского глубинного разлома; V - Восточноуральская структурная зона.

топ-примесей. Химический анализ карбонатных пород включал в себя определение CO_2 , CaO , MgO , MnO , R_2O_3 в 5%-й (по объему) HCl вытяжке ^{22}Rn и P_2O_5 - во всей породе, а для силикатных пород были выполнены полные химические анализы на 14-15 компонентов. Частично эти данные (по лемвинским толщам) опубликованы [113]. Методика количественного спектрального анализа уже обобщалась [41, 47], его средняя ошибка воспроизводимости составляет 10-12%. Содержания Sr , найденные по сборным пробам, представляют собою средние для отдельных литостратиграфических единиц палеозойского разреза. Одновременно для отдельных - либо наиболее полных, либо наиболее дробно расчлененных - разрезов выполнялись анализы частных (индивидуальных) проб. Особенно много таких анализов сделано для отложений карбона, изучением которых занималась Т.И.Иванова, работавшая с коллекциями Я.Э.Юдовича, А.И.Елисеева и Н.В.Калашникова. Всего было сделано более 1100 анализов частных проб, а общее число количественных определений Sr составляет около 1400.

Для суждения о фазовом распределении элементов анализировали и нерастворимые остатки. Таких анализов сделано около 100 для сборных проб и более 200 для частных.

Для грубой идентификации карбонатных фаз обычно бывает достаточно термического анализа. Трудности возникали при работе с толщами ордовика (реже силура), где часто имеются нормативные FeCO_3 и MnCO_3 в небольших количествах и не всегда ясной минеральной форме (анкерит? и др.), а также при работе с пробами, резко аномальными по Sr . В таких случаях мы выполняли дифрактометрические рентгеновские анализы на установке „ДРОН-1.5“, чувствительность которых по отдельным карбонатным фазам 3-2% (рис. 10). Лишь в небольших объемах были сделаны окрашивания карбонатов в шлифах (некоторые ордовикские разрезы) и минералогические анализы тяжелой фракции - они позволили обнаружить в ряде карбонатных разрезов анкерит, железистый кальцит, хромшпинелид и такой необычный минерал, как сингенетичный пирротин [109, 115].

§ 2.2. Результаты анализов

В табл. 1-12 приведены анализы сборных проб, для пользования которыми необходимо иметь в виду следующее.

1. Буквенные индексы в номерах проб означают субширотное пересечение западного склона Урала, данное по названию магистральной реки: шугорское (Ш), подчеремское (П и Пд), Ильчское (И), малопечорское (или верхнепечорское) (ВП), уньинское (У и ВУ), лемвинское (Лем - пробы В.Н.Пучкова), а также пайхойское (Пх) - пробы В.И.Силаева. По некоторым пересечениям сборные пробы были частично продублированы: либо составлены из одной коллек-

2

Это соответствует 1.89% по весу.

ши частных проб, но с разной степенью объединения, либо из разных частных проб, отобранных различными исследователями. Так, по подчеремскому пересечению пробы с индексом П — это крупные сборные пробы, составленные Я.Э. Юдовичем из частных проб своей коллекции, а пробы с индексом Пд — более мелкие сборные пробы, составленные Т.И.Ивановой из коллекции А.И.Елисеева. При подсчете общего количества частных проб, приходящихся на данный стратиграфический интервал, такое дублирование всегда учитывалось.

2. Буквенные индексы в номерах обнажений указывают на фамилию того исследователя, чья нумерация обнажений используется: А.И.Першиной (П), Т.А.Добролюбовой (Д), М.Г.Трушелева (Т), В.А.Варсанюфьевой (соответственно по Илычу, М.Печоре и Унье: В, ВП, ВУ). После номера сборной пробы указаны номера разрезов, которые она характеризует; исключение сделано только для очень крупных проб, охватывающих много разрезов.

3. Звездочкой отмечены сборные пробы, характеризующие глубоководные отложения лемвинского типа.

4. Цифра в скобках около содержания Sr означает число контрольных анализов сборной пробы, выполненных в разное время; в этом случае содержание выведено как среднее арифметическое из нескольких анализов. Во всех случаях результат дан с надлежащим округлением до 0.0005% (5 г/т), ибо этого требует реальная точность анализа.

Рассмотрим распределение Sr по стратиграфическим подразделениям палеозоя.

Нижний-средний ордовик (тельпосская, хыдейская свита и их аналоги в Лемвинской зоне). Отложения охарактеризованы 25 сборными пробами (435 частных проб), дополнительно проанализировано 76 частных проб (n). 14 сборных проб представляют формации лемвинского типа (218 частных проб).

В илычском ритмичном карбонатно-терригенном разрезе O₂ „Шемидыкост“ (обн.97В) и в литологически сходных слоях на Кбсью, притоке Илыча, средние содержания Sr составляют 150–600 г/т. Минимальные содержания характеризуют самые глинистые породы („сланцы“), а в переслаивающихся с ними пластах карбонатов (мергели, глинистые и слабоглинистые известняки) Sr всегда больше. В нерастворимых остатках (н.о.) этих пород Sr на порядок меньше, чем в „сланцах“, — 10–60 г/т. Это показывает, что и в сланцах Sr находится преимущественно в карбонатной форме. Например, в н.о. пробы И-1А содержится 60 г/т Sr, что при выходе н.о. 75% может обеспечить не более 30% валового Sr; в более карбонатных литотипах, например в н.о. пробы И-1Б, содержание Sr (14 г/т) может обеспечить не более 1% валового. Таким образом, кажется несомненным, что в изученных породах резко преобладает карбонатный Sr. Однако можно в принципе возразить против отождествления „растворимого Sr“ с „карбонатным Sr“; можно, на-

пример, предположить, что часть Sr может быть не карбонатной, но все же растворяться в 5%-й HCl (может быть, Sr, сорбированный на глинистых частицах?). Такое предположение опровергается данными корреляционного анализа. Действительно, в этом случае мы должны были бы ожидать положительную корреляционную связь между Sr и его возможным носителем — н.о. или же между Sr и каким-нибудь характерным элементом н.о., например Ti. На самом деле корреляционный анализ, сделанный для трех выборок литотипов из разреза 97В и двух выборок из разрезов по Косью, везде показывает сильную отрицательную связь Sr с н.о., а также с Ti, V, Cr, Ga и положительную — лишь с заведомо карбонатным Mn.

Итак, как исследование н.о., так и корреляционные связи доказывают, что подавляющая часть всего Sr (90–99% в существенно карбонатных породах и 70–90% в глинистых сланцах с примесью карбоната) находится в карбонатной фазе.

В то же время распределение Sr по частным пробам характеризуется сильной дисперсией, которую можно иллюстрировать количественными анализами по разрезу 97В:

Литотип	n	\bar{x}	σ_x	$V_x, \%$
Известняки глинистые	32	438	372	84.9
Мергели известковистые	23	167	78	46.3
Мергели глинистые и аргиллиты	28	145	84	57.9
Все литотипы	74	279	286	102.7

Как видим, в выборке глинистых известняков коэффициент вариации Sr составляет 84,8%, что указывает на сильные колебания содержания. Действительно, частотный график (рис.11, б) выявляет наличие ряда повышенных (500–800 г/т) и аномальных значений, достигающих 2000 г/т. Все эти аномалии обнаружены в прослоях брихиоподово-детритовых известняков, зажатых между сланцами; мощность прослоев обычно не превышает 5–15 см.

Рентгеновский анализ не выявил стронциевых минералов; тем не менее легко доказать, что они здесь обязательно должны присутствовать. В этом и подобных случаях ход рассуждений следующий.

1. Анализ эталонных смесей показывает, что чувствительность анализа по арагониту — около 5% и по целестину — около 3% содержания минералов в смеси (рис.10).

2. Может ли носителем Sr быть арагонит? Среднее содержание Sr в арагонитовых раковинах современных карбонатовыделяющих животных — около 0,8%. Примем даже большее содержание — 1%. Тогда, если в породе определено 0,1% Sr и весь этот Sr содержится в арагоните, то количество арагонита должно составить 10%. Такое количество рентгеновский анализ уже уловит. Более того, поскольку не менее 30% валового Sr должно содержаться в обычном породообразующем кальците („кларковский карбонатный Sr"), количество арагонита должно быть еще большим. Итак, арагонит в данном случае не может являться главным носителем Sr.

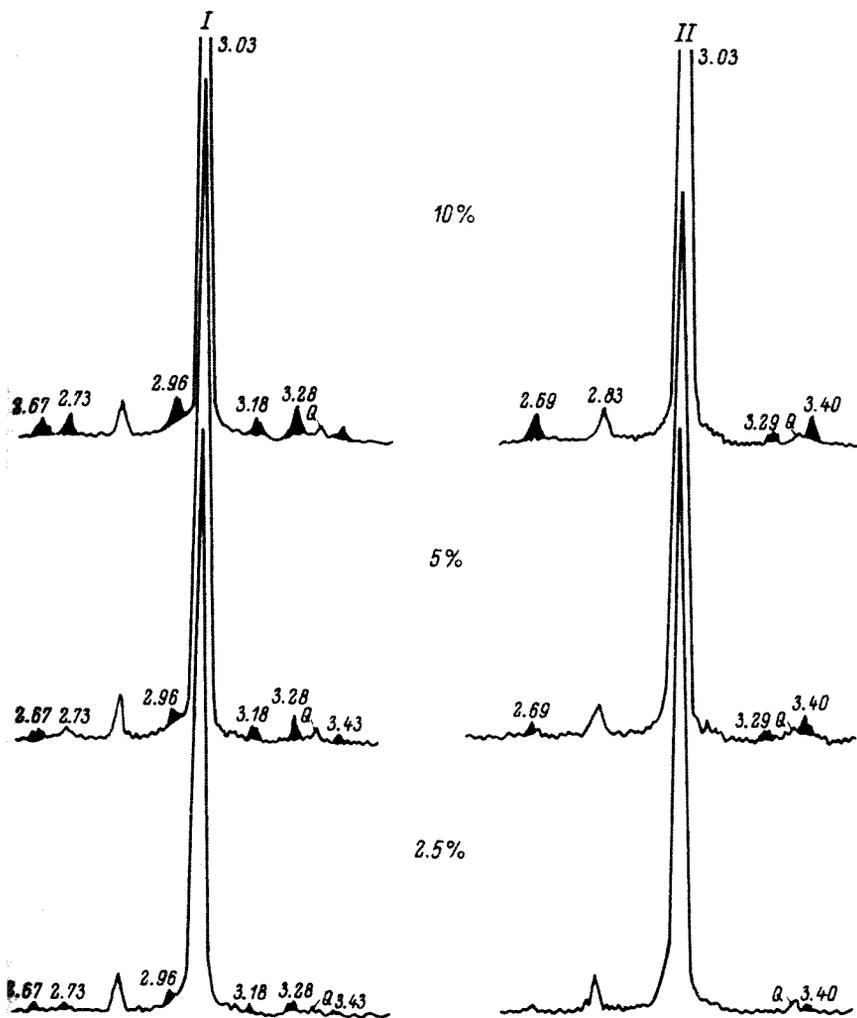


Рис. 10. Дифрактограммы эталонных смесей: исландский шпат с добавками целестина (I) и арагонита (II).

Установка „ДРОН-1.5“, излучение Cu_{α} - 28kV, 15mA, скорость 2° /мин. Q - примесь кварца.

3. Следовательно, минералами-носителями Sr могут быть только собственные минералы Sr: целестин или стронцианит, или оба вместе.

4. Выбор можно сделать на основании анализа нерастворимого остатка: при наличии целестина н.о. обогатится Sr, при наличии одного стронцианита - нет.

Т а б л и ц а 1

Стронций в отложениях раннего-среднего ордовика

Номер сборной пробы	Разрез	Порода	n	Н.о., %	Sr, г/т
Ильчское пересечение					
И-1	97В	Мергели известковистые	87	46.2	325(2)
И-1А	Р.Косью	Сланцы глинистые, известковистые	82	75.0	150
И-1Б	"	Мергели известковистые (прослой в сланцах)	16	41.0	600
И-2А	"	Известняки глинистые, часто биостромовые	7	32.0	290
Малопечорское пересечение					
ВП-1	111 ВП	Песчаники кварцитовидные	14	93.2	30(2)
ВП-1А	99 ВП	Песчаники зеленоватые	8	94.2	100(3)
ВП-1Б	99 ВП	Песчаники серые	3	93.4	30
ВП-1В	99 ВП	Песчаники глинистые	12	84.3	85
ВП-1Г	99 ВП	Песчаники слабокарбонатные	10	82.8	120(2)
Уньинское пересечение					
У-1Ж	79 ВУ	Песчаники, алевролиты карбонатные	11	62.0	130
У-1И	79 ВУ	Песчаники глинистые	16	81.3	70
У-1К	79 ВУ	Аркозы: песчаники и гравелисты	5	97.6	70
У-1Л	79 ВУ	Известняки слабодоломитовые, глинистые	11	12.0	415(2)
У-1ЛЛ	79 ВУ	Доломиты слабоглинистые, слабоизвестковистые	4	6.5	130(2)
У-1М		Конкреционные псаммо-мергели	3	64.2	110
У-1 Д	Кисунья	Сланцы красно-бурые	46	94.1	95

Т а б л и ц а 1 (продолжение)

Номер сборной пробы	Разрез	Порода	n	Н.о., %	Sr, г/т
У-1Е	Кисунья	Алевролиты зеленые	5	89.7	95
У-1*	98 ВУ	Сланцы глинистые, извест- ковистые	34	83.0	110
У-1А*	98 ВУ	Известняки глинистые, про- слой в сланцах	8	23.3	760
У-1Б*	98 ВУ	Известняки глинистые	6	24.7	830
Лемвинское пересечение*					
Лем-1		Сланцы глинистые и алев- ролиты	8	80.9	75
Пайхойское пересечение*					
ПХ-9		Сланцы глинистые	13	89.2	230
ПХ-9А		Известняки глинистые	2	29.3	440
ПХ-10		Мергели и алевромергели	17	68.4	1500
ПХ-10А		" "	7	62.0	1200

5. При этом наличие целестина и (или) стронцианита конечно не исключает присутствия арагонита в количествах, меньших порога чувствительности анализа. (Точно так же не удастся зафиксировать и собственные Sr-фазы, вследствие их малых количеств).

Эти соображения даже позволяют приблизительно рассчитать содержание Sr-фаз в породе, приняв за фоновое содержание Sr в карбонатной фазе 400 г/т, а в нерастворимом остатке - 50 г/т. Тогда, например для пробы 97В/22 (с выходом н.о. 19.7% и содержанием Sr 1100 г/т), получим:

Некарбонатный („терригенный“) Sr	50 x 20% = 10 г/т
Карбонатный (изоморфный) Sr	400 x 80% = 320
Итого „кларковый“ Sr	330

Остаток: 1100 - 330 = 770 г/т

Таким образом, на долю собственных минеральных носителей Sr в породе приходится около 770 г/т. Приняв условно содержание Sr в целестине и стронцианите 50%, получим, что эти минералы содержатся в настоящих акцессорных количествах, на уровне 0.15–0.20% веса породы. Этого оказывается вполне достаточно, чтобы обеспечить наблюдаемые аномалии.

Указанием на присутствие именно акцессорного целестина (а не стронцианита) в этих отложениях является повышенное содержание Sr в нерастворимом остатке. Так, в н.о. сборной пробы И-1, составленной из всех литотипов разреза 97В, содержится 280 г/т Sr, т.е. заметно больше, чем в н.о. любых „сланцев“ (10–60 г/т). Аналогично при анализах н.о. частных проб этого разреза оказывается, что пробы с аномалиями часто несут повышенные содержания Sr в н.о., а пробы без аномалий – никогда.

На М.Печоре имеются крайние восточные выходы ордовика в елецких фациях (тельпосские кварцито-песчаники разреза 111 ВП выше р.Б.Порожной) и западнее их, в крупном шарьяже, – лемвинские песчано-сланцевые образования в районе Б.Манзских Болванов, где в разрезе 99 ВП вскрыта нижняя красноцветная часть кисуньинской формации O_1-O_2 [68]. Светлые кварцитовидные песчаники весьма бедны Sr (30 г/т) вследствие отсутствия в них носителей этого элемента (карбонат, глинистое вещество и пр.). Лемвинские песчаники содержат Sr больше в карбонатных разностях (до 120 г/т), чем в бескарбонатных (30 г/т).

На р.Унье отложения O_1-O_2 известны в елецких (разрез 79 ниже устья р.Черной) и лемвинских фациях. Последние на притоке Уньи Кысунье представлены красноцветами нижней части кисуньинской формации, а в верховьях Уньи (разрез 98 „Синие слуды“) – более молодой мергельно-сланцевой частью этой формации, примерно отвечающей хыдейской свите елецкого комплекса. Терригенные породы содержат 70–130 г/т Sr с минимумом в аркозах и максимумом в карбонатных песчаниках. В последних около 2/3 всего Sr несомненно содержится в составе карбонатного цемента (например, анализ н.о. пробы У-1Ж дает 73 г/т Sr, так что на карбонатную часть остается $130 - (73 \times 62\%) = 90$ г/т Sr). Среди карбонатных пород в елецком разрезе 79 известняки втрое богаче Sr, чем доломиты (415 и 130 г/т соответственно). Ничтожные содержания Sr в н.о. этих пород могут обеспечить не более 1–3% валового Sr. Что касается конкреционных тел (песчаники и алевролиты с железистым карбонатным цементом), то для них подтверждается закономерность, известная для карбонатных конкреций: они бедны Sr (110 г/т), несмотря на заметное содержание карбоната (~40%).

Лемвинские карбонаты разреза 98ВУ явно обогащены Sr (760–830 г/т). Такое высокое содержание в сборных пробах означает, что среди частных проб должны быть аномальные. Карбонатные породы здесь, как вообще в O_2 , образуют тонкие прослои, зажатые среди сланцев, а сами сланцы бедны Sr (110 г/т), что доказывает существенно карбонатную форму Sr в этом разрезе.

В отложениях хенгурской свиты (O_2^1) Центрального Пай-Хоя, опробованных В.И.Силаевым, Sr гораздо больше в существенно карбонатных породах, чем в „сланцах“. В то же время резкая дисперсия содержаний в группе карбонатных пород (440–1500 г/т) с аномальными значениями, превышающими кларк в 4 раза, указывает, что и здесь мы имеем аномалии такого же типа, как и в разрезах ордовика Северного Урала. Действительно, здесь карбонатные породы тоже находятся в частом переслаивании с кремнисто-глинистыми, причем мощность карбонатных пластов невелика.

Средний-верхний ордовик (шугорская свита и ее аналоги). Эти отложения в елецких фациях опробованы в серии разрезов по рр. Шугору, Ичет-Ляге, притоке Илыча, в разрезе 4Т верховий Илыча и в известном разрезе O_3 „Амбар-Кырта“ в пределах рудного поля Шантым-Прилука на Илыче. Разрезы по М.Печоре и Унье, а также в районе Восточной Лемвы и Центрального Пай-Хоя представляют лемвинские формации. Всего изучено 26 сборных проб (325 частных проб) и дополнительно 26 частных проб из разреза „Амбар-кырта“.

На Шугоре в известняках найдено кларковое содержание Sr (350 г/т), но изученная выборка очень мала. Другие разрезы шугорской свиты, опробованные на Илыче, показывают сильные обогащения Sr карбонатных пород, переслаиваемых с мергелями или „сланцами“, и невысокие содержания Sr в самих „сланцах“ – около 50 г/т. Очень мало Sr в прочных конкреционных песчаных известняках, несмотря на высокое содержание в них карбоната, – подтверждение того, что Sr не специфичен для хемогенного карбонатного вещества конкреций. Повышение содержаний Sr наблюдается в песчаниках с преобладающим карбонатным цементом – псаммо- и алевро-мергелях (380 г/т). Таким образом, получается, что при стягивании рассеянного карбоната в конкреции он очищается от Sr.

Природа аномалий Sr в карбонатных породах изучалась тем же комплексом методов, что и при изучении отложений O_2 . В н.о. двух аномальных сборных проб содержания Sr повышены: И-2А – 1100 г/т, И-4А – 1000 г/т. Мы уже знаем, что это свидетельствует о возможном присутствии целестина. Как показали количественные анализы проб разреза Амбаркырта (И-4), распределение Sr обладает сильной дисперсией, видной на частотном графике (рис.11, а) и подтвержденной высоким значением коэффициента вариации – 71,3%. Этот разрез характеризуется преобладанием тонкокристаллических, сизоватых, практически немых известняков с очень тонкой горизонтальной слоистостью, с частыми и обычно тонкими прослоечками „сланцев“, которые по анализу оказываются не аргиллитами, а глинистыми известняками или известковистыми мергелями. Частотное распределение Sr отражает низкие и кларковые содержания в „сланцах“ и части известняков (100–500 г/т), и наличие повышенных (600–800 г/т) и резко аномальных содержаний в известняках, достигающих 1700 г/т. Из этого уже видно тяготение Sr к карбонатной фазе, которое доказывается отрицательной корреляцией Sr и н.о.

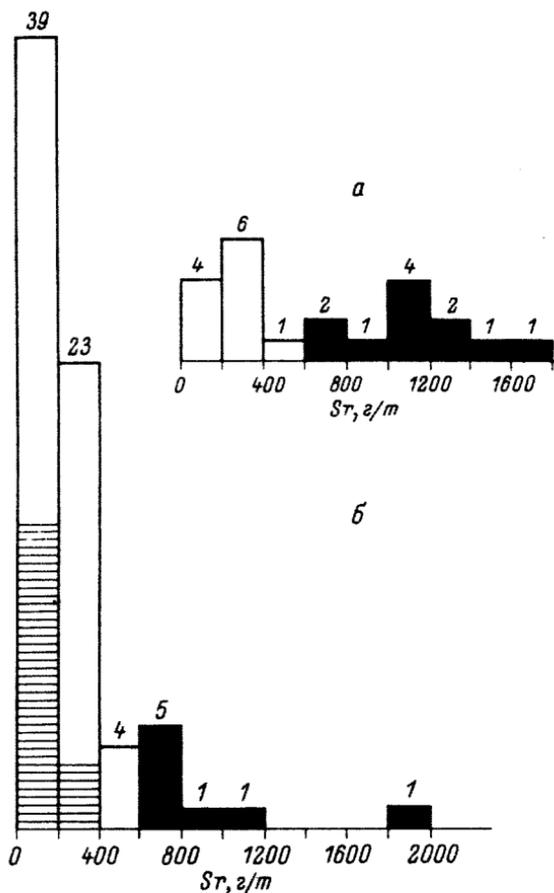


Рис.11. Частотное распределение Sr в разрезах ордовика на р. Илыче.

а - O_3 , разрез 128В, „Амбаркырта“; б - O_2 , разрез 97В, „Шежимдыкост“. Черное - аномальные содержания (более 600 г/т); штриховкой показаны карбонатные породы, содержащие более 30% нерастворимого остатка (мергели). Цифры над колонками - число проб, отвечающих интервалу содержаний.

(-0.35 , $n = 21$). Несмотря на явные аномалии, в обычных шлифах не удалось найти стронциевых минералов; они не были выявлены и рентгеновским анализом:

Проба

Минерал

128В/20, н.о. 3.24%, Sr 1500 г/т

Анкерит (?) }
Mg-кальцит (?) } 2.92Å

128В/29, н.о. 3.98%, Sr 1700 г/т

Арагонит (?) - 3.28Å

Неполная уверенность в диагностике обусловлена очень слабыми рефлексами на границе чувствительности метода.

Если преобладающим носителем Sr были карбонатные фазы - арагонит, магниезнальный кальцит (а также стронцианит), то анализ нерастворимого остатка не покажет обогащения Sr. Это может объяснить, почему н.о. пробы И-4, характеризующей разрез Амбаркыры в целом, не показал обогащения Sr.

Распределение Sr в лемвинских отложениях O_{2-3} в принципе такое же, как в елешких. Минимальным содержанием Sr отличаются терригенные и кремнистые породы (40-85 г/т), а карбонатные породы почти все несут вышекларковые содержания. Отметим, что и здесь мы практически нигде не наблюдаем чисто карбонатных разрезов: везде карбонаты образуют слои, зажатые между глинистыми сланцами.

Некоторую дополнительную информацию дает распределение Sr по размерным фракциям, получаемым при дроблении карбонатных проб. Полуколичественному спектральному анализу подвергли некоторые пробы из разрезов 97В и 128В:

Проба	Содержание Sr во фракции, %		
	>0.10 мм	0.10-0.06 мм	<0.05 мм
97В/2	0.04	0.10	0.07
97В/29	0.03	0.04	0.07
97В/47	0.03	0.04	0.07
128В/10	0.10	0.18	0.07
128В/12	0.07	0.07	0.07
128В/20	0.18	0.10	0.10
129В/29	0.07	0.18	-

Как видно из этих данных, чаще Sr концентрируется в самой мелкой фракции, но может обогащать и промежуточную, и самую крупную, как в пр. 128В/20. Это означает, что размеры кристалликов минералов-носителей стронция обычно мелкие (менее 0.05 мм), но могут быть и более крупными. Последний случай интересен тем, что он позволяет отбросить целестин как возможную фазу, ибо при таком размере целестин был бы уже опознан в шлифе. Этот вывод не противоречит и результату рентгеновского анализа, приведенного для этой пробы выше, и низкому содержанию Sr в нерастворимом остатке.

Т а б л и ц а 2

Стронций в отложениях среднего-позднего ордовика

Номер сборной пробы	Разрез	Порода	n	Н.о., %	Sr, г/т
Шугорское пересечение					
Щ-1	р.Шугор	Известняки слабоглинистые	4	10.2	350
Ипычское пересечение					
И-2	р.Ичет- ляга	Известняки глинистые	86	20.1	1040(2)
И-3	"	То же (более молодые слои)	25	12.0	1150(2)
И-4	128В	Известняки слабоглинис- тые, слабодоломитовые	27	7.5	1080(3)
И-4А	129В	То же	19	9.2	690(2)
И-4В	4Т	Известняки слабоалевро- литовые, конкреционные	4	8.0	55
И-4Г	4Т	Аргиллиты известковистые	2	71.5	50
И-4Д	4Т	Псаммо- и алевромергели	5	31.4	380
Малопечерское и уньинское пересечение *					
ВП-1Д	96ВП	Кремнеизвестняки	8	59.9	130
У-1В	94ВУ	Кремнистые известняки	9	26.3	625(2)
У-1Г	93,94ВУ	Филлиты слабокарбонатные	7	84.2	85
Лемвинское пересечение *					
Лем-2		Сланцы кремнистые, фта- ниты	10	90.0	40
		Сланцы углисто-глинистые	15	85.7	40
Пайхойское пересечение *					
ПХ-1		Аргиллиты известковистые	3	90.0	50
ПХ-2		Сланцы глинисто-кремни- стые	6	94.0	40
ПХ-2А		То же	1	89.8	70
ПХ-3		Мергели и алевромергели	23	54.0	790
ПХ-3А		" "	6	45.4	670
ПХ-4		" "	2		1800

Т а б л и ц а 2 (продолжение)

Номер сборной пробы	Разрез	Порода	n	Н.о., %	Sr, г/т
ПХ-4А		Известняки глинистые	13	27.4	700
ПХ-5		Сланцы кремнисто-глини- стые	4	95.0	50
ПХ-6		Сланцы глинистые	8	93.1	130
ПХ-7		Известковые алевролиты и аргиллиты	19	72.7	550
ПХ-7А		Мергели глинистые и алевролитовые	6	55.8	820
ПХ-8		Мергели и алевромергели известковистые	8	43.2	940
ПХ-8А		То же	5	34.6	610

Силур. Все опробованные нами отложения (за исключением лемвинской толщи „пестельчатых“ известняков на М. Печоре, возраст которой точно не установлен) представлены в елешких фациях. Можно провести довольно четкую грань между нижнесилурийскими, как правило, чисто карбонатными разрезами, и лудловскими, часто терригенно-карбонатными. Кроме того, нижнесилурийские (и только отчасти лудловские) отложения отчетливо разделяются по типам разрезов на „западные“ (светлые, существенно известняковые) и „восточные“ (темные, существенно доломитовые). Это подразделение разрезов силура на две фациальные зоны сделано В. А. Варсанюфьевой [14] на Илыче и общепризнано.

В табл.2 показаны содержания Sr в существенно нижнесилурийских отложениях, которые охарактеризованы 34 сборными пробами (344 частные пробы).¹ Дополнительно проанализировано 138 частных проб, из которых 119 представляют разрез восточного типа „Герд-Кырта“ на Шугоре, и 19 - светлые известняки и доломиты „западных фагий“ на Илыче. Данные табл.2 показывают, что беднее всего Sr доломиты, где среднее содержание Sr не поднимается выше 165 г/т (исключение - проба S-30), а в ряде проб составляет всего 40-90 г/т. Самыми низкими содержаниями Sr среди доломитов выделяются пландоверийские, среди которых весьма вероятны рифогенные образования (например, проба И-5В: черные доломиты, пе-

¹ Учтено, что крупные пробы Ш-2А, Б, В дублируют мелкие пробы с индексом S, проба И-5 дублирует пробы И-5А, Б, В, 80-88, а проба И-6 дублирует пробы 85, 86, 86а.

реполненные фауной кораллов, на притоке Илыча Кожимью). Известняки в целом раза в два богаче Sr, чем доломиты; в них средние содержания Sr составляют 165–330, обычно более 200 г/т. Статистическая обработка 120 количественных анализов шугорского разреза „Герд-Кырта“ дала следующий результат (в скобках число проб):

Доломиты (45), в основном лландоверийско-нижневенлокские, частью верхневенлокские	173 ± 15 г/т
Известняки и слабоглинистые известняки в основном лудловские и верхневенлокские (75)	334 ± 15 г/т

Таким образом, и по анализам частных проб получается, что известняки примерно вдвое богаче Sr, чем доломиты.

Характерно, что известняки „западных фаций“ заметно беднее Sr: в них минимальные содержания опускаются до 130 г/т – это даже ниже, чем в доломитах. Еще ниже содержания Sr в светлых, может быть эпигенетических, доломитах „западных фаций“ – менее 100 г/т. Такую картину нужно связывать с существенно рифовой природой карбонатных пород „западных фаций“.

Примерно то же наблюдается и в уньинских разрезах силура, представленных только в западных фациях: минимальные содержания в зернистых доломитах (120–170 г/т) и в 1.5–2 раза больше в известняках.

Лудловские разрезы с заметной глинистой примесью частично были охарактеризованы в табл.3 (П-1, Ш-2Б, S-27, 28, 31, 32), но наиболее полно терригенно-карбонатные отложения лудлова представлены в верховьях Илыча, где они обладают значительной мощностью. Часть из них А.И.Першина [65] относит к „нижнему лудлову“ (12П, 13П, 23Т), другие же (121В) рассматривает как верхнелудловские, переходные к D₁. Эти отложения охарактеризованы семью сборными пробами (149 частных проб), и дополнительно проанализирована 91 частная проба. Единственный лемвинский разрез (обн. 95 ВП на правом берегу Печоры, ниже устья Елмы) представлен сборной пробой ВП-2.

Как видно из табл.5, карбонатные породы лудловских разрезов отличаются сильным обогащением Sr; даже по сборным пробам содержание Sr достигает 1150 г/т, что указывает на присутствие аномалий среди частных проб. Более детальное изучение разрезов 12П „Сотчук“ и 23Т „Укьюдин“ показало, что Sr приурочен к карбонатной фазе. Так, для основных литотипов разреза 12П получены средние содержания (в скобках число проб):

Известняки слабоглинистые(21), н.о. 7.2%	639±40 г/т
Известняки глинистые (31), н.о. 18.6%	453±40 "
Мергели (11), н.о. 49.6%	122 ± 30 "

Об этом же свидетельствуют корреляционные связи Sr с н.о., а также с Ti; например, для глинистых известняков коэффициенты корреляции равны соответственно 0.72 и 0.37.

Т а б л и ц а 3

Стронций в отложениях раннего (в основном) силура

Номер сборной пробы	Разрез	Порода	n	Н.о., %	Sr, г/т
Ильчское пересечение					
И-5		Темные доломиты без ору- денения	96	1.9	110
И-5А		Темные брекчированные до- ломиты с оруденением	10	5.0	140(2)
И-5Б	129В	Доломиты известковые, слабоокремненные	11	7.4	160
И-5ББ	Т6	Доломиты известковые, тем- ные, окремненные	2	31.3	140
И-5В	р.Кожимью	Доломиты темные, рифоген- ные	11	1.8	50
82	26Т	Доломиты темные	9	1.7	80
83	27Т	" "	15	0.5	55
84	29Т	" "	12	1.2	130(2)
87	126В	Доломиты окремненные	16	22.2	80(2)
89	126В	Доломиты брекчиевидные, окремненные	6	18.7	120
88	126В	Известняки глинистые, слабодоломитовые	5	11.7	330
80	17Т	Доломиты светлые, эпиге- нетические	13	0.6	90
И-6А	31Т	Доломиты серые, рифоген- ные	4	0.4	70
И-6Б	31Т	Доломиты серые, слабо- глинистые	3	7.7	160
И-6	31Т	Известняки светлые, рифо- генные	60	1.2	165(3)
85	105В	То же	14	0.9	175(2)
86а	106В	"	4	0.4	240(2)
86	107В	"	8	0.6	130(2)

Т а б л и ц а 3 (продолжение)

Номер сборной пробы	Разрез	Порода	n	Н.о. %	Σr, г/т
Подчеремское пересечение					
П-1		Доломиты серые и темно-серые	50	2.1	100(2)
Шугорское пересечение					
Ш-2А	Герд-Кырта	Доломиты темные	46	1.2	140(2)
Ш-2Б	"	Известняки слабоглинистые, слабодоломитовые	37	7.9	320
Ш-2В	"	То же	38	5.1	370(2)
Ш-26	"	Известняки	24	4.5	260
Ш-27	"	Известняки слабоглинистые, слабодоломитовые	8	5.9	330(3)
Ш-28	"	То же	6	5.6	350(2)
Ш-29	"	Доломиты черные, брекчиевидные	19	1.2	165(2)
Ш-30	"	Доломиты серые	17	1.2	185(3)
Ш-31	"	Известняки биоморфные, слабодоломитовые	28	3.4	290(3)
Ш-32	"	Известняки доломитовые, слабоглинистые	9	9.9	275(2)
Ш-34	"	Доломиты светло-серые	10	0.6	80(2)
Уньинское пересечение					
У-2А	81,81ВУ	Известняки слабодоломитовые	20	3.3	230
У-2Б	81,81ВУ	Доломиты известковые	6	3.7	120
У-2В	76ВУ	Доломиты железненные	7	2.2	125(2)
У-2Г	80ВУ	Известняки рифогенные	6	1.8	170(2)
Малопечорское пересечение					
ВП-2*		„Петельчатые“ глинистые известняки	9	22.5	510

Т а б л и ц а 4

Стронций в лудловских отложениях на р.Ильче

Номер сборной пробы	Разрез	Порода	n	Н.о., %	Sr, г/т
И-7	12П	Известняки глинистые	68	25.3	690(2)
И-7АБ	13П	" "	10	18.9	690
И-7Б	13П	Мергели известковые	6	44.1	370
И-7В	2Т	Известняки слабоглинистые, слабодоломитовые	17	7.1	920
И-8	121В	Известняки глинистые, сла- бодоломитовые	17	13.7	1150(2)
И-9А	23Т	Аргиллиты известковистые	13	74.5	170(2)
И-9Б	23Т	Известняки обломочные (конгломераты и др.)	18	4.9	760

Как показывает анализ нерастворимых остатков (например, н.о. сборных проб И-7, 7АБ содержат 19-25 г/т Sr), терригенный Sr не может обеспечить даже 1% валового содержания. Разрез 23Т интересен тем, что содержит седиментационные (околорифовые?) брекчи, конгломераты и конглобрекчии. Его нижняя часть существенно аргиллитовая, верхняя - карбонатная; Sr явно приурочен к карбонатной фазе (в скобках число проб):

Аргиллиты (12), н.о. 76.6% 133±20 г/т
Обломочные известняки (16), н.о. 3.9% 762±100 "

Содержание Sr в карбонатах в среднем в 6 раз выше, чем в аргиллитах; в последних наблюдается отрицательная корреляция Sr с н.о. Это, а также убогие содержания Sr в н.о. (25 г/т) доказывают, что носителем Sr является карбонатная фаза. В то же время Sr в известняках обладает резкой дисперсией: при модальных содержаниях 300-500 г/т имеется четыре пробы, содержащие 1000 и более г/т. Например, в пробе известнякового конгломерата 23Т/26 с выходом н.о. 1.8% найдено 1800 г/т Sr. Много Sr и в н.о. сборной пробы этих известняков (И-9Б) - 200 г/т, т.е. на целый порядок больше, чем в аргиллитах. Это дает основание заподозрить присутствие акцессорного целестина.

В разрезе 121В наблюдается частое переслаивание известняков и глинистых или углисто-глинистых сланцев. Некоторые карбонатные пласты представлены конгломератами, другие - мелкокристаллическими темными, иногда углистыми детритовыми известняками. Как среднее содержание Sr, превышающее 1000 г/т, так и анализы

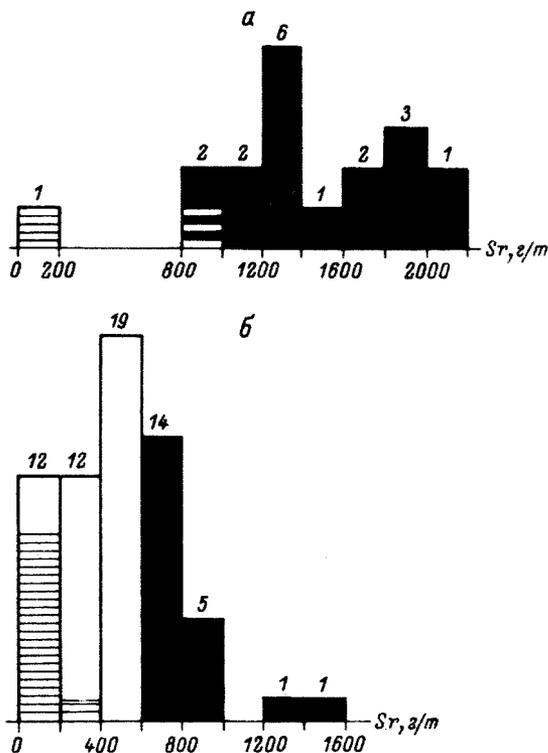


Рис.12. Частотное распределение Sr в разрезах силура на р.Ильа
 а - S_2ld , разрез 121В, „Усть-Ляга“; б - S_2ld_1 , разрез 12П,
 „Сотчук“. Условные обозначения см. на рис.11.

частных проб указывают на присутствие аномалий. Рентгеновский анализ позволяет допустить присутствие Sr-содержащих минералов:

121В/8, известняк мелкокристаллический, Sr ~ 0.18%

Магнезиальный (или стронциевый) кальцит (?) - 2.98Å.

Нижний-средний девон. Девонские отложения представлены разнофациальными толщами как елецких, так и лемвинских формаций. Они охарактеризованы 24 сборными пробами, из которых 8 по елецким (170 частных проб) и 16 - по лемвинским отложениям (284 частные пробы).

В елецких отложениях минимальными содержаниями отличаются кварцевые песчаники и алевролиты Валган-Чугры (119В). В терригенно-карбонатном разрезе D_2 по р.Тименке, притоку Подчерема в разрезе чередуются глинистые известняки (н.о. около 15%) и из-

вестковистые „сланцы“, т.е. рассланцованные мергели. В сборной пробе этого разреза много Sr (900 г/т), что указывает на присутствие аномалий в разрезе. Высокое содержание Sr в н.о. сборной пробы (940 г/т) подсказывает, что в числе носителей Sr должен быть аксессуарный целестин.

На Илыче известна своеобразная ритмичная депрессионная терригенно-карбонатная толща D_1 в районе о-ва Валганды. Для нижней части разреза (обн.113, 114В) характерно очень частое переслаивание обломочных известняков со „сланцами“ (по анализу - с рассланцованными глинисто-кремнистыми известняками), а в верхах разреза (обн.115В) преобладают известковые брекчии и конгломераты. Нижняя часть разреза очень богата Sr: даже по сборным пробам содержания составляют 1200-2000 г/т. Напротив, чисто карбонатная часть этого разреза (обн.115В) Sr содержит мало (200 г/т). Корреляционный анализ по выборке 22 проб обн.113, 114В обнаружил, что Sr отрицательно коррелирует с н.о. и большинством других элементов-примесей. Поскольку содержания Sr в н.о. сборных проб низкие (30-50 г/т), можно предположить, что целестин если и присутствует, то не является преобладающей Sr-фазой (рис. 12-14).

На р.М.Печоре карбонатные отложения D_1 - D_2 опробованы в соседних, но совершенно различных разрезах рифового массива Лога Иорданского (89-91ВП) и мощной глинисто-песчаниковой толщи горевской формации лемвинского типа, где, согласно В.Н.Пучкову [69, с.28], рифогенные известняки залегают в виде аллохтонных глыб, оторвавшихся от рифа и скатившихся в глубоководную предрифовую зону. Эти по существу однотипные породы (водорослевые и кораллово-брахиоподовые известняки, нередко окремнелые) имеют огромную разницу в содержаниях Sr: 170 (Лог Иорданского) и 2200 г/т (горевская формация).

Терригенные и терригенно-карбонатные лемвинские формации опробованы нами на М.Печоре и Унье (горевская формация: ВП-21, 22, 23, У-4А, Б, В; тисванзская формация: ВП-4А, Б, В, Д), а также В.Н.Пучковым в районе Восточной Лемвы (пагинская формация). В горевской терригенной формации содержание Sr максимально в алевролитах и песчаниках (270-340 г/т) и минимально в аргиллитах (70-95 г/т), что легко объясняется вкладом карбонатного цемента в обломочные породы. Действительно, в них растворимая в 5%-й HCl часть составляет 20-30%, а в глинистых только 15-18%.

Иная картина наблюдается в тисванзской терригенно-карбонатной формации, разбитой на М.Печоре в полосе от Б.Порожной до Б.Манзских Болванов. Здесь песчаники вследствие своего преимущественно кварцевого состава гораздо беднее Sr (85 г/т), чем глинистые породы, представленные пиррофиллитсодержащими филлитами и шамозит-пиррофиллит-хлоритоидными сланцами. В то же время темные глинистые известняки этой формации, обычно тесно переслоенные со сланцами, резко обогащены Sr. В сборной пробе ВП-4А найдено 1200 г/т, в частных пробах имеются содержания до 1300 г/т.

Т а б л и ц а 5

Стронций в отложениях раннего и среднего девона

Номер сборной пробы	Разрез	Порода	n	Н.о., %	Sr, г/т
Подчеремское пересечение					
П-2	р.Тимен- ка	Глинистые известняки	27	15.1	900(4)
Ильчское пересечение					
И-10	119В	Песчаники, алевролиты квар- цевые	48	95.5	50
И-11А	115В	Известняки обломочные (брекчии, конгломераты)	11	4.6	200
И-11Б	} 113,114В	Известняки темные	8	4.7	1300
И-11В		Известняки глинистые, детритовые	12	14.4	2000
И-11Г		Мергели известковистые, кремнистые	10	32.0	1200
Малопечорское пересечение					
ВП-20	89-91ВП	Известняки рифогенные	41	2.3	170
ВП-24*	78,83- 86ВП	Известняки рифогенные в аллохтоне, частью окрем- ненные	6	11.2	2200
ВП-21*	80-86ВП	Сланцы глинистые	80	80.9	80
ВП-23*	80-82, 84-86ВП	Алевролиты и песчаники	21	68.1	340
ВП-22*	80-85ВП	Сланцы глинистые, алеври- товые	16	78.6	70
ВП-4А*	110-106 ВП	Известняки слабоглинис- тые	44	6.4	1200
ВП-4Б*	110,108, 107ВП	Сланцы пирофиллит-хлори- тоидные	10	88.1	245(2)
ВП-4В*	106- 103ВП	Сланцы и углистые сланцы с пирофиллитом	12	88.5	255(2)
ВП-4Г*	105- 102ВП	Песчаники кварцевые	5	90.6	85
ВП-4Д	110- 101ВП	Кальцит жильный с кварцем	21	16.6	1070(2)

Т а б л и ц а 5 (продолжение)

Номер сборной пробы	Разрез	Порода	n	Н.о., %	Sr. г/т
Уньинское пересечение					
У-4А*	96ВУ	Сланцы глинистые	11	85.8	85(3)
У-4Б*	96ВУ	Сланцы глинистые, алевритовые	4	84.7	85(2)
У-4В*	96ВУ	Песчаники, алевролиты	6	78.3	270(2)
У-4Г-1	72ВУ	Известняки слабоглинистые, детритовые	13	6.2	190
Лемвинское пересечение*					
Лем-4		Известняки глинистые	7	28.6	400(2)
Лем-7		Мергели известковистые	8	42.3	410(2)
Лем-5		Песчаники, алевролиты	7	87.2	40
Лем-6		Сланцы глинистые	26	76.0	40

Умеренно низкое содержание Sr в и.о. этой пробы (130 г/т) показывает, что целестин едва ли может быть главным носителем Sr.

Что касается глинистых карбонатов пагинской формации, то даже такое содержание Sr, как 410 г/т (проба Лем-7), нужно считать повышенным, потому что если отнести его к карбонатной части, то с учетом высокого содержания н.о., несущего мало Sr (85 г/т), содержание „карбонатного“ Sr составит не менее 800 г/т. Аналогичные результаты получены при анализе пробы Лем-4, в которой всего 400 г/т Sr (но в пересчете на карбонат - порядка 650 г/т).

Верхний девон-турнейский ярус нижнего карбона. Эти отложения охарактеризованы 25 сборными пробами, из которых 9 представляют лемвинские формации (89 частных проб) и 16 елецкие (330 частных проб).² Дополнительно проанализировано 83 частные пробы из подчеремских разрезов турне.

В этой выборке карбонатные породы представлены только в елецких, а терригенные и кремнистые - только в лемвинских фациях. Основной массив данных для карбонатных пород попадает в интервал 50-350 г/т, и лишь для трех разрезов наблюдается более высокое содержание. На Подчереме франские известняки содержат очень мало Sr: 160 г/т, а доломиты еще меньше. В фаменских известняках

² Учтено, что крупные пробы У-5А, Б частично дублируют более мелкие пробы У-5АА, АБ, АВ.

найденно 130-140 г/т, в доломитах всего 110 г/т (в основном D_3 , частью турне). На М.Печоре в пробе известняков $D_3^f - C_1^t$ по разрезу „Кордон-Шежим“ (ВП-25) найденно 230 г/т Sr, т.е. заметно больше, чем на Подчереме.

На р.Унье в разрезах плёсов Чамейного, Лазарева Носа и Казанского по очень представительным пробам определено в дёвоне 190-275 г/т, а в переходных слоях $D_3 - C_1$ и турнейских - несколько больше - 210-320 г/т. При этом сильнодоломитовые фаменско-турнейские известняки (около 47% нормативного доломита) содержат Sr заметно меньше, чем известняки - 160 г/т. Заметим, что, по мнению Н.Г.Чочиа (1952 г.) и некоторых других исследователей, франские известняки на Унье относятся к рифовой фаши. Из четырех проб таких пород две показали содержание не выше 200 г/т (У-5Е, 5З).

Положительные аномалии найдены в двух разрезах: в депрессионном разрезе турне „Кузьяма“ на Подчереме [43, с.27] - пробы П-7 8 и во франском разрезе на р.Кысунье, притоке Уньи (У-5В). В Подчеремском разрезе найденно 585-1085 г/т (большая цифра характеризует нижнетурнейские слои), а в кысуньинском - около 1000 г/т. Отдельные пробы как из подчеремского разреза, так и из его фациальных аналогов на Тименке, притоке Подчерема, и на Еджид-Кырте (Ср.Печора) показывают до 1800 г/т Sr. Все эти разрезы - не чисто карбонатные; здесь слабоглинистые и глинистые известняки переслаиваются с мергелями, иногда кремнистыми.

В лемвинских терригенных и кремнистых толщах Sr в общем немного; максимальное содержание 340 г/т найденно в глинисто-кремнистых сланцах (Лем-11); во фтанитах же и в кремнисто-глинистых породах (У-5А, АА, АБ, Лем-8, 9, 10) Sr меньше. Вновь приходится заключить, что кремнистое вещество не концентрирует Sr.

Нижний карбон, визейский ярус, Яснополянский и окский надгоризонты. В этой группе преобладают карбонатные породы, все в елещких фашиях. Терригенные отложения представлены „угленосной“ формацией C_1^h и граувакками разреза 77 на М.Печоре, который В.Н.Пучков [68] относит к лемвинским отложениям, находящимся в аллохтонном залегании. В табл.7 сведены данные о содержаниях Sr в карбонатных отложениях, охарактеризованных 27 сборными пробами (394 частные пробы³), из которых только три представляют лемвинские формации (37 частных проб). Дополнительно проанализировано 169 частных проб.

В разрезах рр.Подчерема и Илыча содержания Sr убывают от яснополянских слоев к окским. В первых средние содержания Sr достигают 980 г/т, во вторых обычно не выше 400 г/т. Рентгеновский анализ выявляет на грани чувствительности метода в аномальных пробах минералы-носители Sr. В пробе 75В/10 фиксируется, по-видимому, арагонит; в пробе 89В/13 из разреза „Патракаръем“ на Илыче (глинистый известняк, н.о. 15%, Sr 1000 г/т) - также,

³ Учтено, что проба ВП-26 дублирует пробу ВП-8А.

Т а б л и ц а 6

Стронций в отложениях позднего девона—раннего карбона (турне)

Номер сборной пробы	Разрез	Порода	n	Н.о. %	Sr, г/т
Подчеремское пересечение					
П-3		Известняки	30	0.7	160(2)
П-4	81, 83 ^а Д	Доломиты	16	0.6	110(2)
П-5	10П	"	12	2.5	150
П-6		Известняки	16	0.3	145(2)
П-8	14, 14 ^а Д	Известняки слабоглинистые, слабокремнистые	22	6.5	1025(2)
П-9	12, 13, 15	Кремнистые известняки	34	11.7	858(2)
Уньинское пересечение					
У-5В	Р.Кисунья	Известняки темные	13	3.8	1010(2)
У-5Г	47ВУ	Известняки	27	3.8	275(2)
У-5Е	43ВУ	Известняки доломитовые, слабоглинистые	49	6.8	200
У-5Ж	51ВУ	То же	19	0.4	290
У-5З	43ВУ	Известняки	4	1.2	190
У-6А	43ВУ	"	26	4.5	320
У-6АА	43ВУ	Доломиты известковые	14	4.4	160
У-6АБ	51ВУ	Известняки	9	3.4	210
У-6П	84ВУ	"	9	1.2	250
У-5А*	90-91ВУ	Фтаныты, карбонатные фтаныты, фтанитоиды	17	89.9	30
У-5Б*	90-91ВУ	Сланцы кремнисто-глинистые	7	90.3	70(4)
У-5АА*	90ВУ	Фтаныты темные	8	84.6	
У-5АБ*	90ВУ	Фтанитоиды цветные	6	95.6	
У-5АВ*	90ВУ	Фтаныты карбонатные	6	52.5	
Малопечорское пересечение					
ВП-25	74ВП	Известняки обломочные и детритовые	30	3.2	230

Т а б л и ц а 6 (продолжение)

Номер сборной пробы	Разрез	Порода	n	Н.о., %	Sr, г/т
Лемвинское пересечение *					
Лем-8		Алевролиты темные	5	94.9	150
Лем-9		Сланцы глинистые	10	85.9	80
Лем-10		Сланцы кремнисто-гли- нистые	6	96.9	40
Лем-11		Сланцы глинисто-кремни- стые	44	98.5	340

предположительно, - магнезиальный (или стронциевый?) кальцит. В пробе Пг-2, составленной из 17 проб из разрезов 30, 31, 37, 38а (тульские и алексинские слои), при валовом содержании Sr 980 г/т в н.о. содержится 580 г/т, что указывает на присутствие целестина. Действительно, такое содержание нельзя приписать глинистому веществу н.о.: во-первых, судя по содержанию Al_2O_3 (13%), в н.о. не более 50% глинистого вещества; во-вторых (см. ниже), визейские каолинит-гидрослюдистые глины содержат всего 120-150 г/т Sr. Характерно, что все аномалии встречены в мелководных тульских и алексинских слоях, где черные, часто глинистые, очень богатые фауной известняки переслаиваются с мергелями. Таков разрез „Кирпичкырта“ на Подчереме [43, с.11], разрезы 89, 90В „Патракарием“ на Илыче и мя. др.

Иную картину мы наблюдаем в разрезах карбона Уньи, где нижние слои визе беднее Sr, чем верхние, причем аномалий нет вовсе. Здесь мы впервые встречаемся с явлением, когда более доломитовые породы не беднее, а богаче Sr (ср. пробы У-6К, содержащую 3.9% нормативного доломита, и У-5КК - 5.8%). Еще резче это явление - до ансмального уровня - проявлено в крайних западных разрезах на Унье, сильнодоломитовых (обн.9, 11), где по сборным пробам, содержащим 18.5-28.8% нормативного доломита, найдено 660-750 г/т Sr! Если принять во внимание специфичность этих разрезов и по F [111, с.98], то мы убедимся, что уньинский разрез визе (и намяра - см. далее) представляет собой „особый геохимический мир“, совсем иной, чем на Илыче и Подчереме.

Лемвинские отложения карбона на М. Печоре (ВП-7А, 7Б) представленные сильнокарбонатными аргиллитами и полимиктовыми песчаниками, содержат 150-250 г/т Sr. В песчаных породах, как доказываются анализами нерастворимых остатков, основная часть Sr находится в карбонатной фазе. Значительно меньше Sr в кремнисто-глинистых породах и фтанитах (Лем-12) - ,70 г/г.

Т а б л и ц а 7

Стронций в карбонатных отложениях раннего карбона
(яснополянский и окский надгоризонты)

Номер сборной пробы	Разрез	Порода	η	Н.о., %	Sr, г/т
Подчеремское пересечение					
П-12		Известняки слабодоломи- товые	45	4.5	1010(2)
П-13	53, 54, 78Д	Известняки слабоглини- стые	33	8.4	63(2)
ПД-2	30, 31, 37, 38 ^а Д	То же	17	7.8	980
ПД-4(4)	38 ^б Д	Известняки красные	9	3.5	570
ПД-14	38 ^б , 38 ^а Д	" "	9	1.7	335(2)
Ильчское пересечение					
И-12ВА	89В	Известняки слабодоломи- товые, слабоглинистые	8	7.6	990
И-12Д	88В	Известняки слабодоло- митовые	20	2.0	380
И-13А	75В	Известняки темные	12	5.2	515(2)
И-13Г	76В	" "	11	3.1	420(2)
И-14Г	50-52В	" "	19	4.0	500
И-14Е	41, 43В	" "	17	4.5	550(2)
И-14Д	50В	Кальциты жильные	4	3.5	590
Малопечорское пересечение					
ВП-8А	66ВП	Известняки кремнистые	8	24.7	520
ВП-26	66ВП	" "	12	26.8	560
ВП-7А*	77ВП	Песчаники известковис- тые, псаммомергели	19	64.5	250(2)
ВП-7Б*	77ВП	Аргиллиты известковис- тые, алевроитовые	6	70.9	155(2)
Уньинское пересечение					
У-6К	84ВУ	Известняки	19	2.3	390

Т а б л и ц а 7 (продолжение)

Номер сборной пробы	Разрез	Порода	n	Н.о., %	Sr, г/т
У-6И	84ВУ	Известняки	33	1.4	280
У-6Ж	84ВУ	"	20	1.4	170
У-6В	84ВУ	"	6	1.4	390
У-5И	53ВУ	"	4	3.3	330
У-5К	53ВУ	Известняки слабодоломитовые	2	2.1	280
У-5Л	53ВУ	Известняки	11	1.5	260
У-5М	53ВУ	"	3	3.9	160
У-5КК	41ВУ	Известняки слабодоломитовые, слабоглинистые	20	6.7	270
У-7АА	9ВУ	Известняки слабодоломитовые	17	1.9	660
У-8А	11ВУ	Известняки доломитовые, известковые	6	5.3	750
Лем-12		Лемвинское пересечение*			
		Сланцы кремнистые, кремнисто-глинистые	12	89.8	70

В табл.8 сведены данные о содержаниях Sr в терригенной „угленосной“ формации C_1^h , охарактеризованной 16 пробами (271 частная проба¹). Ее самая нижняя пограничная между C_1^t и C_1^v часть [44], известная только в уральских разрезах (р.Кожим, обл. „Пуля-Кырта“ на Илыче, разрез Усть-Бердыша на Унъе), – это морская глинистая толща с сидеритами, а собственно визейская часть в уральских разрезах – морская, в разрезах Печорской гряды (и западнее на Тимане) – по-видимому, пресноводная. Как видно из табл.8, все уральские разрезы C_1^h характеризуются исключительной бедностью Sr. Если для кварцевых песчаников и алевролитов это не удивительно, то вдвое пониженное против кларка содержание Sr в глинистых породах можно рассматривать как один из самых характерных признаков этой формации. Замечательно, что

¹ Учтено, что пробы П-10А,Б,В,Г частично дублируют более крупные пробы П-10,11.

Т а б л и ц а 8

Стронций в терригенных отложениях раннего карбона
(толща C_1^h)

Номер сборной пробы	Разрез	Порода	n	Н.о., %	Sr, г/т
Подчеремское пересечение					
П-10		Песчаники, алевролиты кварцевые	67	90.1	Сл.
П-10В	59Д	Алевролиты кварцевые	9	96.3	70
П-10Г	59Д	Песчаники кварцевые	10	98.4	Сл.
П-10А	59Д	Апосидеритовые конкре- ционные железняки	23	62.9	120
П-10Б	59Д	Аргиллиты	17	94.6	160
П-11		"	21	87.7	155(2)
Ильчское пересечение					
И-12В	89, 91, 94, 77, 42В; ПК	Песчаники, алевролиты	11	89.2	100
И-12А	94В, ПК	Аргиллиты	7	87.2	140
И-12Б	94В, ПК	Сидериты конкреционные	5	29.0	140
Уньинское пересечение					
У-6Б	8ВУ	Песчаники, алевролиты	11	96.2	100
У-6г	8ВУ	Сланцы глинистые, угли- стые	13	94.8	140(2)
У-6ГК	8ВУ	Апосидеритовые конкре- ционные железняки	6	90.3	65(2)
У-6ГР	8ВУ	Эпигенетические лимони- товые брекчи	4	95.7	110
Район Печорской гряды					
Щ-6А	р.Воя	Песчаники кварцевые с битумом	4	96.3	Сл.
Щ-6Б	"	Апосидеритовые конкре- ционные железняки	7	67.3	190
Щ-6В	"	Пестроцветные глины	15	96.6	310

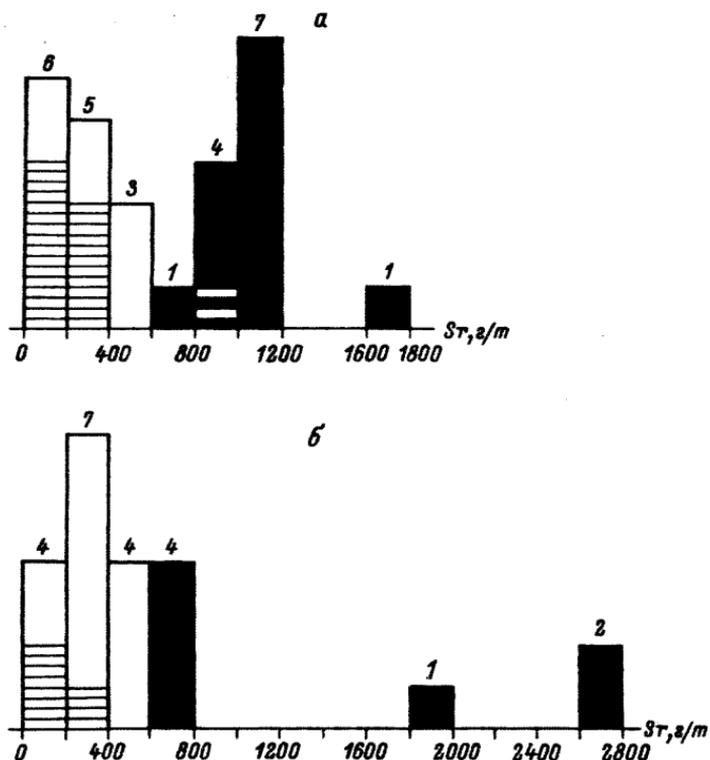


Рис. 13. Частотное распределение Sr в разрезах девона на р. Илыче.

а - D₂, разрез 108, р. Тименка; б - D₁, разрез 113-114В, „Валганды“. Условные обозначения см. на рис. 11.

пестроцветные глины самых верхов этой формации, формирование которых, как полагают, совпало с периодом аридизации климата [114], значительно богаче Sr (310 г/т).

Серпуховско-намяюрские отложения нижнего карбона и средний карбон. Все эти отложения карбонатные и представлены в елецких фациях. Они охарактеризованы 61 сборной пробой (695 частных проб²), дополнительно проанализирована 291 частная проба. В Подчеремском и Илычском пересечениях заметно явное обеднение серпуховских доломитов по сравнению с известняками, которые в свою очередь беднее окских. Хотя на р. Унье, в зависимости от расположения разреза, картина сложнее, но общая тенденция противоположна: по разрезу вize-намяюра содержания Sr не растут, а убывают. Доломитовые породы западных разрезов (У-7Б, 8Б) богаче Sr, чем известняки центральных разрезов.

² Учтено, что пробы с индексом НВ продублированы более крупными пробами Ш-7А, Б, В.

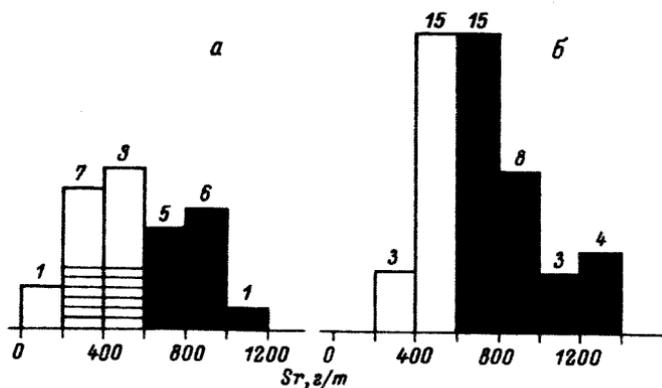


Рис. 14. Частотное распределение Sr в разрезах нижнего карбона на р. Илыче.

а - C_1V_2 , разрезы 75Б, „Пуштады“ и 89В, „Патракарием“; б - $C_1t - D_3fm$ (депрессивные фаши), разрезы „Кузьяма“ (р.Подчерем) и „Еджыдырта“ (Ср. Печора).

На фоне этого, кларкового, распределения, имеется много аномалий. Их можно разделить на два типа: а) в терригенно-карбонатных разрезах, например „Нижние Ворота“ на Шугоре (рис. 15, см. также [111, с.96]); б) в разрезах с протвинскими или башкирскими седиментационными брекчиями, как в Илычском [35], так и в других пересечениях. Природа стронциевых аномалий выяснялась с помощью рентгеновского дифрактометрического анализа, который дал указания на возможное присутствие стронциевых минералов. Арагонит, узнающийся по рефлексу 3.39\AA , был предположительно установлен в пробах из разреза „Нижние Ворота“ 130д, 143, 145, 150, 105. Кроме того, в пробе 94 возможно присутствие магнезиального (или стронциевого?) кальцита (рефлекс 2.95\AA). Эта же фаза фиксируется и в пробе из намюрской части разреза (37/1д).

Башкирские отложения Илыча, хорошо представленные в разрезах Лекиза (обн.53,56,57В) и выше о-ва Биязды (обн.65,71,76,84В), показывают содержание Sr в широком интервале - от 350 до 580 г/т. При этом повышенные содержания характерны для разрезов с брекчиями либо для проб, составленных только из брекчий, а пониженные - для известняков небрекчиевых. В целом же феномен спорадических (но обязательных!) обогащений Sr брекчий C_1S или C_2 прослеживается от Шугора (отдельные пробы в Верхних и Нижних Воротах) до Илыча и Уньи включительно. На Унье предположительно протвинские известняки (брекчии) известны в плохо обнаженном разрезе 10 ВУ; они здесь, по-видимому, при составлении сборной пробы попали в одну выборку со среднекаменноугольными породами.

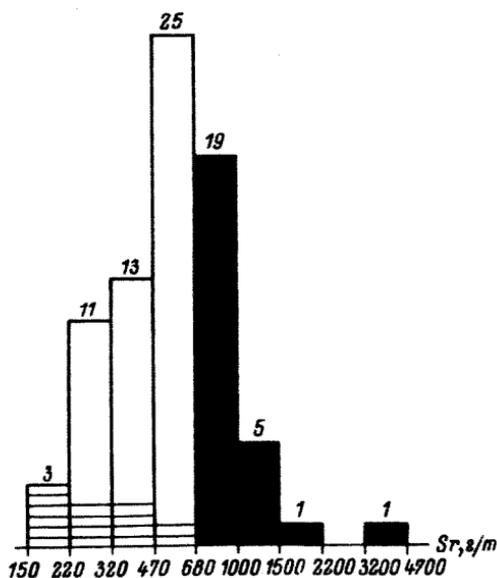


Рис. 15. Частотное распределение Sr в разрезе 12Д среднего карбона „Нижние ворота“ на р.Шугоре.

Условные обозначения см. на рис. 11.

Здесь можно говорить лишь о предположительном преобладании проб C_2 или C_1 . Так, в преимущественно среднекаменноугольных известняках найдено в среднем 470–590 г/т (пробы У-8В, 9Б), а в доломитах (C_1S или C_2 – неясно) – только 220 г/т. На этом фоне в брекчиях, по-видимому башкирских, обнаружены резкие аномалии по стронцию (более 1% Sr). В образце 10У/25 в шлифе был обнаружен целестин в виде довольно крупных выделений, по-видимому, эпигенетической природы. Рентгеновское исследование другого аномального образца – 10У/24 (рис. 16) – выявило присутствие целестина (рефлекс 3.41Å) и арагонита (3.29Å). Эта ассоциация накладывает известные ограничения на генетические модели, ибо арагонит более естественно трактовать как реликтовый, а не как эпигенетический минерал. Но вообще заметим, что опробование брекчий не может считаться представительным; часто они сложены громадными обломками, так что в штучную пробу может попасть либо часть этого обломка, либо случайно участок цемента (с обломком или без). Поэтому очень возможно, что многие аномалии в толщах брекчий просто пропущены при опробовании, в особенности, если они были приурочены к участкам цемента в крупнообломочных брекчиях.

Верхнекарбонатные и ассельско-сакмарские отложения. Эти отложения карбонатные, смешанные, иногда кремнистые. Они охарактеризованы 32 сборными пробами (382 частные пробы) дополнительно проанализировано 172 частные пробы. Отметим, что содержание Sr в этих отложениях редко опускается ниже 250–300 г/т, т.е. близко к кларковому. При этом пониженные содержания связаны либо с мергелями, либо, наоборот, с очень чистыми рифогенными

Т а б л и ц а 9

Стронций в серпуховских и среднекарбонových отложениях

Номер сборной пробы	Разрез	Порода	n	Н.о., %	Sr, г/т
Щугорское пересечение, разрез „Нижние Ворота“ (12Д)					
17	C ₁ S	Известняки слабокремни- стые	2	6.8	420
25	C ₁ S	Известняки слабодоломи- товые	19	1.3	450
24	C ₁ S	Известняки	36	1.0	330
11	C ₂ В ²	Известняки слабоглинис- тые	2	7.1	460
23	C ₂ В ²	Известняки слабодоломи- товые	13	1.5	510
16	C ₂ м ¹	Известняки слабодоломи- товые, слабоглинистые	2	8.1	1200
10	C ₂ м ¹	Известняки глинистые, слабодоломитовые	3	23.3	360
22	C ₂ м ¹	Известняки слабоглинис- тые	6	5.5	430
5	C ₂ м ²	Мергели известковистые	4	32.5	410
9	C ₂ м ²	Известняки глинистые	6	12.9	420
15	C ₂ м ²	Известняки слабоглинис- тые	4	7.8	400
21	C ₂ м ³	Известняки слабоглинис- тые, слабодоломитовые	6	6.2	480
8	C ₂ м ³	Известняки слабоглинис- тые	2	8.2	340
14	C ₂ м ³	Известняк слабоглинис- тый	1	4.5	470
20	C ₂ м ⁴	Известняки	10	2.2	390
2	C ₂ м ⁴	Мергели	5	51.0	240
4	C ₂ м ⁴	Мергели известковистые	4	25.6	310
7	C ₂ м ⁴	Известняки глинистые	6	25.7	500

Т а б л и ц а 9 (продолжение)

Номер сборной пробы	Разрез	Порода	n	Н.о., %	Ст, г/т
13	C ₂ m ⁴	Известняк слабоглинис- тый	1	6.1	320
19	C ₂ m ⁴	Известняк	1	3.8	390
Щ-7А	C ₁ s	Известняки	21	1.7	525(2
Щ-7Б	C ₂ b	"	79	4.8	600(2
Щ-7В	C ₂ m	Известняки глинистые	32	28.4	550(2
		Подчеремское пересечение			
П-15		Известняки слабоглинис- тые	64	3.6	580(2
П-16	28 ^а , 29, 39, 54, 70Д	Доломиты	48	1.1	65
П-17	Рр.Оселок, Нияшор	Известняки слабодоломи- товые, слабоглинистые	30	9.6	330
Пд-5	29, 39, 76, 77Д	Известняки	18	1.6	610
Пд-6А	70Д	Доломиты слабоизвестко- вые	8	0.3	120
Пд-6	54, 70	Известняки	17	1.4	310
Пд-7(1)	44Д	"	4	0.96	370
Пд-9(1)	72Д	"	15	3.8	230
Пд-10(1)	74	"	13	1.0	280
Пд-10(2)	47 ^б	"	8	3.8	300
Пд-10(3)	48б	Известняки слабодоломи- товые	7	1.8	290
		Ильчское пересечение, восточные разрезы			
И-12Е	88В	Известняки слабодоломи- товые	8	1.4	430
И-13В	85В	Известняки сильнодоло- митовые	8	0.7	425(2

Т а б л и ц а 9 (продолжение)

Номер сборной пробы	Разрез	Порода	n	Н.о., %	Σr, г/т
И-14Б	76В	Известняки	6	1.8	570(3)
И-15Д	71В	Известняки, обломочные известняки	11	3.5	360(2)
И-15Е	84В	Известняки слабодоломитовые	8	7.7	315(2)
Идычское пересечение, центральные разрезы					
И-14В	55В	Известняки слабодоломитовые	13	2.7	370(3)
И-15В	65В	Известняки	3	1.5	455(2)
И-15А	53, 56, 57В	Известняки, обломочные известняки	26	2.0	580
И-15Б	53, 56В	Известняковые брекчии	12	2.8	360(2)
И-16Б	70В	Известняки слабоглинистые	27	5.1	430(3)
Уньинское пересечение, разрез „Пещера“					
У-6Г	85ВУ	Известняки	18	1.4	430
У-6Д	85ВУ	"	24	0.7	390
У-6Е	85ВУ	"	7	2.0	260
Уньинское пересечение, центральные разрезы					
У-5Н	53ВУ	Известняки	2		220
У-5П	53ВУ	Известняки слабодоломитовые	7	0.8	340
У-9В	61, 65ВУ	Известняки доломитовые	33	1.9	350
У-9ВВ	63ВУ	Известняки слабодоломитовые	16	1.7	220
У-9Г	61, 62, 65ВУ	Доломиты известковые	22	1.3	190
У-9ГГ	63ВУ	Доломиты сильноизвестковые	4	2.6	160
У-9Д	58ВУ	Известняки	13	1.6	280
У-10А	60ВУ	Известняки слабодоломитовые	21	4.6	340

Т а б л и ц а 9 (продолжение)

Номер сборной пробы	Разрез	Порода	n	Н.о., %	Sr, г/т
У-4Д	67ВУ	Доломиты известковые, кремнисто-глинистые	7	22.0	220(2)
Уньинское пересечение, западные разрезы					
У-7Б	9ВУ	Доломиты известковые	6	5.3	175(2)
У-8Б	11ВУ	Доломиты сильноизвест- ковые	5	3.6	310
У-3В	10ВУ	Известняки	10	2.0	470
У-9А	10ВУ	Доломиты известковые, кремнистые	7	7.2	220
У-9Б	10ВУ	Известняки доломито- вые, слабокремнистые, флюоритовые	7	3.7	590

известняками. Примером последних может служить гидрактиноидный риф на М. Печоре (обн.62ВП „Канин Нос“) или обн.83В в восточной полосе карбона на Илыче. В этих породах содержание Sr близко к 200 г/т. Повышенные содержания встречаются в разрезах двух типов: а) в карбонатно-глинистых (и кремнистых) депрессионных, таких как верхнекарбонная часть разреза „Нижние Ворота“ на Шугоре или разрез сакмарских мергелей в обн.23а на Подчереме; б) в некоторых ассельских гидрактиноидных, фораминиферовых и полидетритовых известняках в разрезе 28 на Унье „Писанный Камень“.

Если аномалии первого типа нами уже неоднократно отмечались и в более древних отложениях, то ассельские пока плохо изучены и природа их неясна. Может быть, и здесь сказывается влияние глинистой или битуминозной примеси, а может быть, проявлена какая-то особая „стронциевая функция“ гидрактиноидов(?). Этот вопрос нуждается в дальнейшем исследовании.

В лемвинских пермо-карбонных молассовых толщах (Лем-13,14) найдено 80-140 г/т Sr, причем больше в обломочных породах, чем в глинистых, что нужно связывать с присутствием в первых карбонатного цемента.

Нижняя пермь. Артинский и кунгурский ярусы. Эти терригенные толщи орогенной формации, заполнившей Предуральский краевой прогиб, охарактеризованы 18 сборными пробами (360 частных проб). Как правило, нижняя сероцветная формация показывает обогащение Sr обломочных пород по сравнению с глинистыми. При движении

Т а б л и ц а 10

Стронций в отложениях позднего карбона-ранней перми

Номер сборной пробы	Разрез	Порода	n	Н.о., %	Sr, г/т
Шугорское пересечение, „Нижние Ворота“ (12Д)					
Ш-7Г	12Д	Мергели известковистые	22	35.8	360(2)
Ш-7Д	12Д	Известняки слабоглинистые, алевритовые	11	9.1	495(2)
1	C ₃	Мергели, алевромергели	6	58.3	150
3	C ₃	Мергели известковистые	7	33.0	310
6	C ₃	Известняки глинисто-алевритовые	9	16.6	320
12	C ₃	Известняки слабоглинистые, слабодоломитовые	6	10.3	520
18	C ₃	Известняки слабодоломитовые	5	4.9	420
Подчеремское пересечение					
П-18	45, 48 ^а Д	Известняки слабодоломитовые, слабоглинистые	18	7.6	215(2)
П-19	49 ^а , 50, 52Д	Мергели известковистые	15	41.0	515(2)
П-20	24, 25 ^а Д	Известняки слабодоломитовые	28	6.9	250
Пд-11(1)	47, 48 ^а , 49Д	Известняки слабоглинистые	20	7.2	360
Пд-13(1)	47Д	То же	7	8.9	350
Пд-16(1)	24 ^б Д	Известняки слабодоломитовые	12	2.8	230
Пд-11(2)	48 ^а Д	То же	3	1.8	300
Пд-12	49Д	Известняки	11	4.4	330
Пд-14(1)	47Д	"	16	1.7	200
Пд-15	45Д	Известняки слабоглинистые	13	5.2	350
Пр-16(2)	23 ^а Д	Мергели известковистые	5	36.7	500

Т а б л и ц а 10 (продолжение)

Номер сборной пробы	Разрез	Порода	n	Н.о., %	Σr, г/т
Пр-16(3)	40Д	Известняки глинистые	4	17.5	290
Пд-16(4)	44Д	Известняки слабоглини- стые	4	8.7	260
		Ильчское пересечение			
И-17А	83В	Известняки слабодо- митовые	15	6.0	225(2)
И-17АА	84В	Известняки доломитовые	6	1.2	320
И-16А	65В	Известняки	9	1.8	370
И-17Б	33В	"	5	2.4	320(2)
И-17ББ	40В	"	4	4.4	40(3)
И-17В	36В	Известняки красные, слабоглинистые	7	9.9	280
		Малопечорское пересечение			
ВП-10А	59ВП	Известняки	9	0.8	200
ВП-10Б	57ВП	"	8	1.0	310(2)
ВП-10В	60ВП	"	19	1.1	330(2)
ВП-11А	63ВП	Известняки доломитовые	9	3.4	410(2)
ВП-11Б	61ВП	Известняки слабодо- митовые	15	1.4	200(2)
ВП-11В	62ВП	Известняки мшанковые, полидетритовые	11	1.3	225(2)
ВП-11Г	67ВП	Известняки	10	2.8	440(2)
		Уньинское пересечение			
У-11	28ВУ	Известняки гидрактини- идные глинистые	17	11.7	560
		Лемвинское пересечение*			
Лем-13		Песчаники и алевролиты полимиктовые	15	76.8	140
Лем-14		Аргиллиты	7	81.0	80

Т а б л и ц а 11

Стронций в терригенных отложениях ранней перми

Номер сборной пробы	Разрез	Порода	n	Н.о., %	Sr, г/т
Шугорское пересечение					
Ш-12		Песчаники и алевролиты поли- миктовые	78	76.0	350
Ш-13		Аргиллиты	24	73.6	80(2)
Ильчское пересечение, район „Аньюдин”					
И-17Г	78-80В	Песчаники, алевролиты известко- вистые	14	71.3	240
И-17Д	80В	Алевролиты и мелкозернистые известковистые песчаники	3	72.7	250
И-17Е	79,80В	Аргиллиты известковистые	11	71.9	180
И-17Ж	78,80В	Мергели конкреционные	5	53.0	220
Ильчское пересечение, разрез „Кирпич-Кырта”					
И-18	31В	Песчаники, алевролиты извест- ковистые	38	81.2	155(2)
	31В	Аргиллиты	10	92.3	110(2)
Ильчское пересечение, разрез „Сарьюдин”					
И-173	16В	Псаммомергели (карбонатные песчаники)	16	64.6	170
И-17И	16В	Алевролиты и песчаники мелко- зернистые, карбонатные	13	75.4	160
И-17К	16В	Аргиллиты	13	84.4	160
Малопечорское пересечение					
ВП-30	45-48, 56ВП	Псаммомергели (песчаники кар- бонатные)	43	66.3	280
ВП-31	45-48, 56ВП	Алевромергели (алевролиты кар- бонатные)	19	68.0	180
ВП-32	45-48, 56ВП	Аргиллиты	40	83.0	180
Уньинское пересечение, разрез „Светлый родник”					
У-12А	6ВУ	Алевролиты мелкозернистые, карбонатные песчаники	7	74.0	195(2)

Т а б л и ц а 11 (продолжение)

Номер сборной пробы	Разрез	Порода	n	Н.о., %	Sr, г/т
У-12Б	6ВУ	Песчаники карбонатные (псаммо- мергели)	5	63.9	225(2)
У-12В	6ВУ	Аргиллиты карбонатные	5	81.9	100(2)
У-12Г	6ВУ	Мергели известковистые, конкре- ционные	16	42.4	290

Т а б л и ц а 12

Стронций в терригенных отложениях поздней перми

Номер сборной пробы	Разрез	Порода	n	Н.о., %	Sr, г/т
Шугорское пересечение					
Щ-15		Песчаники, гравелиты карбонат- ные	35	74.4	300
Щ-16		Аргиллиты	29	77.0	100
Илычское пересечение, разрез „Сарьюдин“					
И-17Л	16В	Песчаники карбонатные	26	71.6	210(2)
И-17М	16В	Аргиллиты	5	77.7	170(2)
Илычское пересечение, разрез „Изныр“					
И-20	2В	Песчаники, гравелиты карбонат- ные (псаммомергели)	15	60.2	100(2)
И-21	2В	Аргиллиты пестроцветные	11	75.8	215(2)
И-22	2В	Известняки глинистые, конкре- ционные	7	26.0	440(2)

вверх по разрезу, к уфимским слоям, содержание Sr в обломочных и глинистых литотипах выравнивается. Основным носителем Sr в обломочных породах является карбонатный цемент, но не исключено и присутствие Sr в составе обломочных полевых шпатов, ибо даже при равенстве содержания нормативного карбоната песчаные породы богаче глинистых. В частности, в сборной пробе Щ-12 (пес-

чаные породы) содержится 28,2% нормативного плагиоклаза тогда как в пробе Ш-13 (глинистые породы) - только 19,6% нормативного плагиоклаза. Карбонатные конкреционные породы, имеющие обычно состав алевроглинистых мергелей, столь характерные для флишoidных разрезов нижней перми [47], всегда богаче Sr вмещающих терригенных пород (200-300 г/т), но эти содержания - кларковые для карбонатных пород. Таким образом и здесь Sr не накапливается в карбонатных конкрециях против кларкового уровня.

Верхнепермские отложения. Тенденция, намечающаяся еще в нижнепермских отложениях, получает здесь дальнейшее развитие: содержание Sr в песчаных и глинистых породах выравниваются (разрез „Сарьюдин“ на Ильиче, уфимские слои: И-17Л, 17М), а в настоящих пестроцветках глинистые породы становятся богаче, чем песчаные (разрез „Изыр“, татарские слои: И-20, 21). В этом разрезе много гипса-селенита, а в породах рентгеновских анализом фиксируется каолинит.

По данным опробования наиболее северного, кожимского, разреза перми (ниже железнодорожного моста через р.Кожим),³ можно сравнить содержания Sr в неугленосной морской юньягинской формации и в угленосной, лагунно-континентальной воркутской формации:

Ю н ь я г и н с к а я с е р и я, P₁

Ко-3: алевролиты чернореченской свиты, n=65	230 г/т
Ко-5А: песчаники кожимской свиты, малокарбонатные, n=24	250 "
Ко-5Б: то же, более карбонатные, n=9	540 "
Ко-6: алевролиты кожимской свиты, n=27	100 "

В о р к у т с к а я с е р и я P₁-P₂

Ко-8А: песчаники воркутской и интинской свит малокарбонатные, n=14	180 "
Ко-8Б: то же, более карбонатные, n=11	250 "
Ко-8В: то же, еще более карбонатные, n=6	400 "
Ко-9: алевролиты воркутской и интинской свит, n=27	160 "

Из этих данных хорошо видно, что на содержание Sr в данном случае формационная принадлежность толщ не повлияла; основным фактором является содержание в породах карбонатного цемента - носителя Sr. Роль глинистого вещества здесь несущественна; это видно из того, что более глинистые породы (алевролиты) заметно беднее Sr, чем более карбонатные (песчаники).

В целом же для орогенной формации можно отметить следующее: а) в отложениях нижней сероцветной морской молассы Sr мало характерен для глинистых пород, носителем Sr здесь являются аутигенные карбонаты и частично терригенные плагиоклазы; б) в отло-

³ Эти данные были получены, когда работа уже была сдана в печать.

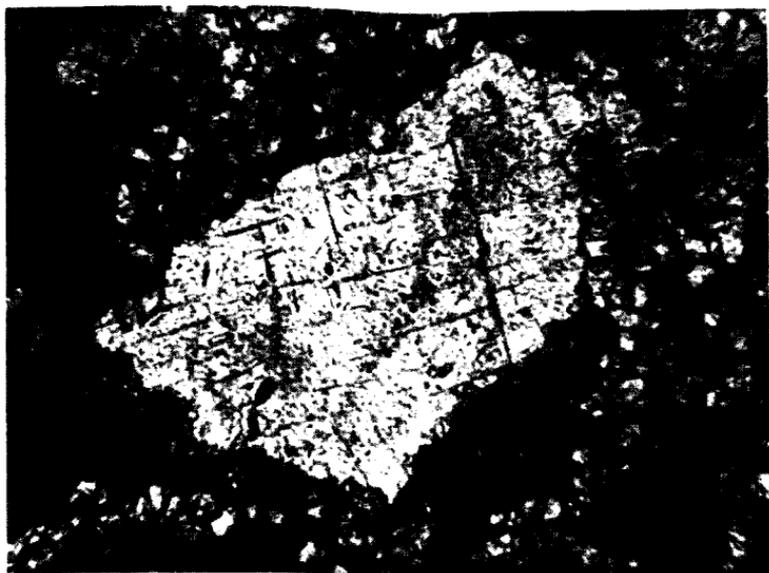


Рис.16. Выделения целестина в доломитизированном известняке.

Разрез 10ВУ, правый берег Уньи, в 3 км выше дер.Усть-Бердыш. Протвинские или башкирские (?) отложения с седиментационными брекчиями. Шл.10ВУ/25, ув.30, с анализатором.

жениях верхней красноцветной лагунно-континентальной молассы для Sr замечается все большее тяготение к глинистому веществу, что особенно характерно для типичных красноцветных каолинитсодержащих толщ с гипсом.

§ 2.3. Обсуждение результатов

На рис.17-22 показано распределение Sr , во-первых, по лучше изученному разрезу карбона (рис.17-21) и, во-вторых, по всем сборным пробам карбонатных пород палеозойского разреза, т.е. объединены те данные, которые подробно рассматривались выше (рис.22).

Полученные результаты позволяют подметить отчетливые закономерности как в кларковом, так и в аномальном распределении Sr .

Стронций в известняках и доломитах. Можно заметить два противоположных типа распределения Sr между известняками и доломитовыми породами: а) известняки беднее доломитов, б) известняки богаче доломитов. Если первый тип (эвалоритовые серии) общеизвестен и ему посвящена обширная литература, охватывающая карбонатные отложения различных регионов [7, 18, 20, 50, 51, 83, 86 и др.], то второй тип упоминается в литературе реже. Здесь сказывается, по-видимому, просто практическое значение целестина в эвалоритовых сериях и вообще - большая контрастность первого типа. Однако в новейшей сводке по карбонатным породам Р.Батхурст [123]

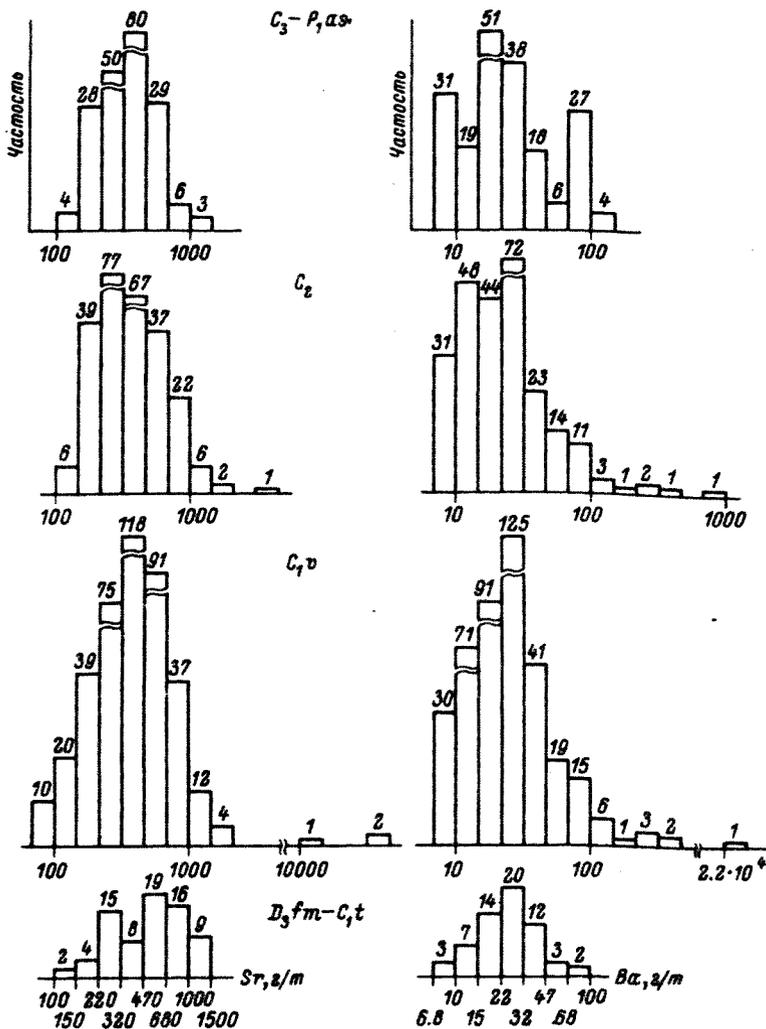


Рис. 17. Частотное распределение Sr и Ba в отложениях карбона.

Содержания Sr и Ba даны в логарифмическом масштабе (шесть равных логарифмических классов на каждый порядок концентраций).

энергично подчеркнул важность, широкое распространение и второго типа.

Логично допускать, что бедные Sr доломиты (при прочих равных условиях) – это седиментационно-диагенетические доломиты, не связанные с эвапоритовым процессом, в отличие от седиментационных доломитов с целестином и флюоритом, как правило, тяготеющих

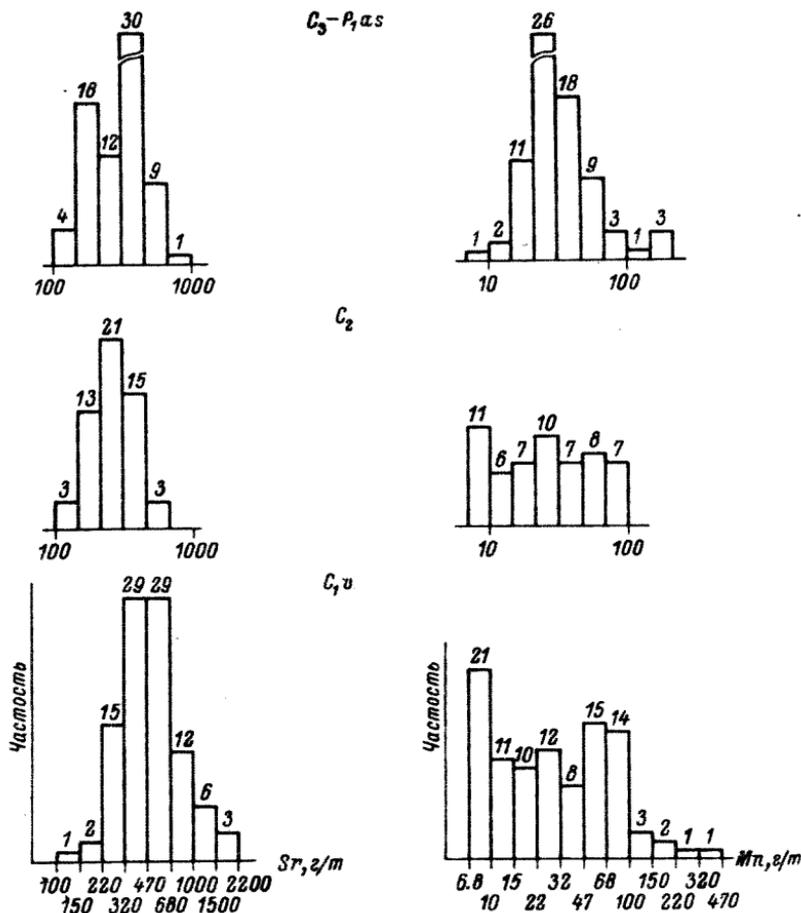


Рис. 18. Частотное распределение Sr и Mn в отложениях карбона. Подчеремское пересечение.

к пограничным зонам между доломитовыми и сульфатными толщами. В нашем регионе как раз резко преобладают доломиты седиментационно-диагенетические - бедные Sr (доломиты S_1, D_3-C_1t, C_1s) По-видимому, исключение - это уньинские разрезы C_1v-C_1s . Хотя в разрезах Уньи не встречено сульфатов, накопление Sr здесь, скорее всего, отражает начальные стадии эвапоритового процесса. Н. В. Калашников (устное сообщение) на основании фаунистических данных ранее пришел к такому же выводу. Это тем более вероятно, что уньинские доломитовые породы - как правило, известковые доломиты, с переменными, но всегда значительными количествами кальцита. Известно, что именно такие осадки характерны для ла-

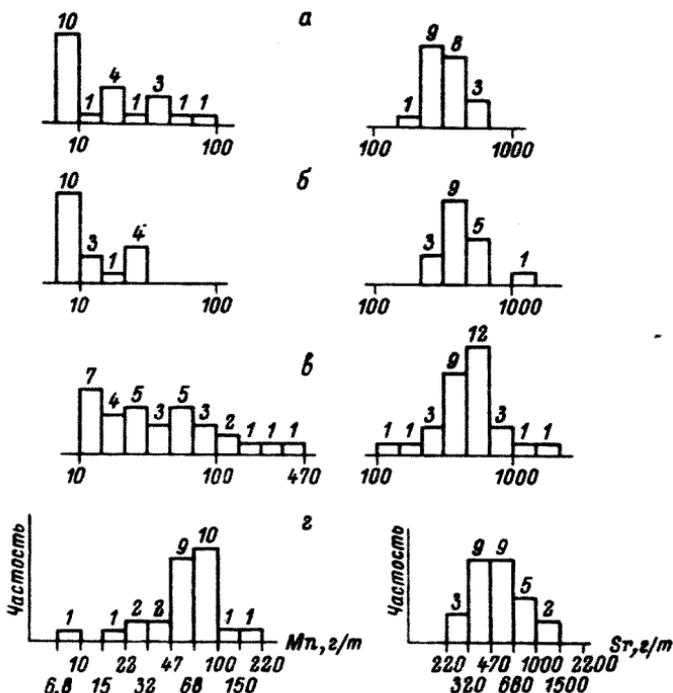


Рис.19. Частотное распределение Sr и Mn в визейско-серпуховских отложениях. Подчеремское пересечение.

Горизонты: а - тарусский+стешевский, б - веневский, в- михайловский, г - тульский+алексинский.

гунных водоемов с повышенной соленостью [83]. Мы уже отмечали, что эти разрезы специфичны и по содержанию F [111, с.98]. Здесь в отличие от разрезов Подчерема, Илыча наличие флюорита связано, скорее всего, не с регионально-стратиграфическим фактором (заражение F определенных толщ в целом - афазильное), а с начальными фазами осолонения бассейна. Форма нахождения Sr в доломитовых породах Уньи не установлена. Возможно, что здесь нет самостоятельных фаз (типа целестина) и что Sr обогащает не доломитовую, а как раз кальцитовую составляющую породы. Этот вопрос нуждается в уточнении.

Стронций в терригенных породах. По этим толщам у нас меньше данных. Можно отметить обеднение Sr гумидных формаций, в составе которых много переотложенных каолинитсодержащих продуктов кор выветривания (толща C_1^h), что свидетельствует о выносе Sr при коробразовательном процессе [106]. В то же время в генетически близких, но аридных пестроцветных толщах верхов визе (разрез Печорской гряды) и верхней перми Sr в глинистых породах заметно

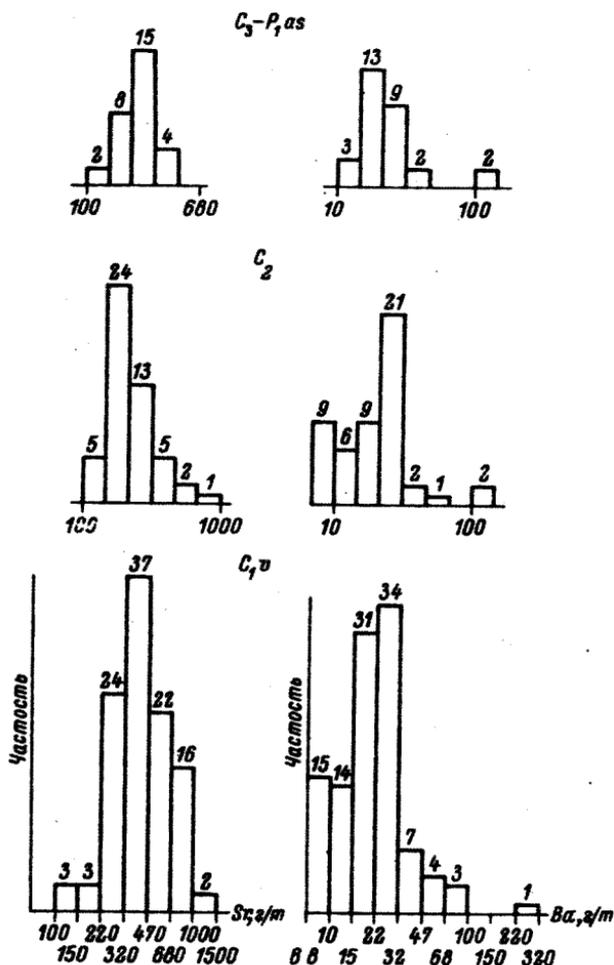


Рис. 20. Частотное распределение Sr и Ba в отложениях карбона. Илычское пересечение.

больше. Эту картину можно связывать с формами миграции Sr. Возможно, в аридных ландшафтах он удерживался на глинистых частицах и переносился вместе с ними (?), может быть, в форме дисперсных частиц собственных минералов. Общей закономерностью для всех терригенных толщ, кроме типичных красноцветов, является обогащение Sr (но в пределах кларкового) песчаных пород по сравнению с глинистыми. Здесь Sr является существенно аутигенным компонентом и содержится в карбонатных цементах. В карбонатных конкрециях не происходит накопления Sr против кларка для карбонатных пород; содержания Sr в них ниже, чем в карбонатных цементах.

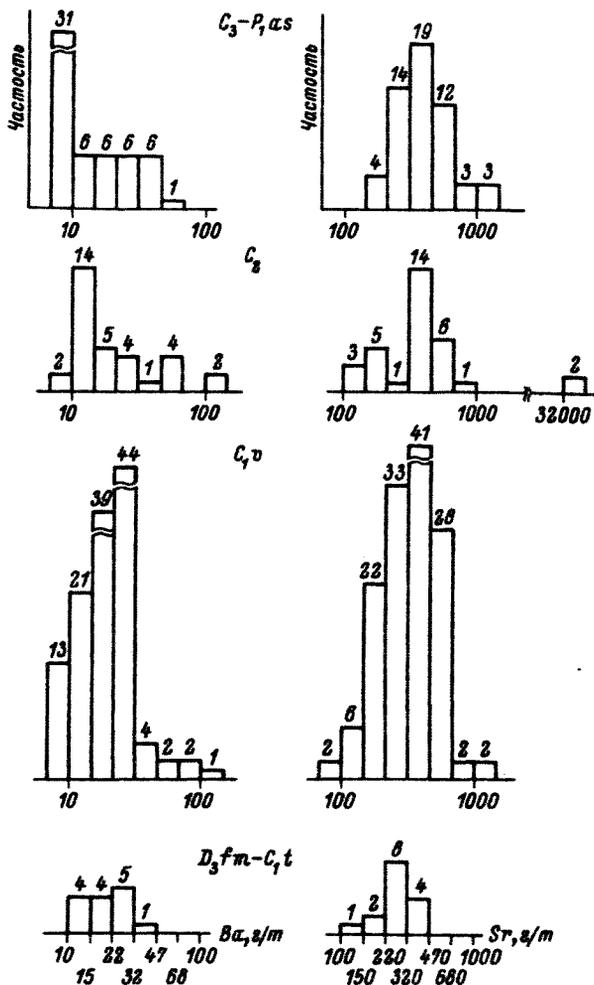


Рис.21. Частотное распределение Sr и Ba в отложениях карбона, Уньинское пересечение.

Стронций в кремнистых породах. В нашем регионе эти породы характеризуют главным образом глубоководные лемвинские формации. Как правило, они бедны Sr; почти всегда концентрация в них Sr коррелирует с содержанием карбонатной или глинистой фазы.

Стронций в лемвинских и елецких толщах. Их довольно трудно сравнивать, ибо среди первых преобладают терригенно-кремнистые, а среди вторых – карбонатные толщи. Но там, где такое сравнение возможно, мы видим, что лемвинские карбонатные толщи – не бо-

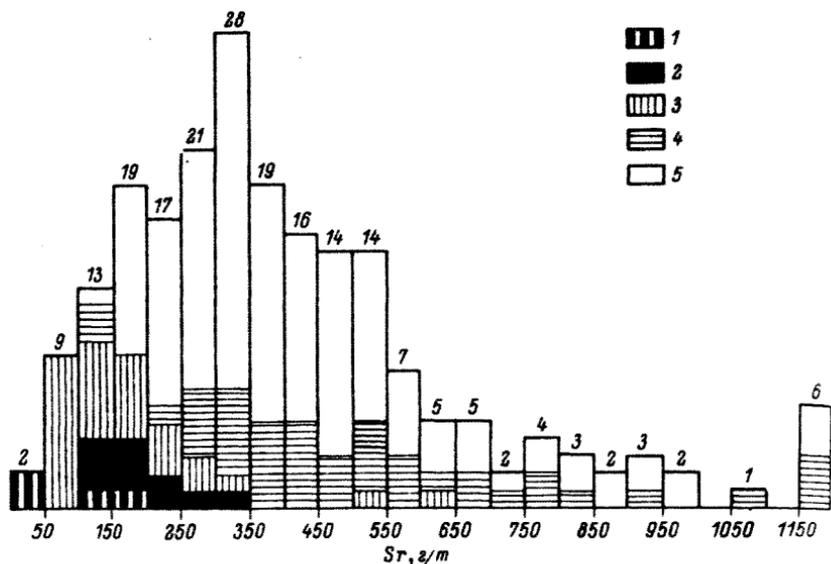


Рис. 22. Частотное распределение Sr в карбонатных отложениях палеозоя Печорского Урала (по сборным пробам).

1 - рифогенные доломиты, 2 - рифогенные известняки, 3 - доломиты, 4 - глинистые известняки, мергели; 5 - известняки. Цифры над колонками - число сборных проб.

гаче Sr, чем одновозрастные им елецкие. Таким образом, в отличие от Mn и Ba [113] в нашем регионе Sr не может служить индикатором глубоководных отложений. Гораздо более важным фактором оказывается строение разреза - чередование терригенных и карбонатных слоев. Но такие разрезы могут быть и глубоководными (лявинские) и мелководными (яснополянские елецкие) и промежуточными типа - депрессионные (D_1 , D_3 - C_1 t и др. в елецкой зоне).¹

Аномальные содержания стронция. Известно, что кларк Sr в карбонатных породах установлен на обширном материале с большой достоверностью и составляет 0.03-0.04%. На наших материалах, несмотря на большое количество анализов, мы не беремся определить кларк, ибо эта процедура требует сложного взвешивания по объему отдельных палеозойских толщ, для чего нет достаточно хороших данных [89]. Однако модальное содержание Sr определить можно.

¹ В результате работ 1977 г. в лемвинских толщах на юго-востоке Пай-Хоя был выявлен серпуховский (?) горизонт известняков и доломитов, очень специфичный по своей литологии и регионально обогащенный Sr, а также Ba. Однако пока не вполне ясно, можно ли этот „пайхойский геохимический феномен“ [104] связать именно с формационной принадлежностью толщи.

Ниже приводятся типовые содержания Sr (в %) в карбонатных палеозойских отложениях Печорского Урала.

Известняки детритовые, обломочные и др.	0.03–0.04%
Доломиты седиментационно–диагенетические	0.02–0.03
Известняки рифогенные	0.008–0.015
Доломиты рифогенные (доломитизация пост– седиментационная)	0.005–0.01
Известняки (обычно глинистые), переслаивающиеся с мергелями и аргиллитами . .	0.08–0.2 (и выше)

За фоновое содержание для палеозоя можно, по нашим данным, принять примерно 3000 г/т Sr. На фоне кларкового распределения Sr фиксируются аномалии двух типов: положительные и отрицательные.

Положительные аномалии встречены в разнофациальных толщах, от ордовика до перми включительно. Действительно, мы находим их и в заведомо мелководных толщах, например в тульских и алексинских слоях на Подчереме [43, с.17–19], а также в более глубоководных шельфовых толщах депрессионной природы (разрезы фамена–турне на Подчереме, Тименке, Ср. Печоре; разрез нижнего девона на Илыче; московско–верхнекаменноугольная часть разреза „Нижние Ворота“ на Шугоре; возможно, часть разреза 10 на Унье (?); в глубоководных толщах лемвинского типа (ордовикский разрез 98 на Унье „Синие слуды“; обломки известняков в сланцах горевской формации D₂ на М.Печоре; тисвайзская формация D₂ в верховьях М.Печоры). Можно утверждать, что при накоплении перечисленных толщ существенно отличались не только ландшафтно–батиметрические условия, но отчасти и климатические, а местами и гидрохимические (для отложений C₁V₂ возможно опреснение в прибрежных областях и г.д.). Тем не менее у всех разрезов с положительными аномалиями по Sr имеется одна общая черта: это частое переслаивание, перемежаемость в разрезе карбонатных пород с терригенными или смешанными. Такой характер переслаивания должен был в раннем диагенезе создавать условия „закрытой“ системы, в которой прослой мергелей или глин играли роль экранов для порового флюида, затрудняя фильтрационный и диффузионный обмен с наддонной водой. Естественно предположить, что в такой системе могли длительно сохраняться метастабильные, богатые Sr фазы – арагонит и даже магнезиальный кальцит.

В § 1.8 уже говорилось о том, что процессы диагенеза были решающими (среди многих других факторов) в создании современных концентраций Sr в карбонатных породах [146, 280]. Широко распространенные в современных осадках арагонит и магнезиальный кальцит быстро исчезают в осадках даже плейстоценовых, претерпевших диагенез. В более древних отложениях находки арагонита до сих пор являются большой редкостью.

Причину сохранения метастабильных фаз в течение сотен миллионов лет можно понять, принимая во внимание соображения К. Велдеполя [280], и результаты, полученные Х. Фюхтбауэром, Х. Гольдшмидт [151] и П. Роте [233]. Первые описали сохранившийся в ископаемых раковинах арагонит, под защитой глинистого и битумного экрана, а П. Роте нашел в нижнемиоценовых отложениях не только арагонит, но и высокомагнезиальный кальцит. Столь удивительную сохранность метастабильных фаз он объясняет тем, что слои известняка были расположены между мергельными покрывками, которые и защитили карбонаты от диагенетических преобразований.

Таким образом, положительные аномалии по Sr понимаются нами в основном как аномалии реликтовые, когда в породах сохранилась часть первичного Sr. Происхождение реликтовых аномалий мы объясняем сохранением в породах метастабильных минералов-носителей Sr: арагонита (Ar) и высокомагнезиального кальцита (МК). По косвенным данным, часто вместе с этими минералами (или без них) могут присутствовать целестин (Ц) и стронцианит (С). Сохранение в породах метастабильных фаз мы, вслед за П. Роте, связываем с наличием глинистых (мергельных) экранов, создававших в диагенезе условия „закрытой системы” целестин же и стронцианит мы рассматриваем как минералы-наследники первичных Ar и МК. В условиях „закрытой системы” Sr, сброшенный в поровый флюид при растворении арагонита (если оно все же с запозданием, но произошло), уже не мог покинуть пределы данного карбонатного пласта и давал собственные минералы. Поэтому возможная ассоциация МК + Ar + Ц + С, в которой может отсутствовать любой член, трактуется нами как закономерный продукт заторможенного диагенеза.²

Нужно подчеркнуть одну особенность предлагаемого механизма реликтового обогащения карбонатных пород Sr: для его реализации скорость седиментации не должна была быть низкой! Глинистая покрывка должна была отложиться до того, как в осадке завершатся раннедиагенетические превращения карбонатов. При этом существовала как раз не батиметрическая характеристика фации (глубина бассейна), а именно скорость седиментации. В частности, шельфовые депрессионные разрезы карбона Елецкой зоны А. И. Елисеев [34], основываясь на их большой мощности, трактует как компенсированные, т.е. депрессии должны были быстро заполняться осадками. Особенно эффектно феномен скорости седиментации проявлен в девонской сланцевой толще на М. Печоре. Обломки девонского рифового массива (разрез Лога Иорданского), породы которого при залегании *in situ* характеризуются ныне убогими содержаниями

² Более подробно проблема „закрытой системы” разбирается нами в гл. 4.

Sr (100–150 г/т), при своем раннем захоронении на склоне шельфа (лемвинские фашии), в толще глинистого ила, частично сохраняют первичный Sr, а поэтому показывают резкие аномалии (до 0,3%).

Менее ясен вопрос о генезисе аномалий в седиментационных брекчиях, широко развитых в протвинских и башкирских отложениях. Здесь нет непроницаемых экранов, как в терригенно-карбонатных разрезах. Но, может быть, и здесь мы имеем сходный механизм, причиной которого является быстрая седиментация. Действительно, большинство этих брекчий можно отнести к типу обвальных [16, 33, 34, 35]. Причиной их образования считают сейсмические толчки, приводившие к обрушению рифов и склонов подводных поднятий (а может быть, местами и клифа?). Представим себе коралловый риф, сложенный арагонитом; в момент толчка обломки рифа скатились по склону и были очень быстро погребены слоем других обломков и карбонатного ила часто значительной мощности; над ними практически мгновенно сформировался слой осадка, на формирование которого в обычных условиях требуются тысячелетия. Нельзя ли допустить, что даже несмотря на чисто карбонатный состав такого слоя, процессы раннего диагенеза в его нижней части, удаленной от наддонной воды, окажутся тоже заторможенными? Кроме того, вмещающая дисперсная масса могла рано литифицироваться и тем экранировать обломки с арагонитом от полной трансформации. Вероятно, эти механизмы имеют право на существование, равно как и альтернативные: эпигенетическое обогащение брекчий Sr в процессах катагенеза, что допускалось нами ранее [111, с.96].

Положительные аномалии стронция эпигенетической природы. Возможность эпигенетических обогащений должна учитываться, во-первых, потому, что такие процессы широко развиты на Русской платформе [74], и, во-вторых, как показано ниже, жильные эпигенетические карбонаты богаты Sr – доказательство того, что катагенетические растворы были стронциеносными. Эпигенетические обогащения в особенности вероятны в таких разрезах, которые находятся в местах крупных тектонических нарушений (разрез D₃fr на Унье, приведенный в тектонический контакт с отложениями C₂; отложения C₂т обн.67 на Унье, расположенные рядом с отложениями D₂ и т.д.). Более того, реликтовое накопление Sr в терригенно-карбонатных разрезах может быть искажено (ослаблено в одном месте и усилено в другом) под действием нагретых катагенетических растворов, просачивавшихся в трещиноватых зонах. В пользу такого допущения говорит исключительная резкость некоторых аномалий – до 1% и более Sr, а также парагенезис Sr со своими „гидротермальными“ спутниками, в частности с Ba, чего в реликтовых аномалиях обычно не наблюдается. Все же пока мы не умеем уверенно отличать эпигенетические аномалии от реликтовых. Однако логично допустить, по аналогии, например, с толкованием локализации битумопроявлений [107, с.19], что возникновение эпигенетических аномалий Sr более вероятно в тех разрезах, где уже есть повышенные содержания в виде реликтовых обогащений, и менее вероятно в разрезах с фоновыми содержаниями Sr.

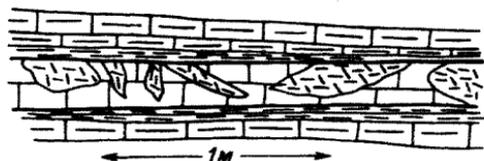


Рис. 23. „Альпийские“ кварц-кальцитовые жилы в пласте известняка, не выходящие во вмещающие породы (глинисто-известковые сланцы и глинистые известняки). Верховья Илыча, правый берег, обн. 10П, венлок или лудлов.

Весьма убедительным доказательством реальности эпигенетического перераспределения стронция в процессах катагенеза служат жильные кальциты (рис. 23, 24). Жильная кальцитовая и кварцевая минерализация очень характерна для наших палеозойских толщ. Особенно много кальцитовых жил в разрезах O_{2-3} на Ичет-Ляге, в толщах S_2 верховьев Илыча и в тисвайзской формации D_2 лемвинского типа в верховьях М. Печоры. Специальное изучение не оставляет сомнений в „альпийском“, местном характере жильной минерализации. Почти всегда имеются убедительные свидетельства того, что карбонатный материал мобилизован из вмещающих пород, хотя, впрочем, возможную дальность миграции его по разрезу толщи оценить нелегко. Исследования показали [103], что кальциты практически всегда обогащены Sr по сравнению с вмещающими их породами, что хорошо видно на рис. 25. Если содержания Sr в породах порядка 1000 г/т всегда аномальны, то для кальцитов такое содержание является рядовым и встречено не менее чем в половине всех проб, хотя во многих из них много разбавителя-кварца, не содержащего Sr. Поскольку вариации содержаний Sr в кальцитах должны быть связаны с температурами формирования кальцита, мы предложили попытаться использовать величину

$\frac{Sr/Ca \text{ (в кальцитах)}}{Sr/Ca \text{ (во вмещающих породах)}}$ в качестве геотермометра. Для

градуировки этого термометра нужно определить температуры формирования нескольких кальцитов независимым способом.

Причина обогащения Sr жильных кальцитов становится понятной из рассмотрения коэффициента распределения Sr между раствором

и твердой фазой: $K_{CaI}^{Sr} = \frac{m(Sr/Ca)_{\text{тв.фаза}}}{m(Sr/Ca)_{\text{раств.}}}$, где m - молярные

концентрации Sr и Ca. По данным У. Окберг и сотр. [226], для кальцита, высаженного из хлоридных растворов, K , во-первых, значи-

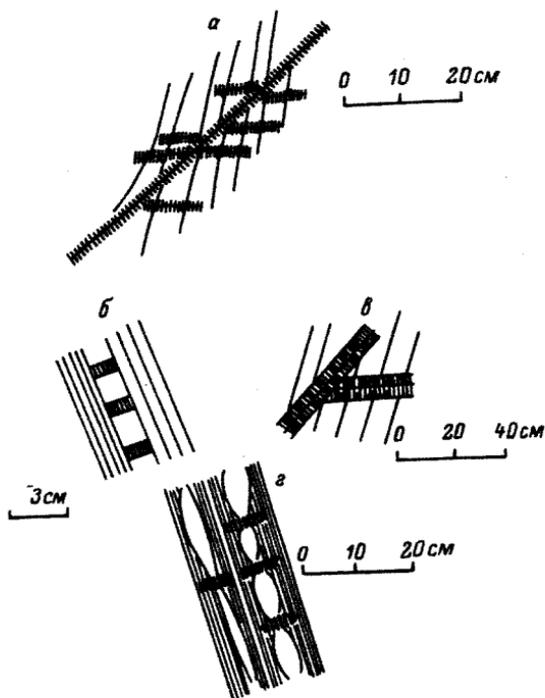
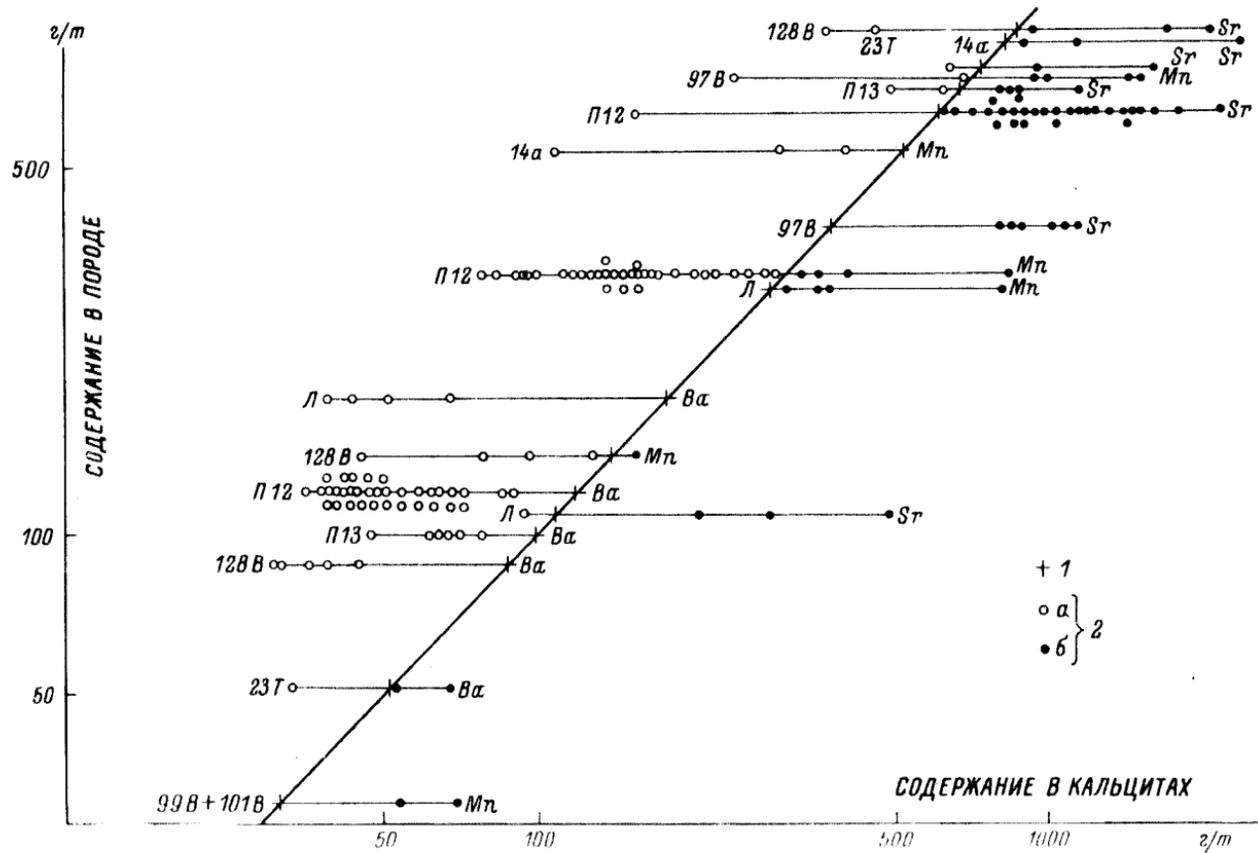


Рис.24. Характерные формы и расположение кальцитовых прожилков в связи с тектоническими нарушениями. Живетские отложения на р.Тименке, притоке Подчерема.

а - кальцит заполняет пологое основное и оперяющие его субгоризонтальные нарушения в рассланцованных известняках; б - прослой известняка в известковистых сланцах, разрывы которого залечены "альпийскими" прожилками кальцита; в - шестоватые агрегаты кальцита заполняют тектонические трещины, секущие сланцеватость; г - будинированный прослой известняка в глинисто-известковых сланцах, межбудинное пространство заполнено кальцитом.

тельно меньше единицы, и, во-вторых, убывает с ростом температуры: $K_{CaI}^{30^{\circ}} = 0.11 \pm 0.02$, $K_{CaI}^{95^{\circ}} = 0.070 \pm 0.004$.

Это означает, что в условиях равновесия чем более нагрет раствор, промывающий карбонатную толщу, тем выше в нем отношение Sr/Ca. Поэтому подогретые подземные воды должны сильно выщелачивать Sr из вмещающих карбонатных толщ.



Если теперь эти растворы при движении по трещинам будут охлаждаться или дегазироваться, то из них выпадет твердая фаза, более богатая Sr, чем материнские породы. При этом чем горячее раствор, из которого садится кальцит, тем меньше в этом кальците должно быть изоморфного Sr. Избыточный Sr, „не поместившийся“ изоморфно в структуру кальцита, даст собственные минералы. Все эти соображения независимо подтверждались другими исследователями. Так, К. Ведеполь [280], а также Ю. Г. Зимин и сопр. [38] описали обогащение подземных вод Sr по сравнению с Ca, а А. С. Сергеев, Н. А. Паничев [76] доказали, что в высокотемпературных кальцитах из фенитов, а также в исландском шпате и в кальците из мраморов практически весь Sr присутствует в форме субмикроскопических включений стронцианита.

Стригательные аномалии по Sr. Как мы видели в предыдущем изложении, отрицательные аномалии чаще всего связаны с рифовыми образованиями, когда речь идет об известняках, а также с доломитами. Если эти два фактора сочетаются, т.е. мы имеем рифогенный доломит, то аномалия приобретает особенно резкий характер, содержания Sr могут опускаться даже ниже 100 г/т, в 3-4 раза меньше кларка. К сожалению, литология палеозойских толщ нашего региона еще недостаточно изучена для того, чтобы говорить о рифах во всех тех случаях, когда для этого есть основания. Поэтому на самом деле можно не сомневаться, что количество проб, отвечающих рифовым образованиям на рис. 22, занижено. Например, весьма вероятно широкое (а не локальное) распространение рифовых тел среди темных доломитов илычского силура в „восточных фациях“, тогда как на рис. 22 к рифовым отнесена только одна такая проба; многие геологи предполагают рифовую природу однообразной французской карбонатной толщи на Унье, дающей такие огромные скалистые обнажения, как „Камень Высокий“, и т.д.

Рис. 25. Сравнение содержаний Sr, Mn и Ba во вмещающих породах и в кальцитовых жилах.

Для пород показаны только средние содержания (крестики), для кальцитов — содержания в отдельных пробах. Хорошо видно, что Sr в отличие от Mn и Ba явно обогащает кальциты по сравнению с вмещающими породами.

1 — содержания в породе, 2 — содержания в кальцитах (а — меньшие, чем в породах, б — большие, чем в породах). Обнажения: Л — средний ордовик, р. Ичет-Ляга, приток Илыча; 97В — средний ордовик, р. Илыч (разрез „Шежимдыкост“); 128В — верхний ордовик, р. Илыч (разрез „Амбаркырта“); 99В+101В — силур, р. Илыч (разрез „Сотчемкырта“); П12, П13 — лудлов, р. Илыч (разрез „Сотчук“); 23Т — лудлов, верхний Илыч (разрез „Укьюдин“); 14а — турне, р. Подчерем (разрез „Кузьяма“).

Тем не менее там, где рифы установлены достоверно, они, как правило, отличаются отрицательными аномалиями по стронцию. Следовательно, данные по нашему региону вполне согласуются с мировыми данными, приведенными в обзоре.

Причину этой закономерности следует искать в специфике диаге-неза рифовых образований, которые, как известно, отличаются высокой первичной пористостью. Более подробно этот вопрос обсуждается в гл.3.

Как было показано в гл.1, ископаемые рифы, за редкими исключениями, отличаются пониженными против кларка содержаниями Sr. В гл.2 мы убедились, что эта закономерность обнаруживается и в палеозойских отложениях Печорского Урала, где рифогенные образования известны во всех системах от ордовика до перми включительно. Это явление нельзя считать случайностью: оно должно рассматриваться как закономерный итог диагенетической истории рифовых построек. Рассмотрим эту проблему более подробно.

§ 3.1. Геологическая специфика рифов

Из всех типов карбонатных осадков рифовые являются наиболее мелководными. Основные современные рифостроители – колониальные кораллы и известковые водоросли – могут жить лишь на незначительных глубинах. Верхний уровень большинства живых рифов попадает в интервал глубин между средними уровнями приливов и отливов, так что при больших отливах поверхность рифа может обнажаться, что особенно характерно для береговых рифов. Это свойство в настоящее время используют в качестве классификационного для рифа, определяя его как „резко выраженную подводную гряду (холм) органогенного происхождения, достигавшую поверхности моря и являвшуюся волнорезом“ [52, с.14]. Эвстатические колебания уровня моря могут приводить как к затоплению рифов (в этом случае рифостроители не успевают надстраивать каркас рифа), так и к осушению их поверхности. Возле южной оконечности Флориды известна цепочка островов Флорида-Кис, приподнятых над уровнем моря. Это – отмершие сравнительно недавно плейстоценовые рифы. Мористее, во Флоридском проливе, располагается рифовая платформа, сложенная живущими рифами, которые нарастают с внешней (обращенной к океану) стороны платформы. Некоторые древние рифы в настоящее время быстро воздымаются, например о-ов Барбадос в Карибском море, и таким образом метеорные воды могут проникать в глубокие горизонты рифовой постройки, растворяя арагонит с выносом Sr и кристаллизацией обычного низкомагнезимального кальцита. Такое явление вряд ли можно считать редким или присущим только настоя-

шему времени. По мнению М. М. Грачевского [30], осушение рифов неоднократно происходило и на мелководных шельфах древних эпиконтинентальных морей. Анализируя строение разрезов аккумулятивно-топографических впадин (АТВ), с одной стороны, и обрамляющих их шельфовых зон, с другой, он отмечает, что в последних, как правило, нет регрессивной части разреза, отвечающей фазе компенсации АТВ. Такое явление объясняется им выведением шельфа в период регрессии выше уровня моря. Если борта АТВ окаймлялись рифами и если такие процессы, как полагает М. М. Грачевский, происходили в прошлом неоднократно, то субаэральному воздействию в первую очередь подвергались именно рифы - самые приподнятые части подводного рельефа. Субаэральный „диагенез“, который, может быть, вслед за В. И. Чалышевым [93] следует называть „аллодиагенезом“, при длительных регрессиях и влажном климате мог приводить не только к интенсивному растворению арагонита с осаждением кальцита, но даже к закарстованию рифовых массивов. Примеры такого (древнего) карста имеются [10]. Характер процесса субаэрального „диагенеза“ в решающей степени будет зависеть от гидродинамического режима.

Прекрасной природной моделью такого процесса является уже упомянутый о-ов Барбадос в Вест-Индии, где большая часть плейстоценовых осадков старше 35 тыс. лет сложена низкомагнезиальным кальцитом [127]. Методом радиогеологического датирования доказано, что Барбадос воздымается над уровнем моря со скоростью около 1 фута за 1000 лет, постоянно экспонируя, таким образом, все более древние карбонатные пласты действию атмосферных осадков. Природные условия острова позволяют один и тот же массив коралловых рифов изучить в зоне с сухим и в зоне с более влажным климатом. Такое изучение в согласии с теорией показало, что в сухих зонах острова метастабильные фазы сохраняются значительно дольше, чем во влажных [206].

У. Харрис и Р. Мэтьюз [186], также работавшие на о-ове Барбадос, установили, что эффективность процесса перерождения кальцита в результате растворения арагонита зависит в решающей степени от скорости просачивания метеорных вод и скорости движения по пластам грунтовых вод. При высоких скоростях растворение арагонита создает каверны, которые не успевают заполниться кальцитом, а при медленном движении кальцит нацело замещает арагонит. Количественной мерой этого процесса может быть нормированное по Sr содержание Sr :

$$E = \frac{(Sr/Ca)_{\text{грунт. вода}} - (Sr/Ca)_{\text{араг}}}{(Sr/Ca)_{\text{грунт. вода}} - (Sr/Ca)_{\text{кальц}}}$$

Действительно, если дождевая пресная вода только растворяет арагонит, то отношение Sr/Ca в ней станет практически таким же, как

и в арагоните, ибо в самой воде содержания обоих элементов ничтожно малы; если же из воды, растворившей арагонит, будет садиться кальцит, то отношение Sr/Ca в ней увеличится, ибо кальцит может захватить меньше Sr , чем арагонит. Поэтому У. Харрис и Р. Мэтьюз отмечают: „Любое превышение значений Sr/Ca в грунтовой воде над арагонитовым могло бы указать, что в породах происходит локальная садка некоторого количества кальция“ (с.77). Авторы получили значения предложенного ими параметра E в интервале от 16 до 94%, т.е. они как бы пронаблюдали процесс замещения арагонита кальцитом на самых различных стадиях его протекания. Среднее отношение $10^3 \cdot Sr/Ca$ в грунтовой воде, замеренное по шести скважинам, составило около 34, тогда как в воде, растворившей арагонит, оно должно быть около 9, что и доказывает интенсивный процесс садки диагенетического, относительно бедного Sr кальцита.

Если Барбадос представляет собой объект, где процессы потери Sr рифовым массивом происходят буквально на глазах наблюдателя, то о-ва Флорида-Кис логично рассматривать как объект, где точно такие же процессы в недавнем прошлом уже завершились. Действительно, как показали известные работы Ф. Зигеля [240], Ф. Степи и Дж. Хауэра [244], эти отмершие плейстоценовые рифы значительно обеднены нестабильными карбонатными фазами — арагонитом и магниезальным кальцитом и за счет этого сильно обеднены Sr по сравнению с их современными аналогами — растущими живыми рифами.

Итак, первое, что обуславливает геохимическую специфику рифовых высокое гипсометрическое положение, благодаря чему они в большей степени, чем другие карбонатные осадки, могут подвергаться субаэральному „диагенезу“.

Второе, что отличает рифы от обычных карбонатных осадков — их высокая первичная пористость. Как указывает Р. Меррей [220], первичная пористость карбонатных осадков определяется соотношением трех их главных типов: скелетных, илов и песков. Известно, что для рифов наиболее характерны именно биоморфные скелетные образования. В них существование жесткого скелета, мало поддающегося уплотнению в диагенезе, создает предпосылки формирования первичных „конструкционных“ пустот. Эти пустоты образуются, если скелет заполнен более тонкими осадками частично. Такие скелеты действительно наблюдаются в некоторых коралловых рифах, в устричных и рудистовых банках, они могут продуцироваться усиленным ростом некоторых губок, известковых водорослей и, возможно, мшанок. Приведя эти данные, Р. Меррей, однако, замечает [с.61]: „Примеры формирования пористости за счет конструкционных пустот в резервуарах Сев.Америки — исключительно редки. Это означает, что коллекторские свойства рифовых тел все-таки больше определяются вторичными постседиментационными процессами, нежели сохранением первичной пористости. Однако интенсивность вторичных (диагенетических) процес-

сов была в значительной мере predetermined первичной высокой пористостью. Из экспериментов по перекристаллизации арагонита с одновременной садкой кальцита [178] известно, что этот процесс идет тем интенсивнее, чем больше в опыте соотношение Ж:Т (жидкой фазы к твердой), т.е. применительно к реальному осадку – чем выше в осадке содержание порового флюида (чем выше его пористость). Поэтому следует ожидать, что при прочих равных условиях процессы растворения арагонита в рифовой постройке и за ее пределами будут иметь разную скорость и поэтому приведут в итоге к разному содержанию Sr.

§ 3.2. Модели карбонатного диагенеза

После того как к началу 60-х годов стало общепризнано, что современные содержания Sr в карбонатных породах можно рассматривать лишь как результат диагенеза карбонатного осадка, который в корне изменил первичные содержания, были предложены термодинамические модели процесса литификации карбонатного осадка – карбонатного диагенеза. Кратко они были рассмотрены К. Х. Велеполом и более подробно – Д. Кинсманом [180, 280].

Основной расчеты Д. Кинсмана были следующие коэффициенты распределения Sr: для арагонита – 1.17 ± 0.04 при 10°C , для кальцита – 0.14 при 25°C . Он рассматривал два варианта процесса: а) закрытая система, в которой состав порового флюида не обновляется; б) открытая промывная система, в которой поровый флюид фильтруется через осадок, так что составы флюида в верхнем и нижнем концах колонки получаются неодинаковыми. В верхнем конце колонки происходит преимущественное растворение арагонита, а в нижнем садится кальцит, в котором в соответствии с постоянно меняющимися содержаниями Sr в растворе фиксируются и разные содержания Sr. Полное описание этой модели достаточно сложно, ибо растворению с последующим переотложением может подвергаться не только первичный арагонит, но и выпавший из раствора кальцит. В конце концов установится динамическое равновесие в системе, и как в поровом флюиде, так и в садящемся из него кальците отношение Sr/Ca будет неизменным. Конечным результатом в моделях Кинсмана будут кальциты, содержащие Sr: а) в закрытой системе около 700–1000, б) в открытой системе – около 350 г/т. Последняя цифра принята Кинсманом условно – в качестве оценки мирового кларка Sr в карбонатных породах. В итоге исследователь пришел к выводу, что для случая открытой системы, для получения содержаний 350 г/т Sr через осадок нужно пропустить 10^5 поровых объемов воды; автор полагает, что длительность трансформации арагонита в кальцит в условиях открытой пресноводной системы может составлять 1–10 млн. лет.

Для оценки реальности этих данных проведем примерный расчет, для чего возьмем 1 м^3 карбонатного осадка с пористостью 30% и, следовательно, с поровым объемом $0,3 \text{ м}^3$. Если следовать расчетам Кинсмана, потребуются пропустить через этот блок $3 \cdot 10^7$ л воды. Тогда через стандартную площадку 10 см^2 должно пройти примерно $3 \cdot 10^5$ л (площадь верхней поверхности блока составляет $9 \cdot 10^2 \text{ см}^2$). Для этого, приняв прохождение в год 3 л, понадобится 10^5 , или 100 тыс. лет, чему не противоречат оценки длительности диагенеза на Багамах, Барбадосе и в других местностях. Но 3 л/год означает 3000 мм осадков, реально ли это? Оказывается, вполне реально. Если при среднем уровне осадков в субтропической зоне порядка 1500 мм, только 1/5 часть их впитывалась в экспонированный карбонатный материал рифа, то этого было бы достаточно для протекания пресноводного диагенеза за 100 тыс. лет. В расчетах Кинсмана использовалась величина коэффициента распределения для кальцита, равная 0,14, которая была получена ранее в экспериментах, где кальцит высаживался непосредственно из пересыщенных растворов CaCO_3 [182]. Однако эксперименты А. Каца и сотр. [178], проведенные в системе „арагонит-раствор хлоридов кальция и натрия-кальцит“, показали, что для кальцита, получаемого при растворении арагонита, коэффициент распределения (25°) составляет всего 0,050. Это означает, что если в воде, из которой кристаллизуется кальцит, молярное отношение Sr/Ca составляло x , то в кальците оно составит лишь $0,050 x$. Следовательно, для получения заданного (350 г/т) содержания Sr в кальците оценка времени диагенеза может быть уменьшена втрое. С другой стороны, очень сильно уменьшать эту оценку также не следует, ибо в наших расчетах не учитывается изменение пористости в ходе диагенеза и ряд других осложняющих факторов. В общем, проведенные расчеты показывают, что модель Д. Кинсмана выглядит правдоподобной.

Однако низкий $K_{\text{Ca}}^{\text{Sr}}$, полученный А. Кацем и сотр. [178], позволяет вообще усомниться в необходимости рассмотрения открытой системы для получения кларкового содержания Sr в карбонатных породах! Действительно, эксперименты этих авторов проводились в закрытой системе, при фиксированных отношениях Т:Ж. Если принять, что условия опыта (раствор хлоридов натрия и кальция) могут быть экстраполированы и на морскую воду, то можно рассчитать, сколько Sr содержит такой кальцит - осаждающийся при растворении арагонита. Примем для расчета следующие содержания:

Ca в морской воде	- 0.4 г/кг, 0.1075 моль/кг;
Sr в морской воде	- 0.008 г/кг, 0.00091 моль/кг;
Ca в кальците	- 400 г/кг, 107.5 моль/кг;
Sr в кальците	- x .

Имеем отношение ($m_{\text{Sr}}/m_{\text{Ca}}$) в кальците и ($m_{\text{Sr}}/m_{\text{Ca}}$) в морской воде, равное 0,050. Проведя несложные вычисления, получим, что концентрация Sr в кальците составит 0,0455 моль/кг, или около 400 г/т. Но ведь это уже очень близко к кларковому содержанию

Sr в карбонатных породах! Следовательно, для создания кларковых концентраций Sr нет необходимости ни в открытой промывной системе, ни в пресных водах: теоретически они могли бы получиться и в морской воде — при условии растворения арагонита и пересадения низкомагнезиального кальцита.

§ 3.3. Концепция пресноводного диагенеза

Однако тонкость проблемы состоит в том, что содержание Sr в рифах — существенно ниже кларка. Это и побуждает искать такой процесс, который мог бы в итоге привести к формированию кальцита с содержаниями Sr на уровне 100–150 г/т (а часто и ниже 100 г/т). Естественно, что идея пресноводного диагенеза напрашивается сама собою: ведь в пресных водах содержание Sr на два порядка ниже, чем в морских, и составляет в среднем $5.7 \cdot 10^{-2}$ г/т [283]. При средних содержаниях Ca соответственно 400 и 17.5 г/т отношение Sr/Ca составляет 0.020 и 0.003. Поэтому при растворении арагонита в больших объемах пресных вод и пересадении из раствора кальцита такой кальцит будет гораздо беднее Sr, чем кальцит, пересаживаемый в морской воде. Поскольку скорее всего в рифовых телах пресные метеорные и поверхностные воды могут в разной пропорции смешиваться с морской водой, сохранившейся в поровом пространстве рифа, то итоговые содержания Sr в кальците могут быть достаточно разнообразными, но во всяком случае должны быть ниже, чем в „морском” кальците.

По-видимому, первое четкое указание на важность пресноводного диагенеза для понимания геохимии Sr именно в рифах сделано Е. Флюгелем и К. Ведеполем [146]. У этой плодотворной научной идеи была, однако, странная судьба: она или не была замечена вообще, или же толковалась настолько широко, что всякая специфика рифов исчезла. Так, В. Г. Кузнецов, автор новейшей сводки по геохимии Sr в рифах, детально реферируя эту работу [54, с.29–32], не обратил внимания на концепцию пресноводного диагенеза и в итоге пришел вообще к отрицанию геохимической специфики рифов. С другой стороны, в монографиях по карбонатным отложениям, таким как работа Ф. Липпмана [198], пресноводный диагенез считается необходимым вообще для всех карбонатных пород без исключения. В обоснование этой точки зрения Ф. Липпман приводит известное положение об устойчивости арагонита в присутствии в растворе магния. Рассмотрев все возможности удаления Mg из порового флюида (промывание осадка пресной водой, диагенетическая доломитизация, формирование аутигенных глинистых минералов, ионная фильтрация через глинистые пласты), автор отдал предпочтение первой. А поскольку будет удален Mg, арагонит станет трансформироваться с потерей Sr. Эти соображения нам не кажутся убедительными, ибо они имеют силу лишь для воды,

насыщенной по отношению к арагони-ту. Стоит в результате разложения органического вещества увеличиться концентрации CO_2 в поровом флюиде [252], как арагонит начнет растворяться — при наличии Mg и при отсутствии его. Из такого раствора будет садиться в первую очередь низкомагнезиальный кальцит, обладающий меньшей растворимостью, чем арагонит. Действительно, после длительной дискуссии между сторонниками и противниками „субмаринного“ диагенеза карбонатных илов все, кажется, согласились с тем, что воздействие пресных вод не является обязательным условием и что литификация карбонатных осадков (с растворением метастабильных фаз и формированием низкомагнезиального кальцита) может происходить и в морской воде [135, 144, 155, 211, 237]. Предполагается, что в теплых мелких шельфовых морях геологического прошлого подводно-морская цементация карбонатных осадков могла иметь гораздо большее развитие, чем в настоящее время [211].

Совсем недавно Д. Морроу и И. Майерс [214] предприняли попытку количественного моделирования на ЭВМ процесса карбонатного диагенеза, качественная схема которого была дана Д. Кинсманом и описана выше.

При построении модели „раннего диагенеза“ они задавались следующими начальными условиями.

1) Растворяемые осадки состоят только из арагонита, магнезиального кальцита и низкомагнезиального (обычного) кальцита, содержащих соответственно 8760, 2500 и 400 г/т Sr .

2) Метеорные пресные воды Ca не содержат.

3) Единичный поровый объем метеорной воды находится в поровом пространстве до тех пор, пока концентрация в нем Ca и Sr (в г/т) не достигнет предельной, наблюдаемой в грунтовых водах: на Барбуде [285] — 466.5 Ca , 16.63 Sr , на Барбадосе [166] — 81.0 Ca , 12.28 Sr . Эти значения приняты в качестве верхних пределов концентрации Ca и Sr в поровых водах при движении их через осадок-породу.

4) Средняя пористость (15–30%) во время „раннего диагенеза“ не изменяется.

В этой модели время пребывания единичного порового объема метеорной воды в осадке (до вытеснения его свежей порцией воды) — residence time — условно измеряется количеством элементарных актов „растворение арагонита → переосаждение низкомагнезиального кальцита“, в результате которых в поровом растворе все более увеличивается отношение Sr/Ca . Из сказанного ясно, что минимальное residence time равно единице (данный поровый объем растворяет сразу предельное количество арагонита), когда отношение Sr/Ca в нем сразу достигает предельного. Расчеты показали, что residence time для этих двух островов, где карбонатный диагенез продолжается и в наши дни, существенно отличается: 10 — для Барбуды и 2 — для Барбадоса. При этом для завершения „раннего диагенеза“, т.е. для достижения содержаний Sr в низкомаг-

незиальном кальците, равных 1700 г/т (Барбадос) и 500 г/т (Барбуда), потребуется пропустить через осадки-породы 3-6 тыс. поровых объемов метеорных вод.

Как видим, полученные оценки весьма существенно (на два порядка!) ниже оценок Д. Кинсмана (10^5 поровых объемов), в модели которого не предусмотрено разделение „раннего“ и „позднего“ диагенеза. Однако авторы полагают, что в „раннем диагенезе“ содержание стронция в известняках вообще не может опуститься ниже 400 г/т. Наблюдающиеся в природе более низкие содержания они приписывают уже „позднему диагенезу“ - перекристаллизации низкомагнезиального кальцита, для чего, по их расчетам, требуются (при пористости, уменьшенной в 3-4 раза) 10^4 - 10^5 поровых объемов, т.е. тот же порядок цифр, что и у Кинсмана.

Мы не будем входить здесь в детали этого объяснения, на наш взгляд, достаточно спорного; ¹ значительно интереснее выделение авторами двух разновидностей современного карбонатного диагенеза: барбудской и барбадосской. На основании данных Харриса и Мэтьюза, изучавших Барбадос, и Вигли, изучавшего Барбуду, их можно охарактеризовать следующим образом (табл. 13).

Итак, разница в условиях диагенеза - более кислые воды и более энергичный водообмен на Барбуде - привела к формированию известняков, существенно отличающихся по содержаниям стронция.

Выводом из рассмотренных данных можно считать два положения.

1. Как непосредственные наблюдения над современными осадками, так и новые экспериментальные данные, существенно понизившие коэффициент распределения Sr в кальците, образующемся при растворении арагонита, позволяют считать, что для создания к л а к о в ы х концентраций Sr в карбонатных породах привлечь концепцию пресноводного диагенеза² не обязательно.

2. В то же время геохимическая специфика рифов - их аномальная бедность Sr - наиболее удачно объясняется именно с позиций пресноводного, в основном субаэрального диагенеза

¹ Подчеркнем лишь, что поскольку в качестве основного фактора „позднего диагенеза“ указывается растворение под давлением, то речь, следовательно, идет о к а т а г е н е з е, в понимании советских геологов. В свете этого, во-первых, сомнительно, что карбонатные отложения Барбуды или Барбадоса претерпели катагенез и, во-вторых, что в зоне катагенеза возможен столь энергичный водообмен.

² Интересно отметить указания на возможную индикаторную роль у р а н а для опознания процессов пресноводного диагенеза. Д. Хаглунд и сотр. [162], изучавшие этот вопрос, установили, что процесс сопровождается падением содержаний U вследствие того, что первичный морской арагонит мог содержать больше U, чем вторичный пресноводный кальцит.

Т а б л и ц а 13

Сравнение двух разновидностей современного карбонатного диагенеза

Характеристики	Барбуда	Барбадос
Система диагенеза в терминах Д. Кинсмана	Более открытая: метеорные воды проходили через осадок быстрее	Более „закрытая“
Климатические условия, осадки (в дюймах)	Более аридные, 36–38	Более гумидные, около 50
Первичная пористость осадков	Более высокая: преобладание оолитовых осадков	Ниже: преобладание коралловых построек
Содержание в грунтовых водах Ca и Sr (в г/т)	$\text{Sr} = 0.32-16.63$ $\text{Ca} = 34.2-466.5$	Sr – до 13.28 Ca – до 81.0
Содержание Sr в разновозрастных известняках (в г/т)	50–3000, в среднем 300	В среднем 1700

§ 3.4. Эффект вторичной доломитизации

Если исключить специфический фациальный тип осадков – доломиты эвапоритовых серий, сменяющиеся при дальнейшем развитии эвапоритового процесса сульфатными отложениями, то вся совокупность фактов о геохимии Sr в карбонатных породах свидетельствует о том, что доломиты беднее Sr , чем известняки, что, как известно, имеет простое кристаллохимическое объяснение [17].

Поэтому при прочих равных условиях карбонатные породы, в том числе и нерифовые, будут значительно обеднены Sr в случае, если они доломитизированы. Доломитизация рифогенных толщ – процесс, проявленный чрезвычайно широко. Несомненно, что в рифовых телах могут быть и очень ранние (седименто-диагенетические) доломиты, и в особенности в тех рифах, в сложении которых большое участие принимали богатые Mg кораллиновые водоросли, и эпигенетические доломиты, заместившие первоначально кальцитовый материал рифов. Время проявления эпигенетических процессов может быть самым различным: от позднего диагенеза, когда в рифовый массив могут проникать воды сопутствующей ему соленой (в аридных зонах) лагуны (back - reef lagoon), до моментов, отделенных от времени формирования рифа десятками миллионов лет.

Краткий обзор по вопросу о снижении содержаний Sr при эпигенетической доломитизации карбонатных пород дает В.Н.Быков [10];

такие случаи отмечаются им в доломитизированных толщах T_2-T_3 Северной Добруджи в Румынии, в нижнепермской карбонатной формации Форейкер, центральной части шт.Оклахома, в рифогенных доломитизированных газоносных строматопоровых известняках Западной Канады. При этом допускается, что вынос Sr, сопровождающий доломитизацию карбонатных пород, может сопровождаться накоплением Sr в глинистых покрывках, как например, в сланцах, граничащих с миссисипскими карбонатными породами Торнтон-Крик (Альберта, Канада).

Влияние доломитизации на содержание Sr было показано также на материале карбона Оренбургского Приуралья [55]. Авторы обнаружили, что в отложениях C_1t рифы, не затронутые вторичной доломитизацией, содержат в среднем 420 г/т Sr, а доломитизированные - необычайно убогие содержания, меньшие даже 30 г/т.

Данные, полученные Честером [134] для франского рифа в Альберте (Канада), также ясно показывают влияние вторичной доломитизации на содержание Sr. В доломитах содержания Sr (в среднем около 20 г/т) в 5-10 раз ниже, чем в ассоциирующих с ними доломитовых известняках.

Число таких примеров, по-видимому, может быть многократно умножено.

Кроме широко проявленной эпигенетической доломитизации в карбонатных толщах иногда наблюдают процессы распада доломита - дедоломитизацию. Результатом такого процесса является новообразованный вторичный кальцит. Изучение распределения Sr в ряду пород первичноосадочные известняки-диагенетически доломитизированные известняки-доломиты-дедоломиты, выполненные во Французской Юре [236], показало, что по стадиям этих процессов содержание Sr падает. В первичных породах оно достигало 630 г/т, а во вторичном кальците дедоломитизированных пород опускается до ничтожного содержания - 5 г/т. В доломитах содержания Sr ниже, чем в первичных известняках (110-200 г/т), но все же обычно выше, чем в дедоломитах.

Палеогеографические реконструкции иногда не исключают возможности того, что в рифогенном образовании могут оказаться высокие содержания Sr эпигенетического, но сравнительно раннего происхождения. Например, реконструкция, выполненная Й. Вайцером [26] для триасовых отложений Западных Карпат, рисует картину водорослевых рифов, окаймленных с севера полосой гиперсоленых лагун. Автор считает, что доломитизация водорослевых рифов, со стороны, обращенной к лагуне, произошла в позднем диагенезе¹, когда рассолы выжимались из лагунных осадков в пористые рифовые известняки. Но поскольку, как известно, в такого рода рассолах должен накапливаться Sr (который уводится в осадок только при достижении су-

¹ Следует помнить, что „поздний диагенез“ зарубежных авторов отвечает катагенезу в понимании советских геологов.

фатной стадии), то вполне возможно, что такие, богатые Sr, рассолы могут в каких-то случаях создать в теле рифа доломитизированные участки, богатые Sr. Во всяком случае теоретически этот процесс нельзя исключить.

Итак, общее заключение относительно доломитизации может быть сформулировано следующим образом.

1) Поскольку нормальные (неэвапоритовые) доломиты всегда беднее Sr, чем известняки, то вторичная доломитизация известняков любой фациальной природы снижает в них содержание Sr. Поэтому, если доломитизации подвергаются нерифовые известняки, это мешает фациальной диагностике по Sr.

2) Если же доломитизации подвергаются рифовые известняки, то содержания Sr еще более снижаются, и бедность таких образований по Sr становится еще контрастнее.

3) Поэтому можно предположить, что среди доломитов (возникших по известнякам) тоже должны существовать две группы пород — более бедные Sr (апорифовые) и более богатые (нерифовые).

„ЗАКРЫТЫЕ СИСТЕМЫ“ КАРБОНАТНОГО ДИАГЕНЕЗА,
ИХ ЗНАЧЕНИЕ И ВОЗМОЖНЫЕ ИНДИКАТОРЫ

При обсуждении данных по геохимии Sr мы столкнулись с проявлением мощного фактора, который оказывал сильное (а во многих случаях – решающее) влияние на распределение Sr в карбонатных породах. Таким фактором оказался характер диагенеза. При протекании диагенеза в „открытой системе“, примером которой служат высокопористые рифовые постройки, в породах оставались минимальные количества первичного Sr (вплоть до содержаний порядка 50 г/т, что в 6–8 раз ниже кларка). При затрудненном, заторможенном диагенезе возникли реликтовые положительные аномалии по Sr (до 3000–5000 г/т), которые интерпретируются нами в терминах „эффекта закрытой системы“. Обсуждаемый фактор по своему значению выходит далеко за рамки региональной геохимии; в частности, он имеет прямое касательство к интересной проблеме палеобиохимических реконструкций по составу карбонатных скелетов, которая была поставлена еще Я. В. Самойловым [71]. Ниже эти проблемы разбираются более обстоятельно.

§ 4.1. Возможная схема „закрытой системы“ диагенеза

Сущность явления состоит в том, что уже на раннем этапе диагенетической литификации карбонатного осадка поровый флюид оказывается запечатанным в пласте. Таким образом, возникает природная „закрытая система“, в которой поровый флюид (поначалу отвечающий по составу морской воде) насыщает карбонатный осадок, где еще уцелела часть метастабильных стронциеносных минералов: арагонит и магнезиальный кальцит. Такая изоляция порового флюида от наддонной воды приводит к ряду следствий: а) из-за невозможности диффузии кислорода очень быстро прекращается аэробное окисление органического вещества; б) вследствие невозможности (или сильной ограниченности) диффузии сульфат-иона должно сильно затормозиться, вплоть до полного прекращения, анаэробное окисление органического вещества за счет сульфат-редукции; в) это приводит к быстрому торможению генерации CO_2 в осадке, и поэтому тормозится – вплоть до полного прекращения – процесс растворения метастабильных фаз с последующим осаждением кальцита.

В совокупности все это означает, что в такой системе затормаживается процесс диагенеза, так что поровый флюид длительное время сохраняет состав морской воды, равновесный с твердыми фазами. От специфических особенностей формирования такой системы будет зависеть окончательная судьба метастабильных фаз; если закрытая система сформировалась очень быстро, то может уцелеть значительное количество первичных стронциевых фаз; если она формировалась медленнее, то их останется меньше; если, так сказать, „углекислотный потенциал“ системы был велик, то и в закрытой системе генерация CO_2 могла привести к исчезновению метастабильных фаз, а если май — то они сохранились и т.д.

Важно подчеркнуть, что независимо от того, сохранились ли метастабильные фазы в условиях закрытой системы или постепенно растворились, сброшенный в поровый флюид Sr уже не мог покинуть пределы пласта и накапливался в поровом флюиде; из такого флюида могли высаживаться либо стронциевые кальциты, либо собственные минералы Sr.

Термодинамический анализ показывает (см. гл. 3), что по мере осаждения кальцита из раствора в последнем должно повышаться отношение Sr/Ca, ибо кальцит дискриминирует Sr по отношению к Ca (все оценки K^{Sr} для кальцитов значительно меньше 1:0.14–0.05). Так что на поздней стадии процесса вполне возможно осаждение из порового раствора стронцианита, а далее и целестина, чему способствует неполное израсходование сульфат-иона.

Итогом заторможенных диагенетических процессов в закрытой системе могут быть как реликтовые минеральные парагенезисы с участием метастабильных арагонита (Ar) и магнезиального кальцита, так и наследующие им парагенезисы с участием стронциевого кальцита стронцианита и целестина. В любом случае карбонатная порода будет аномально обогащена Sr по сравнению с кларковым уровнем.

Важным фактором длительного сохранения арагонита в условиях „закрытой системы“ диагенеза должно быть органическое вещество (ОВ), в особенности богатое азотом белковое ОВ. Действительно, ОВ, защищенное глинистыми экранами от быстрого аэробного окисления, способно: а) продуцировать аммиак, создающий экстре-

мально высокие значений pH, благоприятные для сохранения арагонита [88, с.121]; б) продуцировать аминокислоты и жирные кислоты, способные сорбироваться на поверхности Ar и тем предохранять его от растворения [171, 198, 213, 249]. Поскольку отличительной особенностью карбонатного диагенеза является цементация порового пространства, идущая обычно параллельно с растворением метастабильных фаз, то об интенсивности диагенеза судят прежде всего по появлению цементов. Однако, как доказываются очень тонкими петрографическими наблюдениями, подкрепленными электронно-зондовыми пробами, цементация — лишь самое явное, грубое проявление диагенеза. Как установили Д.Сибли и Р.Меррей [237], изучавшие литифицированный слой карбонатного песка мощностью 5–20 см, расположенный в 35 см ниже поверхности осадка около Лак — крупной лагуны на побережье Бонэра (Нидерландские Антиллы), процесс слипания карбонатных зерен предваряется процессом „микритизации“, т.е. микрогрануляции карбонатных зерен. При помощи электронно-зондового метода они установили, что в процессе такой микритизации карбонатных инкрустаций кораллиновых водорослей (эти инкрустации сложены магнезиальным кальцитом) разрушается микроструктура органических пленок и происходит трансформация высокомагнезиального кальцита в низкомагнезиальный. Таким образом, сохранность этих пленок тормозит и диагенетическую микритизацию.

Другим существенным фактором могло быть длительное сохранение в „закрытой системе“ состава морской воды без больших изменений. Хорошо известно предохраняющее действие на арагонит Mg [88, с.115], а при отсутствии Mg, по-видимому, и сульфат-иона [153, 198, 88, с.65].

Иллюстрацией некоторым теоретическим соображениям об условиях возникновения закрытой системы в диагенезе может служить работа Б.Бойера [130], изучавшего исключительно интересный случай современной подводно-морской цементации. Изученный им участок представляет собою рифовую платформу — подводное продолжение плейстоценовых рифов у побережья Флориды. Это плоская площадка, огибающая о-ва Флорида-Кис с юго-востока, имеет ширину 8–14 км при средней глубине около 6 м. Со стороны моря она окаймляется прерывистой полосой живущих рифов (за которой идет резкое увеличение глубин), а примерно половина ее ширины с континентальной стороны относится к зарифовой фашии и покрыта зарослями морской травы Галассия. Соответственно двум фаціальным зонам неодинаков и состав осадков: в мористой половине площади — это чистые, хорошо отмытые и отсортированные карбонатные пески, а в зарифовой зоне в песках содержится значительная примесь илистой фракции (до 50%), постепенно убывающая в сторону моря. Заросли морской травы препятствуют деятельности волн, поэтому здесь и осаждается более тонкий материал, который удаляется из осадка в мористой части платформы. В песках мористой зоны платформы Б.Бойер обнаружил многочисленные признаки диагенетической литификации (новообразованные карбонатные оторочки на зернах

и выполнение пор карбонатным цементом); напротив, эти явления были очень слабо проявлены в зарифовых илистых осадках! Этот контраст автор объяснил двумя особенностями зарифовой фации: а) в малопроницаемых илистых осадках затруднен привнос-вынос карбонатного вещества; б) илистые осадки плохо аэрируются, но в то же время в 3-6 раз богаче органическим веществом, чем чистые пески рифовой платформы; сильновосстановительная среда диagenеза препятствует окислительному (аэробному) распаду ОВ, покрывающему пленками карбонатные частицы, — это и мешает их агрегации, растворению, цементации и пр. Думается, что обе причины, называемые автором, — взаимосвязаны, а именно вторая есть следствие первой (слабой проницаемости).

§ 4.2. Примеры „закрытых систем“

В гл. 2 мы приводили данные о широком развитии стронциевых аномалий в карбонатных породах палеозоя Печорского Урала; большинство их отмечено в терригенно-карбонатных разрезах и наиболее естественно трактуется в терминах „закрытой диагенетической системы“. Ниже приведен ряд примеров, доказывающих существование реликтовых аномалий Sr в других регионах.

По-видимому, хронологически первыми реальными проявлениями эффекта „закрытой системы“ были обнаружены палеонтологами, которые встретили арагонитовые раковины в столь древних отложениях, как средний-нижний пенсильваний (С по европейской шкале). Эти находки были сделаны В.Стели в 1956 г. [243], причем можно было предположить, что сохранность нестабильного арагонита обязана защитному действию глинистого или битумного экрана. Но, так же, как и Дж.Калла и сотр. [189], автора в данном случае больше интересовали вопросы чисто палеонтологические (эволюционные, палеоэкологические и пр.), а не литологические. Поэтому работа Ф.Стели, хорошо известная палеонтологам, осталась мало известной литологам. Впрочем, еще в 1933 г. с помощью метода окрашивания Х.Цалфе обнаружил арагонит в кораллах из верхнетриасовых слоев, перекрывающих риф Гозаукамм, в так называемом зламбахском мергеле [287]. Впоследствии А.Хэллам и М.О'Хара [163] описали в нижнем карбоне Шотландии раковины наутилоидей и гастропод, сложенные смесью арагонита и кальцита. В некоторых из них сохранился перламутровый слой, сложенный арагонитом. Сохранность арагонита, столь необычную для этих, хорошо изученных отложений, авторы отнесли за счет пониженной проницаемости вмещающих „нефтяных“ сланцев, содержащих в среднем 2.9% С_{орг} (а также и за счет того, что образцы были взяты не из обнажений, а с глубины 50-85 м).

В 1962 г. Х.Вегехаут, изучавший верхнекаменноугольные отложения ФРГ [284], и в 1965 г. В.Бауш, работавший на юрских известняках южной части ФРГ и ГДР [124], обнаружили явление зависимости содержания Sr в породе от содержания глинистой примеси:

более глинистые известняки содержали больше Sr. Это явление В.Бауш объяснил тем, что при трансформации арагонита в кальцит Sr, сброшенный из арагонита, должен был сорбироваться на глинистом веществе. Таким образом, к 1964–1965 гг. появился уже целый ряд данных как о том, что в древних отложениях может сохраняться арагонит, так и о том, что причиной его сохранения может быть ограниченная водопроницаемость вмещающего осадка.

С наибольшей четкостью эти представления были отражены в лучшей широкой известности статье Х.Фюхтбауэра и Х.Гольдшмидт [151], изучавших вельдские (граница юры и мела) слои ФРГ. В этом регионе вельдская толща имеет отчетливое циклическое строение; в отдельных разрезах, изученных по нефтепоисковым скважинам, насчитывается от 30 до 130 циклов вида $cbacba$, где слои c, b, a , образующие элементарный ритм, следуют снизу вверх по стратиграфическому разрезу.

с) Нижний слой ритмов мощностью от 1 до 100 см представлен оливково-серыми битуминозными листоватыми глинистыми сланцами с редкими остатками остракод и обломками раковин двустворок-цирен. В породе много нефтяного битума, обычно равномерно насыщающего ее (6–29, в среднем 15%). Глинистые минералы представлены гидрослюдой (мусковитовый иллит) и каолинитом. Замечательно повышенное содержание в глинистом веществе рентгеноаморфной фазы, что объясняется авторами „консервацией ранних стадий диагенеза благодаря влиянию битума“. Хотя в целом сланцы отличаются низкой карбонатностью, в них в виде зерен 2–5 мкм был обнаружен магниезальный кальцит (18% мол. $MgCO_3$). В одном из слоев, обогащенных сидеритом, Mg-кальцит составляет 11% размерной фракции, меньшей 6 мкм.

в) Средний слой ритмов мощностью от немногих сантиметров (на поднятиях) до многих метров (в седиментационных впадинах) представлен серыми некарбонатными и небитуминозными аргиллитами с обильными остатками двустворок-цирен. Перевернутое положение большинства раковин указывает на сильные придонные течения в период седиментации.

а) Верхний слой ритмов мощностью 1–30 см, редко до 2 м, — так называемые лумахеллиевые слои (биоморфные и детритово-биоморфные известняки), почти нацело сложенные циренами и гастроподами (последние иногда образуют целые банки). Характер захоронения раковин указывает на танатоценоз: эти скопления образовались после отмирания раковин, при сильных движениях воды. В сводах структурных поднятий эти слои часто пропитаны нефтью и являются продуктивными. В грубодетритовых разностях часто много глинистой примеси, а состав карбоната — марганцовисто-железистый (рефлекс 2.815 Å, $n=1.85$).

Рентгеновское изучение проведено для 48 проб карбонатов, представлявших собою отдельные раковины, реже — детритово-биоморфные известняки. Отношение кальцит:арагонит определялось по соотношению рефлексов 3.03:3.38 Å. Оказалось, что содержание арагонита

в карбонатных раковинах образует полную гамму значений — от практического отсутствия (чистые биоморфно-детритовые гастроподовые известняки без примеси нефтяного битума или глины) до 100% (раковины из листоватых битуминозных глинистых сланцев). Авторы объяснили наблюдаемую картину разной интенсивностью протекания диагенеза в зависимости от содержания глинистой (или битуминозной) примеси и заключили [151, с.195]: „Зависимость превращения арагонит → кальцит от проницаемости и пористости заставляет предполагать, что это превращение предваряется движением растворов“.

Х. Флюгель и К. Ведеполь, изучавшие верхнеюрские отложения Северных Альп [146], максимальные содержания Sr, достигающие в отдельных пробах 3200 г/т, обнаружили в „батипелагических“ отложениях (профиль Бармштайнкальк). На приведенной ими колонке прекрасно видно, что пики Sr, отвечающие содержаниям 900, 1000, 1200 г/т и др., — это или прослой „мергелей“ в сланцах (н.о. мергелей 19%), либо же „глинистых известняков“ в сланцах (н.о. 14.3-14.5%), причем очень тонкие. Авторы впервые объяснили наблюдаемые аномалии формирования диагенетического кальцита в системе, закрытой для морской воды. В работе 1969 г. К. Ведеполь дает почти исчерпывающее объяснение, почему в „закрытой системе“ содержания Sr окажутся повышенными, и одновременно указывает на возможную роль глинистого вещества в создании такой системы [280, с.21]: „... высокое содержание глины в карбонатных породах может снижать обмен с диагенетическими растворами путем ограничения водопроницаемости, так что оно имеет косвенное влияние на содержание Sr в этих породах“. Однако возможности сохранения в такой системе реликтовых метастабильных фаз им не предполагались.

Х. Кольман и Г. Курат [185], изучавшие рифовый массив Гозаукамм в Восточных Альпах, как уже говорилось, обнаружили в целом очень низкие содержания Sr, равные примерно 200 г/т. Однако при этом выделяется предрифовая фация, где на общем фоне низких содержаний (модальное содержание около 160 г/т) имеется пять проб, содержащих Sr в интервале 300-580 г/т. Все эти пробы взяты из стратиграфически более высоких слоев, переходных к эламбахскому мергелю; они представлены темными известняками с тем или иным количеством глинистой примеси, причем вслед за Вегехуптом и Баушем авторы усматривают отчетливую связь между содержаниями глины и Sr в этих пробах (трудно судить, насколько достоверна эта связь, ибо в работе не приведены данные о содержании нерастворимого остатка в пробах). Авторы объясняют аномалии по Sr неполной перекристаллизацией арагонитового вещества [с.414]: „Несомненно, в эламбахском мергеле перекристаллизация не могла пройти так полно, как в рифовом известняке“. Еще более резко аномалию по Sr они обнаружили в одной из колоний

мшанок - темно-серого цвета, пропитанную битуминозным веществом - около 2200 г/т (в оригинале - 3425 г/т SrCO_3). И эту аномалию они объясняют неполной перекристаллизацией арагонита.

П. Роте описал в низомiocеновых отложениях не только арагонит, но и высокомагнезиальный кальцит [233]. Сохранность метастабильных фаз он также считает возможным объяснить тем, что слои известняка были расположены между мергельными покрывками, которые и защитили карбонаты от диагенетических преобразований.

По-видимому, те же самые относительно глубоководные отложения предрифтовой фации, которые частью анализировались Х. Флюгелем и К. Ведеполем [146], Х. Кольманом и Г. Куратом 185, были предметом изучения Ю. Кранца [187]. Как можно судить по приведенным им материалам, обогащение Sr характерно для профиля по слоям Альберг в районе Флексенпасс. Здесь при глубине колонки 440 м отобрано около 200 проб. На рисунке, изображающем эту колонку и распределение в ней Sr [рис. 2, с. 176] совершенно четко видно, что все аномалии по Sr (в том числе и пробы с целестином) приурочены к известнякам в непосредственном контакте с прослоями темных мергелей, залегающих либо в подошве, либо в кровле слоев известняка. Автор приходит к очень правдоподобному заключению [с. 184]: „Стронций, освобождающийся при рекристаллизации арагонита, может в поровом растворе, богатом сульфат-ионом, вновь частично выпасть в виде сульфата, что и приводило к формированию богатой стронцием карбонатной породы“.

Эффективный пример влияния закрытой системы мы находим в работе Б. Кюблера [188], посвященной изучению тортонского (миоценового) разреза, выполняющего мульду Ле Лекле в Западной Швейцарии. Из общей мощности разреза около 200 м на карбонаты, относимые к озерным фациям, приходится 165. Они слагают верхнюю часть разреза, представленную сложным чередованием мергелей, шламовых известняков, известняковых банок, торфа, бурого угля, кремненных известняков и пр. В восьми образцах из 78 исследованных рентгенографически автору удалось обнаружить арагонит при чувствительности анализа около 10%. Кроме арагонита в верхней части разреза был найден и магнезиальный кальцит, причем в двух разновидностях: с высоким (до 40%) и более низким (около 20%) содержаниями MgCO_3 (в мол. %). На колонке, приведенной автором на с. 278, хорошо видно, что в самой верхней части разреза мощностью около 2,3 м, где отобрано восемь проб (из них семь - по карбонатам), все максимумы Sr (и соответственно - арагонит) очень четко приурочены к тонким прослоям карбонатов, зажатым между пластинами бурого угля или мергеля. В некоторых из этих прослоев содержание Sr достигает 1,4%. И это несмотря на то, что отложения считаются пресноводными. Сам автор не обратил внимания на эту характерную особенность разреза, отчего и даваемые им фациальные интерпретации распределения Sr по разрезу (нужно было как-то объяснить, отчего в „лимнической“ части

разреза стронция неизмеримо больше, чем в морской) не выглядят убедительными.

Й. Вайцер [266], изучавший юрские известняки и сланцы в южной части ФРГ, обнаружил, что распределение Sr бимодально. Низкие содержания (70–200 г/т) характерны для известняков, а повышенные (500–4000 г/т) для „сланцев“, т.е. рассланцованных мергелей и глинистых известняков. Как и в ряде других своих публикаций [напр., 265, 270], автор приписывает это различному первичному минералогическому составу пород. По его мнению, одни из них были существенно кальцитовыми, другие – арагонитовыми. Эта интерпретация практически ничем не может быть доказана. Кажется более вероятным, что причина все-таки в разнице условий диагенеза, а не седиментогенеза, т.е., что и здесь мы имеем дело с закрытыми системами. Напомним, что материалом для этого исследования Й. Вайцера послужили в общем те же отложения, которые ранее изучались В. Баушем [124], причем полученные результаты (но не интерпретация) идентичны.

В разрезе сланценосной юрской серии вблизи Пула (Венгрия), описаны мергели [209], в составе которых наряду с кальцитом, доломитом и другими минералами отмечен арагонит. Сохранение арагонита авторы связывают со слабой проницаемостью пород.

Д. Биллз [125] описал пять разрезов триаса в штате Невада. В приводимых им геохимических данных обращает на себя внимание высокое содержание Sr, составляющее обычно 0.12–0.50 и достигающее 0.714% SrO. Судя по табличным данным, эти циклически построенные толщи характеризуются повышенным содержанием нерастворимого остатка (до 25–30%). Автор отмечает наличие в базальных известняках одного из циклов существенно арагонитовых оолитов. Таким образом, и здесь повышенные содержания Sr можно приписать арагониту, а сохранение последнего – защитному действию повышенной глинистости данных пород.

В Северо-Восточной Японии описаны [221] темные известняки с кремневыми конкрециями, переслоенные с пластами туфов, сланцев и силицитов. Возраст формации определяют как C₂–C₃. Характерно необычно высокое среднее содержание Sr в этих породах (0.119%), которое значительно выше, чем в других палеозойских известняках Японии. Можно попытаться объяснить эту аномалию специфическим характером разреза – частым переслаиванием карбонатных пород с малопроницаемыми пластами-покрышками при накоплении толщ в условиях быстрой седиментации.

Если обратиться к известной статье А. П. Виноградова, А. Б. Роннова и В. М. Ратынского [22] „Эволюция химического состава карбонатных пород“, то обращает на себя внимание резкое обогащение Sr некоторых интервалов разреза осадочного чехла Русской платформы. Исключив интервалы с заведомо эвапоритовыми отложениями (D₃f m, P₁) и ограничившись мезокайнозойскими толщами, в которых никаких эвапоритов нет, получим данные, представленные в табл. 14.

Т а б л и ц а 14

Стронций в разрезе осадочного чехла Русской платформы

Возраст	Н.о., %	Число установленных средних проб	Sr, г/т	
			на по- роду	на кар- бонат
J	35.2	2	192	296
K ₁	12.6	1	280	320
K ₂	14.2	6	826	963
Tr	49.0	3	1500	2940

Если валовой Sr пересчитать на карбонатное вещество (последняя колонка), то разрыв между отложениями K₂ и Tr увеличится, а между J и K₁, наоборот, сгладится. Столь резкие перепады содержания едва ли можно объяснить с позиций медленного, эволюционного накопления Sr в воде океанов, как это предполагали К.Тукерьян и Дж.Калп [261]. С этих позиций трудно понять, отчего в интервале J₁-K₁ содержание Sr практически не изменилось, в интервале K₁-K₂ выросло сразу втрое и в интервале K₂ - Tr увеличилось еще втрое. На наш взгляд, эти, явно незакономерные скачки содержания Sr проще объяснить различной степенью сохранности арагонита в мезокайнозойских толщах. По-видимому, в наиболее глинистых и наименее погруженных породах, таких как третичные мергели, было больше «закрытых систем», в которых могло сохраниться и больше арагонита.

Д.Н.Бураков [11] описал арагонитовые конкреции с содержанием около 1% Sr в тульских мергелях Северо-Западной Башкирии. Сохранение арагонита автор объясняет большим количеством остатков фауны в этих мергелях (кораллы, брахиоподы, остракоды): Sr, первоначально содержащийся в раковинах, стабилизировал арагонит. Но, быть может, это не причина, а следствие? Не потому ли сохранился арагонит, что вмещающей породой является мергель? Вполне возможно, что арагонит содержится и в ряде других мест, и не только в конкрециях, а непосредственно в раковинах среди мергелей.

А.И.Ушакова и А.М.Пустыльников [90] исследовали на содержание Sr и Ba докембрийские карбонатные отложения Енисейского края, датируемые средним-верхним рифеем. Отмечается, что на фоне кларковых содержаний Sr (0.03-0.06%) выделяются глинистые известняки и известковистые сланцы некоторых разрезов, где среднее содержание повышено до 0.1-0.2% и достигает 1.14%, причем само глинистое вещество бедно Sr (0.01-0.001%). Отвергая влияние эвапоритового процесса, авторы связывают наблюдаемые аномалии со спецификой палеогеографического положения изученных разрезов. Однако вполне возможно, что и здесь мы имеем дело с эффектом за-

крытой системы. Если данное предположение подтвердится, то это будет означать, что существенно арагонитовые осадки могли формироваться и в докембрии. В связи со сказанным поиски „закрытых систем“ в карбонатных отложениях докембрия представляются исключительно перспективными.

В ряде других случаев, просматривая фактический материал, приведенный в таблицах и колонках, мы можем допустить влияние „закрытой системы“ на создание аномальных содержаний Sr, хотя бы оно и не отмечалось самими авторами фактического материала. Так, в статье В.Г. Кузнецова и Н.Б. Пийпа [55] и затем – в обзоре В.Г. Кузнецова [54] мы находим данные о высоких содержаниях Sr в депрессионных отложениях C_4t Оренбургской области. Авторы считают возможным связывать концентрацию Sr с радиоляриями, которые способны накапливать его при жизни. Это допущение, в принципе возможное, нуждается, однако, в доказательстве. Таким доказательством могли бы послужить высокие содержания Sr в прослоях радиоляриевых силицитов, характерных для этих депрессионных фаций. Поскольку таких данных нет, то и трактовка авторов может быть оспорена. В то же время, если обратиться к строению разреза депрессионных толщ, то мы увидим следующие литологические особенности (с.585): „Относительно глубоководные (депрессионные) отложения осевой части Камско-Кинельской впадины сложены тонко- и микрослоистыми известняками (тонкошламовыми, кристаллическими, спиккулевыми), доломитами, известняково-доломитовыми и доломитовыми мергелями, известковистыми и кремнисто-известковистыми аргиллитами, реже горючими сланцами и силицитами. Породы характеризуются темнотетностью, высоким содержанием нерастворимого остатка (3.1–82.8%), повышенной битуминозностью и кремнистостью“. Все перечисленные особенности характерны и для депрессионных толщ D_3fm-C_4t нашего, более северного региона, которые, таким образом, являются их полным фашиальным аналогом. Главное в строении разреза этих толщ – частая перемежаемость литотипов карбонатных с мергелистыми и глинистыми. Поэтому эффект „закрытой системы“ здесь должен был неизбежно проявить себя; в этом, на наш взгляд, и состоит причина положительных аномалий по Sr: до 0.1% в известковистых аргиллитах и до 0.22% – в мергелях и известняках. Как было показано в гл.2, в наших аналогичных толщах тоже были найдены реликтовые аномалии по Sr.

Существует опасность неверной трактовки роли глинистого материала в создании повышенных содержаний Sr. Такая интерпретация может быть результатом формального рассмотрения геохимического материала, не учитывающего его генетических различий. Примером тому является работа В.Бауша по юрским отложениям Юры Франции, ФРГ и Швейцарии [124]. Как уже говорилось, В.Бауш обнаружил резкое различие по содержанию Sr двух литотипов: а) массивных рифогенных известняков; б) слоистых известняков. Вторые были значительно богаче первых. Но поскольку вторые, как правило, были и более глинисты, то автор сделал заключение о положи-

тельной корреляции содержаний Sr и содержаний нерастворимого остатка. Нанеся данные на график в координатах „содержание нерастворимого остатка, %-содержание Sr, г/т“ и объединив на этом графике оба литотипа, он получил отличную линейную зависимость „Sr-н.о.“. Между тем очень вероятно, что если бы он разбил совокупность на две генетически разные части, четкой зависимости явно карбонатного Sr от н.о. не оказалось бы или же, как это чаще всего и бывает, зависимость была бы обратной (рис. 26). Получив, казалось бы, бесспорную зависимость, Бауш положил ее в основу концепции, согласно которой Sr, сбрасываемый в диagenезе из арагонита, должен при наличии в породе глинистого вещества сорбироваться на нем. Эмпирическая зависимость была им получена до содержаний н.о. 20%; экстраполируя ее до содержаний н.о. 100%, он получил..., что бескарбонатное глинистое вещество должно содержать 2000 г/т Sr! Получается, что обычные глины, в которых кларк Sr на порядок меньший, просто „недосыщены“ им, и, будь они приведены в контакт с растворяющимся арагонитом, они были бы дополнительно обогащены Sr. Изобразив графически изменения содержания Sr в двухкомпонентной системе „арагонит-глина“, Бауш пришел к выводу, что должен наблюдаться максимум Sr в смешанных породах, отвечающих содержанию н.о. около 60-80%. В таких породах по его графику следует ожидать содержаний порядка 1200 г/т Sr.

На наш взгляд, представления В.Бауша глубоко ошибочны. Во-первых, исследование генетически однородных выборок карбонатных пород всегда обнаруживает отрицательную корреляцию Sr или с н.о., или с его характерными терригенными компонентами, такими как Ti, Cr, V и др. В своей практике (гл.2) мы никогда не наблюдали (при правильно составленных выборках) положительной корреляции Sr с н.о., нарушающей привычные представления о карбонатной форме Sr в породах (рис.27-29). Кроме того, Sr обычно положительно коррелирует с другим „карбонатным“ элементом - Mn. Обычно этим и исчерпываются все положительные корреляции Sr в карбонатной породе. Во-вторых, если бы концепция Бауша была верна, то мы вправе были бы ожидать высоких содержаний Sr если не во всех, то в большинстве мергелей. На самом деле, ничего подобного не наблюдается (см. рис.11-15). В нормальных выборках содержание Sr в мергелях вовсе не является максимальным, а оно, как и следует ожидать, промежуточное в ряду: терригенная порода-мергель-карбонатная порода. При этом речь идет о кларковых содержаниях Sr, в обычном интервале - 200-500 г/т. Против концепции В.Бауша говорят и результаты изучения карбонатно-глинистой толши D₃ в провинции Альберта (Западная Канада), полученные Ч.Уивером, [276]. Ценность их в том, что они относятся к межрифовой толще, в которой, как убедительно доказывается Ч.Уивером, карбонатный материал имеет частично рифовый источник - тем больше, чем ближе глинисто-карбонатная порода к рифу. Таким образом, материалы Бауша и

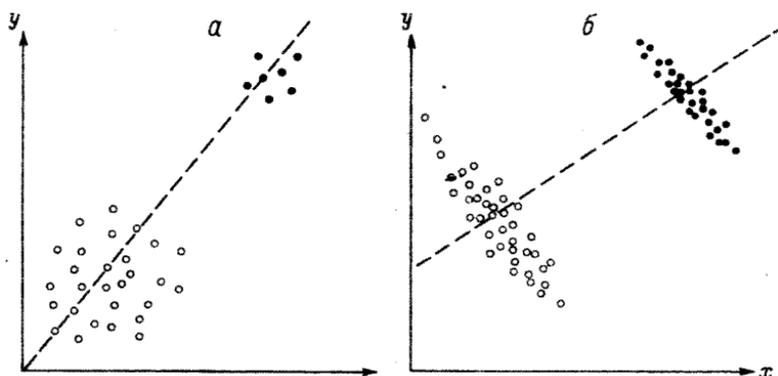
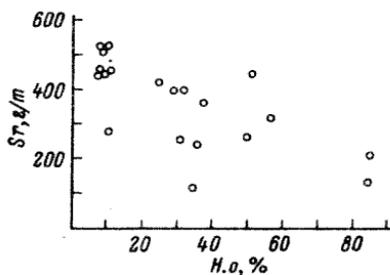


Рис.26. Теоретическая модель возникновения „ложной корреляции“ при объединении двух разных совокупностей А (светлые кружки) и Б (темные кружки).

а - совокупности некоррелированы, б - совокупности с отрицательной корреляцией.

Рис.27. Отрицательная корреляция между содержанием Sr и выходом нерастворимого остатка (н.о.). Верхнекаменноугольные известняки и мергели разреза „Нижние Ворота“ на Шугоре ($n = 20$, $r = -0.61$).



Ч. Уивера можно считать генетически близкими. Однако Ч. Уивер обнаружил для сланцев с переменной карбонатной примесью очень четкую прямую линейную зависимость между Sr и кальцитом. Экстраполируя эмпирические прямые регрессии, он оценивает предельное содержание Sr в бескарбонатном глинистом веществе цифрой 50–100 г/т, что близко к оценкам кларка Sr для многих других „сланцев“.

Наконец, прямым опровержением экстраполяций В.Бауша являются полученные японскими авторами экспериментальные данные о сорбции Sr на глинистых минералах [251]. Как выяснилось, коэффициент распределения $K_{ГЛ}^{Sr}$ в системе „морская вода–монтмориллонит“ при pH=8 составляет всего 2.5–3.0, а на каолините Sr вообще практически не сорбировался. При содержаниях Sr в морской воде 8 мг/л, такой K^{Sr} должен дать содержание Sr в монтмориллоните не более 20–25 г/т. Авторы заключают, что для Sr сорбционные процессы

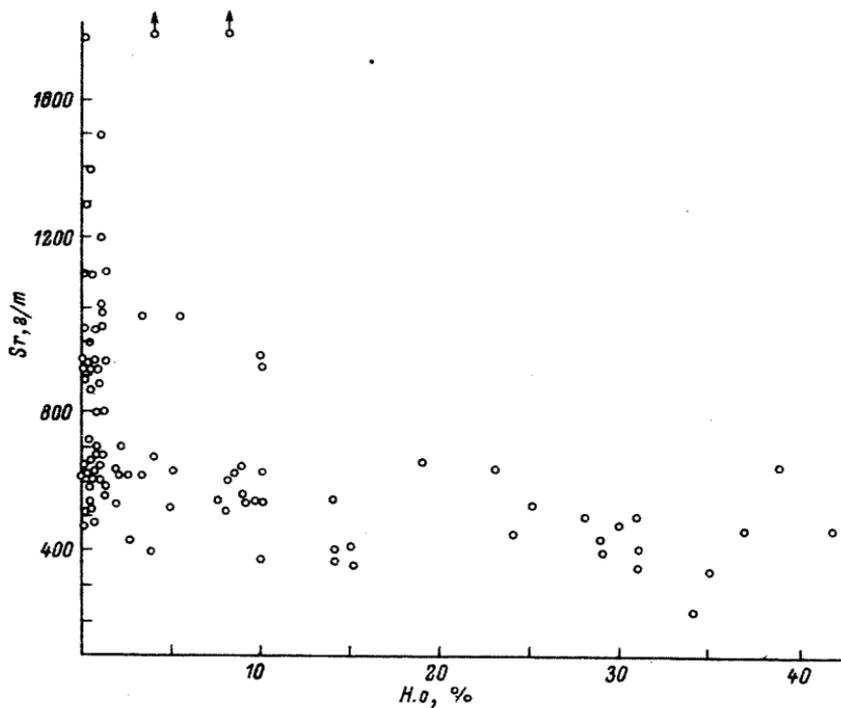


Рис. 28. Ослабление отрицательной корреляции „Sr-н.о.“ при объединении выборок: объединены пробы всего разреза „Нижние Ворота“ (C_1s , C_2b_1 , C_2b_2 , C_3).

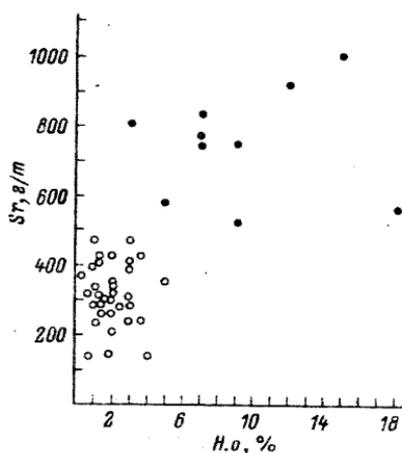


Рис. 29. Появление „ложной“ положительной корреляции при объединении выборок. Разрез „Патракарим“, р.Ильч.

Светлые кружки - сравнительно чистые известняки михайловского, вневского и тарусско-стешевского горизонтов; черные кружки - более глинистые известняки бобринковского, туйского и алексинского горизонтов.

играют незначительную роль. Правда, открытым остается вопрос, каких значений может достигнуть концентрация Sr в глинистом веществе при повышенных концентрациях Sr в воде, которые могли бы возникнуть при растворении арагонита в небольших объемах порового флюида. Но все же кажется, что едва ли можно ожидать аномальных содержаний, исчисляющихся $л \cdot 10^3$ г/т: для этого концентрации в поровом флюиде Sr должны возрасти на два порядка по сравнению с морской водой.

Итак, следует предполагать, что явление зависимости между Sr и н.о., если оно иногда наблюдается, отражает прежде всего роль глинистого вещества как экранирующего, снижающего возможности обмена между поровым флюидом и наддонной водой, а не роль глинистого вещества как концентратора Sr. Поэтому влияние глинистого вещества, согласно К.Х. Ведеполу, является „косвенным“ [280, с.21].

Таким образом, „закрытая система“ в диагенезе является мощным фактором стронциенности карбонатных толщ: она обеспечивает появление положительных аномалий по Sr, достигающих значений, в 10-20 раз превышающих кларковое. В то же время имеются данные и косвенные соображения о том, что в одних случаях в породах сохранялся сам арагонит, в других же только его „минералы-наследники“ — целестин и стронцианит. Самой древней толщей, где при существующих методах рентгеновского анализа еще удавалось установить арагонит, были слои ордовика; обычно в слоях древнее карбона арагонит найти не удается. В чем причина исчезновения арагонита в этих толщах?

По-видимому, исчезновение арагонита в глубоко погружавшихся слоях нужно связывать уже не с диагенетическими, а с катагенетическими процессами — „растворением под давлением“. Такой процесс рассматривают как важный фактор постдиагенетической цементации карбонатных пород. Когда толща перекрывающих осадков достигает первых сотен метров, литостатическая нагрузка на контакты зерен становится существенно большей, чем гидростатическое давление порового флюида; растворимость $CaCO_3$ резко увеличивается, и он насыщает поровый флюид, продуцируя в дальнейшем цементацию. Так, по расчетам Й. Нойгебауэра [222], при избыточном давлении на контакт $\Delta P = 100$ атм растворимость кальцита возрастает в 5 раз. Это избыточное давление зависит не только от нагрузки, но и от относительной длины контакта $\alpha/\Delta\alpha$, где α — поперечник зерна, $\Delta\alpha$ — длина контакта двух зерен. Так, избыточное давление на контакт, равное 100 атм, развивается на разных глубинах в зависимости от „остроты“ контакта:

$\alpha/\Delta\alpha$	100	20	10
Глубина, м	125	500	1000

Если, например, в исходном осадке два соприкасающихся одинаковых зерна кальцита поперечником каждое 5 мм, давали контакт длиной 0,5 мм ($\alpha/\Delta\alpha = 10$), то для увеличения растворимости карбонатного материала на контакте в 5 раз (избыточное давление 100 атм.) нужно погрузить слой на глубину около 1000 м. При тех же исходных условиях для достижения двукратного увеличения растворимости на контакте достаточно погружения примерно на 450 м [222, с. 236]. Все эти расчеты применимы и к арагониту, но вследствие его лучшей растворимости (ПР арагонита примерно на 50% выше ПР кальцита) глубина погружения получается меньшей.

Итак, становится ясным, что „закрытая система“ в состоянии „убережь“ арагонит от растворения только в диагенезе. В состоянии погружения арагонитсодержащих толщ арагонит имеет мало шансов сохраниться вследствие „растворения под давлением“. Отсюда можно вывести два возможных следствия; оба они подтверждаются на практике.

Во-первых, Sr, сброшенный в поровый флюид при катагенетическом растворении арагонита, уже не покинет пределов пласта и даст или свой минерал, или стронциевый кальцит.

Во-вторых, при прочих равных условиях наибольший шанс сохраниться имеют крупные арагонитовые индивиды с большой поверхностью контактов $\Delta\alpha$, для которых величина $\alpha/\Delta\alpha$ мала. В частности, таким качеством обладает „перламутровый слой“ в раковинах гастропод, цефалопод и моллюсков, состоящий из тонких пластинок арагонита с большой поверхностью контактов. И действительно, древнейший арагонит найден в раковинах наутипоидей из ордовикских отложений [161].

§ 4.3. Элементы-примеси в карбонатных раковинах и палеобиохимические реконструкции

Хотя реальные формы нахождения данного р.э. в карбонатной породе могут быть весьма сложны, можно хотя бы теоретически выделить группу „биогенных“ элементов-примесей. Для таких р.э. можно представить себе по меньшей мере два способа их попадания в карбонатную породу: 1) р.э., которые уже при жизни организма были извлечены из воды или из грунта и вошли в состав карбонатного скелета; 2) р.э., которые при жизни организма входили в состав мягких тканей и тканевых флюидов и сохранились частично — либо в реликтовом органическом веществе, либо задержавшись сорбционными силами на карбонатном веществе (возможны и другие формы связи). Физиологическая роль р.э. могла быть совершенно различной.

Одни из них могли выполнять важнейшие биологические функции (например, входить в состав ферментов), другие же только пассивно захватывались организмами из окружающей среды. Существование биогенных р.э., например стронция, делает правомерным вопрос: нельзя ли использовать содержания р.э. в качестве индикаторов условий геологического прошлого? Поскольку организмы способны приспособляться к среде обитания, между физико-химическими параметрами среды и самих организмов может существовать корреляция. Например, считается, что содержание Mg и Sr в карбонатных раковинах современных иглокожих положительно коррелирует с температурой воды, в которой они живут. Допускают, что такая корреляция могла иметь место и в палеозойских морях.

Очевидно, что биогенные р.э. могут быть индикаторами факторов двух типов: 1) абиотических, т.е. особенностей среды обитания организмов (солености, концентрации р.э. в воде, температуры воды, окислительно-восстановительного потенциала в воде или в грунте, кислотности-щелочности воды, интенсивности течений, освещенности и др.); 2) биотических факторов, в частности биологических особенностей самого организма (например, различий в таксономической принадлежности - мшанки, по Ю. Одуму [225], активнее поглощают Sr , чем иглокожие), либо эволюционных изменений данной группы (развитие способности поглощать или дискриминировать данный р.э. в ходе геологического времени).

В 60-х годах большой резонанс получили блестящие работы Х. Левенштама, которые как будто показали, что палеоэкологические реконструкции возможны даже для палеозоя. Х. Левенштам [201] рассуждал следующим образом. Чтобы по составу ископаемой раковины делать палеоэкологические заключения, нужно считаться с двумя источниками неопределенности: 1) неопределенности, вносимой возможным изменением во времени состава морской воды, в которой обитали организмы; 2) неопределенности, вносимой возможным диагенетическим изменением ископаемых карбонатов - как минералогическим, так и химическим. Он подчеркнул, что даже сохранение арагонита и какого-то одного характерного р.э., например Sr , еще не гарантируют того, что раковина осталась неизменной. Действительно, содержания Sr даже в современных арагонитовых раковинах лежат в таком широком диапазоне (0.1-4.0%), что попадание содержания Sr в ископаемом материале в этот диапазон само по себе ни о чем еще не свидетельствует. Он выдвигает далее превосходную идею, которую можно назвать „внутренним критерием сохранности“. Признаком сохранности раковины предлагается считать не содержание того или иного (отдельно) компонента, а сохранение характеризующей их корреляции.

Построив корреляционные графики для $MgCO_3, SrCO_3$, изотопного отношения $^{18}O/^{16}O$ для современных форм, Левенштам нанес на них точки составов для ископаемых раковин и пришел к выводу, что точки хорошо легли на стронциевый график и хуже - на магниевый. Автор дает следующую интерпретацию своих результатов [201,

с.257]: И так, было показано, что имеются ископаемые раковины с $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, содержаниями SrCO_3 и реже MgCO_3 - в тех же соотношениях, что и в современных образцах. Это делает весьма вероятным допущение, что в тех ископаемых, где соотношение $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, SrCO_3 , MgCO_3 сопоставимы с таковыми для современных образцов, сохранены первичные концентрации этих трех компонентов. Такие образцы датируются вплоть до P_1 , а образцы, где выдержано соотношение только $\text{SrCO}_3 - ^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, - до позднего миссисипия. Эти данные могут помочь ответить на следующие вопросы: 1) Оставались ли отношение $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, концентрация SrCO_3 , отношение Sr/Ca , концентрация MgCO_3 и отношение Mg/Ca в беззамковых брахиоподах постоянными со времени миссисипия и перми? 2) Годятся ли относительные концентрации этих компонентов в раковинах для измерения относительной концентрации компонентов в океанах? 3) Оставались ли ^{18}O , Sr , Mg и соответственно Sr/Ca , Mg/Ca в океанах существенно неизменными за последние 2-2.5 · 10⁸ лет?". Тщательно обсудив проблему, на все эти три вопроса Левенштам дает утвердительный ответ!

К еще более интересным выводам пришел Левенштам в работе 1964 г., где он исследовал раковины гастропод - современных и древних, сохранивших свой арагонитовый скелет [202] (однако заметим, что здесь он не пользовался своей методикой корреляционных графиков). Сопоставив значения отношения Sr/Ca в раковинах современных, меловых и пенсильванских (позднекарбонных), он установил, что оно убывает с ходом геологического времени,¹ и на этом основании сделал заключение о биохимической эволюции гастропод: в ходе биологической эволюции гастроподы приобретали все большую способность к дискриминации Sr (по сравнению с Ca), извлекаемого из морской воды. Эта работа Левенштама явилась стимулом для других исследователей, и вскоре последовали публикации [136, 164, 165], в которых были изучены арагонитовые раковины цефалопод в интервале геологического возраста от нижнего карбона до современного. Так, А. Хэллам и Х. Прайс [164, с.26] пишут: "... явно неизменные каменноугольные наutilusоидеи имеют Sr/Ca выше, чем современные гониатиты, мезозойские аммониты и ныне живущие наutilusоидеи, которые все очень похожи. Следуя Левенштаму, мы интерпретируем это как указание на то, что каменноугольные наutilusоидеи были биохимически более примитивны, чем другие группы, - в отношении дискриминирующей способности по стронцию и что современные наutilusоидеи, по-видимому, „догнали“ в этом отношении других аммонитовидей".

¹ В книге А. П. Виноградова „Введение в геохимию океана“ [17, с.52] сказано: "... кстати, можно заметить, что содержание Sr в арагонитовом скелете ископаемых гастропод увеличивается от древних к современным [243]...", где в квадратных скобках - ссылка на работу Левенштама 1964г. Видимо, здесь какая-то ошибка.

В действительности проблема палеоэкологических реконструкций более сложна, чем это представляется названным авторам. Во-первых, минералогическая инверсия арагонита в кальцит может произойти без потери анатомической структуры раковины, так что кальцитовые раковины „прекрасной сохранности“ могли быть первично арагонитовыми! Во-вторых, арагонит, не претерпевший инверсии, тем не менее может существенно изменить свой химический состав.

Поэтому результаты Левенштама некоторые исследователи подвергли серьезной критике. По мнению К. Турекьяна [259], Левенштам [201] слишком оптимистично оценил попадание точек для ископаемых раковин в поля корреляции: „Широкий разброс точек на кривой Sr (половина точек выходит за пределы современных, исправленных на соленость, результатов) и тот факт, что почти все точки на кривой Mg не совпадают с исправленной на соленость кривой зависимости между Mg и отношением изотопов кислорода для современных образцов, указывают, что он (Левенштам – Я. Ю.) имел дело с системой, которая, возможно, претерпела диагенез. Если удастся разработать простые методы исключения из обрабатываемого материала раковин, максимально измененных, то, быть может, этот метод еще удастся использовать. Однако результаты опубликованные Левенштамом, такой уверенности не дают“ (с.1494). Таким образом, К. Турекьяна не убедила внешняя хорошая сохранность раковин: он не исключает, что диагенез все-таки оставил свои невидимые следы в химическом составе раковин. К сожалению, догадка К. Турекьяна подтверждается и целым рядом других данных.

Д. Кинсман [180] указывает, что кальцит, сформированный из арагонита, иногда в мельчайших подробностях сохраняет детали структуры, и поэтому палеонтологам кажется, будто они наблюдают результат твердофазной инверсии. Однако известно, что в „сухом“ опыте превращение арагонита в кальцит требует температуры около 400⁰, а при комнатной температуре сухой арагонит сохраняется практически безгранично – так велики кинетические ограничения инверсии. Еще важнее, что в случае твердофазной инверсии в кальците остался бы весь Sr арагонита, поэтому инверсия обязательно проходила при участии жидкой фазы, но в микромасштабах, путем растворения и переотложения элементарных порций арагонита, так что жидкая фаза перемешалась лишь на микронные расстояния, по границам зерен. Такие тонкие эффекты нельзя распознать при обычной методике петрографической работы. Если Д. Кинсман прав, то, значит, многие из „первичнокальцитовых раковин прекрасной сохранности“ могли на самом деле быть первично-арагонитовыми.

Решающим фактором сохранения тонких анатомических деталей при перекристаллизации арагонита в кальцит является присутствие в арагонитовых раковинах специфического органического вещества. По данным Д. Шиармена и П. Скипуита [235], во всех изученных ими карбонатных осадках Персидского залива карбонатные зерна были окружены прозрачным слизистым веществом, нерастворимым в разбавленной HCl. Почти несомненно, что эта слизь – секреция

альгов (водорослей). В более древних осадках, изученных на глубине 40 футов ниже дна Персидского залива, арагонит замещен кальцитом посредством растворения одного и осаждения другого. Можно продемонстрировать, что нерастворимый в кислоте материал выступает как устойчивый скелет в процессе этой критической стадии диагенетической эволюции пород, и что таким образом сохранились контуры арагонитовых скелетных остатков и внутренние детали арагонитовых аккреционных зерен..." [с.1311].

Но если даже сама инверсия может не оставлять явных следов, то еще труднее обнаружить диагенетические изменения до инверсии. В 1960 г. Ф. Зигель, изучавший плейстоценовый коралловый риф у побережья Флориды, заключил, что Sr выщелачивается из арагонита еще до инверсии последнего в кальцит [239]. А. Хэллам и М. О'Хара [163] указывают, что в современных арагонитовых раковинах тонкая структура имеет тенденцию исчезать до заметной инверсии. Так же и Х. Одум [225], выполнивший фундаментальные исследования распространения Sr в морских организмах, указывает, что в отношении морских ежей нет ясности, насколько в них сохранились первичные содержания Sr, хотя внешне они демонстрируют отличную сохранность! Еще решительнее высказываются К. Турекьян и П. Армстронг [260, с.1827], утверждающие: "...ископаемая раковина любого возраста представляет собой комплекс изменений".

"Внутренний критерий сохранности" Левенштама был применен О. Пилки и Х. Гуделлом [228], изучавшими современные и ископаемые - внешне неперекристаллизованные - раковины моллюсков (пять видов, из которых четыре имели арагонитовые раковины и один - кальцитовый) из неогеновых и раннечетвертичных отложений. Оказалось, что среди изученных ими пяти элементов (Mg, Fe, Mn, Ba, Sr) корреляционные связи существенно неодинаковы в современных и ископаемых раковинах одного и того же вида. В итоге они заключили [228, с.69]: "Поскольку содержание элементов-примесей как в арагоните, так и в кальците может изменяться без перекристаллизации, геохимические и палеоэкологические исследования, основанные на допущении неизменного состава карбонатных скелетов, должны проводиться с осторожностью".

Наконец, специальные эксперименты по выщелачиванию сделали тайное явным. Й. Шрёдер [110] проводил растворение арагонита и магниезального кальцита в пресной и морской воде и совершенно отчетливо установил, что выщелачивание Ca, Sr, Mg из этих минералов может происходить до минералогической инверсии. При этом Ca, Mg, Sr переходят в раствор инконгруэнтно, т.е. непропорционально их содержанию в твердой фазе. Автор заключил, что Mg и Sr для древних осадков не годятся в качестве индикаторов абиотических условий среды (температуры, солености). Недавно Р. Уэллс и др. [272] провели новые эксперименты по выщелачиванию, по-видимому, более близкие к природным условиям карбонатного диагенеза. Если в опытах Й. Шрёдера выщелачивание проводилось одно-

кратно (раствор не обновлялся), а переменными величинами были объем раствора и время выщелачивания, то Р. Уэллис с сотрудниками проводили последовательные выщелачивания карбонатов (однонормальный раствор ацетата аммония), равными порциями и одинаковое время. Объектом опытов были раковины современных двустворок - кальцитовые *Crassosterea virginica* и арагонитовые *Mercenaria mercenaria*. В результате опытов был установлен следующий ряд подвижности, в котором интенсивность перехода элемента в раствор убывает слева направо: Mg (из арагонита) - Mg (из кальцита) - Sr (из кальцита) - Sr (из арагонита).

Таким образом, как и в опытах Й. Шрёдера, оказалось, что потеря раковинами своих элементов-примесей происходит с разницей интенсивностью.²

Приведенные выше данные как будто хорошо согласуются с представлением некоторых исследователей о том, что Sr является примесью, стабилизирующей структуру арагонита, и что по этой причине инверсии арагонита в кальцит должно обязательно предшествовать селективное выщелачивание Sr из арагонита [напр., 116, с.120]. Это мнение разделяется не всеми; в экспериментах по перекристаллизации арагонита в кальцит [88, с.119-120] „превентивное“ действие Sr сказывается лишь при концентрациях Sr $5 \cdot 10^{-2}\%$, что намного выше, чем в морской воде ($8 \cdot 10^{-4}\%$).

Кроме того, оказывается, что в природе существует и совсем другой процесс - обогащение арагонита стронцием в диагенезе! По-видимому, впервые такие данные получили К. Турекьян и П. Армстронг [260], которые за меру измененности арагонитовой раковины приняли процент содержащегося в ней кальцита и обнаружили, что по мере увеличения содержания диагенетического кальцита содержание Sr проходило через максимум (отвечающий примерно 3% кальцита). Поскольку максимальное содержание Sr было существенно выше, чем в наиболее чистых арагонитах, то стало ясным, что в диагенезе произошло дополнительное связывание Sr арагонитом. Аналогичную картину получили О. Пилки и П. Гуделл [228]: исследованные ими ископаемые арагонитовые раковины также содержали больше Sr, чем современные тех же видов.

Особенно убедительные результаты были получены П. Рэгландом и сотр. [231]; проверявшими идею Левенштама об „эволюции стронциевой функции“ моллюсков на обширной коллекции гастропод и дву-

² Это авторы [272] объясняют, однако, не инконгруэнтным растворением, а различием форм нахождения элементов-примесей в раковинах. Особый упор делается на неструктурные формы, такие как флюидные включения с солями Mg и Sr и собственные их минералы; в частности, уже известные находки брусита $Mg(OH)_2$ в некоторых биогенных магниезиальных кальцитах.

створок от меловых до современных. В отличие от предшественников [136, 164, 202] они анализировали и кальцитовые раковины. И арагонитовые и кальцитовые раковины были „прекрасной сохранности“, по стандартам палеонтологов. Результаты оказались весьма странными: для арагонитовых раковин отношение Sr/Ca с течением времени убывало (как у Левенштама [202]), а для кальцитовых — почему-то возрастало! Если изменение Sr/Ca в арагонитовых раковинах приписывать эволюционным причинам, то отчего эти же причины не повлияли и на кальцитвыделяющих моллюсков?! В итоге авторы (как и предшественники) приходят к выводу о том, что первичное распределение Sr искажено диагенетическими процессами. Итак, вполне вероятно, что древние биогенные арагониты, уцелевшие без инверсии до наших дней, не только не потеряли свой Sr , но, наоборот, захватили из поровых флюидов дополнительные его количества! Следующие цифры [272] характеризуют изменения состава арагонитовых раковин двустворок (табл.15).

Как видно из этих данных, древние арагонитовые раковины существенно беднее Mg (в 2,5 раза), но в то же время — достоверно богаче Sr (в 1,2 раза), чем их современные аналоги. На основании этих и подобных данных Р.Уэллс и сотр. [272, с.1736] замечают: „Палеоэкологические реконструкции, основанные на содержаниях редких элементов во внешне неперекристаллизованных биогенных карбонатах, следует делать с крайней осторожностью“.

Соображения о возможности постседиментационных добавок (и других р.э.) имеют и другие подтверждения. Так, по данным Э.Д. Голдберга [156], существует такой ряд отношений Sr/Ca : искусственно осажженные арагонитовые оолиты > морская вода > биогенные арагониты. Это означает, что биогенный арагонит, приведенный в соприкосновение с морской водой, может дополнительно захватить Sr до уровня, характеризующего равновесный химически осаждаемый арагонит. К тому же выводу легко прийти, изучая упомянутую работу О.Нилки и Х.Гуделла [228], сопоставивших содержания р.э. в раковинах современных и ископаемых моллюсков, и наблюдавших самые различные варианты изменения составов. Существенно, что обнаруженные ими в арагонитах явления привноса (Ba , Sr , Fe) и выноса (Mn и Mg) проходили без сколько-нибудь заметной „перекристаллизации“. Наконец, известны опыты Р.Ликинса и сотр. [197], показавшие, что живые улитки заметно дискриминируют Sr по сравнению с Ca , тогда как карбонатный материал мертвых улиток поглощал из растворов дополнительное количество Sr .

Весьма интересный подход к проблеме, который можно назвать „популяционным“, был предложен Ч.Куртисом и Д.Кринсли [136]. Подобно ряду других авторов, они на своем материале — верхнеплейстоценовых гастроподах — установили несомненное влияние диагенеза даже в раковинах превосходной сохранности. Возникает важный вопрос: какова степень этого диагенетического изменения? Идея Куртиса и Кринсли состоит в том, что критерием степени

Таблица 15

Сравнение содержаний (в г/т) Mg и Sr в 12 современных и 39 древних арагонитовых раковинах Mercenaria [272]

Элемент	Возраст	Колебания содержаний	Среднее содержание с 95%-м доверительным интервалом
Mg	Современные	162-232	205±12
	Древние	35-148	82±9
Sr	Современные	1480-2420	1780±146
	Древние	1590-2590	2220±73

1

диагенетического изменения не может быть состав индивидуальной раковины, а может быть лишь групповой показатель, характеризующий целое захоронение — „популяцию“. Таким критерием они предлагают считать дисперсию показателя (например, содержания Mg в раковинах) внутри данной популяции. Они подчеркивают, что в современных раковинах содержание элемента-примеси, например Mg, резко неравномерно по отношению к воде, в которой росла раковина. Следовательно, диагенез должен неизбежно приводить к уравниванию (путем диффузионных процессов привноса-выноса), а поэтому по мере диагенеза дисперсия показателя должна уменьшаться: разброс содержания того же Mg в кальцитовых раковинах должен становиться все меньшим! Диагенез нивелирует различия индивидуальных раковин внутри популяции, „подгоняет“ их к некоторому среднему равновесному уровню. Весьма критически относятся они к работе Левенштама [201], так как считают, что по единичным раковинам принципиально невозможно установить степень диагенетического воздействия. Важные соображения высказывают Куртис и Крикли в отношении изотопных отношений кислорода, используемых для палеотермометрии. Как следовало из работы Левенштама [201], изотопные отношения оказались довольно устойчивыми („первичными“) даже в материале, подвергшемся некоторому диагенезу. Однако уход из решетки мелкого катиона (как Mg) не нарушает ее кислородного каркаса, уход же крупного катиона (как Sr, Ba) может привести к такому нарушению. Следовательно, если диагенез изменил содержание Sr или Ba, то это могло привести к изменению кислородного каркаса структуры, а, значит, и к возможному изотопному сдвигу. Они пишут [с.72]: „По-видимому, когда имеются доказательства перемещений стронция и бария в ископаемом раковинном материале, то кислородное изотопное отношение (связанное с палеотемпературой) тоже долж-

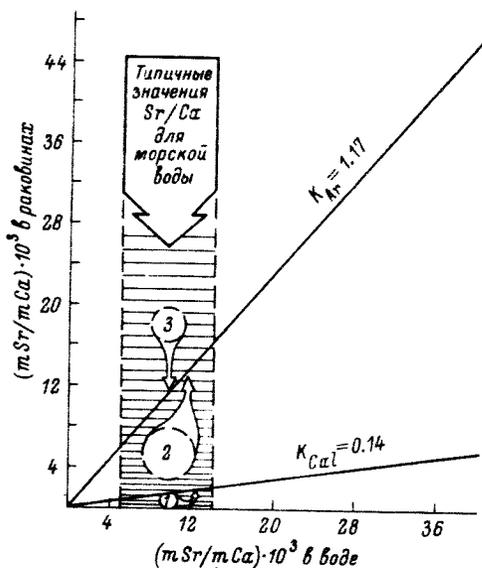


Рис. 30. Схема, поясняющая причину диагенетического привноса или выноса Sr из карбонатных раковин.

Первичные биогенные составы раковин изменяются в диагенезе в направлении, показанном стрелками, стремясь достигнуть термодинамически равновесного состава для кальцита или арагонита.

1 - кальцитовые раковины с прижизненной дискриминацией Sr, 2 - арагонитовые раковины с прижизненной дискриминацией Sr, 3 - то же, с прижизненной аккумуляцией Sr.

но интерпретироваться с величайшей осторожностью". К аналогичному заключению недавно пришел Й. Вайцер [266] в результате изучения 43 белемнитовых ростров.

На первый взгляд, приведенный выше обзор вскрывает противоречие: в одних работах утверждается, что в диагенезе происходит потеря р.э., которые выщелачиваются из карбонатной раковины в поровый флюид, в других - приводятся доказательства обратного процесса, т.е. привноса элемента в раковину во время диагенеза.

В действительности противоречия нет, так как в природе реализуются оба процесса, имеющие единую причину: неравновесность состава раковинного материала и порового флюида. В свою очередь эта неравновесность контролируется двумя факторами: первичной неравновесностью биогенного карбоната или вторичной неравновесностью, вызванной отклонением состава порового флюида от состава морской воды. Схема действия первого фактора показана на рис. 30. Наиболее мощные диагенетические м...

рации будут происходить при **однонаправленном** действии обоих факторов. Например, дискриминация раковины Mg при жизни может быть усилена дополнительным выщелачиванием Mg в поровый флюид, более бедный им, чем морская вода.

§ 4.4. Проблема поисков палеобиохимических индикаторов

В связи с изложенным возникает вопрос о том, можно ли вообще найти в осадочных породах индикаторы древних обстановок, не затронутые (или мало затронутые) процессами диагенеза. Нам представляется, что перспективным объектом поисков таких индикаторов являются как раз „закрытые системы“ диагенеза, возникновение которых можно представить себе в двух вариантах.

1. Карбонатный осадок с морской водой в поровом пространстве попадает в условия быстрого увеличения литостатической нагрузки, что вызывает быстрое его уплотнение, выжимание поровой воды, резкое снижение пористости, так что осадок становится настолько „сухим“, что сильного воздействия диагенетических реакций уже можно не опасаться.

Такой случай возможен при быстром, стремительном захоронении целых раковин или свежего раковинного детрита под мощным слоем дисперсного осадка, например при подводных землетрясениях, при движении мутьевых потоков и т.д. Может быть, этому типу частично отвечают горизонты карбонатных брекчий (иногда очень мощные), встречающиеся в отложениях девона-карбона на Печорском Урале [34].

2. Карбонатный осадок с морской водой в поровом пространстве быстро попадает в условия изоляции — „запечатывается“. В условиях закрытой системы единственной движущей силой диагенеза останется возможная неравновесность состава биогенных карбонатов и порового флюида. Если эта неравновесность мала, то карбонатные фазы могут долго сохраняться неизменными.

Изложенные соображения позволяют проводить **целенаправленный поиск индикаторов** — таких признаков, которые выявляют пригодность раковинного материала для палеоэкологических реконструкций. Эти индикаторы могут быть подразделены, во-первых, на внешние, т.е. признаки вмещающих раковины отложений, и на внутренние, т.е. признаки самих раковин. Кроме того, индикаторы можно подразделить на геологические, литологические, минералогические и геохимические (включая изотопные).

Геологические индикаторы. Важным является характер разреза. Из сказанного выше ясно, что при прочих равных условиях предпочтительнее компенсированные серии повышенной мощности, свидетельствующие о быстрой седиментации. Такие разрезы характерны для депрессионных зон платформ и для геосинклиналей. Однако слишком быстрое прогибание, приводящее к формированию некомпенсированных

формаций типа доманиковой, по-видимому, неблагоприятно. Особенно благоприятными должны быть разрезы с признаками экстремально высокой скорости седиментации — серии с турбидитами, мощными пластами осадочных брекчий, сохранившимися в прижизненном положении стволами деревьев [напр., 101, 102] и др.

Литологические индикаторы. Благоприятными должны быть толщи с частым чередованием в разрезе карбонатных и глинистых прослоев или же непосредственное нахождение ископаемых в глинистой породе. Также благоприятными должны быть случаи ранней цементации самих ископаемых или вмещающих их пород кремнистым, карбонатным, железистым или битуминозным веществом. По-видимому, наиболее благоприятен некоторый оптимум в развитии этих процессов. Действительно, при очень мощном проявлении диагенетических процессов миграции вещества, осуществленных в конкрециях и конкреционных цементах, трудно рассчитывать на хорошую сохранность состава ископаемых. Однако в закрытой системе диагенез не должен был зайти очень далеко, так что можно допустить, что благоприятными должны быть именно раннедиагенетические процессы цементации с признаками (какими?) незавершенности. Если пока трудно судить о том, в какой мере ранняя цементация могла консервировать первичные составы пород и ископаемых, то по крайней мере от катагенетических изменений она действительно предохраняет. Имеются, например, данные, что внутри карбонатных конкреций консервируются глинистые и обломочные минералы первичного осадка. Там они предохраняются от катагенетического „растворения под давлением“ и от структурных превращений. Р. Кюнке [184], изучавшая кальцитовые конкреции в девонских глинистых сланцах Восточного Гарца, доказала, что в конкрециях содержится больше кварца и плагиоклаза (и меньше Ti), чем во вмещающих сланцах, причем зерна этих минералов в конкрециях были крупнее. Кроме того, в конкрециях сохранился относительно малоизмененный деградированный мусковитовый иллит (с содержанием 8% K_2O), в сланцах же он был более совершенным (10% K_2O). Эти факты были объяснены ею в терминах катагенеза (растворение в сланцах кварца и плагиоклаза с соответственным накоплением инертного Ti , перекристаллизация иллита).

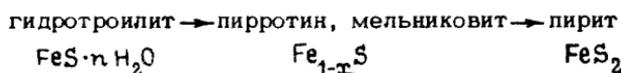
Аналогичные (по смыслу) данные можно найти в докладе В. Е. Бордона и др. [9, с.180], изучавших мезозойские фосфориты: „Классическая часть фосфоритов представлена мелко-среднезернистым песком с более низким коэффициентом сортировки, чем вмещающие породы...“. Можно предположить, что фосфатизация предоохранила песчаный осадок от катагенетического растворения (которое в первую очередь должно было затронуть мелкие фракции — и тем искусственно повысить сортированность осадка!).

Имеется целый ряд указаний о находках малоизмененных компонентов органического вещества в породах с признаками ранней цементации. Так, Я. М. Черноусов на Урале [95], позже мы в Якутии [101] и в Пе-

чорском угольном бассейне [112] описывали малоизмененные остатки древесины внутри конкреций, тогда как вне конкреций эта же древесина (в виде пластов угля или угольных включений) была сильно изменена катагенетическими процессами. Близкие по смыслу факты неоднократно фиксировались при изучении рассеянного органического вещества или его первичных битуминозных компонентов, которые иногда имели удивительную сохранность [39, 118]. Нередко в качестве консервирующего фактора выступает битуминозное вещество в повышенных содержаниях, которое может иметь как первичную, так и миграционную природу. Примером являются горючие сланцы (формация Грин-Ривер [121, 131]) и глинистые или карбонатные толщи с битумами, нефтью или асфальтом [151, 168, 243 и др.].

И. А. Шамрай, П. П. Кохановский [98] описали кремнистые конкреции в верхнемеловых песчаниках Северного Кавказа — крупные песчаные тела с опал-халцедоновым цементом. Внутри этих тел сохранились фораминиферы и кокколитофориды, причем карбонатное вещество из раковин вынесено, но органическое вещество сохранилось! „Сохранность и консервация этого органического вещества в кремнях, несмотря на удаление известковистого материала, оказалась настолько высокой, что составленные им микроорганизмы почти идеально сохранили свою форму. На многих экземплярах фораминифер сохранилась даже густая сетка ворсинок и жгутиков, покрывающих с поверхности эти организмы“ [с. 44].

Минералогические индикаторы. К ним можно отнести метастабильные минералы, такие как арагонит и магнезиальный кальцит, а также и вполне стабильный целестин, если он встречен в нормально-морских отложениях без признаков эвапоритового процесса. Вполне вероятно, что к числу индикаторов должен быть отнесен и о с а д о ч н ы й п и р р о т и н. Известно, что в современных морских илах формирование сульфидов железа протекает стадийно:



Обычно в ходе диагенеза первоначально возникшие фазы не сохраняются и замещаются пиритом. Однако, как показал М. Ф. Сташук [82], в некоторых случаях наблюдаются парагенезисы минералов железа с участием магнитных сульфидов типа Fe_{1-x}S не только в илах, но и в осадочных породах, причем как в кайнозойских, так и в более древних, в которых диагенез давно завершился. В частности, нами описан [109] пирротин в ассоциации с преобладающим пиритом в карбонатной толще $\text{O}_2\text{-O}_3$; по всем признакам мы считаем этот минерал здесь сингенетическим. Часто отмечается также пирротин в „черных сланцах“ — дисперсных глинистых или кремнистых породах с высоким содержанием органического вещества первично сапропелевой природы. Поскольку диагенетическая трансформация пирротина в пирит требует добавки S , источником которой является SO_4^{2-} иловой воды, то естественно допускать, что если редукция сульфата

была ограниченной, то генерированной в этом процессе S может и не хватить для полного превращения пирротина в пирит. Поэтому пирротин представляется закономерным продуктом закрытой системы диагенеза.

В тесной ассоциации и генетической связи с пирротинном можно ожидать и присутствия диагенетических карбонатов железа. Согласно М. Ф. Стащуку, пока в системе есть сульфид-ион, они не образуются, ибо не выдерживают „конкуренции“ с трудно растворимыми сульфидами железа. Но при недостатке серы, если в растворе имеется некоторое количество Fe^{2+} , оно может быть связано в карбонат.

Геохимические индикаторы. Для карбонатных пород лучшим индикатором является Sr — его повышенные против кларка содержания, если они не связаны с эвапоритовым процессом, лучше всего индицируют закрытые системы диагенеза. Однако можно предвидеть, что и некоторые другие элементы могут выполнять аналогичную функцию. Известно, что в структуру арагонита наряду со Sr могут входить также Pb и Ba. Поэтому аномальные содержания перечисленных элементов в карбонатной породе, вероятно, тоже могли бы указать на закрытые системы с относительно длительным сохранением арагонита. Однако ясно, что применение этих элементов в качестве индикаторов будет менее удобным, чем Sr, ибо карбонатное вещество для них не является ни единственной, ни главной фазой-носителем. Как для Ba, так и для Pb главная доля валового содержания может приходиться на глинистое вещество.¹ Поэтому распознавание аномалий по Ba, Pb, вероятно, потребует более сложной математической обработки исходной информации, вследствие значительного „шума“, вносимого некарбонатной фазой.

В последние годы появились неожиданные данные о некотором концентрировании бора в арагонитовых раковинах, хотя после работ Х. Хардера [91] считалось, что арагониты не содержат бор. Как показано в работе М. Фурста, Х. Левенштама и Д. Барнета [154], содержания бора в арагонитовых раковинах современных моллюсков *Mutilus edulis* в 1.5–2 раза выше, чем в кальцитовых.² В этой связи можно вспомнить поразительно высокие (но как будто никем не подтвержденные) содержания бора в раковинах палеозойских брахиопод, достигающие 0.5% [67]. Правда, эти накопления не удается приписать арагониту, ибо считается, что брахиоподы никогда не строили скелет из арагонита. Тем не менее эти данные заслуживают внимания, так как может оказаться, что В наряду со Sr — индикатор закрытых систем карбонатного диагенеза. По-види-

¹ В литературе, правда, описаны арагониты с очень высокими содержаниями Pb, но они гидротермальные.

² К сожалению, приходится вновь обратить внимание читателей на грубую ошибку референта (РЖ Гео, 1977, 5В94): вместо правильного „в 1.5–2 раза“, М. В. Скосырева перевела „на 1.5–2 порядка“!

мому, наиболее простой способ проверки этого предположения - выявление положительной корреляции между V и SO_4 в существенно карбонатных породах. Действительно, поскольку кларковый V должен быть в основном связан с глинистым веществом, то такая корреляция указала бы, что мы имеем дело с существенно иной формой V (в составе карбоната).

К числу важных геохимических индикаторов должны быть также отнесены легко подвижные и нестойкие компоненты минеральной и органической природы. Они либо покидают породу, либо разлагаются в процессе диагенеза. Среди них заслуживают внимания следующие.

а) Аминокислоты. В свете известных данных о „превентивном” влиянии аминокислот на арагонит и о возможной роли их как генераторов высоких pH [128], ясно, что нахождение в карбонатной породе повышенных против „нормы” (для осадков данного стратиграфического интервала) количества аминокислот - веществ в общем весьма эфемерных и быстро убывающих с возрастом осадков [31] - должно быть очень чувствительным показателем возможности сохранения первичного состава карбонатной фазы.

б) Сульфат. Присутствие сульфата в воде благоприятствует сохранению арагонита. В то же время наличие сульфата в раковинах указывает на очень вялый диагенез, не приводивший к существенной перекристаллизации раковин. О. В. Шишкина [100, с.124], приедая данные А. П. Виноградова, Э. А. Остроумова, И. И. Волкова о заметном содержании $CaSO_4$ в карбонатных раковинах (до 8.37%), пишет: „Захороненный в осадках карбонатный материал с течением времени подвергается выщелачиванию, и часть сульфатов, вероятно, в виде $CaSO_4$ переходит в иловую воду”. Поэтому присутствие сульфата в карбонатной раковине может явиться показателем того, что она не подвергалась заметному растворению. Н. М. Страхов [85, с.86] также указывает, что по данным Э. А. Остроумова и И. И. Волкова, раковины фораминифер и других карбонатовыделяющих организмов содержат 0.15-1.15% SO_4 , причем в глубоководных глобигериновых илах этот сульфат сохраняется, несмотря на присутствие в раковинах органического вещества. „Здесь в ближайшем соседстве сосуществуют две резко неустойчивые фазы, образуя типичную неуравновешенную систему, и тем не менее редукционный процесс не идет”. Следует заметить, что на важное индикаторное значение сульфата в составе карбонатных пород указывал еще Я. В. Самойлов, который писал [71, с.69]: „Принимая во внимание относительно легкую растворимость сернокислого кальция, естественно думать, что при превращениях, какие испытывают известняки в земной коре, в первую очередь должен переходить в раствор сульфат кальция.. Таким образом, в известной комбинации содержание сульфата кальция в известняке является как бы мерилем возраста или, вернее, интенсивности тех процессов переработки водоем, каким известняк подвергался”. Это предвидение находит прямое подтверждение в результатах Т. Фуйникуи [153], который обнаружил тесную положительную корреляцию количеств реликтового арагонита и сульфата в плейсто-

ценовых известняках о-ва Рюкю. В среднем образцы с арагонитом содержали 0,22% SO_4 , а образцы без арагонита - только 0,07% SO_4 .

в) Некоторые алканы. В. Майншайн [208] указывает, что среди первичных компонентов ископаемого органического вещества особый интерес представляют алканы, и в их числе n-парафины, изопреноиды, стераны, которые относительно концентрируются в осадках за счет других менее стойких компонентов органического вещества. Автор называет алканы „молекулярными ископаемыми“, т.е. устойчивыми палеобиологическими индикаторами.

г) Хлор. Сохранение в породах такого отличного мигранта, как Cl , может свидетельствовать о его консервации в форме жидких включений первичной морской воды. Этих включений не сохранилось бы, если бы карбонатная раковина подверглась диагенетической перекристаллизации. Имеются данные о том, что даже в карбонатных породах (а не только в раковинах) может сохраняться первичный Cl . Дж. Вебер [277] считает, что в слабодоломитизированных известняках с низкой проницаемостью могут сохраниться жидкие включения порового флюида без особого изменения его состава. В таком случае, как он пишет [с. 878], „большое различие в хлорности пресных и морских вод может сохраниться в жидких включениях“. Для сравнения им были проанализированы 10 образцов морских известняков, три раковины морских форм и 23 образца пресноводных известняков. Фациальная принадлежность образцов была определена палеонтологическим методом и по изотопному составу С и О. Водные вытяжки показали существенные различия средних содержаний хлорина:

Морские (три пенсильванских, четыре меловых, шесть третичных, в том числе три раковины). 196 г/т

Пресноводные (один юрский, три меловых, 19 третичных) ..21"

Явное отличие морских и пресноводных известняков подтверждает правильность исходной посылки о возможном сохранении Cl в карбонатных породах.

Кроме хлора в карбонатных породах должен содержаться и бром, на что указывал Я. В. Самойлов [71]. Новейшие исследования [286] подтвердили это предвидение: Br был обнаружен в кислотных и водных вытяжках из известняков и доломитов в интервале геологического возраста от докембрия до современного. В отличие от Cl бром может давать прочные соединения с органическим веществом.

д) Натрий. Имеются данные о том, что часть Na в карбонатах не связана с Cl , а находится в составе органического вещества. В частности, как показал Н. Ота [64], содержание Na в раковинах пелелипод (от современных до олигоценовых) закономерно снижается, параллельно со снижением содержания органического вещества. Предполагается, что Na удаляется из раковин в процессе диагенетического разложения органики. В таком случае сохранение первичных количеств Na может указывать на неизменность материала.

Можно предположить также, что о степени „закрытости“ диагенетической системы могут свидетельствовать и некоторые и з о

топные соотношения, в первую очередь — $\delta^{34}\text{S}$. Известно, что интенсивность изотопного разделения в реакции сульфат-редукции $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$ зависит от скорости процесса редукции и избытка сульфата в среде деятельности бактерий. „Наибольшее разделение изотопов серы ($\alpha = 1.055$) происходит при медленной редукции неограниченного количества сульфата; при большой скорости процессов разделение уменьшается ($\alpha = 1.015$). При редукции ограниченного количества сульфатов может образоваться сероводород, состав которого будет аналогичен составу сульфата” [19, с.587]. Действительно, большинство диагенетических сульфидов железа содержит S , изотопно облегченную по сравнению с S исходного сульфата морской воды ($\delta = +20\%$); при ограниченных ресурсах сульфата — в пределах $+20 \div -20\%$ при неограниченных — вплоть до таких значений, как -40% .

Можно предполагать, что закрытые системы диагенеза с присущим им ограниченным количеством редуцированного сульфата должны отличаться аномально тяжелым изотопным составом S , максимально приближенным к составу исходного сульфата. Это предположение уже имеет косвенные доказательства в данных А.Б.Ронова, В.А.Гриненко и др. [70], обнаруживших утяжеление изотопного состава S диагенетических сульфидов в геосинклинальных толщах с присущим им увеличенным темпом седиментации. Авторы указывают [с.1781]: „... в более глубоких горизонтах осадка с увеличением степени изолированности системы количество образующихся здесь сульфидов должно уменьшаться, а их сера обогащаться изотопом ^{34}S ”.

Все изложенное позволяет сделать следующие выводы в отношении методики палеоэкологических реконструкций по составу биогенных карбонатов.

1. Сама по себе сохранность раковин в палеонтологическом смысле еще не гарантирует сохранности их первичного химического состава. Возможны тонкие диагенетические процессы привноса-выноса р.э., которые не оставили видимых следов. Д.Кинсман [180], в частности, полагает, что они могут быть обнаружены при использовании таких методик, как электронный зонд и др.

2. Для суждения о пригодности материала для палеоэкологических реконструкций имеет смысл использовать „внешние” и „внутренние” критерии вместе, а не порознь.

„Внешние критерии” — это оценка условий седиментации вмещающих раковину отложений. Наиболее благоприятна быстрая (даже катастрофически быстрая) седиментация, с одной стороны, и создание условий „закрытой системы” в диагенезе. В системах „сухих” или „закрытых” влияние диагенеза на состав раковин должно быть минимальным.

„Внутренние критерии” — это оценка сохранности материала раковин по корреляционным связям р.э. друг с другом — т.е. методики Х.Левенштама. Устойчивость, выдержанность „современных кор-

реляций" и в ископаемых раковинах свидетельствует в пользу консервации их химического состава. Однако методика Левенштама может быть усовершенствована. Во-первых, желательно определять как можно большее число р.э. — чем больше корреляционных графиков удастся использовать, тем надежнее будут выводы. Во-вторых, необходимо применять корректные статистические методы. Для столь ответственных заключений не годится только визуальное сравнение корреляционных графиков. Поскольку материал обычно уникален (единичные раковины), необходимо рассчитывать уравнения регрессии с соответствующими доверительными зонами ошибок и решать вопросы с помощью статистических критериев.

3. В свете того, что можно предполагать о "закрытых диагенетических системах", информационная ценность химических компонентов карбонатных раковин неодинакова. Наиболее важными компонентами-индикаторами являются легкоподвижные и нестойкие вещества: Cl , SO_4 , Na , аминокислоты и др. Сохранение этих компонентов в раковинах служит гарантией минимального искажения первичного состава раковин в диагенезе. Важную информацию могут нести также некоторые минералы (арагонит, пирротин и др.), показатели изотопного состава (напр., $\delta^{34}S$) и элементы-примеси (Sr , и, может быть, Pb , B и др.).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. По-видимому, рис.1-8 представляет собой на сегодняшний день самую полную сводку данных о геохимии Sr, охватывающую: карбонатные скелеты современных и ископаемых беспозвоночных; современные и четвертичные карбонатные осадки, в том числе рифы; древние карбонатные породы, в том числе рифогенные; эвалоритовые отложения. Эта сводка дает достаточно ясную картину геохимии Sr в карбонатном литогенезе.

а) В согласии с ранее сделанными обобщениями К. Турекьяна [258], К. Ведеполя [280], Х. Одума [180], Х. Левенштама [202], К. Вольфа и сотр. [24], Ф. Стелли и Дж. Хауэра [244], Дж. Вебера [278] и многих других исследователей, можно отметить, что в карбонатных скелетах современных беспозвоночных Sr обогащает арагонитовые скелеты. В 2-10 раз меньше Sr в скелетах, сложенных магнезиальным кальцитом, и еще меньше - в скелетах из низкомагнезиального кальцита. Отмечаемые рядом авторов зависимости содержания Sr в скелетах от солености и температуры среды обитания животных, по-видимому, не являются всеобщими. Более существенным оказывается интегральный фактор - скорость кальцификации скелета [278, 279]. По-видимому, при быстрой кальцификации организмы частично утрачивают способность дискриминировать или накапливать Sr по отношению к Ca и отношения Sr/Ca оказываются близкими к равновесным для хемогенных кальцита или арагонита.

б) Количество арагонита контролирует и валовое содержание Sr в современных карбонатных осадках: чем больше арагонита, тем больше в осадках стронция. Поскольку многие рифостроители, в первую очередь кораллы, имеют арагонитовые скелеты, то современные рифовые фации отличаются максимальными содержаниями Sr. Уже в претерпевших диагенез четвертичных карбонатных отложениях содержания стронция резко снижаются. Снижение содержания Sr по мере карбонатного диагенеза является глобальным процессом - оно в решающей степени определяет содержания Sr в карбонатных породах. Этот вывод, сформулированный К. Ведеполь-

лем [280, 281, 282], разделяется большинством исследователей и представляет собой одну из самых общих закономерностей в геохимии Sr. Потеря Sr в диагенезе объясняется обрасыванием его в систему „поровый флюид-наддонная вода“ при трансформации арагонита в кальцит.

в) Кларк Sr в древних карбонатных отложениях отличается большой выдержанностью для различных территорий и составляет, по данным А.Б.Ронова и других исследователей, около 300–400 г/т – в среднем примерно на порядок ниже, чем в современных карбонатных осадках. При этом в сопоставимых условиях Sr всегда больше в известняках, чем в доломитах. Обогащение Sr мезокайнозойских карбонатных пород по сравнению с палеозойскими и более древними можно считать установленным, однако причина этого явления не ясна. Предположение А.П.Виноградова, А.Б.Ронова [20] о постепенном накоплении Sr в воде океанов не доказано. Нельзя исключить, что здесь проявился совсем другой фактор – менее сильное воздействие постседиментационных процессов на молодые толщи, в частности лучшее сохранение в них арагонита. Таким образом, нарастание содержаний Sr от древних толщ к более молодым может быть связано не с условиями седиментации, а с условиями диагенеза и катагенеза.

В отличие от современных осадков, сопоставление данных по заводоморифовым и нерифовым отложениям выявляет постоянную тенденцию обеднения стронцием рифогенных пород. Это делает принципиально возможной диагностику рифогенных пород по содержаниям стронция.

г) Максимальные накопления Sr в карбонатных толщах контролировались климатическим фактором и приурочены к эвапоритовым толщам. В этих толщах, как показывают многочисленные наблюдения и как подтверждается экспериментом, Sr выпадает в виде целестина на границе карбонатной и сульфатной стадий галогенеза, в слоях пограничных между доломитами и гипсами (ангидритами). Вместе с тем в известняках гиперсоленых бассейнов, не достигших еще сульфатной стадии, Sr должен накапливаться изоморфно в кальците. Предполагается, что эвапоритовые доломиты должны быть значительно беднее стронцием, чем ассоциирующие с ними хемогенные известняки, т.е. закономерное обеднение доломитов должно выдерживаться и здесь. Часто наблюдаемое обогащение таких доломитов скорее всего объясняется концентрированием Sr в присутствующей в них кальцитовой примеси, а не в самом минерале доломите, или же присутствием акцессорного целестина.

2. Почти все эмпирические закономерности в геохимии Sr, известные в мировой литературе, подтверждаются при исследовании региональной геохимии Sr – в палеозойских толщах западного склона Урала. В частности, на основе около 1400 количественных анали-

зов достаточно четко прослеживается аномальная бедность рифогенных пород. Обнаружено, что вторичные — может быть катагенетические, карбонаты (жильные кальциты) практически всегда обогащены Sr в 2-3 раза по сравнению с вмещающими породами. В изученном регионе удалось с особенной четкостью выявить влияние фактора, который раньше не учитывался — строение разреза. Оказалось, что накопления Sr свойственны почти всем терригенно-карбонатным разрезам с переслаиванием терригенных (мергелистых, иногда кремнистых) и карбонатных литотипов. Именно в этих разрезах в карбонатных прослоях были обнаружены аномальные содержания Sr, составляющие 3-10 кларков.

3. Устанавливается парадоксальное противоречие в геохимии Sr: максимальные содержания его в современных рифах и, наоборот, минимальные содержания в рифах ископаемых. Объяснение этой картины заключается в особом характере диагенеза рифовых тел: в отличие от большинства других карбонатных осадков рифовые постройки скорее всего проходили диагенез не в морской, а в пресной метеорной воде. Метеорные воды содержат в 100 раз меньше Sr, чем морские, и поэтому в контакте с ними формируется диагенетический кальцит, бедный Sr (50-150 г/т). Однако необходимо подчеркнуть, что вряд ли правильно приписывать пресноводный диагенез всем вообще карбонатным отложениям [198]. Против этого свидетельствуют, во-первых, сам факт аномальной бедности Sr ископаемых рифов (содержание в них Sr в 3-6 раз ниже мирового кларка для карбонатных пород) и во-вторых, эксперименты и прямые факты о реальности „субмаринного“ диагенеза, что ранее считали невозможным.

4. Все изложенное показывает, что содержания Sr в карбонатных толщах, и в частности в экономически важных рифовых комплексах, закономерно связаны с фациальными обстановками седиментации, что и создает теоретическую базу геохимической фациальной диагностики. Однако существенно, что геохимия Sr в карбонатных породах контролировалась не одним, а несколькими факторами. Поэтому фациальная диагностика по Sr невозможна, если не учитывать всех этих факторов. Кроме фациальных факторов необходимо учитывать и такие факторы, которые в большинстве случаев афациальны: а) „закрытые диагенетические системы“, б) эпигенетическая доломитизация, в) эпигенетический привнос стронция.

5. Эффект „закрытой системы“ заключается в том, что на ранней стадии диагенетической литификации, когда еще не завершилась трансформация метастабильных карбонатов, процесс диагенеза сильно затормаживается путем ограничения фильтрации или диффузии. Поровый флюид запечатывается в карбонатном пласте, прекращает (или резко снижает) процессы массообмена с наддонной водой.

В такой системе создаются благоприятные условия для длительного сохранения в породе метастабильных фаз, богатых Sr. Если в дальнейшем арагонит все же трансформируется в кальцит, то сброшенный Sr не покидает пределов пласта и наследуется в форме собственных минералов — стронциевого кальцита, целестина или стронцианита. Наиболее вероятные факторы сохранения метастабильных фаз в закрытой системе: 1) сохранение органического вещества, в особенности белкового, механически предохраняющего раковины от растворения, а при анаэробном разложении сильно поднимающего pH среды; 2) сохранение в поровом флюиде насыщения по CaCO_3 , а также неорганических ингибиторов трансформации арагонита — магнезия и сульфата.

По-видимому, можно в первом приближении предсказать, когда в породах сохранится сам арагонит и когда его „минералы-наследники” — стронциевый кальцит, целестин и (или) стронцианит. Если можно пренебречь влиянием катагенетического процесса растворения под давлением, то возможно в условиях „закрытых систем” сохранение арагонита в течение 300–500 млн. лет. Если же литостатическая нагрузка была велика, то шансы на сохранение арагонита в древних толщах снижаются. Поэтому при прочих равных условиях арагонит вероятнее обнаружить в слоях, не претерпевших значительного погружения. Поскольку „растворение под давлением” затрагивает в первую очередь мелкие и неизометричные зерна со сложной формой контактов, то это делает понятнее факты сохранения арагонита в раковинах моллюсков даже в древних толщах. Помимо сохранения в раковинах конхиолина этому благоприятствует само строение перламутрового слоя: крупные пластинки арагонита с небольшой поверхностью и простой формой контактов.

С эффектом „закрытой системы” необходимо считаться везде, где карбонатный материал мог быстро экранироваться от контакта с наддонной водой. Экранами могли служить глины, мергели, битумы, нефти, а также раннедиагенетические цементы, например кремневые. В результате регионально-геохимических исследований на Печорском Урале (погруженный край Русской платформы на границе ее с Уральской геосинклиналью) было выяснено, что в отсутствие других факторов стронциеносности осадочных толщ, в частности при исключенном влиянии эвапоритового фактора, фактор „закрытой системы” диагенеза оказывается очень мощным. Практически только этим фактором контролируется здесь размещение положительных стронциевых аномалий в отложениях всего палеозоя — независимо от их фациальной природы.

Доказательство широкого распространения „закрытых систем” диагенеза имеет большое значение. Такого рода толщи переслаивания, обладающие повышенным кларком Sr, могли послужить мощным резервуаром для формирования эпигенетических концентраций Sr. Кроме того, они могут оказаться наилучшим объектом для палеоэкологических реконструкций, в духе идей, развивавшихся в свое

время Я. В. Самойловым: в них, как в своеобразных „консервных банках“, могла сохраняться палеоэкологическая информация. Анализ этой проблемы позволяет указать с той или иной степенью достоверности ряд индикаторов такого рода „закрытых систем“. **Г е о л о г и ч е с к и е**: повышенная мощность разреза, наличие турбидитов и других свидетельств быстрой седиментации. **Л и т о л о г и ч е с к и е**: наличие глинистых, мергелистых, кремнистых, битуминных и других экранов, а также свидетельства ранней цементации осадка, например окремнения, затормозившего дальнейшее течение диагенетических процессов. **М и н е р а л о г и ч е с к и е**: прежде всего наличие метастабильных минералов (арагонит, магнезиальный кальцит), а также таких минералов, которые предположительно можно связывать со спецификой протекания диагенеза в закрытой системе, например сингенетичного пирротина. **Г е о х и м и ч е с к и е**: наличие в карбонатных слоях вышекларковых содержаний Sr, а также, может быть, и других элементов, которые могли первоначально содержаться в арагоните (Pb, Ba, возможно также и В?); сохранение в породе легкоподвижных и нестойких компонентов (Cl, Br, Na, SO_4^{2-}), из органических веществ — некоторых алканов, аминокислот, а также аномально тяжелый изотопный состав серы диагенетических сульфидов.

6. Два других, наиболее важных фашиальных фактора в геохимии Sr связаны с эпигенетическими процессами, затушевывающими первичное распределение Sr, а также, может быть, с сингенетическим вышекларковым обогащением осадка Sr из эндогенного источника. Так, постседиментационная доломитизация, развивающаяся по известнякам любой фашиальной природы, практически всегда сопровождается резким снижением содержания Sr. Бедность доломитов Sr имеет простое кристаллохимическое объяснение: „В доломитах потому мало Sr, что при обмене Ca^{2+} в $CaCO_3$ на Mg^{2+} (малый размер иона) Sr^{2+} теряется“ [17, с.52].

Вследствие довольно заметной растворимости стронциевых солей, особенно сульфата, Sr, вынесенный при доломитизации известняков, при растворении эвапоритовых отложений или же поступивший в подогретые подземные воды из известняков, может мигрировать на далекие расстояния. Осаждение стронциевых фаз (богатых Sr вторичных кальцитов, стронцианита, целестина) может произойти при дегазации, охлаждении, испарении подземных вод в зонах тектонических нарушений, на поверхностях стратиграфических или структурных несогласий. Такие эпигенетические процессы также могут сильно маскировать картину фашиально-обусловленного распределения Sr и должны быть „сняты“ для успешной реконструкции. Наконец, с аномальными обогащениями Sr, связанными с эндогенными процессами, по-видимому, необходимо считаться при исследованиях геосинклинальных карбонатных толщ: так, до сих пор неясно, к какому типу можно отнести загадочные аномалии Sr в толщах протвинских и среднекаменноугольных брекчий на Печорском Урале, где самым примечательным является частая ассоциация Sr с F, а также

иногда с Ba, Pb, Zn. Поскольку для F представление об их эксгальтивно-осадочном накоплении можно считать наиболее обоснованным [110, 111], то и для Sr подобный механизм нельзя исключить. В частности, недавно обнаружено существование „лайхойского феномена“ – регионального обогащения Sr и Ba (0.1–0.5%) горизонта весьма своеобразных – хемогенных (?), полосатых, глазковых и сахаровидных – известняков, по-видимому, серпуховского возраста. Этот горизонт мощностью около 20 м прослежен в черносланцевой формации карбона всего Пай-Хоя, узнается в Лемвинской зоне Полярного Урала, он тянется также на о-ов Вайгач и Южный о-ов Новой Земли. С этим регионально развитым маркирующим горизонтом связаны многочисленные эпигенетические проявления барита и целестина, описанные Н.П.Юшкиным [117]. Как и на Печорском Урале, породы этого горизонта обогащены F [104].

[1] А б р а м о в и ч Е.Л. Особенности распределения Fe, Mn, Cu и малых элементов в карбонатных отложениях девона Мурунтау (Центральный Кызылкум). - Докл. АН СССР, 1959, т.186, № 4, с.928-931.

[2] А л е к с а н д р о в А.Л. К вопросу о региональной геохимии стронция в породах земной коры. - Докл. АН СССР, 1968, т.182, № 5, с.1190-1193.

[3] А к у л ь ш и н а Е.П. Вещественный состав глинистой части пород палеозоя Сибирской и Русской платформ и его эволюция. Новосибирск, „Наука“, 1971. 150 с.

[4] А т л а с литолого-палеогеографических карт палеозоя и мезозоя Северного Приуралья м-ба 1-2500 000. Л., „Наука“, 1972, 46 карт, 3 прилож.

[5] А х м е д о в А.М., А т а м а н о в а С.П. Барий и стронций в метасадочных породах среднепротерозойского печенгского комплекса. - В кн.: Петрология, минералогия и геохимия. Апатиты, 1974, с.236-241.

[6] Б а р а н о в Н.М., Г е в о р к ь я н В.Х. Манганосидериты олигоцена юга Украины. - Литол. и полезные ископ., 1968, № 1, с.106-116.

[7] Б г а т о в В.И. Стронций в палеозойских отложениях Сибирской платформы. - Сов. геология, 1966, № 4, с.122-132.

[8] Б г а т о в В.И., М а л ь ш к о Л.Д., М а т у х и н а В.Г. Литолого-геохимическая характеристика ордовикских и силурийских отложений в бассейне р.Кулюмбе. - Тр. Сиб.НИИ геол., геофиз. и минеральн. сырья, 1967, вып.46, с.146-158.

[9] Б о р д о н В.Е., М и х а й л о в Л.Н., М а к а р о в В.Г. Сравнительная характеристика распределения микроэлементов в фосфоритовых конкрециях и вмещающих породах. - В кн.: Конкрекции и конкреционный анализ. (Тезисы докл.), Харьков, 1973, с.179-181.

[10] Б ы к о в В.Н. Миграция стронция в карбонатных породах. - Тр. Перм. научн.-исслед. и проект. ин-га нефт. промышл., 1975, вып.12, с.36-46.

[11] Б у р а к а е в Д.Н. Первая находка арагонита в тульских отложениях нижнего карбона Северо-Западной Башкирии. - В кн.: Минералогия, геохимия, метаморфизм и полезные ископаемые Башкирского Зауралья. Уфа, 1974, с.36-38.

[12] Б у р к о в В.В. Минерально-сырьевая база стронциевой промышленности капиталистических и развивающихся стран. Обзор. Сер.1. Экон. мин. сырья и геол.-развед. работ. М., ВИЭМС, 1975, 28 с.

- [13] В а р с а н о ф ъ е в а В.А. Предварительный отчет о работах 1927 года в западной части юго-восточной четверти 124 листа. М.-Л., Гос.научн.-техн. геологоразв. изд., 1933. 48 с. (Тр. Всесоюз. геол.-развед. объедин. НКТП СССР, вып.289).
- [14] В а р с а н о ф ъ е в а В.А. Геологическое строение территории Печорско-Влычского государственного заповедника. - Тр. Печорско-Влычского заповедника, 1940, вып.1, с.5-214.
- [15] В а р с а н о ф ъ е в а В.А. К стратиграфии среднекаменноугольных отложений бассейна Малой Печоры. - В кн.: Материалы по геологии Северного Урала и Тимана. Сыктывкар, 1962, с.38-50 (Тр. Ин-та геол. Коми фил. АН СССР, вып.3).
- [16] В а р с а н о ф ъ е в а В.А., Раузер - Чернусова Д.М. К характеристике среднекаменноугольных отложений р.Ильч. - В кн.: Сборник трудов по геологии и палеонтологии. Сыктывкар, 1960, с.94-126.
- [17] В и н о г р а д о в А.П. Введение в геохимию океана. М., "Наука", 1967. 213 с.
- [18] В и н о г р а д о в А.П., Боровик - Романова Т.Ф. К геохимии стронция. - Докл. АН СССР, 1945, т.46, № 5, с.211-214.
- [19] В и н о г р а д о в А.П., Гриценко В.А. Причина значительной дисперсии изотопного состава осадочных сульфидов. - В кн.: Химия земной коры. Т.2. М., "Наука", 1964, с.581-588.
- [20] В и н о г р а д о в А.П., Ронов А.Б. Состав осадочных пород Русской платформы в связи с историей ее тектонических движений. - Геохимия, 1956, № 6, с.3-24.
- [21] В и н о г р а д о в А.П., Ронов А.Б., Ратынский В.М. Эволюция химического состава карбонатных пород. - В кн.: Совещание по осадочным породам. Вып.1. М., Изд-во АН СССР, 1952, с.104-123.
- [22] В и н о г р а д о в А.П., Ронов А.Б., Ратынский В.М. Эволюция химического состава карбонатных пород Русской платформы (во времени). - Изв. АН СССР. Сер. геол., 1952, № 1, с.33-50.
- [23] В о й т к е в и ч Г.В., Бессонов О.А., Бронфман А.М. Барий и стронций в раковинах Азовского *Cardium edule*. - Геохимия, 1969, № 7, с.903-907.
- [24] В о л ь ф К.Х., Чилингар Дж.В., Билес Ф.У. Элементарный состав карбонатных органических остатков, минералов и осадков. - В кн.: Карбонатные породы. Т.2. М., "Мир", 1971, с.9-111.
- [25] В ы ш е м и р с к а я О.П., Коробов Д.С. Микроэлементы в породах живецкого и франского ярусов Саратовского Поволжья и их роль в выявлении геохимических условий осадкообразования. - В кн.: Геохимический сборник Саратовского университета. Вып.2. 1966, с.54-66.
- [26] Г и м м е л ь ф а р б Г.Б., Белоножко Л.Б., Зайцев А.Г. Некоторые геохимические отличия седиментационных и эндогенных карбонатных пород. - В кн.: Литология и осадочная геология докембрия. М., 1973, с.272-274.
- [27] Г л а г о л е в а М.А. Влияние донных организмов на размещение элементов в донных осадках Черного моря. - Докл. АН СССР, 1960, т.135, № 5, с.1233-1236.

[28] Гончаров Ю.И. Стронций в галогенной толще Донецкой перми. - Литология и полезные ископаемые, 1967, № 1, с.60-73.

[29] Гончарук А.Ф. Про разнодия концентраций малих элементів в осадочних породах девону і карбону південної окраїни Донбасу. - Геол. журн., 1967, т.27, в.6, с.85-87.

[30] Грачевский М.М. Проблемы корреляции разнофациальных толщ. - В кн.: Корреляция разнофациальных толщ при поисках нефти и газа. М., "Недра", 1969, с.7-122.

[31] Дегенс Э.Г. Геохимия осадочных образований. М., "Мир", 1967. 299 с.

[32] Денисевич А.Н., Зелизна С.Г., Корна В.Б. Накопление стронция в Предкарпатском сероносном бассейне на стадии седиментогенеза. - В кн.: Геохимия осадочных пород и прогноз полезных ископаемых. Киев, "Наукова думка", 1976, с.5-6. (Тезисы докл. II Укр. литол. совещ. Ивано-Франковск, 5-7 октября 1976 г.).

[33] Елисеев А.И. Стратиграфия и литология каменноугольных отложений гряды Чернышева. М.-Л., Изд-во АН СССР, 1963. 174 с.

[34] Елисеев А.И. Формации зон ограничения северо-востока Европейской платформы. Л., "Наука", 1978. 192 с.

[35] Елисеев А.И., Мизин А.И. Известняковые брекчии карбона в бассейне Верхней Печоры. - В кн.: Геология и полезные ископаемые Северо-Востока европейской части СССР. Сыктывкар, 1974, с.42-47. (Ежегодник-1973 Ин-та геол. Коми фил. АН СССР).

[36] Елисеев А.И., Пучков В.Н., Тимонин Н.И., Юдович Я.Э., Юдин В.В. Перспективы нефтегазоносности западного склона Северного, Приполярного и Полярного Урала и севера Предуральяского краевого прогиба. Сыктывкар, 1975. 48 с. (Сер. препринтов "Научные рекомендации - народному хозяйству". Коми фил. АН СССР, вып.5).

[37] Зверев Л.Н., Каменев Н.И., Поправко К.А. Об угленосности и геохимии отложений среднего карбона Лозовского и Кулянского участков Харьковской области. - В кн.: Передовой опыт в строительстве и эксплуатации шахт. Вып.6. М., "Недра", 1971, с.180-186.

[38] Зинин Ю.Г., Конторович А.Э., Фотиади Э.Э. Основные черты гидрогеологии и геотермии осадочного чехла. - В кн.: Закономерности размещения и условия формирования залежей нефти и газа в мезозойских отложениях. М., "Недра", 1972, с.67-88. (Тр.СНИИГТИМС, вып.131).

[39] Зуфарова Н.А., Краузе С.Н. Витуминозность кремневых образований карбона западного склона Башкирского Урала как показатель времени миграции битумов. - В кн.: Вопросы минералогии и геохимии руд и горных пород Южного Урала. Уфа, 1976, с.143-145.

[40] Ибламинов Р.Г. Особенности распределения малых элементов по фракциям карбонатных пород нижнепермского возраста. - В кн.: Материалы 2-й научной конференции молодых ученых Башкирского филиала АН СССР. Геологическая серия. Уфа, 1971, с.63-64.

[41] И в а н о в а Т.И. Малые элементы в каменноугольных и нижнепермских известняках бассейна р.Подчерем. – В кн.: Геология и полезные ископаемые Северо-Востока европейской части СССР. Сыктывкар, 1973, с.28-34. (Ежегодник-1972 Ин-та геол. Коми фил. АН СССР).

[42] К а з а к о в С.Б., Т и м а ш е в а Э.Е. Распределение элементов в осадочных породах северо-западной части Днепровско-Донецкой впадины. – Геол. и геохим. горюч. ископ. Респ. межвед. сб., 1968, вып.16, с.97-103.

[43] К а л а ш н и к о в Н.В. Экология фауны и биомическое районирование каменноугольного моря Северного Урала. – Л., „Наука“, 1967, 56 с.

[44] К а л а ш н и к о в Н.В. Нижнекаменноугольные отложения бассейна реки Уньи. – В кн.: Стратиграфия каменноугольных отложений западного склона Северного и Приполярного Урала. Сыктывкар, 1970, с.25-40. (Тр. Ин-та геол. Коми фил. АН СССР, вып.11).

[45] К а л а ш н и к о в Н.В., М и х а й л о в а З.П. К стратиграфии верхнего карбона р.Уньи. – В кн.: Геология Северо-Востока европейской части СССР и Севера Урала. Сыктывкар, 1971, с. 55-56. (Тр. Ин-та геол. Коми фил. АН СССР, вып.14).

[46] К я т ч е н к о в С.М. Малые химические элементы в осадочных породах и нефтях. – Л., Гостехиздат, 1959, 271 с. (Тр. Всесоюз. нефт. науч.-исслед. ин-та, вып.143).

[47] К е т р и с М.П., И в а н о в а Т.И., Ю д о в и ч Я.Э., Ф е ф и л о в а Л.В., П у ч к о в В.Н. Геохимия смешанных терригенно-карбонатных пород из пермских отложений Средней Печоры. – В кн.: Геохимия осадочных формаций и подземных вод Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции. Сыктывкар, 1972, с. 91-101. (Тр. ин-та геол. Коми фил. АН СССР, вып.12).

[48] К и л и н а Л.И. и др. Основные черты геохимии и литологии алданского яруса северо-западной части Сибирской платформы. – В кн.: Материалы по литологии и геохимии нефтегазоносных бассейнов Сибири. Новосибирск, 1968, с.116-131. (Тр. Сиб. НИИ геол., геофиз. и минер. сырья, вып.78).

[49] К о з л о в а Л.Е. Изучение кораллов с помощью физико-химических методов анализа. – В кн.: Древние Cnidaria. Т.1. Новосибирск, „Наука“, 1974, с.255-264.

[50] К о р е н е в с к и й С.М. Закономерности размещения литолого-фашиальных комплексов галогенных формаций. – В кн.: Состояние и задачи советской литологии. Т.3. М., „Наука“, 1970, с.32-38.

[51] К о р о б о в Д.С. О роли стронция в карбонатных породах как индикаторе солености древних водоемов. – Уч. зап. Саратов. ун-та, 1960, т.74, вып.геол., с.249-251.

[52] К о р о л ю к И.К., М и х а й л о в а М.В., Р а в и к о в и ч А.И., К р а с н о в Е.В., К у з н е ц о в В.Г., Х а т ь я н о в Ф.И. Ископаемые органические постройки, рифы, методы их изучения и нефтегазоносность. М., „Наука“, 1975, 236 с.

[53] К р о п а ч е в А.М. Особенности распределения малых элементов в сакмаро-артгинских рифовых массивах западного крыла Юрюзано-Сылвинской депрессии. – Изв. вузов, Геол. и разв., 1961, № 11, с.21-25.

[54] К у з н е ц о в В.Г. О возможной геохимической специализации рифов (на примере распределения стронция). – В кн.: Лито-

логия и палеогеография биогермных массивов. М., „Наука“, 1975, с.21-44.

[55] Кузнецов В.Г., Пийг Н.Б. Стронций в турнейских отложениях Оренбургской области. - Геохимия, 1974, № 4, с.585-593.

[56] Лисицы А.П., Петелин В.П. Особенности распределения и модификации CaCO_3 в донных осадках Тихого океана. - Литол. и полезн. ископ., 1976, № 5, с.50-63.

[57] Литвин И.И. Малые химические элементы в альб-сеноманских отложениях Днепровско-Донецкой впадины. Харьков, изд-во Харьковск. ун-та, 1964. 121 с.

[58] Лукин А.Е. Формации карбона северо-западной части Днепровско-Донецкой впадины. - Литол. и полезн. ископ., 1966, № 3, с.92-104.

[59] Макушин А.А. О типах накопления стронция в пермских отложениях Западной Башкирии. - Литол. и полезн. ископ., 1975, № 1, с.98-107.

[60] Малюшко Л.Д., Матухина В.Г. Литолого-геохимическая характеристика силурийских отложений долины р.Норилки. - Литол. и полезн. ископ., 1966, № 4, с.138-144.

[61] Мокиенко В.Ф. Применение стронция для целей региональной корреляции нижнепермских отложений юго-востока Русской платформы. - Литол. и полезн. ископ., 1970, № 5, с.143-147.

[62] Мокиенко В.Ф., Митрофанов В.З. Распределение микроэлементов в пермских отложениях Волгоградской области. - Докл. АН СССР, 1963, т.149, № 2, с.420-427.

[63] Науменко В.В. Использование данных о содержании аксессуарных элементов в карбонатных породах как дополнительный критерий при стратиграфических сопоставлениях (на примере палеозойских отложений Северного Казахстана). - Геол. журн., 1963, т.23, № 3.

[64] Ота Н. Натрий и марганец в современных и ископаемых раковинах. - РЖ Геол., 1973, 5В108.

[65] Першина А.И., Цыганко В.С., Щербаков Э.С., Боринцева Н.А., Биостратиграфия силурийских и девонских отложений Печорского Урала. Л., „Наука“, 1971. 130 с.

[66] Пономарев П.А. Геохимические особенности древних карбонатных отложений в Кузнецком Алатау. - В кн.: Новые данные по геологии и географии Кузбасса и Алтая. Новокузнецк, 1969, с.9-12.

[67] Прокофьев В.А. Элементарный химический состав раковин палеозойских брахиопод по данным спектрального анализа. - Геохимия, 1964, № 1, с.75-88.

[68] Пучков В.Н. Новые данные по стратиграфии и тектонике палеозоя лемвинского типа в бассейне Верхней Печоры. - В кн.: Геология и полезные ископаемые Северо-Востока европейской части СССР, Сыктывкар, 1973, с.9-15. (Ежегодник-1972 Ин-та геол. Коми фил. АН СССР).

[69] Пучков В.Н. Рифтогенные окраины континентов и их реликты в палеозоидах Лавразии. Сыктывкар, 1974. 48 с. (Серия препринтов „Научные доклады“. Коми фил. АН СССР, вып.9).

- [70] Ронов А.Б., Гриненко В.А., Гирин Ю.П., Савина Л.И., Казаков Г.А., Гриненко Л.Н. Влияние тектонического режима на концентрацию и изотопный состав серы в осадочных породах. - *Геохимия*, 1974, № 12, с.1772-1798.
- [71] Самойлов Я.В. Биолиты как орудие постижения жизни прежних геологических эпох. - В кн.: Биолиты. Л., Науч.-хим.-техн. изд-во, 1929, с.61-76. (Перепечатка из журнала "Природа", 1921, №№ 1-3, с.25-44).
- [72] Самойлов Я.В. Очередные работы в области изучения осадочных пород. - В кн.: Биолиты. Л., Науч.-хим.техн.изд-во, 1929, с.197-124. (Перепечатка из "Тр. Ин-та прикл. минерал. и петрогр.", 1923, вып.3, № 5).
- [73] Сатян М.А., Мкртчян Г.М. Стронций в карбонатных породах верхнего мела Армянской ССР. - *Зап. Арм. отд. Всесоюз. минер. об-ва*, 1972, вып.5, с.176-183.
- [74] Севостьянов Ю.А. О стронциенности карбонатных пород озерского горизонта и верхнеленского подъяруса южного крыла Подмосковского бассейна. - *Сов. геол.*, 1966, № 1, с.125-128.
- [75] Сенаколис А.Ф. Литолого-геохимические особенности протерозойских отложений района д. Катюшкиной (Бретеневский кряж Кузнецкого Алатау). - *Изв. Томск. политехн. ин-та*, 1971, вып.217, с.161-167.
- [76] Сергеев А.С., Паничев Н.А. О некоторых закономерностях распределения стронция в фенитах и форме нахождения стронция в кальците. - *Зап. Всесоюз. минер. об-ва*, 1971, т.100, № 2, с.138-145.
- [77] Скиба Н.С. Геохимические индикаторы осадконакопления. - В кн.: Геохимия и оруденение осадочных толщ Тянь-Шаня. Фрунзе, "Илим", 1966, с.3-34.
- [78] Скиба Н.С. Геохимия стронция и бария (Ферганская депрессия). Фрунзе, "Илим", 1970. 242 с.
- [79] Смирнов Г.А., Анимов Л.В. Рифовый массив горы Ильинской в Среднем Предуралье. - В кн.: Ископаемые рифы и методика их изучения. Свердловск, 1968, с.133-146.
- [80] Созинов Н.А. О сидеритах в отложениях позднего докембрия Кокчетавского массива (Северный Казахстан). - *Литол. и полезн. ископ.*, 1975, № 2, с.104-107.
- [81] Сребродольский Б.И. Некоторые особенности геохимии стронция в верхнетуртонских отложениях Прикарпатья. - *Докл. АН СССР*, 1966, т.168, № 5, с.1177-1178.
- [82] Сташук М.Ф. Проблема окислительно-восстановительного потенциала в геологии. М., "Недра", 1968. 208 с.
- [83] Страхов Н.М. Известково-доломитовые фации современных и древних водоемов. (Опыт сравнительно-литологического исследования). М., Изд-во АН СССР, 1951. 372 с. (Тр. ГИН АН СССР, вып.124. Геол. сер., № 45).
- [84] Страхов Н.М. Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли. М., Изд-во АН СССР, 1964. 535 с.
- [85] Страхов Н.М. Баланс редукционных процессов в осадках Тихого океана. - *Литол. и полезн. ископ.*, 1972, № 4, с.65-92.
- [86] Страхов Н.М., Борнеман-Старынкевич И.Д. О стронции, боре и броне в породах нижнепермской га-логенной толщи Башкирского Приуралья. - В кн.: Вопросы минера-

логии, геохим. и петрографии. М.-Л., Изд-во АН СССР, 1946, с.262-274.

[87] Султанов К.М., Исаев С.А. Магний и стронций в раковинах некоторых современных моллюсков. - Уч.зеп. Азерб. ун-та, сер.геол.-географ. наук, 1966, № 5, с.3-8.

[88] Тафт У.Х. Физико-химия карбонатообразования. - В кн.: Карбонатные породы. Т.2. М., "Мир", 1971, с.112-122.

[89] Качев Ю.А., Юдович Я.Э. Статистическая обработка геохимических данных. Л., "Наука", 1975. 233 с.

[90] Ушакова А.И., Пустыльников А.И. Распределение стронция и бария в карбонатных породах среднего и верхнего рифея юго-восточной части Енисейского кряжа. - В кн.: Литолого-геохимические исследования палеозойских и докембрийских отложений Сибири. Новосибирск, "Наука", 1975, с.173-175.

[91] Хардер Г. Геохимия бора. Перев. с нем. М., "Недра", 1965. 136 с.

[92] Хачкевич Н.И., Израелян А.Д., Саппо П.В. О некоторых закономерностях распределения органического вещества, стронция, никеля, ванадия, хрома и меди в породах меловых отложений Азербайджана. - Тр. Азерб. НИИ по добыче нефти, 1970, вып.22, с.94-96.

[93] Чалышев В.И. Ритмичность флиша и моласс. Л., "Наука", 1976. 276 с.

[94] Черкасов Г.И. Геохимия литогенеза в ордовике и силуре западной части Сибирской платформы. - Геол. и геофиз., 1968, № 9, с.119-126.

[95] Черноусов Я.М. О неравномерной углефикации мезозойских углей восточного склона Среднего и Северного Урала. - В кн.: Генезис твердых горючих ископаемых. М., Изд. АН СССР, 1959, с.125-136.

[96] Чухров Ф.В. Минералы-эфемеры. - Природа, 1973, №9, с.64-69.

[97] Шамрай И.А., Беляев В.К. Некоторые закономерности распределения редких аксессуарных элементов в каменноугольных породах восточной части Большого Донбасса. - В кн.: Материалы по минералогии и петрографии Нижнего Дона и Северного Кавказа. Ростов-на-Дону, изд-во Ростовск. ун-та, 1970, с.18-26.

[98] Шамрай И.А., Кохановский П.П. Некоторые типы песчаных и кремнистых конкреций и их консервирующая роль. - В кн.: Конкреции и конкреционный анализ. М., "Недра", 1977, с.39-45.

[99] Шишкина Б.Б., Козлов Г.В. Литолого-геохимическая характеристика среднерифейских образований Игарского района (на примере чернореченской свиты). - В кн.: Геохимия докембрийских и палеозойских отложений Сибири. Новосибирск, "Наука", 1973, с.95-107.

[100] Шишкина О.В. Геохимия морских и океанических иловых вод. М., "Наука", 1972. 228 с.

[101] Юдович Я.Э. Вопросы геохимии угольных включений. - Литол. и полезн. ископ., 1968, № 5, с.52-67.

[102] Юдович Я.Э. Геохимия угольных включений в осадочных породах. Л., "Наука", 1972. 84 с.

[103] Ю до в и ч Я.Э. Особенности жильной кварц-кальцитовой минерализации в палеозойских отложениях Печорского Урала. - В кн.: Минералогия рудных месторождений Севера Урала и Пай-Хоя. Минер. сб., № 2, Сыктывкар, 1976, с.90-102. (Тр. Ин-та геол. Коми фил. АН СССР, вып.20).

[104] Ю до в и ч Я.Э. Пайхойский геохимический феномен. (Горизонт визейских известняков, обогащенных Sr и Ba). - В кн.: Материалы по геологии и полезным ископаемым Северо-Востока европейской части СССР. Сыктывкар, 1978, с.21-26.(Тр. Ин-та геол. Коми фил. АН СССР, вып.27).

[105] Ю до в и ч Я.Э. К геохимии карбонатного марганца. - В кн.: Тезисы 5-й Коми республиканской молодежной научной конференции. Сыктывкар, 1972, с.168-169.

[106] Ю до в и ч Я.Э. Особенности генезиса терригенной толщи нижнего карбона Тимано-Уральской области. - В кн.: Геология и полезные ископаемые Северо-Востока европейской части СССР. Сыктывкар, 1974, с.34-41. (Ежегодник-1973 Ин-та геол. Коми фил. АН СССР).

[107] Ю до в и ч Я.Э. Геохимия органического вещества в палеозойских отложениях Печорского Урала в связи с прогнозом нефтегазоносности. Сыктывкар, 1975. 43 с. (Серия преприатов „Научные доклады“. Коми фил. АН СССР, вып.17).

[108] Ю до в и ч Я.Э. Введение в геохимическую диагностику фаций. М., ВИНТИ, 1976, № 296-76 Дел.112 с.

[109] Ю до в и ч Я.Э., Судаков Б.В. Сингенетичный протрит в карбонатной толще ордовика западного склона Северного Урала. - В кн.: Материалы по геологии и полезным ископаемым Северо-Востока европейской части СССР. Вып.8. Сыктывкар, 1976, с.332-341.

[110] Ю до в и ч Я.Э., Кетрис М.П., Иванова Т.И. Проблемы геохимии карбонатных пород. М., ВИНТИ, 1976, № 2978-76 Дел. 110 с.

[111] Ю до в и ч Я.Э., Иванова Т.И., Чермных В.А. К геохимии фтора в карбонатных породах (на примере толщ карбона западного склона Северного Урала). - Литол. и полезн.искол., 1975, № 4, с.91-99.

[112] Ю до в и ч Я.Э., Карельский В.П., Кыштымова Л.Т., Степанов Ю.В. Особенности химического состава минерализованных ископаемых пней из угольного пласта i_4 Печорского бассейна. - Изв. АН СССР. Сер. геол., 1974, № 11, с.112-116.

[113] Ю до в и ч Я.Э., Пучков В.Н. Геохимические индикаторы глубоководных отложений. - В кн.: Литология и геохимия осадочного чехла Северо-Востока европейской части СССР. (Ежегодник-1974 Ин-та геол. Коми фил.АН СССР). ВИНТИ, № 824-78 Дел.

[114] Ю до в и ч Я.Э., Чермных В.А., Пучков В.Н. Геохимические особенности нижнекаменноугольных отложений Усть-Войского месторождения точильного камня. - В кн.: Геохимия осадочных формаций и подземных вод Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции. Сыктывкар, 1972, с.3-23. (Тр. Ин-та геол.Коми фил. АН СССР, вып.12).

[115] Ю до в и ч Я.Э., Ш у л е н о в а А.Н. Оолитовые руды железа в ордовикских известняках Печорского Урала. - В кн.: Геология и полезные ископаемые Северо-Востока европейской части СССР. Сыктывкар, 1973, с.21-27. (Ежегодник-1972 Ин-та геол. Коми фил. АН СССР).

[116] Ю ш к и н Н.П. Минералогия и парагенезис самородной серы в экзогенных месторождениях. Л., „Наука“, 1968. 187 с.

[117] Ю ш к и н Н.П. Барит и целестин Пайхойско-Южноново-земельской провинции. (Месторождения, минералогия, перспективы). Сыктывкар, 1977. Изд-во Коми фил. АН СССР. 48 с. (Сер.препринтов „Научные рекомендации - народному хозяйству“. Вып.13).

[118] Я к о в е ц Ю.А., Ю р т а е в Ю.С. К распознаванию признаков преобратности органического вещества в осадочных породах. ВИНТИ, № 384-77 Деп.

[119] Я н о ч к и н а З.А. Малые элементы - индикаторы условий седиментации. - Литол. и полезн. ископ., 1964, № 2, с.127-131.

[120] A m i e l A.J., F r i e d m a n G.M., M i l l e r D.S. Distribution and nature of incorporation of trace elements in modern aragonitic corals. - Sedimentology, 1973, vol.20, N 1, p.47-64.

[121] A n s e r s D.E., R o b i n s o n W.E. Cycloalkane constituents of the bitumen from Green River Shale. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1971, vol. 35, N 7, p. 661-678.

[122] B a r b e r C. Major and trace element associations in limestones and dolomites. - Chem. Geol., 1974, vol.14, N 4, p. 273-280.

[123] B a t h u r s t R.G.C. Carbonate sediments and their diagenesis. - Elsevier. Amsterdam, 1971. 620 p.

[124] B a u s c h W.M. Strontiumgehalte in Süd-deutschen Malmkalken. - Geol. Rundschau, 1965, Bd 55, N 1, S.86-96.

[125] B e l n a p D.W. Petrology and geochemistry of shoal water carbonates of the Virgin Limestone Member, Triassic Moenkopi Formation Clark County, Nevada. - Geol. Studies, 1971, vol.18, N 1, p.147-184.

[126] B e n c i n i A., T u r i A. Mn distribution in the Mesozoic carbonate rocks from Lima Valley, Northern Apennines. - J. Sed. Petrol., 1974, vol. 44, N 3, p. 774-782.

[127] B e n s o n L.V. Transformation of a polyphase sedimentary assemblage into a single phase rock: a chemical approach. - J. Sed. Petrol., 1974, vol. 44, N 1, p.123-135.

[128] B e r n e r R.A. Principles of chemical sedimentology. - McGraw Hill, New York, N. Y., 1971. 256 p.

[129] B o w e n H.J.M. Strontium and barium in seawater and marine organisms. - J. Mar. Biol. Ass. U.K., 1956, vol.35, p.451-460.

[130] B o y e r B.W. Grain accretion and related phenomena in unconsolidated surface sediment of the Florida reef tract. - J. Sed. Petrol., 1972, vol.42, N 1, p.205-210.

[131] B r a d l e y W.H. Green River oil chalcid concept of origin extended. - Geol. Soc. Amer. Bull., 1970, vol.74, N 4, p.985-1000.

[132] B r i c k e r O.P., G i n s b u r g R.N., L a n d L.S., M a c k e n z i e F.T., editors. Carbonate cements. - Bermuda biolog. station, Spec. Publ. N 3, St. Georges West, Bermuda, 1969, 325 p.

[133] C h e m b e r s k i Khr., B o y a d z h i e v G. Attempt at correlation of Lower Cretaceous sediments from boreholes in the Koubrat district by means of data of spectral analysis. - Spis. Bulg. Geol. Druzh., 1967, 28(1), p.80-83.

[134] C h e s t e r R. Geochemical criteria for differentiating reef from non-reef facies in carbonate rocks. - Am. Ass. Petrol. Geol. Bull., 1965, vol.49, N 3, p.258-276.

[135] C h o q u e t t e P.W. Marine diagenesis of shallow marine lime-mud sediments - insights from $\delta^{18}O$ and $\delta^{13}C$ data. - Science, 1968, vol.161, N 3846, p.1130-1132.

[136] C u r t i s C.D., K r i n s l e y D. The detection of minor diagenetic alteration in shell material. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1965, vol.29, p.71-84.

[137] D a s c h E.J., B i s c a y e P.E. Isotopic composition of strontium in Cretaceous-to-Recent, pelagic foraminifera. - Earth and Planet. Sci. Lett., 1971, vol.11, N 3, p.201-204.

[138] D a v i s P.J. Trace element distribution in reef and subreef rocks of Jurassic age in Britain and Switzerland. - J. Sed. Petrol., 1972, vol.42, N 1, p.183-194.

[139] D e m o v i č R. Die Geochemie sedimentärer Karbonatgesteine (die Mantelserie der Hohen Tatra und die Mittlere Trias des Slowakischen Karstes). Die Distribution von Ba, Ti, Mn, Cu, Ag, Pb, Ni, Cr, B, V, Y. - Geol. zb Slov. akad. vied, 1973, Jahrg. 24; Hf 2, S. 339-354.

[140] D o d d J.R. Processes of conversion of aragonite to calcite with examples from Cretaceous of Texas. - J. Sed. Petrol., 1966, vol.36, N 3, p.733-741.

[141] D o d d J.R. Magnesium and strontium in calcareous skeletons: a review. - J. Palaeontol., 1967, vol.47, p.1313-1329.

[142] E m e r y K.O., T r a c y J.L., L a d d H.S. Geology of Bikini and nearby atolls. - U.S. Geol. Survey Profess. Paper, 1954, N 260-A, pt.1, 261 p.

[143] F a u r e G., B a r r e t t P.J. Strontium isotope compositions of non-marine carbonate rocks

from the Beacon Supergroup of the Trans-Antarctic Mountains. - J. Sed. Petrol., 1973, vol. 43, N 2, p. 447-457.

[144] Fisher A.G., Garrison R.E. Carbonate lithification on the sea floor. - J. Geol., 1967, vol. 75, p. 488-496.

[145] Flügel E., Flügel-Kahler E. Mikrofazielle und geochemische Gliederung eines obertriadischen Riffes der nördlichen Kalkalpen (Sauwand bei Gusswerk, Steiermark, Österreich). - Mitt. Mus. Bergbau, Geologie und Technik am Landemuseum „Joanneum“, Graz, 1962 (Publ. 1963), Hf 24, 143 S.

[146] Flügel H.W., Wedepohl K.H. Die Verteilung des Strontium in Oberjuraschischen Karbonatgesteinen der Nördlichen Kalkalpen. Ein Beitrag zur Diagenese von Karbonatgesteinen. - Contrib. Miner. Petrol., 1967, vol. 14, N 3, p. 229-249.

[147] Fornaseri M., Grandi L. Contenuto in strontio de serie calcaree Italiane. - Giorn. Geol. Am. museo geol., Bologna, 1963, vol. 31, N 2, p. 171-198.

[148] Friedman G.M. Occurrence and stability relationships of aragonite, high-magnesian calcite, and low-magnesian calcite nuder deep-sea conditions. - Geol. Soc. Amer. Bull., 1965, vol. 76, p. 1191-1196.

[149] Friedman G.M., editor. Depositional environments in carbonate rocks. - Soc. Econ. Paleontol. Mineral., Spec. Publ., 1969, N 14, 209 p.

[150] Friedman G.M. Geology and geochemistry of reefs, carbonate sediments and waters, Gulf of Aqaba (Elat), Red Sea. - J. Sed. Petrol., 1968, vol. 38, N 4, p. 895-919.

[151] Fuchtbauer H., Goldschmidt H. Aragonitische Lumachellen im bituminösen Wealden des Emslandes. - Beitr. Miner. Petrogr., 1964, Bd 10, Hf 2, S. 184-197.

[152] Fujinuki T. Geochemical study of limestones. I. Minor elements in the Akasaka Limestone. - Chem. Abstr., 1969, vol. 70, N 26, 117082 q.

[153] Fujinuki T. On the minor elements in Ryukyu limestone from Kikaijima Island, Kagoshima Prefecture, Japan. - Bull. Geol. Surv. Jap., 1970, vol. 21, N 5, p. 327-340.

[154] Furst M., Lowenstam H., Burnett D.S. Radiographic study of the distribution of boron in recent mollusc shells. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1976, vol. 40, N 11, p. 1381-1386.

[155] Gevirtz J.L., Friedman G.M. Deep-sea carbonate sediments of the Red Sea and their implications on marine lithification. - J. Sed. Petrol., 1966, vol. 36, N 1, p. 143-151.

[156] Goldberg E.D. Biogeochemistry of trace metals. In: J.W. Hedgpeth (Ed.). Treatise on ma-

rine ecology and palaeontology. 1. Ecology. - Geol. Soc. Amer. Mem., 1957, vol. 67, p. 345-358.

[157] G o m b e r g D.N., B o n a t t i E. High-magnesium calcite: leaching of magnesium in the deep sea. - Science, 1970, vol. 168, N 3938, p. 1451-1453.

[158] G o o d e l l H.G., G a r m a n R.K. Carbonate geochemistry of superior deep test well, Andros Island, Bahamas. - Am. Ass. Petrol. Geol. Bull., 1969, vol. 53, N 3, p. 513-536.

[159] G r a f D.L. Geochemistry of carbonate sediments and sedimentary carbonate rocks. Part II. Sedimentary carbonate rocks. - Ill. State Geol. Surv. Circ., 1960, N 298, 43 p.

[160] G r a f D.L. Minor element distribution in sedimentary carbonate rocks. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1962, vol. 26, N 8, p. 849-856.

[161] G r a n d j e a n J., G r e g o i r e C., L u t t s A. On the mineral components and the remnants of organic structures in shells of fossil molluscs. - Acad. Royal Belgique Bull., 1964, vol. 50, p. 562-595.

[162] H a g l u n d D.S., F r i e d m a n G.M., M i l l e r D.S. The effect of fresh water on the redistribution of uranium in carbonate sediments. - J. Sed. Petrol., 1969, N 4, p. 1283-1296.

[163] H a l l a m A., O' H a r a M.I. Aragonitic fossils in the Carboniferous of Scotland. - Nature, 1962, vol. 195, N 4838, p. 273-274.

[164] H a l l a m A., P r i c e N.B. Strontium contents of Recent and fossil aragonitic cephalopod shells. - Nature, 1966, vol. 212, N 5057, p. 25-27.

[165] H a l l a m A., P r i c e N.B. Further notes on the strontium contents of unaltered fossil cephalopod shells. - Geol. Mag., 1968, vol. 105, N 1, p. 52-55.

[166] H a r r i s W.H., M a t t e w s R.K. Sub-aerial diagenesis of carbonate sediments: efficiency of the solution-reprecipitation process. - Science, 1968, vol. 160, N 3823, p. 77-79.

[167] H a r r i s R.C., P i l k e y O.H. Interstitial waters of some deep marine carbonate sediments. - Deep-sea Res., 1966, vol. 13, N 5, p. 967-969.

[168] H e l l e r W. Biochemie und Feinstruktur fossiler Knochen aus bituminösen Schichten. - Geol. Rundschau, 1965, Bd 55, Hf 1, S. 119-130.

[169] H i e b e r t C., L a n n i n g F.C. Determination of some trace elements in two different limestones by atomic absorption flame photometry. - Trans. Kans. Acad. Sci., 1969, vol. 72, N 1-4, p. 303-309.

[170] H o s k i n C.M. Coral Pinnacle sedimentation, Alacran Reef lagoon, Mexico. - J. Sed. Petrol., 1966, vol. 36, N 4, p. 1058-1074.

[171] J a c k s o n T.A., B i s c h o f f J.L. The influence of amino acids on the kinetic of the

recrystallization of aragonite to calcite. - J. Geol., vol. 79, N 1, p.493-497.

[172] I m r e h J., B e d e l e a n I. Etude géochimique des calcaires tortonies de la bordure occidentale du Bassin transylvain (Roumanie). - Bull. Serv. carte geol. Alsace et Lorraine, 1967, vol. 20, N 4, p. 223-233.

[173] I m r e h J., I m r e h G. Strontium and barium in Eocene and Tortonian limestones of the west and northwest parts of Transylvanian Basin (Romania). - Chem. Abst., 1972, vol. 76, N 18, 102337 b.

[174] I m r e h J., I m r e h G. Studial geochimic unor calcare de la Baciui. - Stud. Univ. Babeş-Bolyai. Ser. Geol.-miner., 1972, An. 17, Fasc. 1, p.27-35.

[175] I m r e h J., I m r e h G. Studial geochimic al calcarelor de la Plaiuri si Suceag. - Stud. Univ. Babeş-Bolyai. Ser. Geol.-miner., 1973, An. 18, Fasc.1, p. 27-30.

[176] I n g e r s o n E. Problems of the geochemistry of sedimentary carbonate rocks. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1962, vol. 26, N 8, p. 815-847.

[177] K a h l e C.F. Strontium in oolitic limestones. - J. Sedim. Petrol., 1965, vol. 35, N 4, p. 846-856.

[178] K a t z A., S a s s E., S t a r i n s k y A., H o l l a n d H.D. Strontium behavior in the aragonite-calcite transformation: an experimental study at 40-98°C. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1972, vol.36, N 4, p.481-496.

[179] K i n s m a n D.J.J. Coprecipitation of Sr^{2+} with aragonite from sea-water at 15-95°C. - Abstr. Ann. Meet. Geol. Soc. Amer., 1965, p. 87.

[180] K i n s m a n D.J.J. Interpretation of Sr^{2+} concentration in carbonate minerals and rocks. - J.Sed. Petrol., 1969, vol.39, N 2, p.486-508.

[181] K i n s m a n D.J.J. Diagenetic history of limestones determined from Sr^{2+} distribution. - In: Carbonate Cements, 1971, p. 259-263.

[182] K i n s m a n D.J.J., H o l l a n d H.D. The co-precipitation of cations with $CaCO_3$. IV. The coprecipitation of Sr^{2+} with aragonite between 16° and 96°C. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1969, vol.33, N 1, p. 1-17.

[183] K l e m e n t K., K r u t s k ý N. Die Bedeutung der Spurenelemente in Kalksteinen für die geologische Forschung und die Praxis. - Zem.-Kalk-Gips, 1971, vol. 24, N 2, p.86-88.

[184] K n o k e R. Untersuchungen zur Diagenese an Kalkkonkretionen und umgebenden Tonschiefern. - Contrib. Miner. Petrol., 1966, vol. 12, N 2, p.139-167.

[185] K o l l m a n n H.S., K u r a t G. Die Strontiumverteilung im Riff und in dem anschließenden Gebieten des Gosaukamms. Untersuchungen im obertriä-

dischen Riff des Gosaukammes. (Dachsteingebiet, Oberösterreich). IX. - Ann. Natur. Mus. Wien, 1970, Bd 74, S. 409-415.

[186] K o l m e r H. Strontium and barium in Schoeckel-limestone (Styria). - Chem. Abstr., 1972, vol. 77, N 4, 23101 n.

[187] K r a n z J. R. Die Strontium-Verteilung in den Arlbergschichten (Oberes Ladin) des Klostersales (Vorarlberg)/Nordische Kalkalpen. - N. Jahrb. Geol. Paläontol. Monatsh., 1973, Hf 3, S. 170-187.

[188] K ü b l e r B. Étude pétrographique de L'Oehningien (Tortonien) du Locle (Suisse occidentale). - Beitr. Miner. Petrogr., 1962, Bd 8, Hf 4, S. 267-314.

[189] K u l p J. L., T u r e k i a n K. K., B o y d D. W. Strontium content of limestones and fossils. - Geol. Soc. Amer. Bull., 1952, vol. 63, N 7, p. 701-716.

[190] L a n d L. S. Phreatic versus vadose meteoric diagenesis of limestones: evidence from a fossil water table. - Sedimentology, 1970, vol. 14, N 3-4, p. 175-185.

[191] L a n d L. S., E p s t e i n S. Late Pleistocene diagenesis and dolomitization, North Jamaica. - Sedimentology, 1970, vol. 14, N 3-4, p. 187-200.

[192] L a n d L. S., G o r e a u T. F. Submarine lithification of Jamaican reefs. - J. Sed. Petrol., 1970, vol. 40, N 1, p. 457-462.

[193] L a n d L. S., H o o p s G. K. Sodium in carbonate sediments and rocks: a possible index to the salinity of diagenetic solution. - J. Sed. Petrol., 1973, vol. 43, N 3, p. 614-617.

[194] L a n g e J. Geochemische Untersuchungen an Sedimenten des Persischen Golfes. - Contribs. Miner. Petrol., 1970, vol. 28, N 4, p. 288-305.

[195] L e r m a n A. Paleogeological problems of Mg and Sr in biogenic calcites in light of recent thermodynamic data. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1965, vol. 29, N 8, p. 977-1002.

[196] L e u t w e i n F., W a s k o w i a k R. Geochemische Untersuchungen an rezenten marinen Molluskenschalen. - N. Jb. Geol. Paläontol. Abh., 1962, Bd 99, S. 45-78.

[197] L i k i n s R. C., B e r g y E. G., P o s n e r A. S. Comparative fixation of calcium and strontium by snail shell. - Ann. N.Y. Acad. Sci., 1963, vol. 109, p. 269-277.

[198] L i p p m a n F. Sedimentary carbonate minerals. Berlin, Springer, 1973, 228 p.

[199] L i v i n g s t o n H. D., T h o m p s o n G. Trace element concentrations in some modern corals. - Limnol. and Oceanogr., 1971, vol. 16, N 5, p. 786-796.

[200] L o w e n s t a m H. A. Aragonite needles secreted by algae and some sedimentary implications. - J. Sed. Petrol., 1955, vol. 25, N 4, p. 270-272.

[201] Lowenstam H.A. Mineralogy, $^{80}/^{16}O$ rations, and strontium and magnesium contents of Recent and fossil brachiopods and their bearing on the history of the oceans. - J. Geol., 1961, vol. 69, N 3, p.241-260.

[202] Lowenstam H.A. Sr/Ca ratio of skeletal aragonites from the Recent marine biota at Palau and from fossil gastropods. - In: Isotopic and cosmic chemistry. H. Craig, S. L. Miller, G. J. Wasserburg (Ed.), Amsterdam, 1964, p.114-132.

[203] Macintyre J.G., Mountjoy E.W., D'Anglejan B.F. An occurrence of submarine cementation of carbonate sediments off the west coast of Barbados, W.I. - J. Sed. Petrol., 1968, vol. 38, N 2, p. 660-664.

[204] Maiklem W.R. Carbonate sediments in the Capricorn Reef Complex, Great Barrier Reef, Australia. - J. Sed. Petrol., 1970, vol. 40, N 1, p.55-80.

[205] Matthews R.K. Genesis of recent lime mud in southern British Honduras. - J. Sed. Petrol., 1966. vol.36, N 2, p,428-454.

[206] Matthews R.K. Carbonate diagenesis: equilibrium of sedimentary mineralogy to the subaerial environments: Coral Cap of Barbados, West Indies. - J. Sed. Petrol., 1968, vol.38, N 4, p. 1110-1119.

[207] Maxwell W.G.H., Jell J.S., McKellar R.G. Differentiation of carbonate sediments in the Heron Island Reef. - J. Sed. Petrol., 1964, vol.34, N 2, p.294-309.

[208] Meinschein W.G. The occurrence of organics in rocks. - Org. Compounds Aquat. Environ., N.Y., 1971, p.41-50.

[209] Mezösi J., Mucsi M. Data on the geology and mineralogy of the oil shale occurrence at Pula, Hungary. - Acta miner.-petrogr. Szeged, 1976, vol.22, N 2, p.195-220.

[210] Milliman J.D. Carbonate sedimentation on Hogsty Reef, a Bahamian atoll. - J. Petrol., 1967, vol 37, N 2, p.658-676.

[211] Milliman J.D. Marine carbonates. Part I of „Recent sedimentary carbonates". Berlin, Springer, 1974. 375 p.

[212] Mittlerer R.M. Amino acid composition of organic matrix in calcareous oolites. - Science, 1968, vol. 162, N 3861, p.1498-1499.

[213] Mittlerer R.M. Biogeochemistry of aragonite mud and oolites. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1972, vol.36, N 12, p. 1407-1422.

[214] Morrow D.W., Mayers J.R. Simulation of limestone diagenesis - a model based on strontium depletion. - Can. J. Earth. Sci., 1978, vol.15, N 3, p.376-396.

[215] Müller G. Zur Geochemie des Strontiums in ozeanen Evaporiten unter besonderer Berücksichtigung der sedimentären Coelestinlagerstätte von Hémelte-West (Süd-Oldenburg). - *Geologie*, 1962, Bd 11, Beih. 35, 90 S.

[216] Müller G. Strontium distribution in Recent Indian Ocean sediments off the eastern coast of Somalia. - *J. Sed. Petrol.*, 1967, vol. 37, N 3, p. 957-960.

[217] Müller G., Friedman G.M., editors. Recent developments in carbonate sedimentology in Central Europe. - New York, Springer, 1968. 255 p.

[218] Müller G., Puchelt H. Die Bildung von Coelestin (SrSO_4) aus Meerwasser. - *Naturwiss.*, 1961, Jahrg. 48, Hf 8, S. 301-302.

[219] Murata K.J., Erd R.C. Composition of sediments from the Experimental Mohole Project (Guadalupe site). - *J. Sed. Petrol.*, 1964, vol. 34, N 3, p. 633-655.

[220] Murray R.C. Origin of porosity in carbonate rocks. - *J. Sed. Petrol.*, 1960, vol. 30, N 1, p. 59-84.

[221] Musashino M. Lithofacies and chemical composition of the Carboniferous Nagaiwa limestone, northeast Japan. - *Chem. Abstr.*, 1973, vol. 79, N 20, 117038 r.

[222] Neugebauer J. Fossil-Diagenese Nr. 3: The diagenetic problem of chalk - the role of pressure solution and pore fluid. - *N. Jb. Geol. Paläontol. Abh.*, 1973, Bd 143, Hf 2, S. 223-245.

[223] Nitecki M.H. A note on the replacement in joints. - *J. Sed. Petrol.*, 1961, vol. 31, N 3, p. 478-481.

[224] Odum H.T. The stability of the world strontium cycle. - *Science*, 1951, vol. 114, p. 407-411.

[225] Odum H.T. Biogeochemical deposition of strontium. - *Texas Univ. Inst. Marine Sci.*, 1957, vol. 4, p. 39-114.

[226] Oxburgh U.M., Segnit R.E., Holland H.D. Coprecipitation of strontium with calcium carbonate from aqueous solutions. - *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 1959, vol. 70, N 12, pt. 2, p. 1653-1654.

[227] Perrin R.M.S. The analysis of chalk and other limestones for geochemical studies. - *Soc. Chem. Ind. Monogr.*, 1964, vol. 18, p. 207-221.

[228] Pilkey O.H., Goodell H.G. Comparison of the composition of fossil and Recent mollusk shells. - *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 1964, vol. 75, N 3, p. 217-228.

[229] Pilkey O.H., Hower J. The effect of environment on the concentration of skeletal mag-

nesium and strontium in Dendroaster. - J. Geol., 1960, vol. 68, N 2, p.203-216.

[230] **Q u e m e n e u r J.** Observations á la microsonde électronique sur la localisation du magnésium et du strontium dans des sédiments calcaires des Bahamas. - Chem. Abstr., 1972, vol.76, N 14, 74855 y.

[231] **R a g l a n d P.C., P i l k e y O.H., B l a c k w e l d e r B.W.** Comparison of the strontium/calcium ratios of fossil and Recent mollusk shells. - Nature (London), 1969, vol.224, N 5225, p.1223-1224.

[232] **R e v e l l e R., F a i b r i d g e R.** Carbonates and carbon dioxide. - In: J. W. Hedgpeth, ed. Treatise on marine ecology and paleoecology. 1. Ecology. Geol. Soc. Am. Mem., 1957, vol.67, p.239-296.

[233] **R o t h e P.** High-magnesian calcite from the Corbicula and Hydrobia Beds (Lower Miocene) in the Mainz basin. - N. Jahrb. Mineral., Monatsh., 1971, Hf 19, S. 460-466.

[234] **S c h r o l l E.** Über den Wert geochemischer Analysen bei stratigraphischen und lithologischen Untersuchungen von Sedimentgesteinen am Beispiel ausgewählter Profile des ostalpinen Trias. - Geol. Sb., 1967, Jahrg. 18, Hf 2, S. 315-330.

[235] **S h e a r m a n D.J., S k i p w i t h P.A.** Organic matter in Recent and ancient limestones and its role in their diagenesis. - Nature, 1965, vol. 208, N 5017, p. 1310-1311.

[236] **S h e a r m a n D.L., S h i r m o h a m m a d i N.H.** Distribution of strontium in dedolomites from the French Jura. - Nature (Engl.), 1969, vol.223, N 5206, p. 606-608.

[237] **S i b l e y D.F., M u r r a y R.C.** Marine diagenesis of carbonate sediment, Bonaire, Netherlands Antilles. - J. Sed. Petrol., 1972, vol.42, N 1, p.168-178.

[238] **S e l i m A.A.** Carbonate facies in the Lower Carboniferous (Visean) of St. Monance, East Tife, Scotland. - J. Sed. Petrol., 1974, vol. 44, N 3, p. 806-815.

[239] **S i e g e l F.R.** The effect of strontium on the aragonite/calcite ratios of Pleistocene corals. - J. Sed. Petrol., 1960, vol. 30, p.297-304.

[240] **S i e g e l F.R.** Variations of Sr/Ca ratios and Mg contents in recent carbonate sediments of the northern Florida Keys area. - J. Sed. Petrol., 1961, vol. 31, N 3, p.336-342.

[241] **S i e s s e r W.G.** Ca/Mg and Sr/Ca ratios of some South African carbonate containing sediments. - Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull., 1973, vol. 57, p.930-932.

[242] **S m y k t z - K l o s s W.** Sedimentpetrographische und geochemische Untersuchungen an Karbonatgesteinen des Zechsteins. - Contr. Miner. Petrol., 1966, Bd 13, S. 207-231.

[243] Stehli F.G. Shell mineralogy in paleozoic invertebrates. - Science, 1956, vol.123, N 3206, p. 1031-1032.

[244] Stehli F.G., Hower J. Mineralogy and early diagenesis of carbonate sediments. - J. Sedim. Petrol., 1961, vol.31, N 3, p.358-371.

[245] Sternberg T.E., Fisher A.G., Holland H.D. Strontium content of calcites from the Steinplatte Reef complex, Austria. - Geol. Soc. Amer. Bull., 1959, vol.70, N 12, p.1681 (Abstr.).

[246] Stockman K.W., Ginsburg R.N., Shinn E.A. The production of lime mud by algae in South Florida. - J. Sed. Petrol. 1967, vol. 37, N 2, p. 633-648.

[247] Stureson U., Reymont R.A. Some minor chemical constituents of the shell of *Macomia balthica*. - Oikos, 1971, vol.22, N 3, p.414-416.

[248] Suess E. Calcium carbonate interaction with organic compounds. - Chem. Abstr., 1969, vol.70, N 18, 19851 p.

[249] Suess E. Interaction of organic compounds with calcium carbonate. 1. Association phenomena and geochemical implications. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1970, vol.34, N 2, p.157-168.

[250] Taft W.H. e. a. Lithification of modern marine carbonate sediments at Yellow Bank, Bahamas. - Bull. Mar. Sci., 1968, vol.18, p.762-828.

[251] Takematsu N., Sasaki T. Contribution of sorption process to the precipitation mechanism of metal elements in sea water. - PJK Geol., 1971, № 9B25.

[252] Thorstenson D.C., Mackenzie F.T., Risvet B.L. Experimental vadoze and phreatic cementation of skeletal carbonate sand. - J. Sed. Petrol., 1972, vol.42, N 1, p.162-167.

[253] Thompson G. Geochemical study of some lithified carbonate sediments from the deep sea. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1972, vol.36, N 11, p. 1237-1253.

[254] Thompson T.G., Chow T.J. The strontium-calcium atom ratio in carbonate-secreting marine organisms. - Deep-sea Res., Suppl., 1955, vol.3, p.20-39.

[255] Till R. The relationship between environment and sediment composition (geochemistry and petrology) in the Bimini lagoon, Bahama. - J. Sed. Petrol., 1970, vol.40, N 1, p.367-385.

[256] Till R. Are there geochemical criteria for differentiating reef and nonreef carbonates? - Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull., 1971, vol.55, N 3, p.523-528.

[257] Trashliev St., Boyadzhiev G. Strontium distribution in the gypsum horizon of

northwestern Bulgaria. - Spis. Bulg. Geol. Druzh., 1966, 27(2), p.211-215.

[258] Turekian K.K. Paleocological significance of the strontium-calcium ratio in fossils and sediments. - Geol. Soc. Amer. Bull., 1955, vol.66, N 1, p.155-158.

[259] Turekian K.K. The marine geochemistry of strontium. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1964, vol.28, 1479-1496.

[260] Turekian K.K., Armstrong R.L. Chemical and mineralogical composition of fossil molluscan shells from the Fox Hills formation, South Dakota. - Geol. Soc. Amer. Bull., 1961, vol.72, N 12, p.1817-1828.

[261] Turekian K.K., Kulp J.L. The geochemistry of strontium. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1956, vol.10, p. 245-296.

[262] Uzdowski H.-E. Das geochemische Verhalten des Strontiums bei der Genese und Diagenese von Ca-Karbonat- und Ca-Sulfat-Mineralen. - Contrib. Miner. Petrol., 1973, vol. 38, N 3, p. 177-195.

[263] Veivers J.J. Associations of fossils, grain types, and chemical constituents in the Upper Devonian and Lower Carboniferous limestones of the Bonaparte Gulf Basin, Northwest Australia. - J. Sed. Petrol., 1969, vol.39, N 3, p.1118-1131.

[264] Veizer J. Employment of semiquantitative spectral analysis for stratigraphic and lithofacial investigation in limestones from the Mantle Series of the High Tatra Mountains. - Geol. Sb., 1967, Jahrg. 18, Hf 1, S. 79-85.

[265] Veizer J. Zonal arrangement of the Triassic rocks of the Western Carpathians: a contribution to the dolomite problem. - J. Sed. Petrol., 1970, vol.40, N 4, p.1287-1301.

[266] Veizer J. Fossil-diagenese, Nr.8. Chemical diagenesis of belemnite shells and possible consequences for paleotemperature determination. - N. Jahrb. Geol. Paläontol. Abh., 1974, Bd 147, Hf 1, S.91-111.

[267] Veizer J., Demovič R. Geochemistry of sedimentary carbonate rocks (Mantle series of the High Tatra Mountains and Middle Triassic of the Slovak Karst region). - Geol. Sb., 1969, Jahrg. 20, Hf 2, S. 303-332.

[268] Veizer J., Demovič R. Strontium concentrations of some recent pelecypod shells. - Geol. Sb., 1970, Jahrg. 21, Hf 1, S.75-87.

[269] Veizer J., Demovič R. Environmental and climatic controlled fractionation of elements in the Mesozoic carbonate sequences of the Western Carpathians. - J. Sed. Petrol., 1973, v.43, p. 258-271.

[270] Veizer J., Demovič R. Strontium as a tool in facies analyses. - J. Sed. Petrol., 1974, vol. 44, N 1, p. 93-115.

[271] Veizer J., Demovič R., Turan J. Possible use of strontium in sedimentary carbonate rocks as a paleoenvironmental indicator. - Sed. Geol., 1971, vol. 5, N 1, p. 5-22.

[272] Wallis R.A., Ragland P.C., Crisp E.L. Experimental and natural early diagenetic mobility of Sr and Mg in biogenic carbonates. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1977, vol. 41, N 12, p. 1731-1737.

[273] Wangersky P.J. Distribution of suspended carbonate with depth in the ocean. - Limnology and oceanography, 1969, vol. 14, N 6, p. 929-933.

[274] Wangersky P.J., Ionescu O. Strontium, magnesium and manganese in fossil foraminiferal carbonates. - J. Geol., 1964, vol. 72, N 4, p. 477-483.

[275] Wazny H. Strontium in utworach weglanowych cechsztynu Półski. - Kwart. Geol., 1969, t. 13, N 2, p. 322-337.

[276] Weaver C.E. Geochemical study of a reef complex. - Am. Ass. Petrol. Geol. Bull., 1968, vol. 52, N 11, p. 2153-2169.

[277] Weber J.N. Chloride ion concentration in liquid inclusions of carbonate rocks as a possible environmental indicator. - J. Sed. Petrol., 1964, vol. 34, N 3, p. 677-679.

[278] Weber J.N. Incorporation of strontium into reef coral skeletal carbonate. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1973, vol. 37, N 9, p. 2173-2190.

[279] Weber J.N. Temperature dependence of magnesium in Echinoid and Asteroid skeletal calcite: a reinterpretation of its significance. - J. Geol., 1973, vol. 81, N 5, p. 543-556.

[280] Wedepohl K.H. Primäre und diagenetische Strontiumgehalte von Karbonatgesteinen. - Ber. deutsch. Ges. geol. Wiss., 1969, Reihe B, Bd 14, Hf 1, S. 17-23.

[281] Wedepohl K.H. Geochemische Daten von sedimentären Karbonaten und Karbonatgesteinen in ihrem faziellen und petrogenetischen Aussagewert. - Vorh. geol. Bund.-Anst., 1970, Hf 4, S. 692-705.

[282] Wedepohl K.H. Geochemische Bilanzen. - Abh. Math.-Naturwiss. Kl. Akad. Wiss. und Lit., 1972, N 2, 18 S.

[283] Wedepohl K.H. Geochemie. - Berlin, de Gruyter, 1967, 220 S.

[284] Weghaupt H. Zur Petrographie und Geochemie des höheren Westfal A von Westerholt. - Fortschr. Geol. Rheinl. Westf., 1962, Bd 3, S. 445-496.

[285] Wigley P. The distribution of strontium

in limestones on Barbuda, West Indies. - Sedimentology, 1973, vol. 20, N 2, p.295-304.

[286] W i l l i a m s H.H., H a r r i s R.C. Chloride and bromide in carbonate rocks in relation to the chemical history of ocean water. - Can.J. Earth. Sci., 1970, vol.7, N 6, p.1539-1551.

[287] Z a p f e H. Die Erhaltungsmöglichkeit des Aragonit im Fossilizationsprozess, untersucht mit Hilfe des Reagens von Feigl und Leutmeier. - Anz. Akad. Wiss., Wien, Mathem.-natw. Kl., 1936, Bd 11.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Введение (Я.Э. Юдович)	5
Глава 1. Аналитический обзор исследований по геохимии стронция в карбонатных образованиях (Я.Э. Юдович, Т.В. Майдль)	7
§1.1. Стронций в карбонатных скелетах современных беспозвоночных	8
§1.2. Стронций в современных карбонатных отложениях	9
§1.3. Стронций в карбонатных скелетах ископаемых беспозвоночных	9
§1.4. Стронций в кайнозойских и мезозойских карбонатных породах	12
§1.5. Стронций в палеозойских карбонатных породах	12
§1.6. Стронций в докембрийских карбонатных породах	13
§1.7. Стронций в эвапоритовых толщах	16
§1.8. Стронций и диагенетическая история карбонатных пород	18
§1.9. Стронций в рифогенных образованиях	20
Глава 2. Стронций в палеозойских толщах Печорского Урала (Я.Э. Юдович, Т.И. Иванова)	20
§2.1. Методика исследований	20
§2.2. Результаты анализов	30
§2.3. Обсуждение результатов	68
Глава 3. Особенности геохимической истории стронция в рифах (Я.Э. Юдович)	83
§3.1. Геологическая специфика рифов	83
§3.2. Модели карбонатного диагенеза	86
§3.3. Концепция пресноводного диагенеза	88
§3.4. Эффект вторичной доломитизации	91
Глава 4. „Закрытые системы“ карбонатного диагенеза, их значение и возможные индикаторы (Я.Э. Юдович)	94
§4.1. Возможная схема „закрытой системы“ диагенеза	94
§4.2. Примеры „закрытых систем“	97
§4.3. Элементы-примеси в карбонатных раковинах и палеобиохимические реконструкции	108
§4.4. Проблема поисков палеобиохимических индикаторов	117
Заключение (Я.Э. Юдович)	125
Литература	131

Яков Эльевич Юдович, Татьяна Викторовна Майдль, Тамара Ивановна Иванова

ГЕОХИМИЯ СТРОНЦИЯ В КАРБОНАТНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ

(В связи с проблемой геохимической диагностики рифов)

Утверждено к печати Президиумом Коми филиала АН СССР

Редактор издательства Т.П. Жукова, Художник Г.В. Смирнов,
Технический редактор М.Э. Карлайтис. Корректоры А.А. Гинзбург и
М.А. Стрелетова

ИБ № 9175

Подписано к печати 1.04.80. М-29612. Формат 60x90 1/16. Бумага № 1.
Печать офсетная. Печ. л. 9 1/2=9,50 усл. печ. л. Уч.-изд. 10.24. Тираж 700.
Изд. № 7451. Тип. зак. № 864. Цена 1 р. 50 к.

Издательство „Наука“ Ленинградское отделение
199164, Ленинград, В-164, Менделеевская линия, 1

Ордена Трудового Красного Знамени Первая типография издательства „Наука“
199034, Ленинград, В-34, 9 линия, 12