



На правах рукописи

ШАТРОВ Владимир Анатольевич

**ЛАНТАНОИДЫ КАК ИНДИКАТОРЫ ОБСТАНОВОК
ОСАДКООБРАЗОВАНИЯ**

**(на основе анализа опорных разрезов протерозоя и фанерозоя
Восточно-Европейской платформы)**

Специальность 25 00 09 - Геохимия, геохимические методы
поисков полезных ископаемых

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора геолого-минералогических наук

Москва, 2007

Работа выполнена в Воронежском государственном университете

Научный консультант:

доктор геолого-минералогических наук,
профессор

Виктор Иванович Сиротин

Официальные оппоненты:

член-корреспондент РАН,
профессор
доктор геолого-минералогических наук,
профессор
доктор геолого-минералогических наук,
профессор

Андрей Викторович Масло

Георгий Борисович Наумо

Виктор Львович Бочаров

Ведущая организация. Геологический институт РАН

Защита состоится 17 мая 2007 г. в 14⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 216 012 01 при Институте минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов (ИМГРЭ), адрес: 121357, г Москва, ул. Вересаева, 15, факс (495)-443-90-43, e-mail: imgre@imgre.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов

Автореферат разослан 12 апреля 2007 г

Ученый секретарь
диссертационного совета



В. А. Легейдо

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Знание генезиса осадков является базой, которая позволяет определять интенсивность постседиментационных преобразований, направленность катагенетических процессов, характер распределения и концентрации химических элементов в различных литальных средах, приводящих, при сочетании других благоприятных факторов формирования, к возникновению месторождений полезных ископаемых. Возможности литологических методов не всегда позволяют вести реконструкции обстановок седиментации, особенно для метасадочных пород докембрия. В таких случаях дополнительным, а часто и основным, выступает геохимический метод, позволяющий проводить литологические реконструкции, перейти к цифровым показателям и диаграммам (т.е. количественной оценке геологических процессов), сравнивать большие объемы информации

Цель работы. Разработка критериев для реконструкции обстановок формирования осадочных и метасадочных пород на основании лантаноидов, оценка воздействия экзогенных и эндогенных факторов на характер их распределения

В процессе исследований необходимо было решить следующие задачи.

1 Провести анализ распределения лантаноидов в современном Мировом океане, выявить закономерности их концентрации в осадках и породах.

2 Уточнить значения коэффициентов на основании лантаноидов для распределения климата, обосновать применение ряда коэффициентов для распределения обстановок седиментации

3 Разработать методику определения литальных условий накопления на основе коэффициентов (отношения лантаноидов), диаграммы LREE-MREE-(HREE \times 10).

4 Установить индикаторные возможности лантаноидов для реконструкции образования осадочных пород и конкреций (фосфориты, гаукоциты, пириты) фанерозоя, уточнить условия осадкообразования ряда литографических подразделений в пределах Восточно-Европейской платформы и других регионов России

5 Провести реконструкцию осадкообразования курской серии нижнего протерозоя, выявить общие закономерности образования аннепротерозойских железорудных толщ (на примере курской и риворожской серий).

6 Изучить распределение элементов в корах выветривания железистых варцитов и сланцев КМА

Фактический материал. В основу работы положены результаты многолетних тематических исследований автора элементного состава осадочных пород, диагенетических минералов и конкреций чехла

Воронежской антеклизы, включающие 20 определений изотопии серы и углерода, 24 силикатных анализа, 189 анализов ICP-MS. При изучении курской серии в пределах ряда месторождений КМА обобщены результаты более 100 силикатных анализов пород серии, дополнительно выполнено 20 силикатных анализов из проб для геохимических исследований, рассмотрено 104 анализа ICP-MS, из которых 42 характеризуют железистые кварциты различного состава, остальные – сланцы, метапсаммиты, безрудные кварциты. При исследовании кор выветривания, образованных по породам курской серии, изучено 53 анализа (ICP-MS). Для оценки индикаторных возможностей лантаноидов при реконструкциях обстановки периконтинентальных морских бассейнов изучены вещественные и химические составы пород кубойской свиты нижнего девона (Уймено Лебедский прогиб, Горный Алтай), нельгесинской свиты верхнего триаса (Адычанский стратиграфический район, Якутия) (27 анализов ICP-MS). Для определения вещественного состава пород, его сопоставимости с элементным составом, выполнено более 120 дифрактограмм, изучены шлифы, аншлифы. Для уточнения индикаторных возможностей коэффициентов и диаграмм рассмотрено более 100 анализов ICP-MS по литературным материалам для тимской свиты оскольской серии (ВКМ), бурзянской серии рифея (Южный Урал), криворожской серии (УЩ), пелитов и метапелитов девона и велси (Восточно-Европейская платформа), фосфоритов ряда месторождений Евразии, современных конкреций и осадков. Большой объем аналитического материала. около 500 анализов ICP-MS, из них более 370 авторских, делает изложенный в работе материал представительным, что дает основание считать сделанные на его основании выводы обоснованными репрезентативными.

Методы исследования. Исследование начиналось с изучения опорных разрезов (обнажения, карьеры, скважины), продолжалось в шлифах аншлифах, после чего отбирались пробы для геохимических исследований. Определение элементов проводилось методом масс-спектрометрии индуктивно связанной плазмой (ICP-MS). Большинство аналитических работ проведено в лаборатории ИГЕМ РАН (г. Москва) с использованием квадрупольного масс-спектрометра PLASMA QUAD PQ2+TURB английской фирмы VG Instruments. Часть анализов ICP-MS сделана в отдел научно-производственных аналитических работ ИМГРЭ на приборе Elan 610 DRC. Определение изотопного состава серы и углерода в породах девона юры Воронежской антеклизы проводилось в лаборатории ИГЕМ РАН (аналитик - ст. науч. сотрудник Л.П. Носик). При изучении изотопного состава серы анализировался выделенный из породы пирит. Силикатные анализы глауконита выполнены в лаборатории ИГЕМ РАН на приборе PV 2004 (метод рентгеновской спектроскопии), с помощью «микронзонды» (лаборатория АО «Электромикос», г. Воронеж). Рентгеноструктурный анализ

проведен в лаборатории Воронежского госуниверситета (установка ДРОН-2, палитик – науч сотрудник А В Жабин) Глинистая фракция при изучении еловых отложений, полученная методом отмучивания, изучалась с помощью рентгено-фазовой съемки на аппарате ДРОН-2 (МГУ).

Личный вклад автора На основании методологических разработок отверждены индикаторные возможности отношений La/Yb , La/Sm , Ce/Sm , b/Sm , Y/Sm , ранее применяемых для характеристики состава вод Мирового океана (Балашов, 1976), для определения условий седиментации фанерозоя и протерозоя, определены значения коэффициентов, характеризующие садкообразование в пределах эпиконтинентальных морских бассейнов, внутреннего шельфа Мирового океана Применены коэффициенты Eu/Eu^* , e/La для оценки эндогенного воздействия на осадкообразование в обстановках эпи- и периконтинентальных бассейнов осадконакопления показана высокая индикаторная возможность диаграмм $La-(Nd+Sm)-(Y+Dy)$, $a-(Ce+Nd+Sm)-(Y+Dy)$, первоначально разработанных для определения лиматических условий глауконитообразования (А Б Ронов, Ю А Балашов, А А Мигдисов, Г А Казаков, Р Х Братишко), применительно к фосфоритам различных типов (желваковые, зернистые) для оценки типа литогенеза точны значения $\sum Ce/\sum Y$, характеризующие тип климата Разработана диаграмма $LREE-MREE-(HREE \times 10)$, позволяющая характеризовать глубину морских бассейнов, сравнивать обстановки седиментации как временных тапов развития морского бассейна, так и различных морских бассейнов, выделять разноранговые трансгрессивно-регрессивные циклы На основании распределения лантаноидов разработаны геохимические критерии реконструкции минералого-геохимической зональности, климата, глубины осадконакопления, источников железа для протерозойских железорудных формаций (на примере курской и криворожской серий ВКМ и УЩ). Показаны индикаторные возможности лантаноидов для реконструкции точности процессов корообразования.

Научная новизна работы. На многочисленных примерах доказаны индикаторные возможности лантаноидов для реконструкций условий осадкообразования. Применение лантаноидов и ряда микроэлементов позволило уточнить условия образования ряда стратиграфических подразделений фанерозоя и протерозоя, в том числе железорудных формаций курской и криворожской серий. Изучение элементного состава кор выветривания КМА позволило выделить промежуточные уровни концентрации элементов, обусловленные сложной историей процессов корообразования.

Теоретическая значимость работы. Доказана возможность применения лантаноидов для реконструкций условий осадкообразования, уточнены **числовые критерии** оценки климата, разработаны **числовые критерии** определения глубины седиментации Впервые установлена зависимость

коэффициента $\Sigma Ce/\Sigma Y$ от фациальной обстановки осадкообразования, ранее не учитываемая при определении типа литогенеза. Разработана диаграмма LREE-MREE-(HREE $\times 10$), позволяющая определять глубинность осадкообразования, временные этапы развития бассейна седиментации, выделять разноранговые трансгрессивно-регрессивные циклы для различных морских бассейнов. Универсальность диаграммы подчеркивается достоверностью ее применения для терригенно- и хемогенно-осадочных пород фанерозоя и протерозоя, диагенетических конкреций. Установлено воздействие физико-химической среды на формирование конкреций, зависимости от механизма образования, размера конкреций, времени нахождения их в пределах активного геохимического слоя. В пределах Воронежской антеклизы на основании распределения лантаноидов уточнены климатические условия ряда стратиграфических подразделений, в первую очередь, верхнего мела. Разработаны геохимические критерии определения минералого-геохимической зональности протерозойских железорудных формаций, типа литогенеза, глубины образования. На основании изучения элементного состава кор выветривания железистых кварцитов и сланцев КМА доказана близость процессов выветривания различных литологических типов с различной устойчивостью в зоне гипергенеза. Собранный материал по элементному составу осадочных и метаосадочных образований фанерозоя и протерозоя в пределах ВКМ, его аналитическая обработка и установленные закономерности дают основание рассматривать изученные разрезы в качестве опорных геохимических (ОГР) для Восточно-Европейской платформы. Осуществлен переход от качественной к количественной оценке типа климата, глубины осадкообразования. Установлена универсальность разработанных критериев на основании лантаноидов, позволяющая проводить реконструкции осадкообразования фанерозоя и протерозоя в условиях гумидного и аридного типов литогенеза в пределах платформенных и складчатых областей.

Практическая значимость работы. Разработаны практические рекомендации для проведения палеогеографических исследований на основании распределения лантаноидов. Проведение реконструкций условий осадкообразования для различных регионов и стратиграфических подразделений фанерозоя, протерозоя показало достоверность и высокую надежность применяемых методов.

ЗАЩИЩАЕМЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

1 *Характер распределения лантаноидов в осадочных породах фанерозоя зависит от типа литогенеза, морской или континентальной обстановки осадкообразования, скорости седиментации*

2 *Распределение лантаноидов в фосфоритах, глауконитах, пиритовых конкрециях может служить критерием условий седиментации, глубины осадконакопления, палеоклиматической обстановки*

3 *Распределение лантаноидов в джестилитовых толщах курской и криворожской серий позволяет определить «обратный» тип минералогеохимической зональности с наиболее глубоководными гематитовыми и магнетитовыми фациями, тип литогенеза (гумидный для сланцевых подсвит, гумидный-семигумидный для железорудных), глубины седиментации курского бассейна (50-300 м), полигенный источник железа*

4 *Распределение микроэлементов в коре выветривания железистых кварцитов и сланцев КМА подчеркивает единство процессов корообразования, наличие в бокситоносной коре двух интервалов концентрации лантаноидов подтверждает существование по крайней мере двух эпох корообразования - досреднедевонской и доверхневизейской*

Апробация и публикации результатов исследования. По теме диссертации опубликовано более 50 работ, из них 9 публикаций в центральных изданиях «Литология и полезные ископаемые», «Геохимия», «Доклады Академии наук», «Известия вузов» Результаты исследований изложены в 5 научно-исследовательских отчетах Основные положения диссертации докладывались и обсуждались на совещаниях и конференциях «Литология и полезные ископаемые центральной России» (Воронеж, 2000); «Современная геодинамика, глубинное строение и сейсмичность платформенных территорий и сопредельных регионов» (Воронеж, 2001), «Проблемы геодинамики и минерагении Восточно-Европейской платформы» (Воронеж, 2002); «Генетический формационный анализ осадочных комплексов фанерозоя и докембрия. Третье Всероссийское литологическое совещание» (Москва, 2003), «Новые идеи в науках о земле VI международная конференция» (Москва, 2003), «Геологи XXI века» (Саратов, 2003), «Меловая система России. проблемы стратиграфии и палеонтологии. Второе Всероссийское совещание» (Санкт-Петербург, 2004); «Глины и глинистые минералы» (Воронеж, 2004); «Тектоника земной коры и мантии Тектонические закономерности размещения полезных ископаемых XXXVIII тектоническое совещание» (Москва, 2005); «Геологи XXI века» (Саратов, 2005), «Новые идеи в науках о земле VII международная конференция» (Москва, 2005), «Области активного тектоногенеза в современной и древней истории Земли XXXIX тектоническое совещание» (Москва, 2006), «Активные геологические и геофизические процессы в литосфере. Методы, средства и результаты изучения. XII международная конференция» (Воронеж, 2006); «Меловая система России и ближнего зарубежья проблемы стратиграфии и палеогеографии. Третье Всероссийское совещание» (Саратов, 2006); «Осадочные процессы: седиментогенез, литогенез, рудогенез (эволюция, типизация, диагностика, моделирование) 4-ое Всероссийское литологическое совещание» (Москва, 2006).

Объем и структура работы Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы, табличного

приложения: 1 том содержит 323 страницы машинописного текста, сопровождается 46 таблицами, 143 рисунками, 2 том содержит 92 страницы, включает 83 таблицы приложения авторских химических анализов. Список литературы включает 402 наименования.

Благодарности. Автор благодарен члену-корреспонденту РАН, проф. Н.М. Чернышову за возможность использовать в своей работе результаты химических анализов по тимской свите протерозоя. Автор очень признателен проф. А.Д. Савко за предоставленную многочисленную справочную литературу по чехлу Воронежской антеклизы и истории развития антеклизы в целом. Автор признателен И.М. Кара за предоставленные образцы курской серии, отобранные в шахте им. Губкина, характеризующие разрез Коробковского месторождения. Глубокую признательность автор выражает А.Н. Зеленской, Г.В. Войцеховскому, А.Ю. Альбекову, Д.А. Иванову, А.Е. Перфилову, оказавшим неоценимую помощь при написании данной работы.

Глава 1. МЕТОДИКА ПРИМЕНЕНИЯ ЛАНТАНОИДОВ ДЛЯ РЕКОНСТРУКЦИЙ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД

Возможность применения лантаноидов для реконструкций обстановок осадкообразования обусловлена рядом методических разработок.

1. Лантаноиды в осадочных породах инертны, считаются наименее подвижными элементами в зоне диагенеза, катагенеза, метаморфизма (Балашов, 1976, Ронов и др., 1977, Конди, 1983, Изучение опорных, 1986; Срикантаппа и др., 1987, Холодов, Бутузова, 2001; Chaudhuri, Cullers, 1979, Mueske et al., 1979). В основе геохимических построений лежит представление о изохимичности процессов в породах, находящихся на невысоких стадиях метаморфизма (Предовский, 1970, 1980, Ефремова, Стафеев, 1985).

2. Большую (если не основную) часть лантаноидов осадок (позднее преобразованный в породу) или конкреция получают из воды. В дальнейшем возможно увеличение суммы лантаноидов, но спектр редких земель остается практически неизменным, что позволяет применять лантаноиды для реконструкций условий образования (Гурвич, 1998, Батурин, 1999, Школьник и др., 1999).

3. Осадочная порода представляет собой гетерогенную смесь компонентов, образованную в определенных фациальных и климатических условиях в процессе воздействия экзогенных и эндогенных факторов, что предопределяет ее рассмотрение как комплексного агрегата, без разделения слагающего вещества на отдельные фракции и составные части. Характер распределения лантаноидов в осадочной породе является индикатором условий среды ее образования.

4. Иттрий группируется совместно с тяжелыми лантаноидами, а не

средними (Балашов, 1976), что определяется его большей геохимической близостью с тяжелыми редкоземельными элементами

5. Основной причиной фракционирования лантаноидов в зоне седиментогенеза является различие их форм миграции взвесь, сорбированный комплекс, растворенное вещество (Балашов, 1976). Процессы гомогенизации имеют вторичное значение, так как в обстановках платформ областью размыва преимущественно выступают осадочные и метаосадочные образования, многократно рециклированные в процессе своего образования. Фракционирование лантаноидов на первоначальном профиле приводит к преимущественному накоплению в прибрежных зонах легких земель, в центральных частях бассейнов – тяжелых совместно с иттрием, что хорошо отражается на диаграмме LREE-MREE-(HREE $\times 10$) – расположение более глубоководных образований вблизи вершины HREE (рис. 1.), где легкие (LREE) La-Pg, средние (MREE) Nd-Dy, тяжелые (HREE) Ho-Lu, Y.

6 В алевро-песчаных породах, в отличие от пелитов, существенно возрастает роль аксессуарных минералов, особенно циркона, в качестве носителей преимущественно тяжелых земель (Балашов и др., 1964, Тейлор, Мак-Леннан, 1988, Мигдисов и др., 1994), что приводит к «утяжелению» спектров лантаноидов

7 Платформенные бассейны по характеру распределения лантаноидов близки к периферии океана (шельфу) (Балашов, 1976), что обуславливает возможность реконструкций осадкообразования практически всех древних бассейнов, так как собственно глубоководные осадки центральных, наиболее глубоководных и удаленных областей седиментации, в разрезах практически не сохраняются (Абрамович и др., 1989, Основы..., 1997)

В основу применения лантаноидов для реконструкций условий осадкообразования положены идеи Ю.А. Балашова (1976), характеризующие поведение редкоземельных элементов в зоне гипергенеза, в осадках и породах, изменение коэффициента $\sum Ce / \sum Y$ в осадках/осадочных породах в зависимости от типа литогенеза; материалы Г.В. Батурина, Г.Н. Батурина, Г.Ю. Бутузовой, И.И. Волкова, А.В. Дубинина, В.Н. Свальнова, С.В. Стрекопытова и др., публикации в иностранной литературе (S.R. Teylor, S.M. McLennan, R.W. Murray, M.R. Buchholtz ten Brink, W. Brumsack и др.), посвященные оценке гидротермального процессов, обстановок осадконакопления на содержание лантаноидов в осадках и конкрециях (Ce/La, Eu/Eu*, Ce/Ce)

В работе применяются следующие критерии оценки составов лантаноидов в осадочных породах и конкрециях, дается геологическая интерпретация применяемых коэффициентов.

1) $\sum(REE+Y)$ - зависит как от состава размываемых пород, так и от фракционирования лантаноидов в зоне гипергенеза, уменьшается в более мористых отложениях, даже в одинаковых литологических типах.

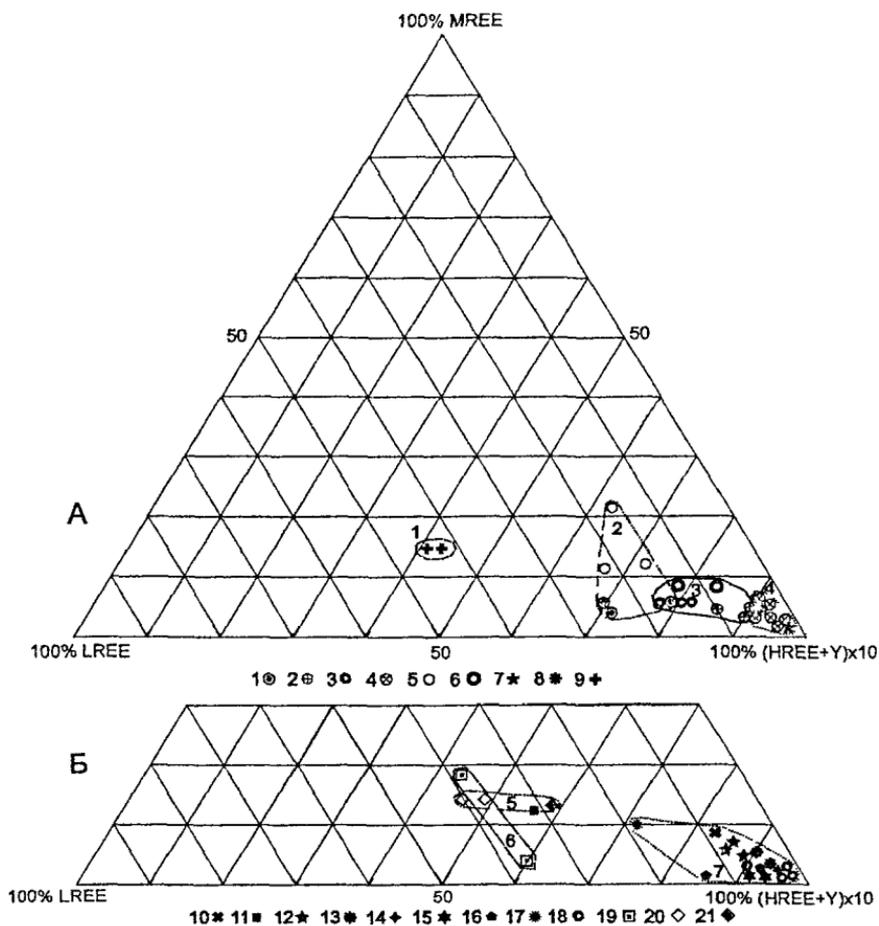


Рис 1 Положение на диаграмме LREE-MREE-(HREEx10) фигуративных точек составов лантаноидов А - растворенные и взвесь в воде современных озер, морей, океанов, Б - современные осадки озер, морей, океанов. Условные обозначения: *Растворенные лантаноиды* 1 - Баренцево море, 2 - шельф Атлантики, 3 - шельфовые воды, 4 - донные котловины, открытый океан (Балашов, 1976), *взвеси* - воды морей, заливов, 6 - воды открытого океана (Балашов, 1976), 7 - стандартная морская вода (SW) (Lide, 1994); 8 - средние содержания в глубинных водах океана (Дубинин, Волков, 1989), 9 - пресноводное озеро Имандра (Кольский полуостров) (Даувальтер и др., 1999). *Показаны поля* 1 - озерные воды, 2 - воды морей, заливов внутреннего шельфа, 3 - воды открытого океана, внешнего шельфа Атлантики, глубинные воды донных котловин открытого океана. *Современные осадки* 10 - металлонесущие осадки осевой части ВТП, 11 - пелагические Fe-Mn конкреции.

орки (Дубинин, Волков, 1989), осадки западной половины Перуанской котловины 2 - Fe-Mn рудные илы, 13 - фораминиферовые илы, 14 - серый алевритовый ил в садках рифтовой зоны (Балашов, 1976), юго-восточная часть Тихого океана и северная часть ВТП 15 - абиогенное вещество металлоносных осадков, 16 - биогенное вещество фоновых осадков (Гурвич, 1998), 17 - пелагическая глина Гейлор, Мак-Леннан, 1988. табл. 23), 18 - фосфаты атолла Матайна (Тихий океан) (Школьник и др., 1999), 19 - красноцветные и сапропелевые илы Черного моря (Гавшин, 1991), 20 - осадки пресноводного оз. Имандра (Кольский п-ов) (Цаувальтер и др., 1999) 21 - осадки оз. Байкал (Пампура и др., 1993). Показаны оля 5 - осадки озер, 6 - осадки Черного моря, 7 - осадки осевой части ВТП, рифтовых зон, центральных частей Мирового океана

2) La/Sm , Ce/Sm , Yb/Sm , Y/Sm - индикаторы глубокководности, даленности от береговой линии обстановок седиментации, определены особенности их изменения в осадочных породах: для прибрежных условий озрастают La/Sm , Ce/Sm , убывают Yb/Sm , Y/Sm ; для более удаленных и лубоководных - наблюдается обратная зависимость

3) La/Yb - характеризует меру относительного обогащения легкими емлями относительно тяжелых, зависит от обстановки седиментации, на новании изменения коэффициента определено уменьшение La/Yb в сторону пелагиали.

4) $\sum Ce / \sum Y$, где $\sum Ce: (La-Eu)$, $\sum Y: (Gd-Lu, Y)$ - индикатор климата, пределены значения коэффициента: $< 2,5$ - аридный; $2,5-4,0$ - семигумидный-емиаридный, > 4 - гумидный. Коэффициент отражает интенсивность процессов выветривания на суше: при гумидном литогенезе более интенсивно азрушаются полевые шпаты, аксессуарные минералы, содержащие цериевые емли, что приводит к увеличению отношения.

5) Ce/Ce^* , где $Ce/Ce^* = Ce_N / (La_N + Pr_N) / 2$, нормировано к глинам платформ ю Ю.А. Балашову (1976) - индикатор обстановок осадкообразования, в Мировом океане $Ce/Ce^* \sim 0,25-0,3$ характеризует близспрединговые обстановки, 300-400 км от срединно-океанических хребтов (COX); $Ce/Ce^* \sim 0,55-0,6$ - обстановки глубоководных котловин, на удалении 2500-3000 км от COX; $Ce/Ce^* \sim 0,9-1,3$ - окраинно-континентальные обстановки (Murray et al., 1990, 1991).

6) Eu/Eu^* , где $Eu/Eu^* = Eu_N / (Sm_N + Gd_N) / 2$ (нормировано к хондриту) (Sun, McDonough, 1989) - индикатор поступления глубинного вещества в осадки (гидротермы, восходящие флюидные потоки, вулканы, обломки базитов и гипербазитов) Среднее для осадочных пород фанерозоя - $0,61-0,72$ (Балашов, 1985), для постархейских осадочных пород - $0,65$ (Тейлор, Мак-Леннан, 1988).

7) Ce/La - характеризует соотношение гидрогенного и гидротермального оздействия на осадки/конкреции Мирового океана для гидрогенных бразований $Ce/La > 2$; для гидротермальных < 2 (Бутузова, 1998)

8) **Графики распределения** - имеют высокую информативность, так как используют весь состав лантаноидов. Для снятия влияния различной распространенности в природе (правило Оддо-Гаркинса), составы редких земель нормируются на состав лантаноидов в глинах платформ, по Ю.А. Галашову (1976)

9) **Диаграмма LREE-MREE-(HREE_{x10})**, разработанная автором для осадочных и метаосадочных пород, позволяет выделять поля, отвечающие определенным обстановкам осадконакопления (Шатров, 2004)

10) **Диаграммы La-(Nd+Sm)-(Y+Dy), La-(Ce+Nd+Sm)-(Y+Dy)** (Ронов и др., 1967; Казаков и др., 1976, Казаков, 1983), первоначально применяемые для определения климатических условий глауконитообразования, применены для фосфоритов, высоко информативны и для определения климатических условий фосфатообразования.

Глава 2. ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ СТРОЕНИЯ ВКМ, КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОБРАЗОВАНИЙ ДОКЕМБРИЯ И ФАНОРОЗОЯ

Воронежский кристаллический массив (ВКМ) - крупный (540x1000 км) сегмент Восточно-Европейской платформы, представляющий собой неглубоко погребенный (0-500 м) выступ докембрийского фундамента. В составе ВКМ выделены три крупных структурных элемента: Хоперский (Воронежский) мегаблок, Курский (КМА) мегаблок, Лосевская шовная зона (рис. 2.1.) ВКМ представляет собой практически центральную часть Воронежской антеклизы, немного превосходит ее по размеру. ВКМ и Воронежская антеклиза не имеют четкого геологического разделения, так как приурочены к древнему блоку фундамента с максимально большими для платформы мощностями «гранитного» слоя и повышенным залеганием фундамента. Антеклиза является современной положительной структурой платформы, ее фундамента и осадочного чехла, испытывающая воздымание на современном этапе развития (Шевырев и др., 2004)

В строении Воронежской антеклизы выделяется два структурных этажа: **нижний**, сложенный кристаллическими породами архейского (обоянская и михайловская серии), архейско-протерозойского (игнатеевская свита, лосевская серия), протерозойского (курская и оскольская серии, панинская толща) возраста, **верхний**, представленный отложениями палеозоя-кайнозоя. Ассиметричный облик Воронежской антеклизы (более крутое по поверхности фундамента юго-западное крыло, более пологое - северо-восточное) определяет различное строение осадочной толщи на юго-западе: развиты каменноугольные отложения, на северо-востоке - девонские (рис. 2.2.) В строении осадочного чехла принимают участие карбонатно-терригенные толщи девона, карбона, юры, мела, палеогена, неогена, квартера

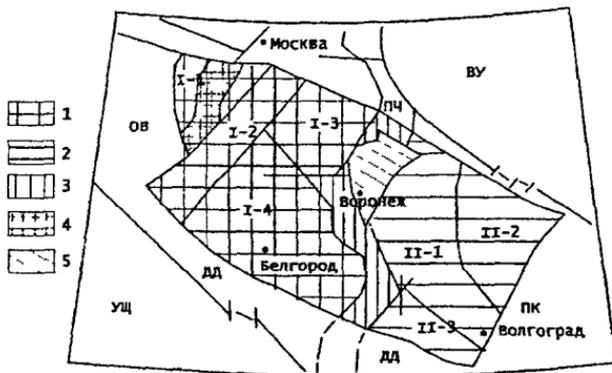


Рис. 2 1 Схема структурно-формационного районирования ВКМ (Чернышов и др., 1998): ВУ - Волго-Уральский сегмент, ПЧ - Пачелмский авлакоген, ПК - Прикаспийская впадина, ДД - Днепровско-Донецкий авлакоген, УЩ - Украинский щит, ОВ - Оршанская впадина 1 - Курский мегаблок (макроблоки I-1 - Красногорско-Рославльский, I-2 - Брянский, I-3 - Ливенско-Ефремовский, I-4 - Курско-Белгородский), 2 - Хоперский мегаблок (макроблоки II-1 - Калач-Эртильский, II-2 - Камышинский, II-3 - Варваринский), 3 - Лосевская шовная зона, 4 - Вольинско-Двинский вулcano-плутонический пояс, 5 - Ольховско-Шукавская грабенсинклинальная структура

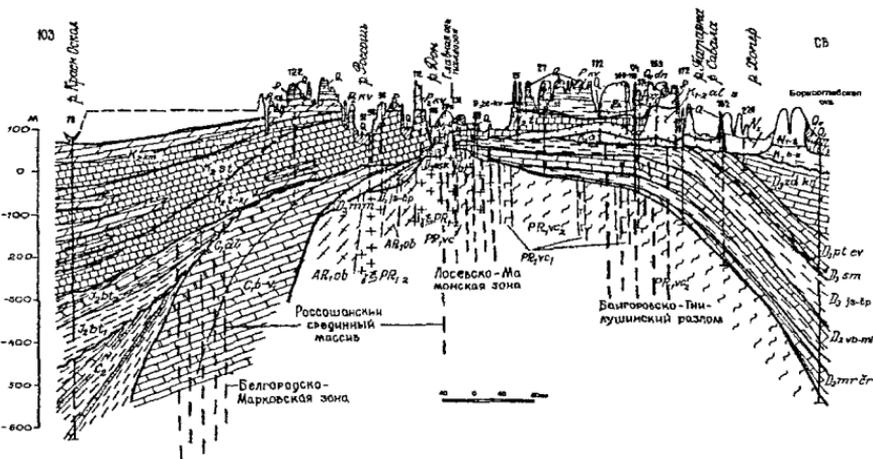


Рис. 2 2 Геологический разрез по профилю ГСЗ Айдар-Павловск-Новохоперск (Шевырев и др., 2004)

Глава 3. РЕДКИЕ ЗЕМЛИ – ИНДИКАТОРЫ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД ФАНЕРОЗОЯ

Главными задачами исследования являются 1) определение индикаторных возможностей лантанондов в осадочных породах

платформенных и складчатых областей для восстановления обстановки осадкообразования, 2) оценка возможности применения лантаноидов в обломочных породах для палеогеографических реконструкций; 3) уточнение условий осадкообразования ряда стратиграфических подразделений в пределах Восточно-Европейской платформы, Якутии, Горного Алтая. Основными объектами изучения выступают хорошо изученные литологическими методами разрезы девона и мезозоя в пределах Воронежской антеклизы, что позволяет сравнить полученные на основании лантаноидов выводы с ранее полученными результатами.

Разрезы девона

В пределах водораздельной части р. Дон-Ведуга (район г. Семилуки изучен разрез франского яруса. Верхняя часть *семилукского* горизонт сложена переслаивающимися маломощными прослоями глин и известняков, размытом перекрывается песчаниками нижней части *петинского* горизонта. Верхняя часть петинского горизонта сложена в разной степени известковистыми глинами с маломощными линзами ожелезненной породы. Нижняя часть *воронежского* горизонта сложена глинами, маломощным прослоями известняков. Фациальные обстановки седиментации определены как прибрежно-морские нормальной солености: для семилукского времени характеризуются слабой активностью гидродинамического режима, для петинского времени - переменной, для воронежского времени - слабой средней, с преобладанием слабой (Савко и др., 2001; Савко, 2002).

Характер распределения лантаноидов в породах показывает: 1) Ce/Ce характеризует эноконтинентальные обстановки осадкообразования (табл.3 1.), 2) фигуративные точки на диаграмме $LREE-MREE-(HREE \times 1)$ (рис 3 1), коэффициенты $\Sigma(REE+Y)$, La/Yb , La/Sm , Ce/Sm , Yb/Sm , Y/Sr определяют близкие мелководно-морские условия седиментации глин семилукского и воронежского горизонтов, трансгрессивную фазу бассейна позднепетинское время; 3) фигуративные точки песчаников петинского горизонта на диаграмме не отражают истинных условий седиментации, располагаются в более глубоководной области, что обусловлено акцессорными минералами, «утяжеляющими» спектр распределения лантаноидов, одновременно плотный рой точек определяет близкие фациальные условия образования псаммитов, 4) средние Ce/La достаточно близкие значения Eu/Eu^* , несколько превышающие средние для осадочных пород, характеризуют отсутствие гидротермального воздействия: осадкообразование, 5) $\Sigma Ce/\Sigma Y$ определяют гумидный климат большей части разреза, верхняя часть петинского горизонта ($\Sigma Ce/\Sigma Y < 2,5$) образована в условиях аридного-семиаридного климата, что согласуется с увеличением известковистости глинистого разреза, появлением кристаллов гипса. Хорошо проявлено совпадение фигуративных точек составов лантаноидов глин

семилуцкого, нижней части петинского и воронежского горизонтов на диаграмме LREE-MREE-(HREE $\times 10$), образованных в близких фациальных обстановках, приближение к вершине HREE фигуративных точек глин верхней части петинского горизонта, образованных в более глубоководных фациальных условиях

Таблица 3 1

Средние значения коэффициентов в породах франского яруса (г Семилуки)
 стрелками показано изменение коэффициентов, характеризующих фациальные условия

средние	франский ярус				
	семилуцкий горизонт	петинский горизонт			воронежский горизонт
		песчаники	глины	среднее	
$\Sigma(\text{REE}+\text{Y})$ (г/т)	294,6	139,8	383,4	284,1	293,6
Ce/La	2,16	2,31	2,41	2,38	2,11
Eu/Eu*	0,86	0,82	0,73	0,76	0,84
Ce/Ce*	1,2	1,21	1,3	1,27	1,12
$\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$	5,19	3,32	4,98	4,47	5,35
La/Yb	24,58 ←	10,03	18,86 →	15,65 →	20,0
La/Sm	6,77 ←	5,7	7,23 ←	5,98 →	6,27
Ce/Sm	14,38 →	13,11	15,19 ←	14,41 ←	13,02
Yb/Sm	0,28 →	0,57	0,48 ←	0,51 ←	0,33
Y/Sm	2,59 →	3,47	2,81 ←	3,12 ←	1,88

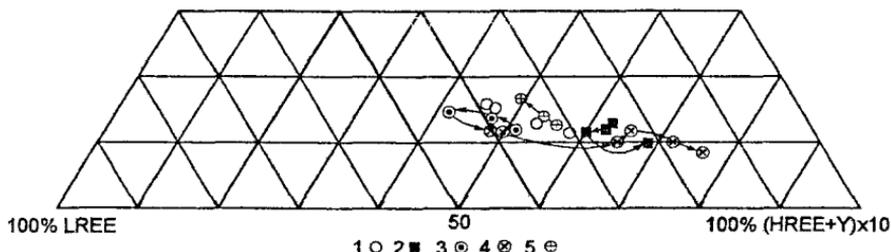


Рис 3.1 Фигуративные точки глин и песчаников франского яруса на диаграмме LREE-MREE-(HREE $\times 10$) Условные обозначения 1 - глины семилуцкого горизонта, петинский горизонт 2 - песчаники нижней части горизонта, 3 - глины нижней части горизонта, 4 - глины верхней части горизонта, 5 - глины воронежского горизонта Стрелками соединены соседние пробы в разрезе

Изучены разрезы *ардатовского* и *ястребовского горизонтов* живетского и франского ярусов девона (Павловский карьер), обстановки образования которых определены как прибрежно-морские бассейны нормальной солености со слабой, средней, реже высокой активностью гидродинамического режима, переходящие в относительно глубоководные, опресненные лагуны и лиманы, разрез *старооскольского надгоризонта* (Михайловский карьер), образование которого происходило в прибрежно-морских обстановках нормальной солености, со слабой и средней

активностью гидродинамического режима (Савко и др., 2001, Савко, 2002) Распределение лантаноидов изучено в глинистых породах стратиграфических подразделений Близость фациальных условий седиментации большей части разрезов подтверждается значениями коэффициентов La/Yb, La/Sm, Ce/Sm, Yb/Sm, Y/Sm, характеризующих условия осадконакопления (табл 3 2), положением фигуративных точек составов лантаноидов на диаграмме LREE-MREE-(HREEx10) (рис. 3.2.)

Таблица 3 2

Средние значения коэффициентов в породах девона
(Павловский гранитный карьер, Михайловский железорудный карьер)

средние	ардатовский горизонт	ястребовский горизонт	старооскольский надгоризонт
$\Sigma(REE+Y)$ (r/r)	464,5	761,7	215,7
Ce/La	2,05	2,1	1,93
Eu/Eu*	0,8	1,16	0,67
Ce/Ce*	1,1	1,16	1,07
$\Sigma Ce/\Sigma Y$	5,12	5,8	5,33
La/Yb	25,76	26,37	15,34
La/Sm	6,02	6,13	6,86
Ce/Sm	12,39	13,0	13,03
Yb/Sm	0,24	0,32	0,45
Y/Sm	2,94	3,39	2,65

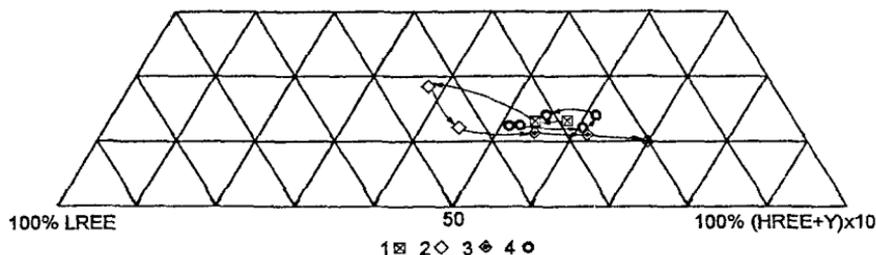


Рис 3 2 Фигуративные точки глин девона на диаграмме LREE-MREE-(HREEx10) Условные обозначения. Павловский гранитный карьер 1 - ардатовский горизонт, ястребовский горизонт 2 - нижняя часть горизонта, 3 - средняя часть горизонта Михайловский железорудный карьер 4 - глины старооскольского надгоризонта Стрелками соединены соседние пробы в разрезе

Изучение составов лантаноидов в глинистых породах показало 1) Ce/Ce* характеризует эпиконтинентальные обстановки осадконакопления, 2) определены достаточно близкие мелководно-морские условия образования стратиграфических подразделений, хорошо проявлена трансгрессивная фаза ястребовского времени, трансгрессивно-регрессивный цикл старооскольского времени, 3) увеличение $\Sigma(REE+Y)$ в глинах обусловлено высоким содержанием органики, для ястребовского горизонта высокие содержания лантаноидов и европия (Eu/Eu*) определяются примесью туфогенного

материала, 4) $\Sigma Ce/\Sigma Y$ характеризует гумидный климат, отмечается положительная корреляция между уменьшением $\Sigma Ce/\Sigma Y$ и увеличением глубины осадкообразования

Полученные выводы подтверждают ранее проведенные исследования (Тихомиров, 1967, Родионова и др., 1995, Савко и др., 2001, Шевырев и др., 2004) слабо выраженный старооскольский этап осадконакопления, трансгрессивную фазу в ранне- и среднеястребовское (пашийское) время (начало коми этапа осадконакопления); углубление бассейна седиментации в петинское время (начало донского этапа осадконакопления), локальное обмеление (трансгрессивно-регрессивный цикл высокого порядка в воронежское время) (рис 3 3) Определенные фациальные условия осадконакопления изученных подразделений девона согласуются с результатами изучения изотопии углерода и серы Возможность применения лантаноидов рассмотрена на примере глинистых пород Лужско-Оредежской площади (Главное девонское поле) (Ахмедов и др., 2000) Коэффициенты, фигуративные точки на диаграмме LREE-MREE-(HREEx10) (рис 3 4) характеризуют мелководно-морские эпиконтинентальные обстановки седиментации, уточняют климатические условия (семиаридные), более соответствующие приведенному литологическому составу отложений

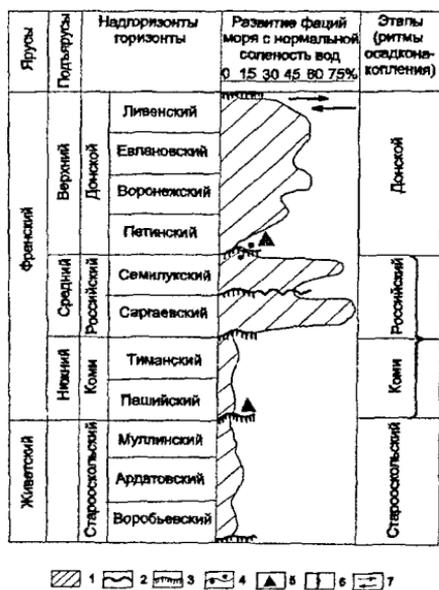


Рис 3 3 Этапость осадконакопления живетского и франского ярусов девона центральных районов Русской платформы (по Родионовой и др., 1995 с сокращением) Условные обозначения 1 - осадки открытого моря, 2 - местные перерывы, 3 - региональные перерывы; 4 - перестройка структурного плана, 5 - излияния базальтов, 6 - более крупные этапы осадконакопления, 7 - подъем (верхняя стрелка) и падение уровня моря

Изучение лантаноидов в разрезах мезозоя позволило охарактеризовать их поведение в различных литологических типах 1) $\Sigma(REE+Y)$ уменьшается

в континентальных отложениях по сравнению с морскими, даже в породах одного вещественного состава, 2) псаммиты, по сравнению с глинами, менее информативны, что обусловлено более высоким содержанием аксессуаров, составом глинистой составляющей, 3) плотный рой точек псаммитов на диаграмме определяет одинаковые условия их образования, большой разброс точек характерен для трансгрессивных фаз развития бассейна, характеризующихся резкой сменой обстановок седиментации, вариациями глубины, гидродинамики бассейна, влиянием состава нижележащих пород на геохимию осадков при переотложении, 4) совпадение фигуративных точек составов лантаноидов континентальных и морских отложений на диаграмме обусловлено близким составом редких земель в водах континентов (реки, озера) и морских водах прибрежных обстановок (рис 3 5)

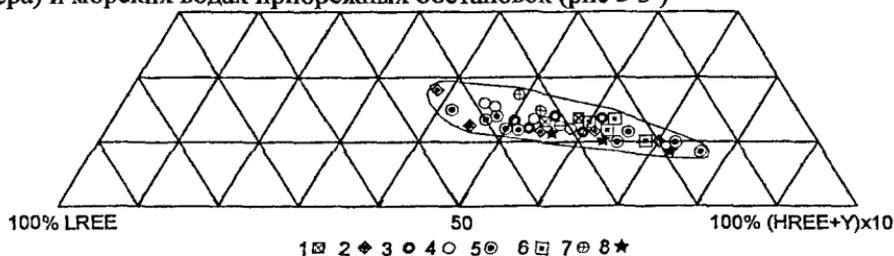


Рис 3 4 Фигуративные точки пород девона на диаграмме LREE-MREE-(HREEx10) Условные обозначения глины 1 - ардатовский горизонт, 2 - ястребовский горизонт, 3 - старооскольский надгоризонт, 4 - семилукский горизонт, петинский горизонт 5 - глины, 6 - псаммиты, глины 7 - воронежский горизонт, 8 - Лужско-Оредежская площадь.

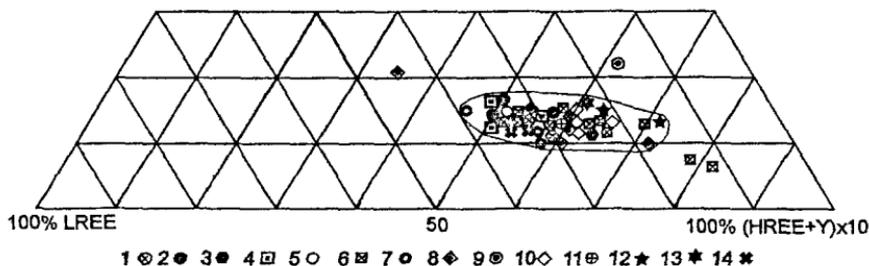


Рис 3 5 Фигуративные точки пород мела, юры, неогена на диаграмме LREE MREE-(HREEx10) Условные обозначения батский ярус: 1 - глины, келловейский ярус 2 - глины, неокомский надярус 3 - сидериты, 4 - пески, 5 - глины; аптский ярус: 6 - пески и алевриты, 7 - каолинистые глины, альбский ярус 8 - пески, 9 - монтмориллонитовая глина, сенманский ярус 10 - пески, 11 - глины, туронский ярус 12 - мело-мергельная порода, савитонский ярус 13 - мергель неоген. 14 - пески

На основании лантаноидов определены условия осадконакопления ряд стратиграфических подразделений юры и мела 1) Ce/Ce* характеризует

эпиконтинентальные обстановки для средней юры, нижнего мела, уменьшение Ce/Ce^* в породах верхнего мела обусловлено обширной верхнемеловой трансгрессией (табл.3.3.), 2) коэффициенты, диаграмма характеризует достаточно близкие мелководно-морские условия образования большей части пород при более глубоководных условиях осадкообразования для верхнего мела (рис.3.5.), 3) $\Sigma Ce/\Sigma Y$ определяет гумидный климат для средней юры, нижнего мела, уменьшение $\Sigma Ce/\Sigma Y$ в сеномане связано с началом аридизации климата, имеющей аридный максимум в туронско-сантонское время (Синицын, 1966).

Таблица 3 3

Средние значения коэффициентов в породах юры-мела Воронежской антеклизы

средние	батский, келловейский ярусы (глины)	неокомский надъярус (пески, глины)	аптский ярус		альбский ярус (пески, глины)	сеноманский ярус (пески, глины)	туронский, сантонский ярусы (мел, мергель)
			пески	глины			
$\Sigma(REE+Y)$ (r/r)	189,6	87,8	28,3	91,7	97,0	124,0	353,8
Eu/Eu*	0,71	0,65	0,66	0,67	0,72	0,7	0,67
Ce/Ce*	1,1	1,2	1,23	1,05	1,19	0,84	0,7
$\Sigma Ce/\Sigma Y$	5,15	5,31	4,65	5,44	4,91	3,8	3,09
La/Yb	15,9	14,6	11,9	15,13	12,17	11,73	13,09
La/Sm	5,8	6,78	6,21	8,65	6,12	5,1	4,85
Ce/Sm	11,98	15,29	14,43	14,52	13,21	10,9	6,62
Yb/Sm	0,36	0,48	0,59	0,59	0,6	0,48	0,37
Y/Sm	2,21	2,29	2,57	2,69	3,05	3,0	2,39

Определенные на основании лантаноидов мелководно-морские условия седиментации изученных разрезов мезозоя Воронежской антеклизы соответствуют эпиконтинентальным обстановкам осадкообразования, согласуются с ранее проведенными исследованиями, характеризующими следующие фациальные обстановки: прибрежно-морские нормальной солености со слабой и средней активностью гидродинамического режима (батский, келловейский ярусы), мелководно-морские, морские нормальной солености со слабой активностью гидродинамического режима (неокомский, туронский, сантонский ярусы), озерно-болотные и аллювиально-русловые (аптский ярус); мелководно-морские нормальной солености с преимущественно средней активностью гидродинамического режима (альбский, сеноманский ярусы) (Преображенская, 1966; Савко и др., 2001; Бурыкин, Савко, 2003)

Сравнение фигуративных точек (рис.3 4., 3.5.) определяет более контрастные условия седиментации для девона по сравнению с юрой и мелом, что подтверждает ранее проведенные фациальные реконструкции. Изученные отложения мезозоя преимущественно образованы в мелководно-морских обстановках со слабой и средней активностью гидродинамического

режима, отложения девона более разнообразны по условиям осадконакопления, изменяющимся от прибрежно-морских, в разной степени мелководных, до относительно глубоководных, лагунно-лиманских. Отсутствие принципиальных отличий обстановок осадкообразования девона, юры и мела (эпиконтинентальные обстановки) подтверждается совпадением полей фигуративных точек составов лантаноидов на диаграммах

Для разреза франского яруса, нижнего и верхнего мела (г Семилуки) проведен корреляционный анализ на уровнях элементов и пород, при статистической значимости (p -уровень, где $p < 0,05$), показавший, в частности, сорбционное вхождение лантаноидов, большей части высокоподвижных элементов в состав глинистых минералов. На породном уровне определены следующие зависимости. 1) распределение элементов в породах в большей степени зависит от фациальной обстановки, в меньшей - от вещественного состава; положительные корреляционные связи образуются как внутри стратиграфического подразделения, так и между подразделениями, образованными в близких фациальных условиях, 2) резкая смена фациальных обстановок приводит к образованию отрицательных корреляционных связей; 3) в обстановке эпиконтинентального бассейна большее влияние на элементный состав псаммитов оказывает фациальная обстановка, а не состав размываемых пород суши, что обусловлено гомогенизацией осадков (пород) области сноса за счет многократного рециклирования. Для разновозрастных пород чехла антеклизы (девон, юра, мел) хорошо проявлена положительная корреляция. $La/Yb-\Sigma Ce/\Sigma Y$, $La/Yb-\Sigma(REE+Y)$, подтверждающая уменьшение $\Sigma Ce/\Sigma Y$, $\Sigma(REE+Y)$ с увеличением глубины образования

Результатом изучения лантаноидов в породах чехла Воронежской антеклизы является. 1) определение индикаторных возможностей редкоземельных элементов для реконструкций осадкообразования, 2) уточнение значения $\Sigma Ce/\Sigma Y$, характеризующего климат, 3) подтверждена информативность диаграммы $LREE-MREE-(HREE \times 10)$ для определения условий осадкообразования, выделения трансгрессивно-регрессивных циклов, 4) на диаграмме выделены поля, характеризующие определенные фациальные условия седиментации, соответствующие эпиконтинентальным обстановкам осадконакопления, 5) уточнены особенности распределения лантаноидов в обломочных породах, подтверждена возможность их применения для целей палеогеографии.

На основании распределения лантаноидов уточнены условия образования ряда горизонтов живетского и франского веков, определена большая контрастность обстановок осадконакопления в девоне по сравнению с мезозоем; для раннего мела климат в целом определен как гумидный (семигумидный для равнинеокомского времени), с переходом от гумидного

(раннесеноманское время) к семигумидному (позднеменоманское), с дальнейшей аридизацией в туроне и сантоне. Необходимо подчеркнуть, что реконструкции климатических условий осадкообразования мелового периода, особенно верхнего, неоднозначно интерпретируются (Преображенская, 1966, Синицын, 1966, Стратиграфия .., 1986, 1987, Найдин и др., 1986), что подчеркивает значение геохимических методов для уточнения типа литогенеза.

Для определения индикаторных возможностей лантановидов при реконструкциях осадконакопления в периконтинентальных обстановках с высокими скоростями седиментации изучены разрезы *кубойской свиты* нижнего девона в пределах Уймено-Лебедского прогиба (Горный Алтай) и *нелгесинской свиты* верхнего триаса в пределах Адычанского стратиграфического района, составной части Куларо-Нерской мегазоны в пределах Верхояно-Колымской коллизионной области (Якутия).

В результате изучения лантановидов в контрастных по климату, скоростях осадконакопления эпи- и периконтинентальных обстановках седиментации различных регионов сделаны следующие выводы:

1) наиболее информативны для реконструкций седиментогенеза глинистые породы, применение для псаммитов всех критериев оценки составов редких земель позволяет достаточно уверенно применять их для восстановления условий осадкообразования,

2) на характер распределения лантановидов *в условиях платформ и пассивных континентальных окраин* в большей степени влияет фациальная обстановка, процессы гомогенизации осадка при смешении различных источников области сноса, имеют вторичное значение,

3) эпиконтинентальные обстановки характеризуются отчетливой дифференциацией составов лантановидов внутри группы (легкие, средние, тяжелые), увеличением различий в $\Sigma(\text{REE}+\text{Y})$ в одинаковых литологических типах, что обусловлено возрастанием влияния фациальных условий седиментации, для периконтинентальных обстановок нивелируется сумма редких земель в различных типах пород, что обусловлено высокой скоростью осадконакопления,

4) при близких условиях седиментации фигуративные точки на диаграмме LREE-MREE-(HREE \times 10) образуют плотный рой, резкая смена фациальных обстановок приводит к их разбросу на диаграмме, подтверждением высокой достоверности диаграммы является перекрытие полей развития пород различного возраста ряда регионов, образованных в мелководно-морских условиях в обстановках эпи- и периконтинентальных морских бассейнов (рис.3 б)

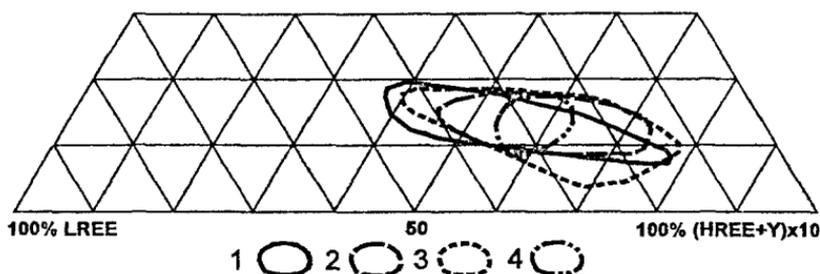


Рис 3.6. Расположение на диаграмме LREE-MREE-(HREE+Y)x10 полей по фанерозю: 1 - девон Восточно-Европейской платформы, 2 - юра, мел, неоген Восточно-Европейской платформы; 3 - кубойская свита нижнего девона (Горы Алтай), 4 - нельгесинская свита верхнего триаса (Якутия)

На основании приведенного материала можно сформулировать перз защищаемое положение: *характер распределения лантаноидов в осадочных породах фанерозоя зависит от типа литогенеза, морской и континентальной обстановки осадкообразования, скорости седиментации.*

Глава 4. ЛАНТАНОИДЫ В ФОСФОРИТАХ И ДИАГЕНЕТИЧЕСКИХ МИНЕРАЛАХ: ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ РЕКОНСТРУКЦИЙ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ

Целью изучения является определение индикаторных возможностей элементов, в первую очередь лантаноидов, в диагенетических конкрециях минералах для реконструкций условий образования. Объектом изучения преимущественно являются конкреции чехла Воронежской антеклизы

Фосфориты

В пределах Воронежской антеклизы фосфориты в виде зерен и гаг встречаются в основании многих горизонтов и ярусов, образуя промышленные концентрации в песчаных породах сеномана. Изучены элементные и вещественные составы *желваковых и пластовых фосфоритов* сеномана Полпинского, Щигровского месторождений, ряда рудопроявлений в пределах Воронежской антеклизы. Фосфориты относятся к песчанисто-глинистому типу (сильно песчанистые), с содержанием обломочного материала до 50% и более объема. В составе обломочной части преобладает кварц, характерна примесь глауконита (10-12%), отмечаются отдельные зерна полевых шпатов, кальцита, фрагменты раковин, окатанные зерна ильменита магнетита, глинистые минералы. Фосфатное вещество представлено курскитом, реже другими минералами группы фторкарбонатапатит. *Желваковые фосфориты* валанжина (Вятско-Камское месторождение) слабопесчанистые, фосфатное вещество (гидроксилапатит) составляет до 50% породы, в небольших количествах (первые %) присутствуют полигорск

гипс, слюды Обломочная часть представлена преимущественно глауконитом, кварцем (~10 %), редкими зернами полевых шпатов (в основном плагиоклазом), халцедоном, органическими остатками. Органическое вещество распределено неравномерно, в основном приурочено к цементу (иногда полностью слагает весь цемент) Фациальные обстановки фосфатообразования сеномана - в разной степени удаленные от береговой суши мелководно-морские нормальной солености с преимущественно средней активностью гидродинамического режима (Савко и др., 1994, 2001; Школьник и др., 2004). Образование фосфоритов валанжина происходило в мелководно-морских обстановках (Ильин, 1998). Обстановки образования фосфоритов мезозоя Восточно-Европейской платформы в целом определяются как обширные эпиконтинентальные морские бассейны, соответствующие мелководной части шельфа Мирового океана (Холодов, Блисковский, 1976, Блисковский, 1983; Ильин, 1998; Савко и др., 1994, Маленкина, 1999, 2001, Школьник и др., 2004). Дополнительно изучено распределение элементов в *желваковых фосфоритах* средней юры, *зернистых фосфоритах* кампана Воронежской антеклизы, рассмотрены литературные данные по содержанию лантаноидов в фосфоритах ряда регионов Евразии.

Возможность применения элементного состава фосфоритов для реконструкции осадкообразования обусловлена:

1) наследованием химического состава придонных вод фосфатным веществом, по мере роста конкреций происходит увеличение содержания редких земель, но спектр распределения и геохимические отношения практически не меняются (Холодов, Блисковский, 1976, Балашов, 1976, Блисковский, 1983; Горбачев и др., 1993, Ильин, 1998; Школьник и др., 1999, Батурич, 1999),

2) значительные размеры конкреций позволяют фосфоритам достаточно долго находиться в зоне седиментогенеза - раннего диагенеза, нести информацию, усредненную за большой промежуток времени,

3) фосфатные минералы, как более устойчивые образования в зоне гипергенеза (Стряпков, 1997), менее подвержены вторичным изменениям, фосфатное вещество, является прекрасным сорбентом, способно концентрировать ряд элементов, отражать изменение физико-химических условий среды осадкообразования (Балашов, 1976; Батурич, Юшина, 2000);

4) отсутствием принципиальных различий палеоэкологических и палеоклиматических условий фосфатообразования в эпиконтинентальных морях платформы, окраинных частей палеоокеанов, современного океана, по крайней мере, с середины мезозоя до настоящего времени (Школьник и др., 2004),

5) общностью условий образования мезозойских фосфоритов различных типов (желваковые, пластовые, зернистые), представляющих собой результат

быстрого замещения фосфатом органических остатков, что подтверждается сохранением фрагментов бактериальных сообществ, образование различных типов фосфоритов обусловлено соотношением поступления abiогенного и биогенного вещества: при преобладании последнего формируются зернистые фосфориты, при снижении масштабов биогенной седиментации за счет несравненно большей поставки abiогенного материала образуются желваковые (Школьник и др., 1999, 2004)

Изучение элементного состава фосфоритов показывает:

1) содержания большинства элементов близки к кларку, при высоких концентрациях в отдельных пробах высокоподвижных (As, Se, Te, Hg), самородных (Ag, Au, Pt), Zn, Pb, Cd, Bi, U;

2) распределение лантаноидов в большинстве случаев однообразно, характеризуется пологим спектром, близким к линии отношения проба/глины платформ; отдельные пробы имеют положительный европиевый максимум, избыток тяжелых, в меньшей мере средних земель по отношению к легким;

3) для фосфоритов сенома среднее $\Sigma(\text{REE}+\text{Y})=186,7$ г/т, что полностью соответствует $\Sigma(\text{REE}+\text{Y})$ в глинах платформ (199,0 г/т) (Балашов, 1976), среднее Eu/Eu^* - значению в осадочных породах (0,61-0,72) (Балашов, 1985);

4) коэффициенты, характеризующие фациальные условия (табл.4.1), близки к шельфовым водам современного Мирового океана $\text{La}/\text{Yb}(13,1)$, $\text{La}/\text{Sm}(5,2)$, $\text{Ce}/\text{Sm}(13,0)$, $\text{Yb}/\text{Sm}(0,4)$, $\text{Y}/\text{Sm}(7,7)$ (Балашов, 1976), определяют достаточно стабильные относительно-мелководные удаленные от береговой линии условия образования, что согласуется и со значениями Ce/Ce^* ;

5) на диаграмме LREE-MREE-(HREE $\times 10$) совпадают поля фосфоритов и пород мезозоя Воронежской антеклизы (рис.4 1), что подтверждает общность процесса сорбции лантаноидов из морской воды фосфатами и терригенными образованиями, близкие фациальные обстановки осадкообразования, отмечается обособление фосфоритов, образованных в более глубоководных обстановках (геосинклинальных),

6) на диаграмме Mn-Ba (Юдович, 1981) большая часть мезозойских фосфоритов антеклизы располагается в полях, соответствующих мелководно-морским (шельфовым) обстановкам осадкообразования;

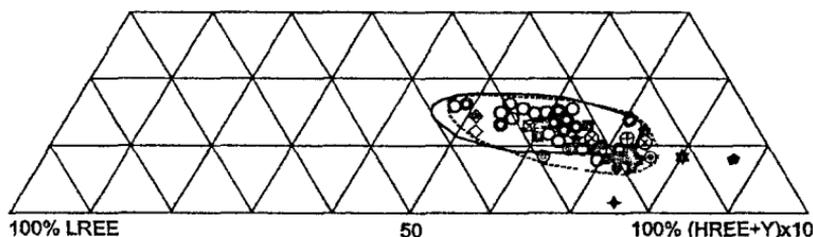
7) значения $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$ находятся в интервале 2,5-4, определяют семиаридный-семигумидный климат, с более выраженной аридизацией в валанжине, что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа (примесь полигорскита и гипса в фосфоритах валанжина), отмеченная ранее положительная корреляция между уменьшением $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$ и увеличением глубины осадкообразования в фосфоритах выражена слабо за счет отсутствия контрастных условий образования;

8) диаграммы La-(Nd+Sm)-(Y+Dy), La-(Ce+Nd+Sm)-(Y+Dy) (Понов и др., 1967, Казаков и др., 1976, Казаков, 1983) (рис 4 2) характеризуют семиаридные-семигумидные условия образования фосфоритов, при более сильно выраженной аридизации для валаджинского века по сравнению с сеноманским

Таблица 4 1

Средние значения коэффициентов в фосфоритах Восточно-Европейской платформы

средние	Воронежская антеклиз			Вятско-Камская антеклиз
	сеноманский ярус (33 обр)	кампанский ярус (1 обр)	келловейский ярус (1 обр)	валаджинский ярус (7 обр)
$\Sigma(REE+Y)$ (r/r)	186,7	2246,9	413,5	793,0
Eu/Eu*	0,72	0,45	0,6	0,74
Ce/Ce*	1,04	1,04	0,98	1,36
$\Sigma Ce/\Sigma Y$	3,64	3,73	2,26	3,1
La/Yb	10,34	13,8	14,72	20,3
La/Sm	5,49	5,76	7,8	5,97
Ce/Sm	10,69	11,41	12,8	13,2
Yb/Sm	0,59	0,42	0,53	0,3
Y/Sm	2,85	3,86	8,0	6,44



10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150 160 170

Рис 4 1 Фигуративные точки фосфоритов на диаграмме LREE-MREE-(HREEx10) Воронежская антеклиз: 1-9 - сеноманский ярус, 10 - кампанский ярус, 11 - келловейский ярус, 12 - верхний девон; Вятско-Камская антеклиз: 13 - валаджинский ярус, Срединный Тянь-Шань: 14 - кембрий-ордовик, Сино-Корейский щит: 15 - кембрий Поля развития: 16 - фосфориты сеномана, 17 - порода мезозоя Воронежской антеклизы

Таким образом, сделанные на основании лантаноидов реконструкции образования меловых фосфоритов согласуются с ранее проведенными исследованиями, определяющими относительно мелководные обстановки фосфатообразования, соответствующие шельфу Мирового океана или обширным эпиконтинентальным морским бассейнам с глубинами 100-300 м (Мак-Килви, 1959, Петтиджон, 1981, Фролов, 1993), 50-100 м (Малёнкина, 1999, Школьник и др., 2004), семиаридные-семигумидные климатические условия, обусловленные в разной степени выраженной аридизацией климата в меловой период на территории Восточно-Европейской платформы

(Синицын, 1966, Hancock, 1975, 1980, Frakes, 1979, Найдин и др., 1986, Школьник и др., 2004) Глубина образования фосфоритов сеномана определяется как 100-150 м, что позволяет рассматривать значения коэффициентов $La/Yb-13,0-15,0$, $La/Sm-5,5$, $Ce/Sm-10,7$, $Yb/Sm-0,6$, $Y/Sm-3,0$ (табл. 4.1) (La/Yb зависит в большей степени, по сравнению с другими коэффициентами, от типа литогенеза для гумидного климата $La/Yb \sim 13,0-15,0$ (на основании табл. 3.3)), поле развития фосфоритов сеномана на диаграмме LREE-MREE-(HREE $\times 10$) в качестве индикаторов глубины осадкообразования 100-150 м в обстановках эпиконтинентальных морских бассейнов, внутреннего шельфа Мирового океана

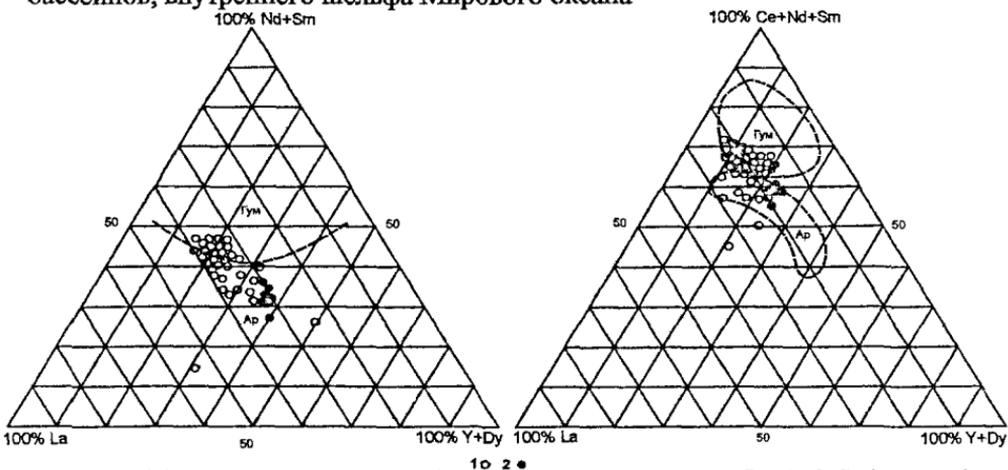


Рис 4.2 Фигуративные точки фосфоритов на диаграммах $La-(Nd+Sm)-(Y+Dy)$, $La-(Ce+Nd+Sm)-(Y+Dy)$ 1 - сеноманский ярус, 2 - валанжинский ярус

Глаукониты

Глаукониты широко распространены в осадочных породах мезозоя-кайнозоя чехла антеклизы, особенно в песчаных толщах альба-сеномана и палеогена. Вмещающие породы однотипны, сложены кварцевыми алевропесчаными отложениями, часто глинистыми. Фациальные обстановки глауконитообразования - в разной степени удаленные от береговой суши мелководно-морские нормальной солености с преимущественно слабой и средней активностью гидродинамического режима (Семенов, 1965, Бартепев, Савко, 2001, Савко и др., 2001).

Глаукониты представляют собой округлые зерна шаровидной, гроздевидной, почковидной формы, часто бесформенные, слабо окатанные обломки, с трещинами синерезиса и без них. Цвет преимущественно зеленый (от бледных тонов до темно-зеленых, почти черных), поверхность гладкая блестящая или матовая, шероховатая. Преобладающий размер глауконитовых

зерен – 0,01-0,25 мм. По данным рентгеноструктурного анализа глаукониты по минеральному составу делятся на две группы: 1) чисто слюдистые, 2) слюдистые с различным количеством смектитов, иногда в обеих группах наблюдается каолинит. Электронно-микроскопическое изучение характеризует радиально-лучистое строение зерен глауконита, что позволяет считать их микроконкрециями. Существуют два типа глауконитов. 1) образованные за счет синтеза вещества; 2) за счет метасоматического замещения минералов или органических вещества, часть глауконитов может представлять переотложенные сферолиты нижележащих меловых отложений (Коваль, 1975, 2002, Шванов, 1987, Жабин, 2000, Гептнер, Ивановская, 2000). Трудность изучения геохимии глауконитов обусловлена возможностью присутствия в составе каждой отдельной пробы (монофракции глауконитов) различных по условиям образования и возрасту глауконитов, для метасоматически-замещающего глауконита, зерен, находящиеся на разных стадиях процесса глауконитизации.

При близости содержаний петрогенных оксидов в разновозрастных глауконитах для них характерны большие вариации элементов, в том числе и лантаноидов, как во фракциях, так и по возрастам, при этом влияние фракционного состава глауконитов на характер распределения элементов отсутствует. Для изученных глауконитов характерен близкий ряд элементов с повышенными в различной степени концентрациями Be, Sc, Cr, Cu, Zn, Ge, As, Se, Ag, Cd, Ta, Pb, Au, Bi, U.

Таблица 4.2.

Средние значения коэффициентов в глауконитах Воронежской антеклизы стрелками показано изменение коэффициентов, характеризующих фациальные условия

возраст	мел (ярусы)		эоцен (горизонты)		
	альбский	сеноманский	каневский	бучакский	кневский
средние					
$\Sigma(\text{REE}+\text{Y})$ (г/г)	83,5	58,6	441,64	566,5	214,5
Eu/Eu*	1,84	1,26	0,65	0,59	0,62
Ce/Ce*	1,21	1,02	1,44	1,5	1,6
$\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$	6,28	3,86	5,43	7,6	5,19
La/Yb	19,03 ←	10,33	15,94 →	21,38 ←	15,5
La/Sm	5,54 ←	4,48	5,18 ←	4,89 ←	4,19
Ce/Sm	13,47 ←	9,76	15,11 →	15,6 ←	14,85
Yb/Sm	0,44 →	0,48	0,63 ←	0,36 →	0,97
Y/Sm	1,93 →	2,75	2,93 ←	1,84 →	4,25

Распределение лантаноидов в глауконитах характеризуется различным соотношением $\Sigma(\text{REE}+\text{Y})$, легких, средних и тяжелых земель в каждой монофракции, приводящим к значительному разбросу фигуративных точек на диаграмме LREE-MREE-(HREEx10), в то же время, средние коэффициенты для каждого возрастного подразделения информативны, определяют условия глауконитообразования (табл. 4.2.): 1) изменение La/Yb, La/Sm, Ce/Sm, Yb/Sm, Y/Sm характеризует более глубоководные условия осадкообразования в

сеномане по сравнению с альбомом, наиболее глубоководные условия киевского времени для эоцена, 2) Ce/Ce^* определяет эпиконтинентальные обстановки, значительное уменьшение Ce/Ce^* в глауконитах сеномана предполагает существование обширного морского бассейна, 3) глаукониты мела имеют высокие Eu/Eu^* , при более низких значениях коэффициентов для эоцена, 4) $\Sigma Ce/\Sigma Y$ в глауконитах альба и эоцена определяют гумидный климат, для сеномана - семиаридный-семигумидный, 5) на диаграммах $La-(Nd+Sm)-(Y+Dy)$ и $La-(Ce+Nd+Sm)-(Y+Dy)$ (рис 4.3) большая часть глауконитов находится в полях гумидного климата, глаукониты Киева, попадающие поле аридного климата могут представлять собой продукты перемыч верхнемеловых пород, образованных в аридных-семиаридных условиях

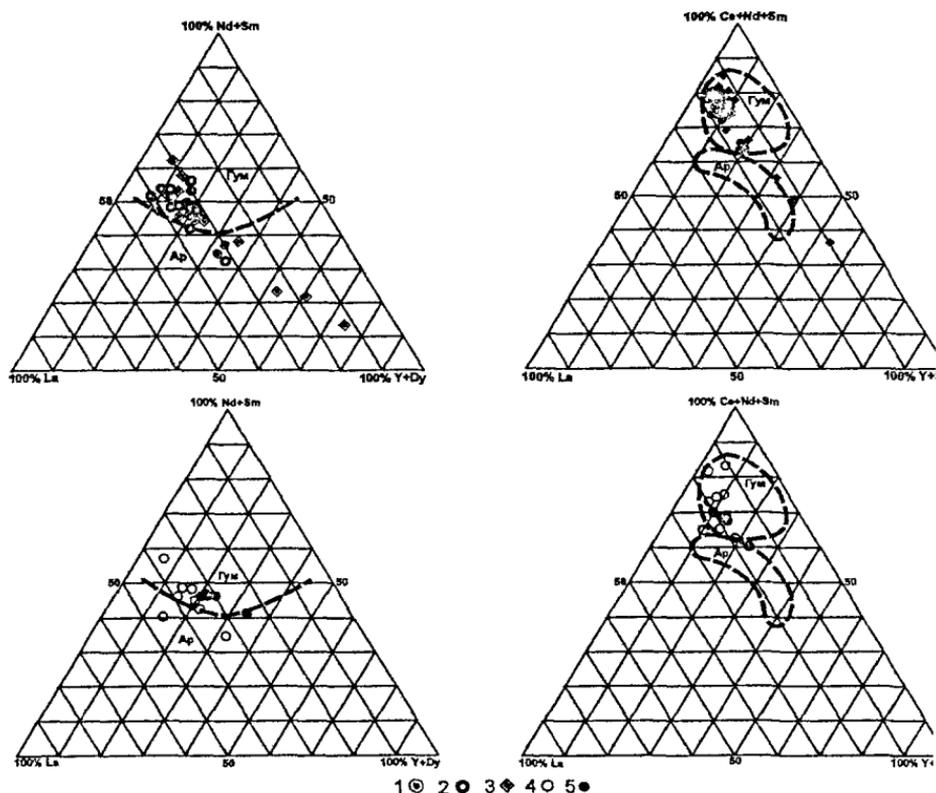


Рис 4.3 Диаграммы $La-(Nd+Sm)-(Y+Dy)$, $La-(Ce+Nd+Sm)-(Y+Dy)$ нанесенными фигуративными точками монофракций глауконита горизонт палеогена: 1 - каневский, 2 - бучакский, 3 - киевский, ярусы мела 4 - альбский, 5 сеноманский

Незначительные размеры глауконитов определяют их быстрый вывод из геохимически активного слоя, лантаноиды характеризует относительно короткий промежуток времени, отражают фациальные особенности, в первую очередь состав донных вод, подверженный сильным вариациям в условиях мелководного эпиконтинентального морского бассейна. Коэффициенты (особенно средние значения), характеризующие более статичные условия (климат, тектонический режим), по сравнению с быстро меняющиеся фациальными, более информативны. Для фосфоритов и глауконитов сеномана характерна близость большинства коэффициентов (Ce/Ce^* , $\Sigma Ce/\Sigma Y$, La/Yb , La/Sm , Ce/Sm , Yb/Sm , Y/Sm), отражающих фациальные и климатические условия, что подтверждает достоверность проведенных реконструкций осадкообразования.

Пириты

Элементные составы диагенетических пиритов чехла Воронежской антеклизы менее информативны, по сравнению с фосфоритами и глауконитами, для реконструкций условий осадкообразования. Пириты образуют конкреции (нодули, стяжения) диаметром до 10 см, встречаются ложные конкреции в виде сростков шаровидных агрегатов, биоморфозы по растительным остаткам (особенно для мезозоя) Радиально-лучистые конкреции пирита встречаются преимущественно в глинистых породах, их внешняя часть сложена крупными (до 5 мм) копьевидными пирамидальными кристаллами с дендритовидным строением, выклинивающимися к центру конкреции, внутренняя зона представлена тонкодисперсным пиритовым материалом с намечающимися гранными формами Концентрически зональные конкреции свойственны песчаным породам, часто имеют югистую поверхность, с отдельными головками кубических кристаллов и их скоплений. Неоднородное строение конкреций обусловлено неравномерным распределением пирита, образующим «сплошные» концентрические зоны, толщина которых увеличивается от центра к периферии. Центральная часть конкреции и промежутки между «сплошными» зонами сложены пиритом, цементирующим обломочный материал вмещающей породы, представленный кварцем, небольшим количеством зерен магнетита, ильменита, обуглившейся древесины Жилвные стяжения пирита, в редких случаях со скорлуповатой отдельностью, представляют собой однородные, очень плотные и крепкие образования, являющиеся, предположительно, псевдоморфозами по ископаемой древесине Бугельский и др., 2003)

Возможность применения лантаноидов для реконструкций осадкообразования обусловлена сорбционным характером их вхождения в состав пиритов Элементный состав и строение пиритов достаточно сильно зависят от состава вмещающих отложений: более высокие содержания элементов характерны для пиритов, развитых в глинисто-обломочных

породах, низкие – в карбонатных. Среди изученных сульфидов железа наиболее высокие контрастные содержания элементов, особенно Ag и Au, определены для пиритов девона, для пиритов юры и мела концентрации элементов в целом близки, менее контрастны, незначительные содержания элементов наблюдаются в пиритах карбона, железистых стяжений саптона. На диаграмме LREE-MREE-(HREE $\times 10$) проявлено достаточно хорошо выраженное совпадение полей развития пиритов палеозоя и мезозоя и вмещающих их пород. Распределение лантаноидов в пиритах достаточно контрастно, часто имеет в разной степени выраженный положительный европиевый максимум. Отмечается близость спектров, а также ряда коэффициентов, для пиритов карбона, юры, мела, квартера, некоторое отличие спектров пиритов девона. Для всех пиритов характерны: $Ce/La \leq 2$, очень высокие Eu/Eu^* , достаточно близкие Ce/Ce^* , соответствующие эпипериконтинентальным обстановкам; низкие средние $\Sigma(REE+Y)$, особенно в пиритах мезозоя (17,5 г/т), более высокие в пиритах девона (84,8 г/т). Достаточно хорошо выражено более низкое значение $\Sigma Ce/\Sigma Y$ в пиритах мезозоя (≤ 4), по сравнению с девоном.

Применение диагенетических конкреций для реконструкций осадкообразования обусловлено их высокой сорбционной способностью, широким распространением в пределах чехла. Наиболее информативны фосфориты. Значения $La/Yb-13,0-15,0$, $La/Sm-5,5$; $Ce/Sm-10,7$, $Yb/Sm-0,6$, $Y/Sm-3,0$, поле развития фосфоритов сеномана на диаграмме LREE-MREE-(HREE $\times 10$) соответствуют глубине осадкообразования 100-150 м в обстановках эпиконтинентальных морских бассейнов, внутреннего шельфа Мирового океана. Глаукониты менее информативны, в то же время средние значения коэффициентов с большой степенью достоверности характеризуют климат, фациальные обстановки. Элементные составы пиритов гораздо менее информативны, могут рассматриваться в качестве дополнительных индикаторов обстановок осадконакопления. На основании распределения лантаноидов в фосфоритах, глауконитах уточнены климатические условия центральной части Восточно-Европейской платформы, определяемые как семиаридные-семигумидные в течении валанжинского и сеноманского веков, при более выраженной аридизации для валанжина.

Таким образом, можно сформулировать второе защищаемое положение: *распределение лантаноидов в фосфоритах, глауконитах, пиритах может служить критерием условий седиментации, глубины осадконакопления, палеоклиматической обстановки.*

Глава 5. ЛАНТАНОИДЫ КАК ИНДИКАТОРЫ ОБСТАНОВОК ОБРАЗОВАНИЯ МЕТАОСАДОЧНЫХ ПОРОД, ПРОТЕРОЗОЯ

Главными задачами, решаемыми в главе, являются: определение информативности лантаноидов для реконструкций осадкообразования в

протерозое, разработка геохимических критериев определения минералого-геохимической зональности протерозойских железорудных формаций, типа литогенеза, глубины образования, источников железа. В настоящее время нет единого мнения о положении железистых осадков на профиле седиментации, в глубине образования. Существуют представления об образовании магнетит-гематитовых фаций железорудных формаций в прибрежно-морских наиболее мелководных обстановках (James, 1954, 1983, Goodwin, 1973, Менард, 1985), и «обратной» минералого-геохимической зональности фаций, с наиболее глубоководными кремнисто-железистыми осадками (Плаксенко, 1959, 1966, Страхов, 1960, 1963). Благоприятные условия для образования нижнепротерозойских железорудных формаций, определили, в основном общепланетарные факторы, что обуславливает общий (глобальный) механизм формирования отдельных месторождений или бассейнов, несколько варьирующий в зависимости от конкретных обстановок. Таким образом, определение первичной фациальной зональности железорудных формаций позволит более достоверно восстановить условия образования уникальных, более не повторяющихся в истории Земли обстановок осадконакопления.

Информативность лантаноидов для реконструкций образования осадочных пород протерозоя опробирована на хорошо изученных литологическими и химическими методами (петрогенные оксиды) разрезах бурзяния (Южный Урал), тимской свиты оскольской серии (ВКМ), контрастных по воздействию эндогенных процессов на осадконакопление. Разрезы бурзянской серии нижнего рифея (айская, саткинская, бакальская свиты), изученные на северо-востоке Башкирского мегаантиклинория, не содержат пирогенной примеси в составе глинистых пород, что обуславливает отсутствие вулканической деятельности при формировании осадочной последовательности бурзяния в пределах рассматриваемой территории (Маслов и др., 2004). Для тимской свиты отчетливо прослеживается связь осадконакопления с эндогенной деятельностью (активизацией глубинных разломов, магматизмом, вулканизмом, метасоматозом), что подчеркивается наличием в разрезе прослоев эффузивов и метавулканитов, разнообразных по составу метасоматитов, образованием колчеданных рудообразующих систем, наличием разномасштабных окolorудных изменений (Созинов и др., 1988, Чернышов, 2001, 2004). В результате изучения сделаны выводы: $Ce/La < 2$, высокие значения Eu/Eu^* , однозначно определяют воздействие эндогенных процессов на осадкообразование, но форма их проявления может быть различна (эффузивные процессы, вулканизм, гидротермальная деятельность), реконструкции условий седиментации на основании коэффициентов, графиков, диаграммы LREE-MREE-(HREE $\times 10$) полностью согласуются с ранее проведенными исследованиями, особенно вариации $\Sigma Ce/\Sigma Y$ при определении типа литогенеза бурзяния. Таким образом, подтверждена

возможность реконструкций осадкообразования в протерозое на основании поведения лантановидов в терригенных породах

Курская серия нижнего протерозоя (ВКМ)

Изучение элементного и вещественного состава пород курской серии проведено для месторождений Оскольского железорудного района *Коробковского (Стретенская залежь), Лебединского, Стойло-Лебединского, Стойленского*; Михайловского железорудного района *Михайловское*, месторождений Белгородского железорудного района Курская серия представлена *стойленской* и *коробковской свитами*. В составе стойленской свиты (мощность до 600 м) выделяют *нижнюю - песчаниковую* (прослой, линзы конгломератов и гравелитов в нижней части разреза, фукситовые и мусковитовые метапесчаники в средней части, кварцитопесчаники с разрозненными прослоями кварцево-сланцевых сланцев в верхней части), *верхнюю - сланцевую*, сложенную филлитовидными кварцево-мусковитовыми, мусковит-биотитовыми, биотитовыми сланцами. В разрезе свиты наблюдаются маломощные прослои безрудных кварцитов, состоящие в основном из кварца, карбонатов, реже хлорита

Коробковская свита имеет мощность до 700 м, иногда больше, представлена *железорудными подсвитами* – *нижней, верхней, сланцевыми подсвитами* – *межрудной, надрудной*. Мощность и состав свиты испытывают значительные вариации, общим для изученных месторождений является. 1) внутреннее строение железорудных подсвит имеет слоистый характер за счет перемежаемости в разрезе пластов магнетитовых, гематит-магнетитовых, амфибол-магнетитовых, биотит-магнетитовых кварцитов, как правило, в центральных частях железорудных подсвит преобладают магнетитовые и гематит-магнетитовые кварциты, в кровле и подошве - карбонатно-магнетитовые, малорудные и безрудные кварциты, 2) сланцевые подсвиты сложены филлитовидными сланцами кварц-биотитового, кварц-серицитового, кварц-мусковит-биотитового, иногда кварц-карбонат-сланцевого и кварц-хлорит-серицитового составов, часто слабо углистыми, с примесью пирита, пирротина, реже марказита; *надрудная* подсвита, характеризуется большим, по сравнению с *межрудной* подсвитой, содержанием углерода; в пределах Белгородского района *надрудная* подсвита часто отсутствует в разрезе

Петрогенные оксиды и элементы в породах курской серии

Изучение содержания петрогенных оксидов в *безрудных кварцитах и сланцах терригенных подсвит серии* с помощью диаграмм ФАК (Предковский, 1970); САК, АКМ (Головенко, 1977); А.Б. Ронина, З.В. Хлебниковой (1961), геохимических модулей (Юдович, 1981) позволило сделать ряд выводов: 1) многообразие петрографических типов пород области сноса, при некотором изменении их состава во времени: увеличении доли мафитов, ультрамафитов по сравнению с кислыми породами в коробковское

время, 2) большую «зрелость» осадков нижней части серии по сравнению с верхней, 3) вариации железистости выветриваемого субстрата во времени, 4) состав глинистых осадков - гидрослюдистый, гидрослюдисто-каолинистый, 5) различный генезис безрудных кварцитов стойленской свиты собственно хемогенные образования, метасоматически преобразованные обломочные породы, предположительно, кварцевые псаммиты, 6) отсутствие вулканогенного материала в осадках серии; 7) климатические условия седиментации оцениваются как гумидные, при некоторых изменениях климата до семигумидного или холодного гумидного, но однозначно не в сторону аридного

Применение диаграмм Th-Hf-Co, La-Th-Sc (Тейлор, Мак-Леннан, 1988) показало отсутствие изменения составов разрушаемых пород суши для курского времени, подтвердило наличие в области сноса различных пород (магматических комплексов различного состава, метаморфитов, осадочных образований), близких для всех месторождений Малая информативность диаграмм, особенно La-Th-Sc для составов железистых кварцитов подтверждает хемогенно-осадочный способ образования, полигенность источников железа и кремнезема в породах серии

Для элементного состава *всех пород серии* характерны следующие особенности: 1) однотипность элементного ряда с повышенными концентрациями по отношению к кларку для всех месторождений Ag, Cd, Te, Au, Bi и Ge (преимущественно для железорудных подцветов), что определяет общий механизм их поступления в бассейн седиментации; 2) большинство превышающих кларк элементов представлены *исключительно халькофилами* (Перельман, 1989) - неметаллами (As, Te, Se) и металлами (Jn, Cd, Hg, Ag, Bi, Au), отдельные пробы (Zn, Cu), литофильно-халькофильным Ge, высокая миграционная способность всех элементов обуславливает возможность их концентрации как за счет экзогенных, так и эндогенных процессов, 3) вариации элементов имеет две тенденции увеличение ряда элементов с повышенными концентрациями в сланцевых подцветках по отношению к железорудным; среди сланцевых подцветов увеличение спектра элементов с высокими содержаниями от стойленской свиты к коробковской; последнее может быть частично обусловлено возрастанием роли биогенного фактора осадконакопления, увеличением содержания органического углерода в разрезе серии (Созинов и др., 1988)

Лантаноиды в породах курской серии

Изучение составов лантаноидов в породах курской серии позволило сделать следующие выводы.

1) близкие для серии значения Se/Se^* (на примере Коробковского месторождения) (табл 5 1.), вариации средних для всех месторождений (1,08-1,69), среднее для серии (1,24), определяют окраинно-континентальные

обстановки осадконакопления (Murray et al, 1990,1991), в большей мере соответствующие морским эпиплатформенным,

Таблица 5 1

Средние коэффициенты в породах курской серии (Коробковское месторождение) стрелками показано изменение коэффициентов, характеризующих фациальные условия

средние	стойленская свита		коробковская свита			
	метапесчаники нижней подсвиты	сланцы верхней подсвиты	кварциты нижней подсвиты	сланцы нижней подсвиты	кварциты верхней подсвиты	сланцы верхней подсвиты
$\Sigma(\text{REE}+\text{Y})$ (г/т)	20,3	138,2	13,97	120,7	18,47	118,8
Ce/La	2,09	8,12	1,82	2,33	2,15	2,18
Eu/Eu*	0,64	0,85	1,7	0,7	1,19	0,6
Ce/Ce*	1,16	1,23	1,08	1,22	1,16	1,23
$\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$	3,23	5,48	1,04	3,97	1,95	5,1
La/Yb	8,34 ←	6,4 ←	4,27 →	10,28 ←	5,79 →	15,91
La/Sm	8,07 ←	2,55 →	5,01 →	5,67 ←	5,64 →	6,74
Ce/Sm	16,41 ←	16,35 ←	8,52 →	13,17 ←	10,25 →	14,68
Yb/Sm	1,06 ←	0,4 →	1,55 ←	0,65 →	1,25 ←	0,44
Y/Sm	5,81 ←	2,44 →	11,33 ←	3,3 →	10,98 ←	2,6

2) образование серии представляет собой единый трансгрессивно-регрессивный этап развития бассейна, с максимумами трансгрессии, приходящимися на железорудные подсвиты, в меньшей мере, на межрудную сланцевую подсвиту, трансгрессивная фаза представлена стойленской свитой, регрессивная – надрудной сланцевой подсвитой;

3) внутри всех подсвит находят отражение трансгрессивно-регрессивные циклы высоких порядков (рис. 5.1.) регрессивные для сланцевых (песчаниковых) подсвит, особенно для верхнестойленской и нижней коробковской; трансгрессивные для железорудных подсвит; для последних проявлена цикличность еще более высоких порядков, отражающаяся в изменении минерального состава кварцитов. Отсутствие такой цикличности в сланцевых подсвитах связано с менее выраженной зависимостью между изменением физико-химических условий осадкообразования и седиментацией пелитов по сравнению с железистыми осадками (Полищук и др, 1970),

4) на основании коррелятивных зависимостей определены закономерности, характеризующие условия образования курского времени. а) увеличение мористости обстановок осадкообразования (La/Yb) сопровождается уменьшением влияния климата ($\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$), уменьшением суммы лантаноидов (ΣREE), возрастанием роли эндогенного вещества в зоне осадконакопления (Eu/Eu*, Ce/La); б) изменение суммы лантаноидов в породах с увеличением глубины (удаленности) от суши обстановок седиментации обусловлено характером фракционирования лантаноидов, в)

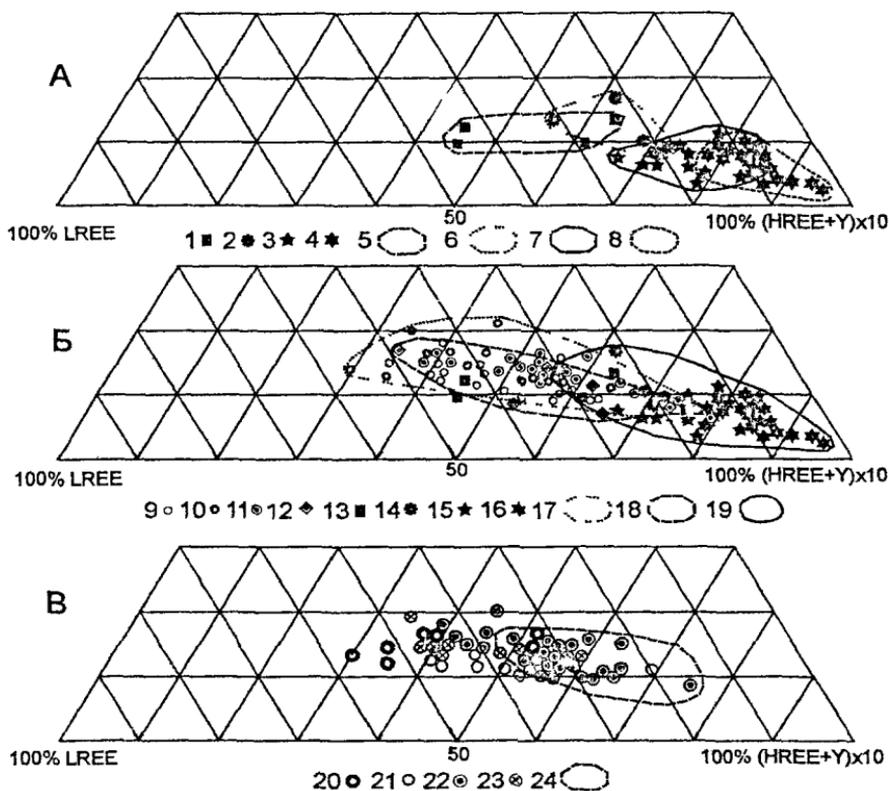


Рис 5 2 Диаграмма LREE-MREE- (HREEx10) для пород курской серии А - кварциты рудные и безрудные 1 - слаборудные и безрудные, 2 - силикатно-магнетитовые, 3 - магнетитовые, куммингтонит-магнетитовые, 4 - магнетитовые, гематит-магнетитовые, 5-8- поля развития кварцитов, Б - сланцы, метапесчаники, безрудные и рудные кварциты 9 - мусковитовые, 10 - мусковит-биотитовые, 11 - биотитовые, 12 - метапесчаники, 13-16 - кварциты, поля развития 17 - сланцев, 18 - метапесчаников, 19 - кварцитов, В - сланцы безрудных подцвет 20 - нижней стойленской, 21 - верхней стойленской, 22 - нижней коробковской, 23 - верхней коробковской, 24 - поле развития фосфоритов сенамана

На основании распределения лантаноидов кварциты на диаграмме (рис 5 2) образуют фациальный ряд (от наиболее глубоководных к мелководным) гематит-магнетитовые, магнетитовые→магнетитовые, куммингтонит-магнетитовые→силикатно-магнетитовые→слаборудные и безрудные (рис.5.2 А.) Фациальный ряд серии на профиле седиментации имеет следующий вид (от наиболее глубоководных к мелководным

образованиям) (рис 5 2 Б). рудные кварциты→малорудные и безрудные кварциты→сланцы (биотитовые→мусковит-биотитовые и мусковитовые) Положение метапесчаных пород на профиле не имеет четкого положения, обусловлено некоторым «утяжелением» их спектров за счет аксессуарных минералов, в частности, малакона Сланцы межрудной подсветы характеризуются наиболее глубоководными условиями образования среди метапелитов сланцевых подсвет, фигуративные точки сланцев совпадают с полем развития фосфоритов сеномана (рис.5.2.В.)

Перекрытие полей безрудных, слаборудных кварцитов и сланцев на диаграмме имеет несколько вариантов объяснения 1) безрудные кварциты - первоначально обломочные породы (кварцевые псаммиты), залегающие в виде линз среди глинистых осадков; 2) безрудные кварциты - хомогенно-глинистые или хомогенно-обломочные осадки, образованные в локальных углублениях дна при уменьшении терригенной составляющей; 3) образование слаборудных кварцитов связано с локальными изменениями физико-химических условий осадконакопления, приведших к концентрации кремнисто-железистых осадков по отношению к терригенным

Возможность определения глубины осадкообразования курского времени обусловлена

1) в работах (Балашов, 1976; Конди, 1983; Тейлор, Мак-Леннан, 1988; Фролов, 1995, Розен и др, 2006) подтверждается близкий характер большинства экзогенных процессов в протерозое и фанерозое, отсутствие принципиальных различий фракционирования лантаноидов в зоне гипергенеза;

2) за основу взяты значения $La/Yb-13,0-15,0$, $La/Sm-5,5$; $Ce/Sm-10,7$, $Yb/Sm-0,6$, $Y/Sm-3,0$, определяющие глубину осадкообразования 100-150 м, рассчитанные на основании распределения лантаноидов в фосфоритах сеномана, образованных в близких обстановках (обширный эпиконтинентальный морской бассейн) по сравнению со среднекоробковским временем, что подтверждается коэффициентами, совпадением полей сланцев и фосфоритов на диаграмме $LREE-MREE-(HREE \times 10)$ (рис.5.2.В.),

3) близкие значения Ce/Ce^* в породах серии, характеризующие перили эпиконтинентальные обстановки осадконакопления, определяют незначительную максимальную глубину седиментации кремнисто-железистых осадков,

4) доказательствами определенной глубины осадкообразования ~ 300 м кремнисто-железистых осадков являются а) железистые кварциты на диаграмме $LREE-MREE-(HREE \times 10)$ располагаются в непосредственной близости к вершине HREE, что обуславливает более глубоководные условия седиментации кремнисто-железистых осадков по отношению к глинистым; б) незначительные вариации большей части коэффициентов, характеризующих фациальные условия осадкообразования серии, подтверждают отсутствие при

седиментации контрастных по глубине обстановок, в) зона перекрытия полей развития сланцев и рудных кварцитов на диаграмме определяет близкие условия седиментации части глинистых и кремнисто-железистых осадков, что подтверждается многочисленными фациальными переходами в разрезах серии между сланцами и железистыми кварцитами (Плаксенко, 1966, Полищук и др., 1970), г) седиментация карбонатных осадков фанерозоя, отлагающихся в наиболее мористой части профиля в условиях гумидного или семигумидного климата происходит на глубине 200-300 м, что при близости условий осадконакопления сидеритов и кремнисто-железистых осадков (Холодов, Бугузова, 2004; Холодов, 2006) может служить подтверждением определенной глубины, д) отсутствие отрицательной цериевой аномалии в распределении лантаноидов в железистых кварцитах подтверждает в целом незначительную глубину накопления кремнисто-железистых осадков

На основании распределения лантаноидов на примере ряда месторождений определены глубины осадкообразования курского времени (рис 53., 54) В раннестойленское время накопление песчаных толщ

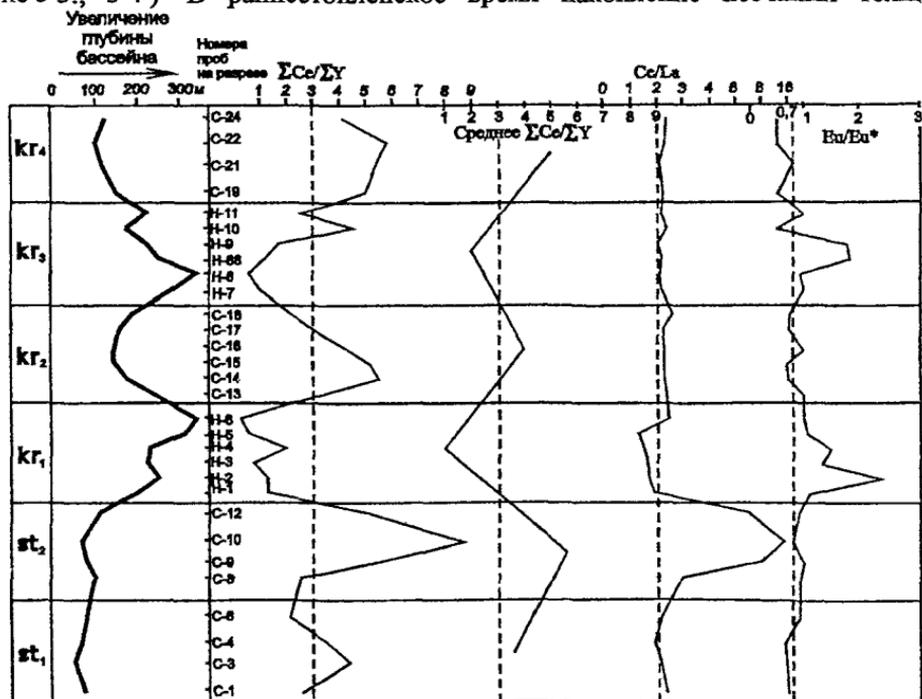


Рис 53 Трансгрессивно-регрессивный этап развития бассейна курского времени в пределах Коробковского месторождения. Соотношение глубины бассейна, значений $\Sigma Ce/\Sigma Y$, Ce/La , Eu/Eu^* в породах серии

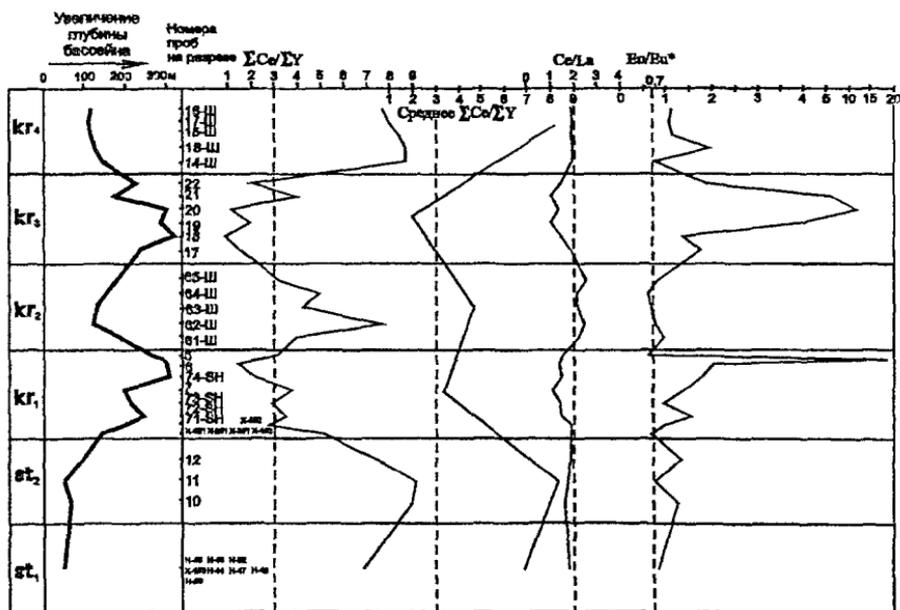


Рис 5.4 Трангрессивно-регрессивный этап развития бассейна курского времени в пределах Лебединского месторождения, вариации глубины осадконакопления, значений $\Sigma Ce/\Sigma Y$, Ce/La , Eu/Eu^*

происходило в прибрежно-морских и мелководно-морских обстановках, возможно, часть псаммитов образована в континентальных условиях. Глубина бассейна седиментации составляла около 50 м, с локальными понижениями дна, предположительно до 100 м, в пределах которых накапливались глинисто-хемогенные осадки, при метаморфизме преобразованные в безрудные кварциты. Скорости осадкообразования в бассейне раннестойленского времени определяются как достаточно высокие, нивелирующие различия в сумме редких земель для обломочных и глинистых пород. В позднестойленское время осадкообразование происходило в мелководно-морских условиях с довольно устойчивыми во времени фаціальными обстановками и глубинами седиментации ~100 метров. Накопление кремнисто-железистых осадков в ранне- и среднекоробковское время происходило в наиболее удаленных от суши обстановках морского бассейна на глубинах ~300 м. Глинистые осадки среднекоробковского времени, преобразованные в сланцы междуродной сланцевой подсыты, отлагались на глубинах 100-150 м. Седиментация глинистых осадков позднекоробковского времени происходила в достаточно стабильных мелководно-морских условиях на глубинах около 100 м.

Определенные глубины образования осадков курского времени, железистых кварцитов, сопоставимы с результатами реконструкции образования докембрийских полосчатых железорудных формаций (тип оз Верхнего) (Windley, 1999) осадкообразование происходит в шельфовой зоне пассивной окраины континента (глубины - 200-300 м), глубина образования слабрудных и безрудных кварцитов - 50-100 м, гематит-магнетитовых кварцитов >150 м.

Таблица 5.2

Средние значения коэффициентов в породах курской серии				
Курская серия		количество проб	Eu/Eu*	Ce/La
Стойленская свита		24 обр	0,9	2,92
Коробковская свита	сланцевые подсвиты	38 обр	0,82	2,2
	железорудные подсвиты	40 обр	2,31	1,84

Для пород курской серии вариации средних Eu/Eu^* и Ce/La (табл 5.2), характеризуют близкие значения коэффициентов для безрудных подсвит, высокие Eu/Eu^* , $Ce/La < 2$ для железорудных подсвит, что доказывает высокую роль эндогенного вещества при образовании кремнисто-железистых осадков

Лантаноиды в породах нижнепротерозойской железисто-кремнисто-сланцевой формации криворожского бассейна

Изучено распределение лантаноидов в породах криворожской серии в пределах Украинского кристаллического щита (УЩ), являющейся возрастным аналогом курской серии. Содержания редкоземельных элементов заимствованы из работы Ю.А. Балашова (1976) (табл 63)

Таблица 5.3

Средние значения коэффициентов в породах криворожской серии			
свита	Ce/La	Ce/Ce*	$\Sigma Ce/\Sigma Y$
верхняя (K_3)	1,9	1,07	3,5
средняя железорудная (K_2)	1,89	1,57	2,6
нижняя (K_1)	2,03	1,57	4,1

Для криворожской серии характерны теми же особенностями распределения лантаноидов, что и для курской серии: низкие $\Sigma(REE+Y)$ в джеспилитах; низкие $\Sigma Ce/\Sigma Y$ в средней железорудной толще, $Ce/La < 2$ для железорудных и сланцевых горизонтов средней свиты; высокие Eu/Eu^* для железистых горизонтов, близкие Ce/Ce^* для пород разреза (табл 5.3.). Фигуративные точки составов лантаноидов на диаграмме LREE-MREE-(HREEx10) (рис 5.5) определяют фациальный ряд седиментации: (от наиболее глубоководных к мелководным образованиям) рудные (магнетитовые) роговики и джеспилиты → карбонатные породы → карбонатно-магнетитовые, силикатно (амфиболит, хлорит)-магнетитовые и безрудные роговики → сланцы → обломочные породы (метапечаники, гравелиты,

седиментации; 2) железорудные толщи в пределах ВКМ и УЩ характеризуются, «обратной», по Н.М. Страхову, минералого-геохимической зональностью фаций, с наиболее глубоководными условиями накопления кремнисто-железистых осадков; 3) совпадение фигуративных точек карбонатных пород и джеспилитов на диаграмме LREE-MREE-(HREE $\times 10$) (рис.5 4) подтверждают выводы об определенной глубине седиментации кремнисто-железистых осадков; 4) высокие Eu/Eu^* , $Ce/La < 2$ для железорудных толщ доказывают поставку части железа за счет эндогенных процессов; 5) климат криворожского времени на основании $\Sigma Ce / \Sigma Y$ в целом определен как гумидный, саксаганского времени - гумидный или семигумидный, климат курского времени - гумидный для безрудных подцвет, гумидный-семигумидный для железорудных подцвет.

На основании широкого набора эмпирических данных, системно характеризующих отдельные месторождения железистых кварцитов, можно сформулировать третье защищаемое положение: *распределение лантаноидов в джеспилитовых толщах курской и криворожской серий позволяет определить «обратный» тип минералого-геохимической зональности с наиболее глубоководными гематитовыми и магнетитовыми фациями, тип литогенеза (гумидный для сланцевых подцвет, гумидный-семигумидный для железорудных); глубины седиментации курского бассейна (50-300 м), полигенный источник железа.*

Глава 6. МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В КОРАХ ВЫВЕТРИВАНИЯ КУРСКОЙ СЕРИИ КАК ИНДИКАТОРЫ ЗОНАЛЬНОСТИ И УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ

Объектом изучения выступают коры выветривания, широко распространенные в пределах КМА. В работе ставится задача уточнения зональности и стадийности корообразования на основании поведения элементов

Коры выветривания железистых кварцитов

Кора выветривания железистых кварцитов изучена в пределах Михайловского и Лебединского железорудных карьеров, зональность коры рассматривается по А.П. Никитиной (1968), В.Н. Клекль (1976), В.И. Сиротину (1980, 1988). Приведены результаты изучения распределения элементов в коре выветривания железистых кварцитов: 1) содержания большинства элементов находится на уровне кларка, в разной степени повышены концентрации Zn, Ge, As, Se, Ag, Cd, Te, Au, Bi, U; характерны области резких изменений содержаний элементов, приуроченные к границам нижних зон; 2) распределение лантаноидов в зоне I носит унаследованный характер по отношению к кварцитам (рис 6.1., 6.2); отмечается существование в разрезе зон с высокими содержаниями лантаноидов (преимущественно за счет легких земель, что подтверждается увеличением

La/Yb, $\Sigma Ce/\Sigma Y$); хорошо выражена отрицательная корреляция между $\Sigma(REE+Y)$ и Eu/Eu^*

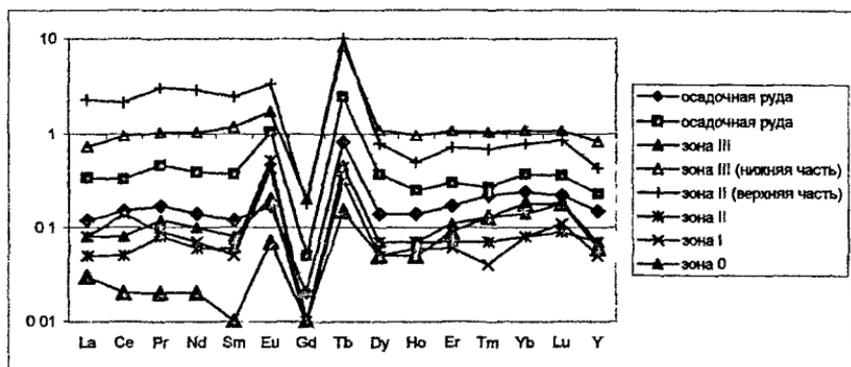


Рис 6.1 Распределение лантаноидов в коре выветривания железистых кварцитов (Михайловское месторождение)

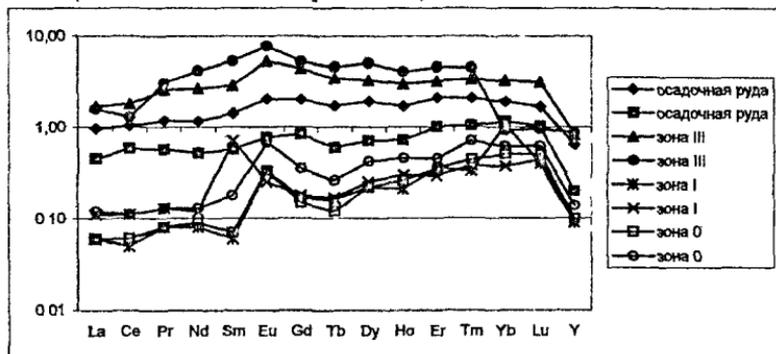


Рис 6.3 Распределение лантаноидов в коре выветривания железистых кварцитов (Лебединское месторождение)

Коры выветривания филлитовидных сланцев

В юго-западной части КМА (Белгородская область) изучены элементные составы бемитового (Мелехово-Шебекинское, Висловское месторождения) и гиббситового (Ольховатское месторождение, Игуменский участок) профилей бокситоносной коры выветривания филлитовидных сланцев курской серии, перекрытые глинисто-карбонатными породами верхневизейского подъяруса нижнего карбона. Разрезы коры выветривания бемитового и гиббситового профилей приводятся в многочисленных публикациях (Никитина, 1968, Латеритные, 1976, Сиротин, 1980, 1988, Савко, 1984, Савко, Додатко, 1991, Сиротин и др., 2005). Результаты изучения элементов в коре выветривания филлитовидных сланцев следующие.

1 Содержания большинства элементов во всех породах близки к кларку или незначительно его превышают, до 10 и более раз повышены Sc, As, Au, Ag, Cd, Te, W, Hg, В1. Выделяются группы относительно подвижных и инертных элементов, близких для каждого конкретного разреза. Отчетливо выделяются два интервала повышенных концентраций элементов: *верхний*, соответствующий зоне IV, *нижний*, не всегда отчетливо выраженный в интервалах I, II, III зон, часто приуроченный к границам нижних зон коры

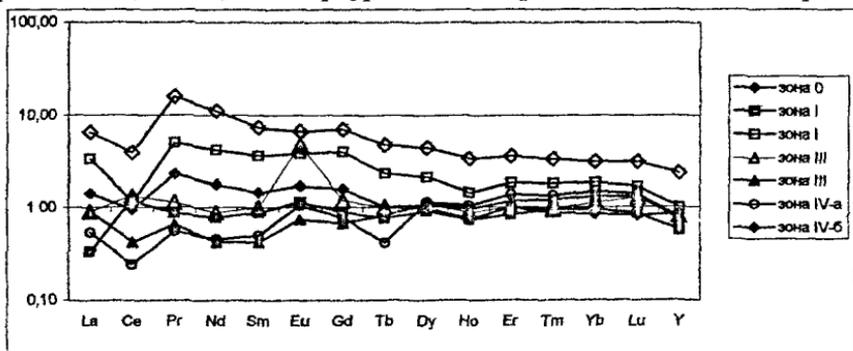


Рис 6 3 Распределение лантаноидов в бокситоносной коре выветривания филитовидных сланцев (бемитовый профиль) (Мелухово-Шебекинское месторождение, скв 1960)

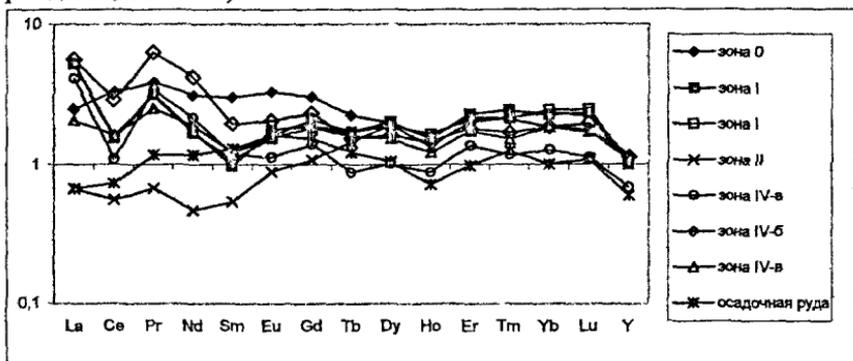


Рис 6 4 Распределение лантаноидов в бокситоносной коре выветривания филитовидных сланцев (гиббситовый профиль) (Ольховатское месторождение, скв 1185)

2 Распределение лантаноидов в бокситоносной коре не имеет принципиальных различий для бемитового и гиббситового профилей (на примере скв 1960, 1185) (рис 6 3, 6 4). Максимальные значения $\Sigma(\text{REE}+\text{Y})$ приурочены во всех изученных разрезах к подзоне бокситов IV-б (*верхний* максимум концентрации), в подзонах дебокситизации IV-а и IV-в сумма

лантаноидов уменьшается. Увеличение $\Sigma(\text{REE}+\text{Y})$ происходит как правило за счет легких земель, что подтверждается спектрами распределения, возрастанием (часто очень резким) La/Yb , $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$. Для коры характерны промежуточные зоны концентрации лантаноидов (*нижний* максимум), развитые преимущественно на границах нижних зон (I-II, II-III), в пределах зоны II. В коре выделяются горизонты резкого увеличения тяжелых земель, как правило, не имеющее четкого положения в разрезе, приуроченные к нижним зонам профиля. Хорошо проявлена положительная корреляция между $\Sigma(\text{REE}+\text{Y})$, La/Yb , $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$ и отрицательная с Eu/Eu^* .

Интерпретация поведения элементов

Строение кор выветривания сланцев и железистых кварцитов в пределах КМА имеет сходство, особенно выраженное в нижних зонах профиля: 1) близкие ряды подвижных и инертных элементов; 2) наследование корой элементного состава материнской породы; 3) общие тенденции поведения лантаноидов: сопряжение в разрезе горизонтов с комплементарным обогащением легкими и тяжелыми землями: увеличение легких земель сопровождается ростом $\Sigma(\text{REE}+\text{Y})$, La/Yb , $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$, уменьшением Eu/Eu^* ; увеличение тяжелых земель – обратной тенденцией изменения коэффициентов; 4) наличие *нижнего*, не всегда отчетливо выраженного, интервала концентрации элементов (коры по сланцам и кварцитам), более отчетливо фиксируемого лантаноидами, ранее нижний интервал накопления не выделялся (Латеритные..., 1976); *верхнего*, связанного с IV зоной бокситоносной коры.

Нижний интервал концентрации, обусловленный частичным накоплением или перераспределением тяжелых земель не характерен для кор выветривания магматических пород (Балашов, 1976). Образование интервала обусловлено сочетанием нескольких эпох корообразования: развитием *ранневизейской* латеритной коры с зональностью 0-I-II-IV, 0-I-II-III-IV (Сиротин, 1980, 1988) на бескварцевых продуктах более древней *досреднедевонской* коры с зональностью 0-I-II, 0-I-II-III; наложением зоны свободного глинозема на разные уровни зрелости более глубоких горизонтов. Существует мнение (Шевырев и др., 2004), что корни имеют протерозойский возраст, поскольку линейные коры мощностью до 500 м могли формироваться только при высоком стоянии региона после завершения складчатости и пенепленизации. Нижний интервал концентрации элементов в корах выветривания фиксируется в большей мере распределением лантаноидов (увеличение $\Sigma(\text{REE}+\text{Y})$, возрастание тяжелых земель), в меньшей мере – рядом микроэлементов, служит подтверждением сочетанием нескольких эпох корообразования в истории региона, представляет «корни» более древней досреднедевонской коры.

На основании вышеизложенного можно сформулировать четвертое защищаемое положение. *распределение микроэлементов в коре*

выветривания железистых кварцитов и сланцев КМА подчеркивает единство процессов корообразования, наличие в бокситоносной коре двух интервалов концентрации лантаноидов подтверждает существование по крайней мере двух эпох корообразования, - досреднедевонской и доверхневизейской

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных автором исследований с учетом анализа литературных данных получены следующие основные результаты:

1. Многочисленные примеры распределения лантаноидов в современных осадках и конкрециях, осадочных породах, диагенетических конкрециях и минералах фанерозоя, метаосадочных породах протерозоя доказывают информативность редких земель для реконструкций обстановок осадкообразования. Задачи, решаемые с помощью лантаноидов, разнообразны: определение типа литогенеза; глубины бассейна седиментации, выделение разноранговых трансгрессивно-регрессивных циклов; характеристика тектонической обстановки; оценка влияния эндогенных процессов на образование железорудных толщ протерозоя; детализация зональности кор выветривания, определение истории их развития

2. Разработанная диаграмма LREE-MREE-(HREE $\times 10$), коэффициенты позволяют определять глубину морских бассейнов, сравнивать между собой по глубине осадкообразования морские бассейны, фрагменты бассейнов, временные этапы развития бассейна; выделять разноранговые трансгрессивно-регрессивные циклы. Универсальность диаграммы подчеркивается возможностью ее применения для терригенных и хемогенных осадочных пород фанерозоя и протерозоя, разновозрастных диагенетических конкреций.

3. На основании лантаноидов разработаны геохимические критерии определения минералого-геохимической зональности раннепротерозойских железорудных формаций, проведены реконструкции климата, глубины седиментации, определены источники железа для курской и криворожской серий.

4. На основании лантаноидов уточнены климатические условия осадкообразования ряда стратиграфических подразделений в пределах Воронежской антеклизы, в частности живецкого и франского веков, раннего, и особенно, верхнего мела

5. Подтверждена сложная история формирования кор выветривания в пределах юго-западной части территории КМА, обусловленная наложением как минимум двух эпох корообразования досреднедевонской и доверхневизейской

7 Осуществлен переход от качественной к количественной оценке типа климата, глубины осадкообразования

Публикации по теме диссертации

Статьи в журналах, сборниках, материалах конференций, симпозиумов, совещаний

- 1 Палеофациальные условия образования сланцев курской серии КМА (по результатам изучения распределения REE) // Вестн Воронеж ун-та. Сер геол - №7 -1999 - С 39-43 (соавт А.Н Зеленская, В И Сиротин)
- 2 Редкоземельные и малые элементы как индикаторы обстановок осадконакопления (на примере Воронежской антеклизы) // Вестн Воронеж ун-та. Сер геол - № 8 - 1999. - С.38-45 (соавт А.Н Зеленская, Г В Войцеховский)
- 3 Распределение редкоземельных элементов на фациальном профиле осадконакопления в отложениях нижнего протерозоя (район КМА) // Сборник науч трудов аспирантов ВГУ - Ч II - Экономика и естественные науки - 1999 - С 52-59 (соавт А.Н Зеленская)
- 4 Новые данные по распределению редкоземельных и малых элементов в сеноманских фосфоритах Воронежской антеклизы // Вестн Воронеж ун-та. Сер геол - №3(9) - 2000 -С 95-101 (соавт Г В Войцеховский, А.Н Зеленская)
- 5 Геохимические особенности фосфоритов и марказитов как индикаторов геодинамических обстановок для плитной стадии развития (на примере Восточно-Европейской платформы) // Мат-лы к литолог совещанию «Литология и полезные ископаемые центральной России» - Воронеж ВГУ, 2000 - С 104 (соавт В М Ненахов, Г В Войцеховский, А.Н Зеленская)
- 6 Распределение редкоземельных и малых элементов в диагенетических минералах железа Воронежской антеклизы // Вестн. Воронеж ун-та. Сер геол. - №11 - 2001 - С 77-83 (соавт Ю Ю Бугельский, В М Новиков, А.Д Слукян, Г В Войцеховский, А.Н Зеленская).
- 7 Редкоземельные и малые элементы в железистых конкрециях как индикаторы геодинамических обстановок осадконакопления // Мат-лы межд конф «Современная геодинамика, глубинное строение и сейсмичность платформенных территорий и сопредельных регионов» - Воронеж, 2001 - С. 214-215. (соавт В И Сиротин, Ю Ю Бугельский, В.М Новиков, А.Д. Слукян, Г.В Войцеховский, А.Н Зеленская)
- 8 Особенности распределения редкоземельных элементов и элементов-примесей в железистых кварцитах, корях выветривания и осадочных железных рудах (на примере Лебединского и Михайловского железорудных карьеров КМА // Вестн Воронеж ун-та. Сер геол -№12 -2001.- С 69-78 (соавт Г.В. Войцеховский, А.Н Зеленская)
- 9 Новые данные по распределению элементов-примесей в диагенетических образованиях Воронежской антеклизы // Геохимия - № 4 - 2002.- С 450-458. (соавт В.М Ненахов, В И. Сиротин, Г.В. Войцеховский, А.Н Зеленская)
- 10 Конкреции осадочного чехла Воронежской антеклизы как геохимические индикаторы зон повышенной проницаемости земной коры // Доклады Академии Наук - Т.385. - № 4 -2002. - С. 21-523 (соавт В И. Сиротин, Г В. Войцеховский).
11. Особенности поведения европия в осадочных породах фанерозоя и метаосадочных породах докембрия (на примере ВКМ) // Вестн Воронеж. ун-та. Сер Геология - №1 - 2002 - С 69-73 (соавт В И Сиротин, Г В Войцеховский)

- 12 Особенности поведения европия в экзогенных условиях (чехол Воронежской антеклизы // Проблемы геодинамики и минерализации Восточно-Европейской платформы Мат-лы Межд конф (В двух томах), Воронежский госуниверситет - Воронеж, 2002 - С 324-327.
- 13 Особенности распределения редкоземельных элементов в железистых кварцитах (на примере Лебединского месторождения КМА) - Там же - С 327-329 (соавт В И Сиротин, Г В Войцеховский)
- 14 Редкоземельные и малые элементы как индикаторы условий образования железистых кварцитов (на примере Лебединского месторождения КМА) коры // Доклады Академии Наук. - Т. 386 - № 5 - 2002 - С 668-671 (соавт В И Сиротин, Г В Войцеховский).
- 15 Микроэлементы в бокситоносных корах выветривания курской серии КМА // Геологи XXI века Тезисы Всерос науч конф. студентов, аспирантов и молодых специалистов, Саратов - Саратов, Изд-во СО ЕАГО, 2003 - С 51-54 (соавт Г.Ю.Лобода)
- 16 Литологические и геохимические особенности песчаных толщ как основа их корреляции (на примере альба и сеномана Воронежской антеклизы) // Вестн Воронеж ун - та. Сер Геология. - № 1 - 2003 - С 21-36 (соавт. В И Сиротин, С А Коваль, Ю Ю Бугельский, Г В Войцеховский, А.С. Никкульшин, В С Серегина).
- 17 Редкоземельные элементы как индикаторы цикличности девонских отложений Воронежской антеклизы // Генетический формационный анализ осадочных комплексов фанерозоя и докембрия Мат-лы 3-го Всерос литолог совещания, Москва. - М. Изд-во Моск. ун-та, 2003 - С. 307-309 (соавт В.И Сиротин, Г.В Войцеховский)
- 18 Редкие земли как индикаторы обстановок осадкообразования в раннем протерозое (на примере курской серии КМА) - Там же - С 254-256 (соавт. В И Сиротин, Г В Войцеховский)
- 19 Микроэлементы в глауконитах альба и сеномана Воронежской антеклизы (применение для целей палеогеографического анализа) // Мат-лы VI между конф «Новые идеи в науках о земле» - М, 2003 - С 182 (соавт. В И. Сиротин, Ю Ю Бугельский, В.М. Новиков, А.Д Служкин, С А. Коваль, Г.В Войцеховский)
- 20 Сопоставление структурно-текстурных и геохимических особенностей отложений альба и сеномана Воронежской антеклизы для целей палеогеографии - Там же. - С 183 (соавт В.И Сиротин, С.А. Коваль, Г В Войцеховский, А.С Никкульшин).
- 21 Диагенетические минералы как индикаторы цикличности и перерывов в осадконакоплении Воронежской антеклизы // Вестн Воронеж ун-та. Сер Геология -№ 2.-2003 -С 40-56 (соавт Ю.Ю Бугельский, В.И. Сиротин В И., В М Новиков, А Д Служкин)
- 22 Редкоземельные элементы как индикаторы условий образования метаосадочных пород нижнего протерозоя // Доклады Академии Наук. - Т. 397 - № 3 - 2004 - С.396-399
- 23 Реконструкция обстановок осадконакопления метаосадочных пород нижнего протерозоя на основе редкоземельных элементов (на примере Восточно-Европейской платформы) // Вестн Воронеж ун-та. Сер. Геология - №1. - 2004 - С.38-42
- 24 Геохимические особенности метапелитов и метапсаммитов курской серии в пределах Коробковского месторождения КМА // Тезисы докладов к межд. науч. конф «Глины и глинистые минералы», Воронеж. - Воронеж Воронеж. гос ун-т, 2004 - С.150-153 (соавт Г В Войцеховский, Ю Ю. Бугельский)

- 25 Геохимические особенности глауконитов нижнего и среднего эоцена Воронежской антеклизы как индикаторы обстановок осадконакопления - Там же - С 153-155 (соавт В И Сиротин, А В Жабин)
- 26 Литологические и геохимические особенности пород нельгесинской свиты (Адычанский стратиграфический район, Республика Саха, Якутия) // Вестн Воронеж ун-та Сер Геология - №2 - 2004 - С 79-88 (соавт Г В Войцеховский, Е Е Белявцева)
- 27 Особенности альбского этапа осадконакопления в эпиконтинентальном морском бассейне восточной части Русской плиты // Мат-лы Второго Всерос совещания «Меловая система России проблемы стратиграфии и палеонтологии» Школа «Принципы и методы стратиграфических исследований» Тезисы докладов - Санкт-Петербург, 2004 г - С 57 (соавт. А.С. Никульшин, Е.Ю. Барабошкин)
- 28 Индикаторные возможности микроэлементов для реконструкции образования нельгесинской свиты верхнего триаса // Мат-лы XXXVIII тектонического совещания «Тектоника земной коры и мантии. Тектонические закономерности размещения полезных ископаемых» - Т 2 - М · ГЕОС, 2005 - С.338-342
- 29 Микроэлементы в породах курской серии нижнего протерозоя – индикаторы геодинамических обстановок формирования - Там же - С 343-347 (соавт В И Сиротин, Ю Ю Бугельский, Г.В. Войцеховский).
- 30 Реконструкция первичного состава метаосадочных пород курской серии нижнего протерозоя (Михайловский и Лебединский рудные узлы // Геологи XXI века Мат-лы VI Всерос науч конф студентов, аспирантов и молодых специалистов, Саратов - Саратов Изд-во СО ЕАГО, 2005. - С 18-19 (соавт. Е.Е. Белявцева)
- 31 Микро- и макроэлементы в глауконитах эоцена Воронежской антеклизы – индикаторы условий образования // Вестн Воронеж ун-та. Сер Геология - № 1 - 2005 - С 18-32 (соавт А В Жабин)
- 32 Редкие земли - индикаторы фациальных обстановок образования железистых кварцитов раннего протерозоя (на примере железорудных месторождений КМА и УКЩ) // VII Межд конф «Новые идеи в науках о земле» Мат-лы докладов Т 1 - М КДУ, 2005 - С 160 (соавт В И. Сиротин, Ю Ю Бугельский, В М Новиков, А.Д Служин, Г В Войцеховский).
- 33 Реконструкция первичного состава метаосадочных пород курской серии КМА - Там же - С 161 (соавт Е Е Белявцева)
- 34 Микроэлементы как индикаторы образования нельгесинской свиты верхнего триаса (Адычанский стратиграфический район, Республика Саха, Якутия) - Там же - С 162
- 35 Новые данные по изотопии углерода и серы в фосфоритах Полпинского месторождения Воронежской антеклизы - Там же - С 247 (соавт Ю Ю Бугельский, В М Новиков, А.Д Служин, Л.П Носик, А.Д Савко, О Ю Кузнецова)
- 36 Геохимические особенности глауконитов киевского горизонта палеогена Воронежской антеклизы - Там же - С 309 (соавт А.В Жабин, В.И Сиротин, Г В Войцеховский)
- 37 Литологические и геохимические особенности песчаных толщ альба и сеномана Воронежской антеклизы и их палеогеографическое значение // Литология и полезные ископаемые №2 - 2005 - С.159-171 (соавт В.И Сиротин, С.А. Коваль, Ю Ю Бугельский, Г.В Войцеховский, А.С. Никульшин).
- 38 Редкие и редкоземельные элементы в корах выветривания курской серии КМА // Литология и полезные ископаемые - № 3 - 2005 - С 250-266. (соавт В И Сиротин, Г.В Войцеховский, Г Ю Лобода).

39. Реконструкция обстановок осадкообразования отложений девона геохимическими методами (на примере опорных разрезов Воронежской антеклизы) // Геохимия - № 8 - 2005 - С 856-864 (соавт В И Сиротин, Г.В Войцеховский, А Н Зеленская)
40. Фациальные обстановки образования железистых кварцитов КМА геохимические реконструкции // Известия Высших учебных заведений Геология и разведка - № 5 - 2005 - С 18-21 (соавт В И Сиротин, Ю Ю Бугельский, В М Новиков, А Д Слукин, Г В Войцеховский)
41. Новые данные по геохимии и минералогии месторождений фосфоритов (Полпинское, Унечское, Шигровской группы) // Вестн Воронеж ун-та. Сер Геология - № 2 -2005 - С.96-112 (соавт А.Д Савко, Ю Ю Бугельский, В М Новиков, А Д Слукин, Л П Носик, О Ю Кузнецова)
42. Глаукониты как возможные индикаторы зон повышенной проницаемости фундамента // Области активного тектоногенеза в современной и древней истории Земли Мат-лы XXXIX тектонического совещания. - Т.2 - М. ГЕОС, 2006 - С.361-364 (соавт А.В Жабин, В И. Сиротин, Г.В. Войцеховский)
43. Фосфориты Вятско-Камского месторождения палеогеографические реконструкции // Вестн Воронеж. ун-та. Сер Геология - 2006 - № 1. - С 24-31 (соавт В И Сиротин, Г В Войцеховский, А.В Жабин)
44. Воздействие тектонической активности фундамента на геохимию осадочных образований (на примере разреза девона, мела, неогена г Семилуки) // Активные геологические и геофизические процессы в литосфере Методы, средства и результаты изучения мат-лы XII междуна конф в 2 т - Воронеж: Воронежский госуниверситет, 2006 - Т.2 - С 254-258
45. Индикативные возможности микроэлементного состава фосфоритов для характеристики тектонической активности геологической среды - Там же - С 259-262 (соавт В.И Сиротин, Г.В Войцеховский)
46. Редкоземельные элементы – индикаторы обстановок образования меловых фосфоритов (на примере месторождений Воронежской и Вятско-Камской антеклиз) // Третье Всерос совещание «Меловая система России и ближнего зарубежья проблемы стратиграфии и палеогеографии Тезисы докладов - Саратов, 2006 - С.150-151 (соавт А.В Жабин, В И Сиротин, Г.В Войцеховский)
47. Индикационные возможности микроэлементов для реконструкций обстановок образования меловых толщ (на примере Воронежской антеклизы) - Там же- С 152-153 (соавт Г В Войцеховский).
48. Редкоземельные элементы как индикаторы условий образования осадочных пород палеозоя-мезозоя (на примере осадочного чехла Воронежской антеклизы) // Осадочные процессы. седиментогенез, литогенез, рудогенез (эволюция, типизация, диагностика, моделирование) Мат-лы 4-го Всерос литолог совещания - Т 1 - М ГЕОС, 2006 - С.385-388
49. Глаукониты мела и палеогена Воронежской антеклизы как индикаторы климата.- Там же - С 388-391. (соавт. В И. Сиротин, А.В Жабин, Г В Войцеховский)
50. Редкоземельные элементы в породах нижнепротерозойской железисто-кремнисто-сланцевой формации криворожского бассейна применение для реконструкции условий образования // Вестн. Воронеж ун - та. Сер Геология - 2006 - № 2 - С 117-125
51. Лантаноиды как индикаторы обстановок образования меловых фосфоритов (на примере Восточно-Европейской платформы) // Доклады Академии Наук. - 2007 - Т 414 - № 1 - С.

