

**УГЛЕРОДИСТЫЕ ПОРОДЫ В МЕЛОВЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ П-ОВА КАМЧАТСКИЙ МЫС:
ГЕОХИМИЯ, МЕТАЛЛОНОСНОСТЬ И УСЛОВИЯ НАКОПЛЕНИЯ****О.Л. Савельева¹, Д.П. Савельев¹, С.В. Палесский²**

¹ФГБУН Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, б-р Пийна 9, г. Петропавловск-Камчатский, 683006;
e-mail: savelyeva@kscnet.ru

²ФГБУН Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, пр-т акад. Коптюга 3, г. Новосибирск, 630090

Поступила в редакцию 19 апреля 2019 г.

В меловых палеоокеанических отложениях Восточной Камчатки изучены углеродистые прослои, формирование которых связано с океанскими аноксическими событиями. В углеродистых породах повышены в сравнении с вмещающими яшмами и известняками содержания элементов-примесей и благородных металлов: Ва, Cu, Ni, Zn, Mo, V, U, Y, Au, редкоземельных элементов и платиноидов. В частности, содержания Au в золе углеродистых пород достигают 0.8 г/т, Pt – 2.1 г/т. Геохимические показатели Mo/Mn и V/(V + Ni) свидетельствуют о накоплении углеродистых осадков в эвксинных условиях. Значительная аутигенная фракция Ва указывает на высокую биопродуктивность верхней части водной толщи. Высокая биопродуктивность и эвксинные условия осадконакопления обусловили обогащение углеродистых пород многими элементами-примесями. Фосфор поступал в осадки с костным детритом, который впоследствии при фоссилизации сорбировал из морской воды редкоземельные элементы и иттрий. Медь, цинк и ванадий связаны с Fe-сульфидной фазой (фрамбоидным пиритом). Благородные металлы накапливались в процессе седиментогенеза и раннего диагенеза и поступали в осадок с органикой и/или непосредственно из морской воды. В углеродистых породах они, по-видимому, находятся в форме металлоорганических соединений или входят в состав фрамбоидного пирита. Накопление осадков происходило на вершине подводной вулканической возвышенности в Тихом океане. Изученные отложения сходны с меловыми осадками, формировавшимися на вершинах внутриокеанических возвышенностей северо-западной Пацифики, где в разрезах также присутствуют углеродистые прослои. Обогащенные органикой осадки отлагались в пределах зоны кислородного минимума в периоды максимальной биопродуктивности планктона.

Ключевые слова: углеродистые породы, благородные металлы, биопродуктивность, эвксинные условия, Камчатка.

ВВЕДЕНИЕ

Углеродистые породы, называемые также черными сланцами, аккумулируют примесные элементы на этапах седиментации и диагенеза и впоследствии могут служить источником металлов для рудных месторождений [20, 33, 36, 52]. В частности, эти породы обогащены Pt, Pd и другими элементами платиновой группы (ЭПГ), а также Au [26, 38]. Катагенез, метаморфизм и гидротермальная активность могут сильно увеличить или уменьшить количество элементов-примесей, присутствующих в углеродистых породах [36]. В ряде случаев остается спорным вопрос о соотношении наложенного и синхронного осадконакопления оруденения в черных сланцах. Для решения этой

проблемы и для выяснения закономерностей первичного накопления металлов в осадочном процессе могут быть полезны данные по металлоносности неизмененных или слабо измененных черных сланцев, в частности связанных с океанскими аноксическими событиями (ОАЕ – oceanic anoxic events [46]). Уровни ОАЕ фиксируются в разрезах по повышенным содержаниям органического углерода (C_{org}) и изотопно-углеродным аномалиям [37]. Обогащение металлами углеродистых пород на уровнях ОАЕ описано многими авторами [28, 37, 40, 49, 50], в том числе имеется подробное исследование металлоносности углеродистых силицитов в триасовых отложениях Сихотэ-Алиня [5, 6, 7]. Однако для тихоокеанского региона данные по геохимии ОАЕ ограничены.

В 2005 году на п-ове Камчатский Мыс (Восточная Камчатка) среди отложений альб-сеноманского возраста были обнаружены углеродистые прослои [13]. Вмещающие их карбонатно-кремнистые отложения принадлежат смагинской породной ассоциации, образовавшейся в палеоокеанических условиях. Эта ассоциация была подробно охарактеризована М.Ю. Хотинным и М.Н. Шапиро [24, 25]. Сведения об углеродистых прослоях явились новой важной информацией о смагинской ассоциации. В данной статье рассматриваются геохимические особенности углеродистых пород в сравнении с вмещающими отложениями, их металлоносность, а также условия накопления.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОЛОЖЕНИЕ СМАГИНСКОЙ ПОРОДНОЙ АССОЦИАЦИИ И СТРОЕНИЕ ПАКЕТОВ КАРБОНАТНО-КРЕМНИСТОГО ПЕРЕСЛАИВАНИЯ

В южной части полуострова Камчатский Мыс развиты образования, формирующие аккреционный комплекс. В его составе выделена смагинская породная ассоциация мелового возраста и океанического генезиса, сложенная гиалокластитами, базальтами, яшмами и известняками. Ее фрагменты залегают в виде тектонических блоков и олистолитов в туфо-кремнистом матриксе островодужного генезиса [25]. На изданной геологической карте РФ м-ба 1:200 000 породы смагинской ассоциации вместе с туфокремнистым матриксом объединены в смагинскую свиту альб-сеноманского возраста [3, 4] (рис. 1). Заметную роль в составе смагинской породной ассоциации играют пакеты кремнисто-карбонатного переслаивания, видимая мощность которых колеблется от 1.5–2 до 10–20 м. Отложения представлены ритмичным чередованием красно-бурых радиоляриевых яшм и розовых наннопланктонных известняков. Мощности яшм и известняков варьируют от 1–2 до 10 см, средняя мощность ритма колеблется от 6 до 10 см. Наблюдается ритмичность двух порядков, связанная с климатическими колебаниями, обусловленными вариациями орбитальных параметров Земли – эксцентриситета и времени перигелия [16]. По мощности ритмов оценена скорость аккумуляции породы – около 3 мм/тыс. лет [17].

Наиболее хорошо сохранившийся пакет карбонатно-кремнистого переслаивания мощностью около 10 м описан на левом притоке р. Каменной (№ 1 на рис. 1, рис. 2) [15, 17]. Этот пакет содержит два прослоя углеродистых пород мощностью 2 см и 5–7 см, расположенные на расстоянии 4 м друг от друга по разрезу. Вблизи углеродистых прослоев известняки приобретают светло-серый цвет, а яшмы сменяются зеленовато-серыми или темно-серыми до черных

кремнями. Верхний углеродистый прослой подстилается и перекрывается серыми бескарбонатными кремнями, содержащими пирит. Нижняя часть обнажения скрыта многолетним снежником, но в 90 м по простиранию сходная последовательность слоев наращивается вниз аналогичным переслаиванием яшм и известняков, которые согласно залегают на подушечных базальтах. Данные радиоляриевого анализа позволили отнести часть разреза, заключенную между двумя углеродистыми прослоями, к сеноману [10]. Биостратиграфическое изучение данного обнажения продолжается. Получена изотопно-углеродная кривая, позволяющая предположить соответствие углеродистых прослоев событиям в среднем сеномане и на границе сеномана и турона [15, 19].

Углеродистые породы встречены еще в трех обнажениях пород смагинской ассоциации на том же левом притоке р. Каменной, а также в трех обнажениях в 5 км к югу, в приливно-отливной зоне в районе мыса Камчатского (№ 2 на рис. 1). В этих обнажениях углеродистые породы залегают среди сильно деформированных яшм и известняков, повторяя их изгибы в складках. В 4 км к северо-западу от мыса Камчатского, на ручье Луговом описан пакет карбонатно-кремнистого переслаивания мощностью около 10 м (№ 3 на рис. 1, рис. 2), также содержащий углеродистый прослой.

Многолетние полевые наблюдения пакетов переслаивания яшм и известняков в составе смагинской породной ассоциации на п-ове Камчатский Мыс позволяют предположить, что все их обнажения являются фрагментами одной и той же пачки мощностью около 20 м, которая в процессе формирования олистолитов и при последующих тектонических движениях была фрагментирована и сохранилась на исследованной площади в виде отдельных глыб, тектонических пластин и олистолитов. Эта пачка карбонатно-кремнистого переслаивания первоначально содержала 2 прослоя углеродистых пород, фрагменты которых теперь можно наблюдать в разобщенных обнажениях. Несмотря на небольшую мощность описанных разрезов, они сильно конденсированы и поэтому характеризуют достаточно большой стратиграфический интервал.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для анализа использовались образцы пород весом 70–100 г, которые были издроблены до 5 мм на щековой дробилке и истерты до пудры на планетарной мельнице. Пробы углеродистых пород были высушены и озолены, зола углеродистых пород анализировалась наряду с истертыми пробами яшм, известняков и кремней. Рентгено-флуоресцентным методом

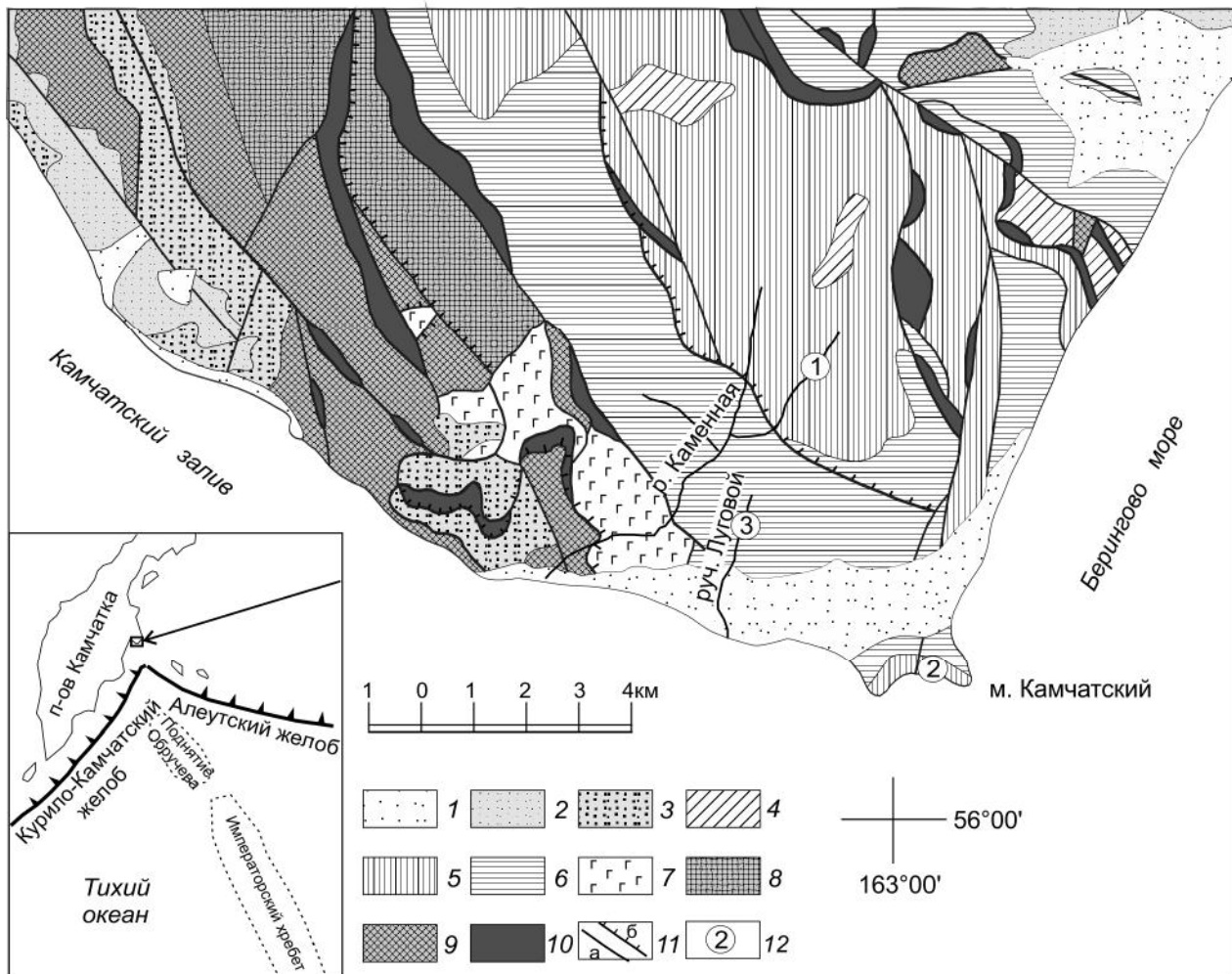


Рис. 1. Местоположение точек отprobования на схеме геологического строения (по [3], с упрощениями и дополнениями авторов).

1 – рыхлые терригенные голоценовые отложения (морские, аллювиально-морские, аллювиальные и пролювиальные); 2 – эоплейстоцен-раннеплейстоценовые терригенные морские отложения; 3 – плиоцен-эоплейстоценовые терригенные морские отложения ольховской свиты; 4 – турон-кампанские терригенные отложения пикежской свиты; 5–6 – альб-сеноманские отложения смагинской свиты (5 – вулканогенно-кремнистые отложения нижней подсвиты, 6 – верхней подсвиты, в которой в туфогенно-кремнистом матрице наблюдаются блоки и олистолиты кремнисто-карбонатного переслаивания и потоки базальтов); 7 – тектоническая пластина базальтов, отнесенная [3] к нижней части смагинской свиты; 8, 9 – долериты (8) и габбро (9) раннемелового комплекса; 10 – гипербазиты и серпентинитовый меланж; 11 – разрывные нарушения (а – недифференцированные, б – надвиги); 12 – места расположения разрезов и точек наблюдения.

на спектрометре «S4 PIONEER» были определены содержания петрогенных оксидов (в Аналитическом центре ИВиС ДВО РАН, аналитик Е.В. Карташева); несколькими методами определены содержания элементов-примесей, большая часть – методом ICP-MS в ИМГРЭ, аналитик Д.З. Журавлев. Содержания As, Se, Ag, Sb, Au, Ir определены методом нейтронно-активационного анализа, облучение образцов проводилось на реакторе ИРТ МИФИ в потоках тепловых нейтронов в течение 24 часов; наведенная активность измерялась с помощью детекторов «Ortec» в лаборатории химико-аналитических исследований ГИН РАН, ана-

литик А.В. Горбунов. В трех пробах золы углеродистых пород и в пробе розового известняка методом изотопного разбавления с масс-спектрометрическим окончанием были определены содержания ЭПГ (ИГМ СО РАН, аналитик С.В. Палесский), методика анализа описана в [9], чувствительность, воспроизводимость и стандарты измерений именно для рассмотренной в статье партии проб приведены в [14]. Содержание органического углерода в пробах определено в Испытательном центре ФГУП «Институт горючих ископаемых», аналитик И.В. Августевич. Результаты анализов приведены в таблице. Пробы золы углеродистых

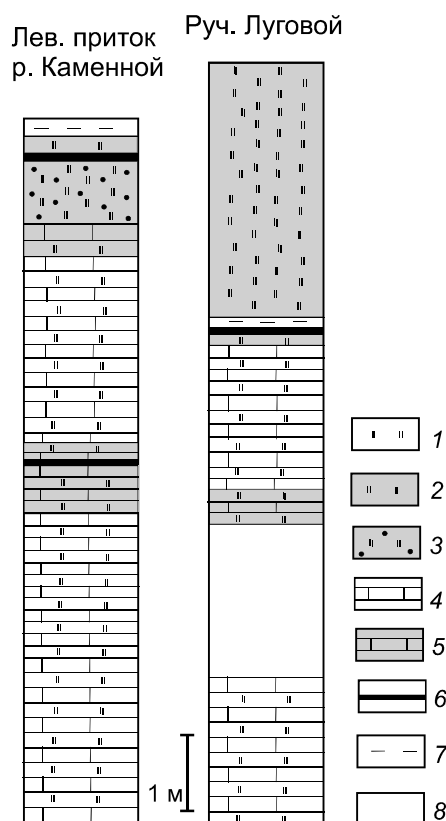


Рис. 2. Строение пакетов карбонатно-кремнистого переслаивания, обнажающихся по левому притоку р. Каменной и руч. Луговому.

1 – яшмы, 2 – серые кремни, 3 – серые кремни с пиритом, 4 – розовые известняки, 5 – серые известняки, 6 – углеродистые породы, 7 – железисто-кремнистые аргиллиты (гиалокластиты), 8 – необнаженный интервал.

пород были подвергнуты также дуговому скинтилляционному атомно-эмиссионному анализу (для выявления самородных фаз благородных металлов) в ИГМ СО РАН, однако результаты оказались отрицательными, причины этого обсуждаются в тексте статьи.

ЛИТОЛОГИЧЕСКАЯ И ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА УГЛЕРОДИСТЫХ ПОРОД

Некоторые углеродистые прослои в составе смагинской ассоциации сложены кремнистыми сапропелитами, другие – углеродистыми кремнями. Эти породы имеют черный цвет, матовый блеск, при микроскопическом изучении хорошо видна линзовидно-слоистая текстура. Породы сложены преимущественно кварц-халцедоном и органическим веществом в различных соотношениях. В шлифах заметны скелеты радиолярий плохой сохранности, указывающие на формирование осадка в морских условиях. Пирит образует микроскопические выделения в виде скопленных фрамбондов.

По результатам предыдущих исследований [15, 17], зольность углеродистых пород заключена в пределах 27–75 вес. %; в частности, в обнажении на притоке р. Каменной в нижнем прослое она составляет 46–56 вес. %, в верхнем – 27–31 вес. %. В золе преобладает SiO_2 (39–55 вес. %), судя по наличию радиолярий, – биогенный. Содержание $\text{C}_{\text{орг}}$ в разных слоях и обнажениях составляет от 18 до 53 вес. %. Высокая массовая доля водорода в керогене (7.13–8.83 %) указывает на сапропелевую природу органического вещества (ОВ). По величине атомных соотношений Н/С и О/С кероген принадлежит к первому (сапропелевому) типу, формирующемуся за счет водорослевых липидов и находящемуся на стадии катагенеза.

Источником биогенных кремнезема и карбоната, а также органического вещества служили планктонные организмы, обитавшие преимущественно в эвфотической зоне. При формировании углеродистых прослоев органика сохранялась и входила в состав пород, при формировании вмещающих отложений она окислялась, скорее всего, еще в процессе прохождения через толщу воды. Чтобы исключить разбавляющее влияние ОВ, мы сравниваем геохимические характеристики фоновых кремнисто-карбонатных пород с характеристиками золы углеродистых пород.

Минеральная часть углеродистых пород (зола) по сравнению с яшмами и известняками примерно в 5–10 раз обогащена железом, Al_2O_3 , TiO_2 , MgO , K_2O , P_2O_5 , Zr, Nb, на 2 порядка обогащена S, на порядок – редкоземельными элементами (РЗЭ) в сумме. Содержания V, Ni, Cu, Zn, Ba, Mo, U, Y в золе углеродистых пород примерно в 10–500 раз превышают содержания этих элементов во вмещающих породах (табл.). Для ряда элементов (V, Ni, Cu, Zn, Ba, Mo, U) обогащение углеродистых пород выявляется также при нормировании содержаний на Al (рис. 3), которое снимает эффект разбавления осадка кремнистым и карбонатным веществом и эффект озоления углеродистых пород. Зола углеродистых пород обогащена также благородными металлами (Au, Ag, ЭПГ и Re). Микронзондовый анализ показал повышенное содержание Cu, Zn, V в некоторых фрамбондах пирита (до 0.56 %, 1.97 % и 0.92 %, соответственно) [18].

В следующих разделах рассматриваются геохимические показатели, позволяющие восстановить условия накопления углеродистых пород смагинской ассоциации, а также механизмы накопления некоторых элементов в этих породах.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ УСЛОВИЙ НАКОПЛЕНИЯ УГЛЕРОДИСТЫХ ПОРОД

Показатели редокса. Мы использовали следующую градиацию окислительно-восстановительных

Таблица. Содержание петрогенных оксидов и микроэлементов в породах смагинской ассоциации (оксиды и S – в мас. %, Au, Re и ЭПГ – в мг/т, остальные микроэлементы – в г/т).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO ₂	76.2	5.7	5.4	13.4	92.1	45.5	30.0	51.8	41.7	38.9	55.3
TiO ₂	0.06	0.10	0.09	0.07	0.06	0.07	0.08	0.65	0.80	0.93	0.93
Al ₂ O ₃	0.60	1.54	1.35	1.10	2.40	2.82	1.25	8.06	10.50	12.00	10.00
Fe ₂ O ₃	1.99	2.69	3.40	2.82	1.41	1.79	2.37	14.11	19.62	20.14	8.51
MnO	0.13	0.28	0.28	0.24	0.01	0.06	0.14	0.77	0.27	0.21	0.05
CaO	12.3	46.4	46.7	45.3	0.2	27.6	35.6	12.0	9.5	9.7	7.3
MgO	1.53	1.49	1.51	1.41	0.01	0.83	1.62	3.40	2.96	6.34	1.92
Na ₂ O	0.06	0.06	0.06	0.05	0.23	0.23	0.05	1.21	0.55	0.47	0.45
K ₂ O	0.16	0.65	0.53	0.45	0.19	0.38	0.37	2.14	3.92	3.55	3.32
P ₂ O ₅	0.08	0.19	0.29	0.16	0.17	0.10	0.34	0.70	1.05	1.64	0.68
ппп	7.3	40.5	40.2	35.0	2.1	19.7	28.0	0.4	0.7	1.1	0.8
Сумма	100.41	99.62	99.81	99.99	98.92	99.08	99.80	95.21	91.56	94.93	89.27
S	0.02	0.03	0.03	0.02	0.13	0.11	0.02	3.83	3.98	1.16	2.69
CO ₂	6.8	36.5	37.4	34.5	0.4	16.8	26.0				
Be	0.59	0.42	0.78	0.88	0.88	0.53	0.97	1.95	5	4.44	3.67
V	14	13	18	19	217	41	24	2411	6405	7916	3970
Co	3	3	3	3	4	7	8	74	76	106	30
Ni	90	62	42	36	36	34	38	318	820	1384	545
Cu	53	5	13	22	13	22	51	521	996	1268	936
Zn	22	28	37	32	29	146	35	2496	3033	3616	364
Ga	1.4	2.2	2.3	2.3	2.6	3.6	2	16.9	27.2	29.3	32.7
Rb	6	17	15	14	9	18	11	76	159	134	117
Sr	49	355	312	302	65	161	196	124	267	161	816
Y	13	34	44	34	11	23	33	144	191	292	190
Zr	8	16	20	15	16	23	14	141	221	243	282
Nb	0.3	1	1.2	1	1.2	1.5	0.9	6.1	10.6	12	8.6
Mo	4.1	0.9	1.3	0.7	36.6	8.8	3.4	238	1428	480	561
Mn	624	1697	1901	1635	50	705	801	5080	1749	1414	268
Cs	0.2	0.6	0.6	0.5	0.3	0.5	0.4	3.4	5.6	4.9	5.7
Ba	172	72	76	115	1433	1146	73	1148	6458	2111	23900
Hf	0.15	0.37	0.42	0.32	0.36	0.49	0.28	2.85	4.12	4.59	4.86
Ta	0.05	0.05	0.05	0.1	0.2	0.19	0.09	0.7	1.03	1.17	1.41
Pb	3.5	4	12.9	6.4	4	3.2	8.1	7	13.3	16.5	17.4
Th	0.48	0.98	1.01	0.87	0.63	1.46	0.71	7.15	9.54	12	8.06
U	0.5	0.3	0.4	0.2	6.1	8.2	0.2	44.8	78.3	136	130
La	9.3	26.8	33.2	31	8.5	16.9	28.8	87	107.6	195	104.7
Ce	4.3	10	12.1	12.2	6.5	8.2	11.5	52.9	50.1	89.4	46.4
Pr	2.1	5.3	6.7	6.8	1.9	3.4	6.6	22	25.4	45.8	21.4
Nd	8.7	22.3	27.9	28.3	7.7	14	27.1	96.7	109.7	201.2	94.8
Sm	1.8	4.5	5.7	5.8	1.7	2.8	5.8	20.3	23.1	40.9	20.6
Eu	0.46	1.06	1.41	1.38	0.4	0.75	1.5	5.07	5.63	10.42	4.31
Gd	2.12	5.26	6.69	6.39	1.94	3.34	6.26	24.31	28.24	50.14	26.55
Tb	0.31	0.77	0.98	0.9	0.28	0.51	0.89	3.57	4.31	7.29	4.11
Dy	1.86	4.78	5.99	5.35	1.63	3.19	5.16	22.76	28.75	46.87	28.1
Ho	0.4	1.03	1.29	1.1	0.35	0.71	1.07	4.94	6.53	10.5	6.74
Er	1.07	2.83	3.54	2.88	0.93	1.94	2.79	13.53	18.65	28.83	20.66
Tm	0.15	0.41	0.5	0.4	0.13	0.29	0.39	1.91	2.78	4.06	3.31
Yb	0.87	2.44	2.93	2.43	0.84	1.76	2.31	11.35	17.21	24.03	22.34
Lu	0.12	0.36	0.42	0.34	0.13	0.25	0.34	1.72	2.67	3.63	3.77
As*				0.6	35			110		39	170
Se*				0.7	2.8			14		9.9	1.8
Ag*				< 0.5	0.7			4.1		14	9.4
Sb*				0.06	1.4			28		94	47

Таблица. (Продолжение).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Au*				8	18			106		305	803
Ir*				< 2	< 2			< 5		9,1	< 2
Ru**				0.59				2.52		7.02	2.83
Rh**				0.28				0.81		2.90	4.07
Pd**				0.48				11.2		105	119
Re**				0.042				264		206	347
Os**				<0.02				2.29		2.15	5.93
Ir**				0.064				0.91		5.33	3.08
Pt**				17.7				30.5		116	2176
Ba _{аут}	151	19	30	77	1351	1049	30	787	6181	1698	23600

Примечание. Породы: 1 – яшма, 2–4 – розовые известняки, 5 – серый кремнь, 6–7 – серые кремнистые известняки, 8–11 – зола углеродистых пород (8 – углеродистый кремнь, 72 % зольности; 9–11 – кремнистые сапропелиты, 46 %, 50% и 31 % зольности, соответственно). Fe₂O₃ – общее железо. Содержание петрогенных оксидов и серы определено рентгенофлуоресцентным методом в Аналитическом центре ИВиС ДВО РАН (аналитик Е.В. Каргашева), микроэлементов* – методом нейтронно-активационного анализа в ГИН РАН (аналитик А.В. Горбунов), ЭПГ** и Re** – методом изотопного разбавления с масс-спектрометрическим окончанием (ИГМ СО РАН, аналитик С.В. Палесский), остальных микроэлементов – методом ICP-MS в ИМГРЭ (аналитик Д.З. Журавлев). Ba_{аут} – аутигенный барий (формула в тексте).

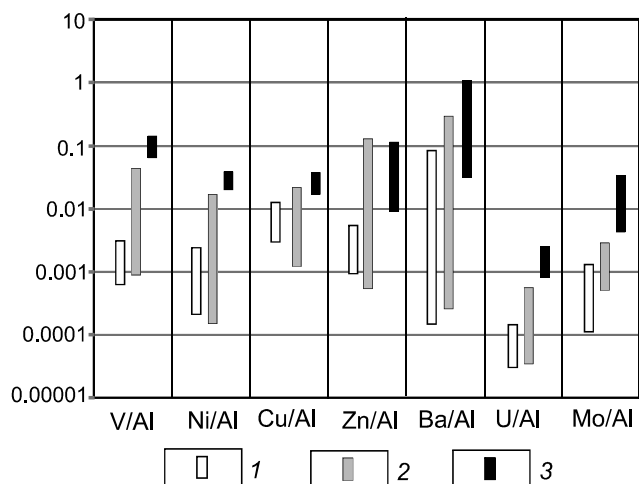


Рис. 3. Отношения элемент/Al для различных пород смагинской ассоциации.

Для построения диаграммы использованы данные из [15] (значения Al, V, Ni, Cu, Zn и Ba, определенные рентгенофлуоресцентным методом в породах смагинской ассоциации). 1 – яшмы и розовые известняки, 2 – серые известняки и кремни, 3 – зола углеродистых пород.

условий (редокса) в придонных водах [49]: кислородные – более 2 мл O₂/л H₂O; субоксидные (или дизоксидные по [51]) – 0.2–2 мл O₂/л H₂O; аноксидные – менее 0.2 мл O₂/л H₂O. Эвксинными называются условия отсутствия O₂ и одновременного присутствия H₂S в осадках и водной толще [49]. Окислительно-восстановительные условия при формировании осадка обычно устанавливаются по поведению ряда элементов-примесей. Наиболее показательны элементы, осаждающиеся в виде аутигенных фаз непосредственно из

морской воды. Так, одновременное обогащение осадка U, V и Mo отражает эвксинные условия на дне [49]. Именно такое обогащение имеют изученные нами углеродистые породы: содержания Mo, U и V в них на порядок выше субкларков для кремнистых черных сланцев, по [38].

На диаграмме Mo/Mn–V/(V + Ni) все пробы углеродистых пород смагинской ассоциации соответствуют эвксинным условиям осадконакопления, в это же поле попадает проба серых кремней (рис. 4). Во вмещающих розовых известняках рассматриваемые отношения очень малы, что говорит об их отложении и длительной экспозиции в кислородных условиях. Проба яшмы имеет Mo/Mn = 0.0066, соответствующее дизоксии; однако, низкое значение V/(V + Ni) и красный цвет породы указывает все же на окислительную обстановку. Серые известняки имеют промежуточные показатели, соответствующие аноксидным и дизоксидным условиям по Mo/Mn и от кислородных до аноксидных (вблизи поля дизоксидных) условий по V/(V + Ni) (рис. 4).

Показатели биопродуктивности. Накопление черных сланцев может быть обусловлено двумя причинами – повышенной биопродуктивностью или повышенной сохранностью ОВ [37]. Для определения первичной продуктивности мы использовали значения Ba_{аут}, то есть аутигенной фракции бария [49, 50]: Ba_{аут} = Ba_{образца} – (Ba/Al)_{ПААС} × Al_{образца}. В этой формуле использованы значения концентраций для постаршейского сланца Австралии (ПААС) [21] для исключения вклада литогенного бария. В золе углеродистых пород смагинской ассоциации значения Ba_{аут} находятся в диапазоне 871–23600 ppm, что значительно превышает

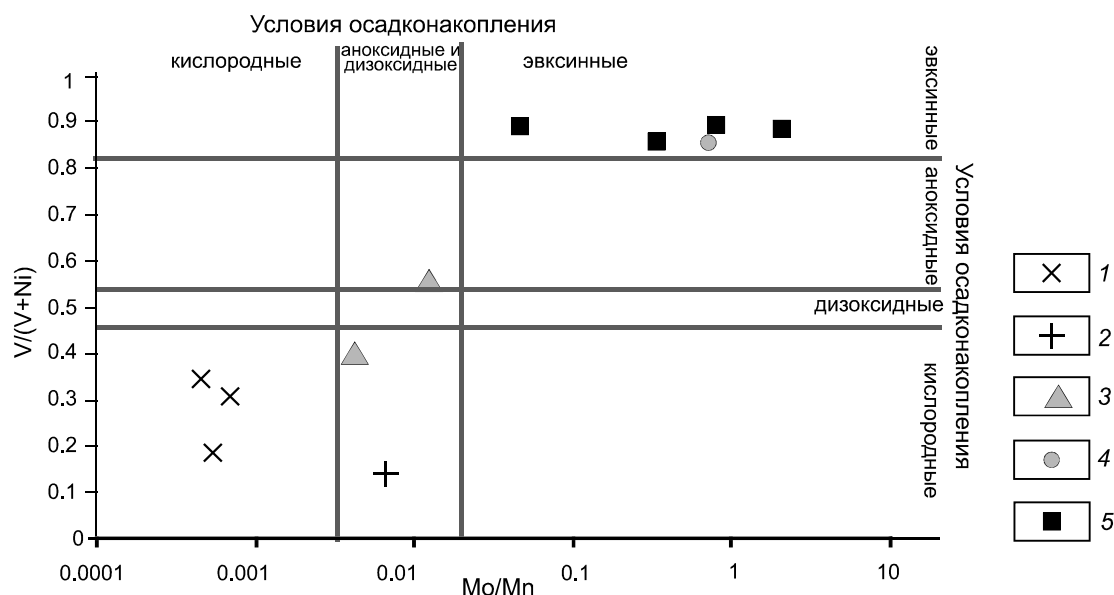


Рис. 4. Составы различных пород смагинской ассоциации на диаграмме Mo/Mn – V/(V + Ni).

1 – розовые известняки, 2 – яшма, 3 – серые известняки, 4 – серый кремний, 5 – зола углеродистых пород. Условия осадконакопления в соответствии с отношением Mo/Mn – по [23], в соответствии с отношением V/(V + Ni) – по [34].

значение $V_{аут}$ в яшме и розовых известняках (табл.). В прослоях серых кремней и серых кремнистых известняков, непосредственно подстилающих углеродистые прослои, значения $V_{аут}$ также высоки. Таким образом, во время отложения прослоев, обогащенных ОВ, резко повышалась биопродуктивность. Накопление органики на дне обусловило смену кислородных условий вначале на аноксидные, а затем на эвксинные.

МЕХАНИЗМЫ ОБОГАЩЕНИЯ УГЛЕРОДИСТЫХ ПОРОД РАЗЛИЧНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Обогащение главными элементами. Отсутствие терригенной примеси, небольшая скорость осадконакопления и малые содержания Al_2O_3 , TiO_2 , MgO , K_2O (табл.) в яшмах и известняках смагинской ассоциации свидетельствуют об их накоплении в удаленной от берега области океана. Эти элементы поступали, видимо, из различных источников. Повышенные их содержания в углеродистых породах, возможно, объясняются замедлением осадконакопления и/или повышенным поступлением вулканогенного материала. Обогащение углеродистых пород железом и серой связано с образованием пирита в эвксинных условиях.

В углеродистых породах при изучении их на микрозонде обнаружены многочисленные обломки фосфатов со структурой костной ткани. Их наличие согласуется с общими закономерностями накопления фосфора в восстановительных условиях. Основным источником фосфора в отложениях является некро-

масса фитопланктона, а также зубы, кости и костный детрит [2]. В осадке ОВ разлагается, и фосфор высвобождается и вновь осаждается в виде аутигенных фосфатов. Однако в эвксинных условиях резко понижается эффективность перехода фосфора в аутигенные минералы, напротив, фосфор начинает уходить из осадков. Восстановительные условия также не способствуют накоплению фосфора совместно с оксигидроксидами Fe и Mn. Поэтому в аноксидных осадках под продуктивными поверхностными водами fossilized костный детрит, состоящий из менее растворимого фторкарбонатапатита, обычно составляет значительную фазу фосфора [2, 39, 49].

Несмотря на обогащение фосфором углеродистых пород смагинской ассоциации, отношение P/Al в них не повышено относительно вмещающих пород. Следовательно, поступление фосфора в осадок при отложении сапропелевых прослоев росло так же, как и поступление алюмосиликатного материала. Этот факт имеет два возможных объяснения. По первой модели, во время ОАЕ произошло замедление скорости накопления карбонатного и/или кремнистого биогенного материала, при этом потоки костного материала, так же, как и глиноземистого вещества, могли оставаться такими же, как при отложении радиоляриевых илов и нанноилов. По второй модели, повысилась скорость поступления в бассейн алюмосиликатного материала (возможно, вулканического) вместе с питательными веществами, что увеличило биопродуктивность и поток костного материала на дно. Косвенные данные

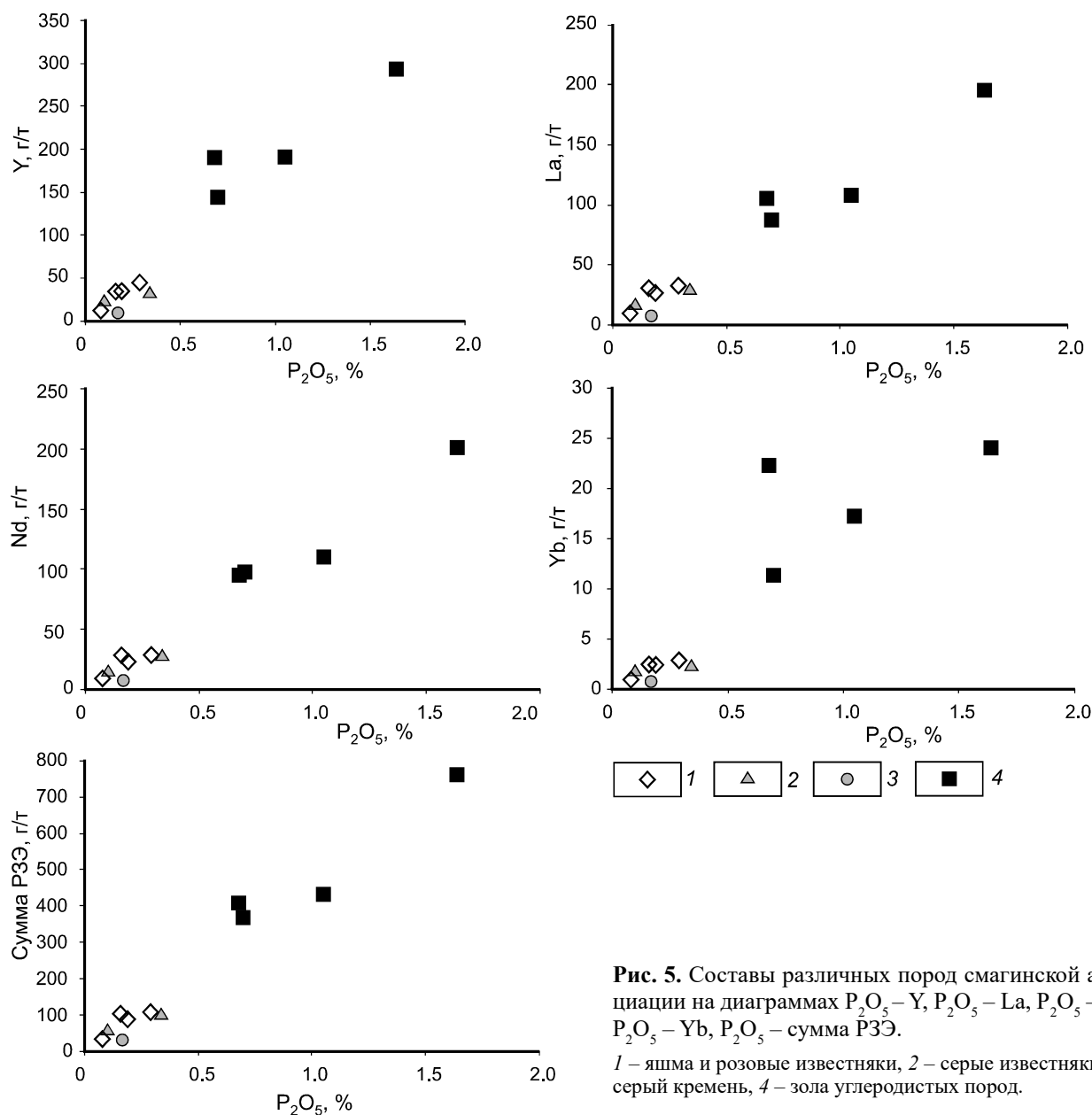


Рис. 5. Составы различных пород смагинской ассоциации на диаграммах P_2O_5 –Y, P_2O_5 –La, P_2O_5 –Nd, P_2O_5 –Yb, P_2O_5 –сумма РЗЭ.

1 – яшма и розовые известняки, 2 – серые известняки, 3 – серый кремнь, 4 – зола углеродистых пород.

(сохранение пропорций основных небιοгенных оксидов) указывают скорее на первую модель – замедленные осадконакопления.

Накопление РЗЭ и иттрия костным детритом. Осадочные породы смагинской ассоциации имеют спектры распределения РЗЭ, характеризующиеся цериевым минимумом и обогащением тяжелыми и промежуточными РЗЭ [15], что свидетельствует о поступлении РЗЭ из вод океана [8]. Зола углеродистых пород содержит повышенные концентрации РЗЭ по сравнению с яшмами, кремнями и известняками (табл.).

В пелагических осадках костный детрит накапливает РЗЭ, а также Y и U [2, 8]. Можно предполо-

жить, что обогащение изученных углеродистых пород РЗЭ, Y и, возможно, U связано с повышенными содержаниями костного детрита, сорбировавшего элементы-примеси из придонной воды. Это подтверждается корреляцией между содержанием Y и РЗЭ и содержанием P_2O_5 в углеродистых породах (рис. 5).

Обогащение Ni, Cu, Zn, Mo, V. Для большинства элементов-примесей, которые аккумулировались в сеноманских черных сланцах, наиболее вероятным источником служит морская вода [28]. Механизмы извлечения Ni, Cu, Zn, Mo, V из морской воды и переноса их в осадки многообразны и не до конца изучены. Считается, что главными процессами, вследствие которых данные элементы попадают в осадок, являют-

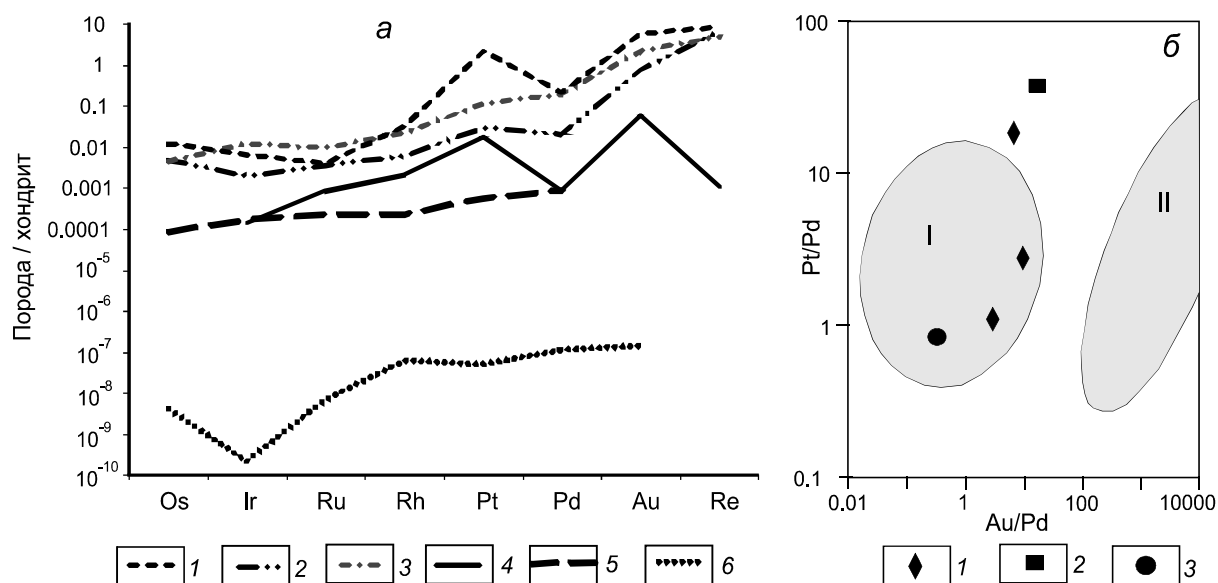


Рис. 6. Содержания ЭПГ в породах смагинской ассоциации.

a – спектры ЭПГ, нормированные на хондрит [41]: 1–3 – зола углеродистых пород, 4 – розовый известняк, 5 – щелочной базальт [14], 6 – современная морская вода [52]; *б* – диаграмма Au/Pd – Pt/Pd: 1 – зола углеродистых пород, 2 – розовый известняк, 3 – современная морская вода; серым показаны поля [52]: I – нижнекембрийских черных сланцев южного Китая, II – гидротермальных образований.

ся: (1) концентрация планктонными организмами и опускание на дно с клеточным $C_{\text{орг}}$ (особенно важны для Zn, возможны для Cu, Ni, Mo); (2) образование комплексов с органическими лигандами продуктов жизнедеятельности и отмершей органики, транспортировка на дно и высвобождение при разложении ОВ (V, Mo, Ni, Cu, Zn); (3) соосаждение с сульфидом в эвксинной водной толще (Mo, Cu); (4) сорбция и перенос на твердых частицах оксигидроксидов Fe и/или Mn в кислородной водной толще с последующим высвобождением при растворении оксигидроксидов в восстановительной среде в осадке или непосредственно над ним (Ni, Cu, Mo, V, Zn); (5) перенос в виде органических комплексов или нанночастиц Ni, подобно Fe, из аноксидных осадков, где недостаточно ОВ для существования сульфатредукции, в эвксинные осадки; (6) диффузия из водной толщи в осадки (V, Mo) [26, 28, 40, 49, 50]. В осадках в эвксинных условиях рассматриваемые элементы входят в состав пирита в виде твердого раствора (Ni, Cu, Zn, Mo), образуют собственные сульфидные фазы (Zn, Cu), входят в состав геопорфиринов (V, Ni), осаждаются в виде оксидов и гидроксидов (V). Также Ni, Cu, Mo накапливаются в костях и костном детрите при их фоссилизации, будучи связаны в составе костей в основном с пиритом [1].

Обогащение углеродистых пород смагинской ассоциации Ni, Cu, Zn, Mo, V, скорее всего, обусловлено несколькими одновременно действовавшими меха-

низмами. Можно предположить, что главную роль в концентрации рассматриваемых металлов в эвксинных условиях при высокой продуктивности поверхностных вод океана играло соосаждение их с ОВ и сульфидами. Присутствие Cu, Zn, V во фрамбоидах пирита свидетельствует о том, что эти элементы фиксируются в породах Fe-сульфидной фазой.

Обогащение благородными металлами. В углеродистых прослоях выявлены anomalно высокие содержания золота, серебра, ЭПГ и Re. По сравнению с розовыми известняками смагинской ассоциации, содержания благородных металлов в золе углеродистых пород повышены в среднем на 1–3 порядка (табл.). Содержания Au в золе углеродистых пород достигают 803 мг/т, углеродистые породы значительно обогащены Au не только относительно вмещающих пород, но и относительно субкларка для кремнистых черных сланцев (8.5 мг/т) [38]. Различными платиноидами углеродистые породы обогащены в разной степени, в одной из проб анализ показал 2.176 г/т платины (табл., рис. 6, *a*). Фоновый уровень для осадков океанов, формировавшихся вдали от источников терригенного сноса [29], превышен в наших пробах: для Os на один порядок, для Ir на 1–2 порядка, для Pt на 2–3 порядка, для Re на 4 порядка. Полученные нами высокие содержания Au и ЭПГ не являются уникальными для углеродистых силицитов: Ю.Г. Волохиным и В.В. Ивановым [5, 6] отмечены того же порядка содержания Pt и на порядок более высокие содержания

Au в некоторых образцах из фтанитовой пачки триаса Сихотэ-Алиня, формирование которой происходило в полузамкнутом аноксическом бассейне.

Изученные нами углеродистые породы находятся на стадии катагенеза, не несут следов гидротермальных процессов, они накапливались вдали от источников терригенного сноса. Прослой, обогащенные C_{org} , формировались среди кремнистых и карбонатных осадков с низким содержанием ЭПГ и Au и слабой проницаемостью для поровых вод. Все это позволяет предположить, что металлы накапливались в процессе седиментогенеза и раннего диагенеза и поступали в осадок с органикой и/или непосредственно из морской воды. Отчасти это подтверждают элементные отношения в породах. На диаграмме Au/Pd–Pt/Pd, применяемой для различения гидрогенных и гидротермальных образований [52], изученные углеродистые породы попадают в поле кембрийских черных сланцев и руд гидрогенного происхождения (рис. 6, б). Соотношение Ir/Pt в золе углеродистых пород – 0.0014–0.046, в розовом известняке – 0.0036, что близко к современной морской воде (0.002 по [52]) и значительно отличается от хондритового (0.45). Это также может свидетельствовать в пользу гидрогенного источника ЭПГ в изученных нами породах. Отношение Pd/Ir в золе – 12–39, в известняках – 7.5, что отличается от хондритового отношения (1.2), но значительно меньше отношения в морской воде (600). Это свидетельствует о том, что накопление ЭПГ в осадке происходило избирательно, неравномерно для различных платиноидов.

Нами не обнаружены прожилки и микровключения, содержащие золото и платиноиды, ни в углеродистом веществе, ни в пирите или других минералах. Сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ не выявил частиц благородных металлов (кроме Ag) в самородной форме в наших пробах. Вероятно, ЭПГ и Au находятся в металлоорганических соединениях или в виде примесей в сульфидах. Это согласуется с конкретными механизмами, предложенными разными авторами для синседиментационного и раннедиагенетического накопления благородных металлов в осадках в эвксинных обстановках. Золото адсорбируется из поровых вод на поверхности растущих кристаллов сульфидов железа и цинка, с последующим включением в структуру сульфидов, а также адсорбируется ОВ и входит в состав металлоорганических соединений; эти процессы в значительной мере могут контролироваться деятельностью сульфатредуцирующих бактерий [20, 26, 33, 36]. ЭПГ также концентрируются черными сланцами в форме металлоорганических соединений [27] и входят в диагенетический пирит [45]. Мы предполагаем, что концентраторами благо-

родных металлов в углеродистых породах смагинской ассоциации могут являться диагенетические сульфиды (фраamboиды пирита) и/или углеродистое вещество. Источником этих элементов являлись океанские и поровые воды. Источником поступления благородных металлов в воду мог быть как космогенный материал, так и вулканиты, подстилающие осадочные породы. Пикриты офиолитового комплекса Камчатского Мыса содержат сульфидные глобулы с микровыведениями золота и платиноидов [44]; при серпентинизации пород часть благородных металлов из этих сульфидов могла переходить в растворимые формы.

ОБСТАНОВКА НАКОПЛЕНИЯ УГЛЕРОДИСТЫХ ОСАДКОВ

Накопление углеродистых осадков происходит в обстановках замкнутых и полузамкнутых бассейнов в условиях стагнации, а также в зонах апвеллинга при высокой продуктивности поверхностных вод. Различить эти обстановки, основываясь на геохимии древних отложений, практически невозможно [28]. В связи с этим для восстановления палеогеографической обстановки формирования углеродистых прослоев смагинской ассоциации мы воспользовались дополнительными данными.

Исследования базальтов смагинской ассоциации геохимическими, минералогическими и изотопными методами [11, 12, 14, 22, 42] показали, что эти базальты формировались в обстановке срединно-океанического хребта над мантийным плюмом. Состав и строение офиолитового комплекса п-ова Камчатский Мыс позволяют предположить, что вулканические и осадочные породы, слагающие верхнюю часть комплекса, накапливались в пределах симаунта, являвшегося северным продолжением Императорского подводного хребта [42, 43]. Пакеты карбонатно-кремнистого переслаивания, по-видимому, формировали маломощный слой осадков на вершине этого симаунта. Два тонких прослоя в этих осадках, контрастно обогащенные автохтонным ОВ, костным детритом, пиритом, а также рядом главных элементов и элементов-примесей, отложились на протяжении двух ОАЕ [15].

Глубоководное бурение в Тихом океане выявило наличие углеродистых прослоев в осадках мелового возраста, покрывающих верхние части подводных гор [31]. Например, следы сеноман/туронского аноксического события присутствуют в скважинах DSDP 305 и 310 на возвышенностях Шатского и Хесса [47]. Тихий океан в середине мелового периода в целом хорошо вентилировался, и его глубинные воды были богаты кислородом [35]. Этим обусловлена розовая и красная окраска отложений смагинской ассоциации, а также оранжевая и коричневая окраска сеноманских

кремней и пшечего мела в скважине 305. Связанный с внутриокеаническими возвышенностями апвеллинг выносил на поверхность океана питательные вещества, стимулировавшие биопродуктивность. Окисление органики вело к обеднению морской воды растворенным кислородом, в связи с чем над возвышенностями на некоторой глубине локально развивалась зона кислородного минимума (ЗКМ) [35, 48]. При увеличении продуктивности ЗКМ расширялась и совпадала с вершиной возвышенности, на которой в это время отлагались осадки, обогащенные органикой [30]. Подобная обстановка формирования предлагается нами и для отложения углеродистых прослоев смагинской ассоциации п-ова Камчатский Мыс.

Главным фактором, влиявшим на седиментацию, являлась биопродуктивность разных групп планктонных организмов. Чередование яшм и известняков связано с орбитальными циклами, которые влияли на климат и скорость поступления питательных веществ на поверхность океана [16]. В эвтрофных условиях увеличивается отложение биогенного кремнезема и сокращается кальцификация наннопланктона, то есть уменьшается поток биогенного CaCO_3 на дно [32]. В результате на поверхности возвышенности при большей биопродуктивности отлагались кремнистые илы, при меньшей – карбонатные. При экстремальных значениях биопродуктивности ЗКМ становилась наиболее мощной и протяженной, в нее попадала вершина подводной возвышенности. Окислительная обстановка осадконакопления сменялась аноксидной и затем эвксинной. Высокая биопродуктивность и эвксинные условия способствовали накоплению в осадке ряда элементов-примесей, в том числе ЭПГ и Au.

Такая модель образования сапропелевых прослоев согласуется с общими закономерностями формирования интервалов, обогащенных органическим углеродом, обнаруженных в меловых отложениях Тихого океана во множестве скважин глубоководного бурения [30, 31, 35].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Среди яшм и известняков смагинской породной ассоциации п-ова Камчатский Мыс (Восточная Камчатка) описаны углеродистые прослои, соответствующие сеноманским аноксическим событиям. Эвксинные условия и высокая биопродуктивность во время отложения углеродистых осадков способствовали накоплению в них ряда элементов-примесей и благородных металлов (Ba, PЗЭ, Y, Cu, Ni, Zn, Mo, V, U, Au, ЭПГ). Содержания Au в золе углеродистых пород достигают 0.8 г/т, Pt – 2.1 г/т. Золото и платиноиды, вероятно, имеют водородное происхождение и могут быть заключены во фрамбoidalном пирите

и/или углеродистом веществе. Фосфор поступал в осадки с костным детритом, который впоследствии при фоссилизации сорбировал из морской воды Y и PЗЭ. Главную роль в концентрации Ni, Cu, Zn, Mo, V, возможно, играло соосаждение с ОВ и сульфидами. Присутствие Cu, Zn, V во фрамбоидах пирита свидетельствует о том, что эти элементы фиксируются в породах Fe-сульфидной фазой.

Изученные отложения сходны с меловыми осадками, формировавшимися на вершинах внутриокеанических возвышенностей северо-западной Пацифики. В частности, на возвышенностях Шатского и Хесса среди кремнисто-карбонатных осадков также присутствуют углеродистые прослои. Главным фактором, влиявшим на седиментацию при отложении кремнистых, карбонатных и углеродистых пород смагинской ассоциации, являлась биопродуктивность разных групп планктонных организмов. Углеродистые прослои формировались в пределах зоны кислородного минимума в периоды максимальной биопродуктивности планктона.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-05-00546. Авторы благодарны Ю.О. Гаврилову за критические замечания к раннему варианту статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Батури Г.Н., Дубинчук В.Т. О составе фосфатизированных костей в современных осадках // Литология и полез. ископаемые. 2003. № 3. С. 313–323.
2. Батури Г.Н. Фосфатонакопление в океане. М.: Наука, 2004. 464 с.
3. Бояринова М.Е. Государственная геологическая карта Российской Федерации 1:200 000. Изд-ние 2-е. Серия Восточно-Камчатская. Лист 0-58-XXVI, XXXI, XXXII (Усть-Камчатск). СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2007.
4. Бояринова М.Е., Вешняков Н.А., Коркин А.Г., Савельев Д.П. Государственная геологическая карта Российской Федерации. 1:200 000. Изд-ние. 2-е. Серия Восточно-Камчатская. Лист 0-58-XXVI, XXXI, XXXII (Усть-Камчатск): Объясн. зап. СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2007. 226 с. + 2 вкладки.
5. Волохин Ю.Г., Иванов В.В. Геохимия и металлоносность углеродистых силицитов триаса Сихотэ-Алиня // Литология и полез. ископаемые. 2007. № 4. С. 406–425.
6. Волохин Ю.Г., Карабцов А.А. Благородные металлы в углеродистых кремнях триаса Сихотэ-Алиня // Докл. АН. 2009. Т. 426, № 1. С. 84–89.
7. Волохин Ю.Г., Карабцов А.А. Минералы в углеродистых силицитах триаса Сихотэ-Алиня // Литология и полез. ископаемые. 2016. № 5. С. 465–484.
8. Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане / Под ред. И.И. Волкова. Ин-т океанологии им. П.П. Ширшова РАН. М.: Наука, 2006. 310 с.
9. Палесский С.В., Николаева И.В., Козьменко О.А., Аношин Г.Н. Определение элементов платиновой группы и

- рения в стандартных геологических образцах изотопным разбавлением с масс-спектрометрическим окончанием // Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64, № 3. С. 287–291.
10. Палечек Т.Н., Савельев Д.П., Савельева О.Л. Альб-сеноманский комплекс радиолярий из смагинской свиты Камчатского Мыса (Восточная Камчатка) // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2010. Т. 18, № 1. С. 67–87.
 11. Портнягин М.В., Савельев Д.П., Хёрнле К. Плюмовая ассоциация меловых океанических базальтов Восточной Камчатки: особенности состава шпинели и родоначальных магм // Петрология. 2005. Т. 13, № 6. С. 626–645.
 12. Савельев Д.П. Меловые внутриплитные вулканиты Восточной Камчатки: геологическая позиция и влияние на островодужный вулканизм // Геология и разведка. 2004. № 2. С. 16–19.
 13. Савельев Д.П., Ландер А.В., Пронина Н.В., Савельева О.Л. Первая находка углистых пород в меловых палеоокеанических комплексах Восточной Камчатки // Вестн. КРАУНЦ. Науки о Земле. 2007. № 2. Вып. 10. С. 102–104.
 14. Савельев Д.П., Палесский С.В., Портнягин М.В. Элементы платиновой группы в базальтах офиолитового комплекса п-ова Камчатский Мыс (Восточная Камчатка): источники вещества // Геология и геофизика. 2018. Т. 59, № 12. С. 1997–2010.
 15. Савельева О.Л. Ритмичность осадконакопления и следы аноксических событий в меловых (альб-сеноманских) отложениях Восточной Камчатки: Автореф. дис. ... канд. геол.-минер. наук. Москва, 2009. 25 с.
 16. Савельева О.Л. Орбитально обусловленная ритмичность меловых палеоокеанических отложений // Вестн. КРАУНЦ. Науки о Земле. 2010. № 2. Вып. 16. С. 86–96.
 17. Савельева О.Л. Меловой палеоклимат. Ритмичность осадконакопления и следы аноксических событий в меловых (альб-сеноманских) отложениях Восточной Камчатки. LAP LAMBERT Acad. Publ. GmbH & Co. KG, Saarbrücken, Germany, 2011. 156 p.
 18. Савельева О.Л., Савельев Д.П., Чубаров В.М. Фрамбонды пирита в углеродистых породах смагинской ассоциации п-ова Камчатский Мыс // Вестн. КРАУНЦ. Науки о Земле. 2013. № 2. Вып. 22. С. 144–151.
 19. Савельева О.Л. Геохимические события на границе сеномана и турона: связь аноксии с вулканизмом, климатом и океанской циркуляцией // Геология и геофизика. 2019. Т. 60, № 9. С. 1244–1268.
 20. Сорокин А.П., Эйриш Л.В., Кузьминых В.М. Благородно-металльное оруденение в углеродистых формациях (обзор материалов по восточным районам России) // Тихоокеан. геология. 2007. Т. 26, № 5. С. 43–54.
 21. Тейлор С.Р., Мак-Леннан С.М. Континентальная кора: ее состав и эволюция. М.: Мир, 1988. 384 с.
 22. Федорчук А.В., Пейве А.А., Гулько Н.И., Савичев А.Т. Петрогеохимические типы базальтов офиолитовой ассоциации полуострова Камчатский Мыс (Восточная Камчатка) // Геохимия. 1989. № 12. С. 1740–1717.
 23. Холодов В.Н., Недумов Р.И. О применении молибденового модуля к реконструкции газового состава вод меловой Атлантики // Докл. АН. 2005. Т. 400, № 2. С. 250–253.
 24. Хотин М.Ю. Эффузивно-туфово-кремнистая формация Камчатского Мыса. М.: Наука, 1976. 196 с. (Труды ГИН, Вып. 281).
 25. Хотин М.Ю., Шапиро М.Н. Офиолиты Камчатского Мыса (Восточная Камчатка): строение, состав, геодинамические условия формирования // Геотектоника. 2006. № 4. С. 61–89.
 26. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Элементы-примеси в черных сланцах. Екатеринбург: Наука, 1994. 304 с.
 27. Berdnikov N., Cherepanov A., Avdeev D., Konovalova N., Balaram V., Sukharulidze G. Some observations on the determination of platinum group elements and gold in black shales // Current Sci. 2010. V. 99, N 4. P. 518–521.
 28. Brumsack H.-J. The trace metal content of recent organic carbon-rich sediments: Implications for Cretaceous black shale formation // Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol. 2006. V. 232, Iss. 2–4. P. 344–361.
 29. Colodner D.C., Boyle E.A., Edmond J.M., Thomson J. Post-depositional mobility of platinum, iridium and rhenium in marine sediments // Nature. 1992. V. 358. P. 402–404.
 30. Dean W.E., Claypool G.E., Thiede J. Origin of organic-carbon-rich mid-Cretaceous limestones, Mid-Pacific Mountains and Southern Hess Rise / J. Thiede, T.L. Vallier, Ch.G. Adelseck // Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project. Washington, 1981. V. 62. P. 877–890.
 31. Dumitrescu M., Brassell S.C. Compositional and isotopic characteristics of organic matter for the early Aptian Oceanic Anoxic Event at Shatsky Rise, ODP Leg 198 // Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol. 2006. V. 235, Iss. 1–3. P. 168–191.
 32. Erba E., Tremolada F. Nannofossil carbonate fluxes during the Early Cretaceous: Phytoplankton response to nutrification episodes, atmospheric CO₂, and anoxia // Paleoclimatology. 2004. V. 19, Iss. 1. PA 1008.
 33. Gregory D., Meffre S., Large R. Comparison of metal enrichment in pyrite framboids from a metal-enriched and metal-poor estuary // Am. Mineralogist. 2014. V. 99, N 4. P. 633–644.
 34. Hatch J.R., Leventhal J.S. Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) Stark Shale Member of the Dennis Limestone, Wabaunsee County, KS // Geol. 1992. V. 117, Iss. 1–3. P. 287–302.
 35. Hay W.W. Can humans force a return to a 'Cretaceous' climate? // Sedimentary Geol. 2011. V. 235, Iss. 1–2. P. 5–26.
 36. Hu S.-Y., Evans K., Fisher L. et al. Associations between sulfides, carbonaceous material, gold and other trace elements in polyframboids: Implications for the source of orogenic gold deposits, Otago Schist, New Zealand // Geochim. Cosmochim. Acta. 2016. V. 180. P. 197–213.
 37. Jenkyns H.C. Geochemistry of oceanic anoxic events // Geochem., Geophys., Geosystems. 2010. V. 11, N 3. Q03004.
 38. Ketris M.P., Yudovich Ya.E. Estimations of clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals // Intern. J. Coal Geol. 2009. V. 78, Iss. 2. P. 135–148.
 39. Kraal P., Slomp C.P., Forster A., Kuypers M.M.M. Phosphorus cycling from the margin to abyssal depths in the proto-Atlantic during oceanic anoxic event 2 // Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol. 2010. V. 295, Iss. 1–2. P. 42–54.
 40. Little S.H., Vance D., Lyons T.W., McManus J. Controls on trace metal authigenic enrichment in reducing sediments: Insights from modern oxygen-deficient settings // Am. J. Sci. 2015. V. 315, N 2. P. 77–119.

41. McDonough W.F., Sun S.-S. The composition of the Earth // Chem. Geol. 1995. V. 120, Iss. 3–4. P. 223–253.
42. Portnyagin M., Savelyev D., Hoernle K. et al. Mid-Cretaceous Hawaiian tholeiites preserved in Kamchatka // Geol. 2008. V. 36, N 11. P. 903–906.
43. Savelyev D., Savelyeva O., Portnyagin M. Fragments of Cretaceous seamounts in accretionary structure of the Kamchatsky Mys Peninsula (Kamchatka, Russia) // 9th Biennial Workshop on Japan-Kamchatka-Alaska Subduction Processes (JKASP 2016) / Scientific program and abstracts. Geophysical institute University of Alaska Fairbanks, 2016. P. 83–84.
44. Savelyev D.P., Kamenetsky V.S., Danyushevsky L.V., Botcharnikov R.E., Kamenetsky M.B., Park J.-W., Portnyagin M.V., Olin P., Krasheninikov S.P., Hauff F., Zelenski M.E. Immiscible sulfide melts in primitive oceanic magmas: evidence and implications from picrite lavas (Eastern Kamchatka, Russia) // Am. Mineralogist. 2018. V. 103, N 6. P. 886–898.
45. Sawlowicz Z. Iridium and other platinum-group elements as geochemical markers in sedimentary environments // Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol. 1993. V. 104, Iss. 1–4. P. 253–270.
46. Schlanger S.O., Jenkyns H.C. Cretaceous oceanic anoxic events: Causes and consequences // Geologie en Mijnbouw. 1976. V. 55, N 3–4. P. 179–184.
47. Schlanger S.O., Arthur M.A., Jenkyns H.C., Scholle P.A. The Cenomanian–Turonian oceanic anoxic event, I. Stratigraphy and distribution of organic carbon-rich beds and the marine $d^{13}C$ excursion / Eds. J. Brooksand, A.J. Fleet // Marine Petroleum Source Rocks. Geol. Soc. Spec. Publ. 1987. V. 26. P. 371–399.
48. Sliter W.V., Premoli Silva I. Age and origin of Cretaceous planktonic foraminifers from limestone of the Franciscan complex near Laytonville, California // Paleooceanography. 1990. V. 5, N 5. P. 639–667.
49. Tribouillard N., Algeo T.J., Lyons T., Riboulleau A. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update // Chem. Geol. 2006. V. 232, Iss. 1–2. P. 12–32.
50. Turgeon S., Brumsack H.-J. Anoxic vs dysoxic events reflected in sediment geochemistry during the Cenomanian-Turonian Boundary Event (Cretaceous) in the Umbria-Marche Basin of central Italy // Chem. Geol. 2006. V. 234, Iss. 3–4. P. 321–339.
51. Tyson R.V., Pearson T.H. Modern and ancient continental shelf anoxia: An Overview // Geol. Soc. Spec. Publ. 1991. V. 58. P. 1–24.
52. Xu L., Lehmann B., Mao J. Seawater contribution to poly-metallic Ni–Mo–PGE–Au mineralization in Early Cambrian black shales of South China: Evidence from Mo isotope, PGE, trace element, and REE geochemistry // Ore Geol. Rev. 2013. V. 52. P. 66–84.

*Рекомендована к печати А.П. Сорокиным
после доработки 13.01.2021 г.
принята к печати 22.01.2021 г.*

O.L. Savelyeva, D.P. Savelyev, B.G. Paleskii

The carbonaceous rocks in Cretaceous deposits of the Kamchatsky Mys peninsula: geochemistry, metal accumulation and sedimentation conditions

In the Cretaceous paleoceanic deposits of Eastern Kamchatka, carbonaceous beds have been studied, the origin of which relates to the oceanic anoxic events. In carbonaceous rocks, the contents of trace elements and noble metals: Ba, Cu, Ni, Zn, Mo, V, U, Y, Au, rare-earth elements and platinoids are increased in comparison with the hosted jaspers and limestones. In particular, the Au content in ash-laden carbonaceous rocks reaches 0.8 ppm, and Pt 2.1 ppm. The geochemical proxies Mo/Mn and V/(V + Ni) indicate the accumulation of carbonaceous deposits in euxinic conditions. The significant non-lithogenic excess Ba indicates a high bio-productivity in the upper part of the water column. High bio-productivity and euxinic conditions of sedimentation caused the enrichment of carbonaceous rocks with many trace elements. Phosphorus trapped into the sediments with bone detritus, which subsequently sorbed rare-earth elements and yttrium from sea water during its fossilization. Copper, zinc and vanadium are associated with the Fe-sulfide phase (framboidal pyrite). Noble metals accumulated during sedimentation and early diagenesis were deposited with organic matter and/or directly from seawater. In carbonaceous rocks, they appear to be in the form of organometallic compounds or enter into the composition of framboidal pyrite. The sedimentation occurred at the top of a seamount in the Pacific Ocean. The studied deposits are similar to the Cretaceous sediments that formed at the tops of seamounts in the northwestern Pacific, where carbonaceous beds are also present in the sections. Organic-rich sediments were deposited within the oxygen minimum zone during periods of maximum bio-productivity of plankton.

Key words: carbonaceous rocks, noble metals, bio-productivity, euxinic conditions, Kamchatka.