

РЕКОНСТРУКЦИЯ ОБСТАНОВОК ФОСФАТОБРАЗОВАНИЯ (по данным распределения лантаноидов)

В.А. Шатров, Г.В. Войцеховский

Воронежский государственный университет, 394006, Воронеж, Университетская пл., 1, Россия

Определены критерии оценки составов лантаноидов в фосфоритах и осадочных породах для реконструкций обстановок осадкообразования. Рассмотрены литературные данные по геохимии ряда месторождений фосфоритов Евразии. Изучено распределение лантаноидов в мезозойских фосфоритах Восточно-Европейской платформы. На основании содержаний лантаноидов определены цифровые значения коэффициентов, поля на диаграммах La—(Nd + Sm)—(Y + Dy), La—(Ce + Nd + Sm)—(Y + Dy), LREE—MREE—(HREE×10) в качестве индикаторов климата, глубины седиментации, фациальные условия осадконакопления.

Фосфориты, лантаноиды, палеоклимат, глубина осадконакопления, фации.

RECONSTRUCTION OF PHOSPHATE FORMATION SETTINGS (from data of lanthanide distribution)

V.A. Shatrov and G.V. Voitsekhovskii

The criteria for the evaluation of the REE composition of phosphorites and sedimentary rocks have been determined. These data are required to reconstruct sedimentation environments. Literature data on the geochemistry of some phosphorite deposits of Eurasia are considered. The REE patterns of Mesozoic phosphorites of the East European Platform are studied. On the basis of REE contents, the lanthanide ratios and fields on the La—(Nd + Sm)—(Y + Dy), La—(Ce + Nd + Sm)—(Y + Dy), and LREE—MREE—(HREE×10) diagrams have been determined as indicators of climate and the depth and facies conditions of sedimentation.

Phosphorites, lanthanides, paleoclimate, depth of sedimentation, facies

Анализ лантаноидов в фосфоритах ряда месторождений Евразии и в современных океанских фосфоритах выявляет определенные закономерности распределения редких земель в различных фациальных обстановках, что позволяет уточнить условия фосфатообразования в мезозое для центральной части Восточно-Европейской платформы.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ СОСТАВОВ ЛАНТАНОИДОВ

Определение лантаноидов и ряда других микроэлементов при изучении конкреций фосфоритов проводилось методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS). Большая часть аналитических работ выполнена в лаборатории ИГЕМ РАН (г. Москва) с использованием квадрупольного масс-спектрометра PLASMA QUAD PQ2+TURBO английской фирмы VG Instruments, изучение составов фосфоритов Вятско-Камского месторождения проведено в отделе научно-производственных аналитических работ ИМГРЭ (г. Москва) на приборе Elan 6100 DRC. Рентгеноструктурный анализ выполнен в лаборатории Воронежского госуниверситета (установка ДРОН-2; аналитик — науч. сотрудник А.В. Жабин).

Для определения условий осадкообразования применены следующие критерии оценки составов лантаноидов: 1) $\Sigma(\text{REE}+\text{Y})$; 2) индикаторы фациальных обстановок La/Yb, La/Sm, Ce/Sm, Yb/Sm, Y/Sm: для прибрежных фаций возрастают значения La/Yb, La/Sm, Ce/Sm, убывают Yb/Sm, Y/Sm; для более глубоководных или удаленных в пелагиаль — наблюдается обратная зависимость [Балашов, 1976; Шатров, 2007]; 3) индикатор климата $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$, где $\Sigma\text{Ce}:(\text{La}-\text{Eu})$, $\Sigma\text{Y}:(\text{Gd}-\text{Lu}, \text{Y})$, <2.5 — аридный; 2.5—4.0 — семигумидный—семиаридный; >4 — гумидный [Шатров, 2007]; 4) индикатор обстановок осадкообразования Ce/Ce*, где $\text{Ce}/\text{Ce}^* = \text{Ce}_N/(\text{La}_N + \text{Pr}_N)/2$ (нормировано к глинам платформ, по [Балашов, 1976]): ~0.25—0.30 соответствует близспрединговым обстановкам на расстоянии 300—400 км от срединно-океанических хребтов (СОХ); ~0.55—0.6 — обстановкам глубоководных котловин на удалении 2500—3000 км от СОХ; ~0.9—1.3 — окраинно-континентальным обстановкам [Murray et al., 1990, 1991]; 5) индикатор эндогенного воздействия на осадкообразование Eu/Eu*, где $\text{Eu}/\text{Eu}^* = \text{Eu}_N/(\text{Sm}_N + \text{Gd}_N)/2$ (нормировано к хондриту, по [Sun, McDonough, 1989]): характеризует степень воздействия эндогенных процессов (гидротермальный метасоматоз, вулканизм, гидротермальная деятельность) на элементный состав осадков и конкреций, вплоть

до образования рудных концентраций; средние значения Eu/Eu^* для осадочных пород фанерозоя — 0.61—0.72 [Балашов, 1985], для постархейских осадочных пород — 0.65 [Тейлор, Мак-Леннан, 1988]; 6) спектры лантаноидов, нормированные на состав редких земель в глинах платформ, по [Балашов, 1976]; 7) диаграмма LREE—MREE—(HREE×10), где легкие (LREE): La-Pr, средние (MREE): Nd-Dy, тяжелые (HREE): Ho-Lu, Y, позволяющая выделять поля, отвечающие определенным обстановкам осадконакопления [Шатров, 2004]; 8) диаграммы La—(Nd + Sm)—(Y + Dy), La—(Ce + Nd + Sm)—(Y + Dy) [Ронов и др., 1967; Казаков и др., 1976; Казаков, 1983], первоначально разработанные для определения климатических условий глауконитообразования, высокоинформативны и для определения климатических условий фосфатообразования [Шатров, 2007].

АНАЛИЗ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЛАНТАНОИДОВ В ФОСФОРИТАХ РЯДА РЕГИОНОВ ЕВРАЗИИ И В СОВРЕМЕННЫХ ОКЕАНСКИХ ОБСТАНОВКАХ

Изучение лантаноидов в осадочных образованиях Мирового океана [Балашов, 1976; Багурин, 1978, 1999; Блисковский, 1983; Горбачев и др., 1993; Гурвич, 1998; Ильин, 1998; Школьник и др., 1999, 2004] показывает, что большую (если не основную) часть редких земель осадков, позднее преобразованный в породу, или конкреция получают из воды. При диагенезе происходит увеличение суммы лантаноидов за счет их сорбции фосфатсодержащими и глинистыми минералами, оксигидроксидами металлов, органической составляющей осадка [Стряпков, 1997; Стрекопытов и др., 1999; Дубинин, 2004], но форма спектра остается практически неизменной, отражающей первичные условия осадконакопления (рис. 1). На диаграмме LREE—MREE—(HREE×10) (рис. 2) фигуративные точки составов лантаноидов современных глубоководных осадков, в том числе и океанских фосфоритов [Школьник и др., 1999], располагаются вблизи вершины HREE и образуют поле, соответствующее обстановкам осадконакопления в центральной части Мирового океана.

Значительные размеры конкреций позволяют фосфоритам длительное время находиться в зоне седиментогенеза и раннего диагенеза, нести информацию об условиях осадконакопления, усредненную за большой промежуток времени. Фосфатные минералы устойчивы в зоне гипергенеза, мало подвержены вторичным изменениям геохимического состава [Стряпков, 1997]. Заметных отличий современного процесса фосфатообразования от древнего (по крайней мере с середины мезозоя) до настоящего времени не устанавливается [Школьник и др., 2004], что позволяет использовать фосфориты для реконструкций условий седиментации.

Анализ составов лантаноидов в фосфоритах и вмещающих породах различных обстановок осадконакопления (по литературным данным) показывает:

1) кремнисто-фосфатные конкреции (P_2O_5 — 24.9—26.9 %) кембро-ордовикского возраста Среднего Тянь-Шаня, образованные в условиях глубоководных фаций периконтинентального морского бассейна рифтогенной континентальной окраины (углеродисто-карбонатно-кремнистая формация) [Пучков, 1979; Горбачев, Созинов, 1986; Горбачев и др., 1993] характеризуются избытком средних и тяжелых земель по отношению к легким, отрицательной цериевой аномалией (рис. 3), среднее $\Sigma(REE + Y)$ — 708 г/т, среднее $\Sigma Ce/\Sigma Y$ — 1.83 (вариации 1.13—2.52); вмещающие кремнисто-углеродистые сланцы имеют избыток тяжелых земель по отношению к легким, иногда дефицит средних, отрицательную цериевую аномалию, низкие $\Sigma(REE + Y)$ (среднее — 124 г/т), среднее $\Sigma Ce/\Sigma Y$ — 1.53;

2) для мелководно-морских платформенных фосфоритов раннего кембрия Сино-Корейского щита (P_2O_5 — 3.5 %) [Горбачев и др., 1993] значение $\Sigma Ce/\Sigma Y$ — 3.63, для вмещающих углеродистых алевролитов — 2.13;

3) спектры лантаноидов в современных океанских фосфоритах атолла Матайва [Школьник и др., 1999] имеют избыток средних и тяжелых земель по отношению к легким, отрицательную цериевую аномалию (см. рис. 1); высокие значения Yb/Sm, Y/Sm по сравнению с остальными фосфоритами (табл. 1, 2); Ce/Ce^* соответствуют пелагиали океана; низкие $\Sigma Ce/\Sigma Y$ отражают характер фракционирования лан-

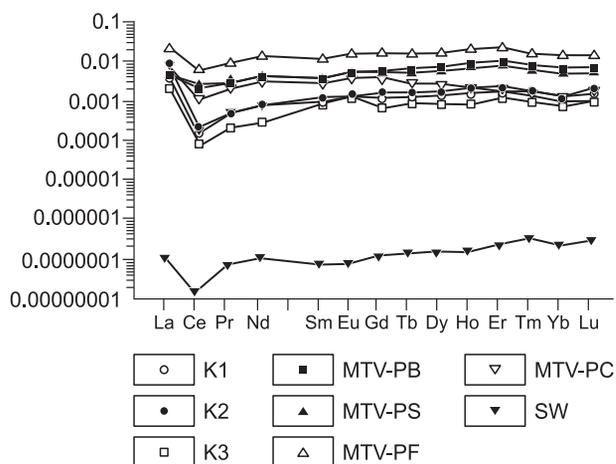


Рис. 1. Спектры лантаноидов по трем образцам копары с атолла Тикехау (K1, K2, K3), четырем образцам фосфоритов с атолла Матайва (MTV-PB, -PS, -PF, -PC) и в стандартной морской воде (SW), нормированные по сланцам [Школьник и др., 1999].

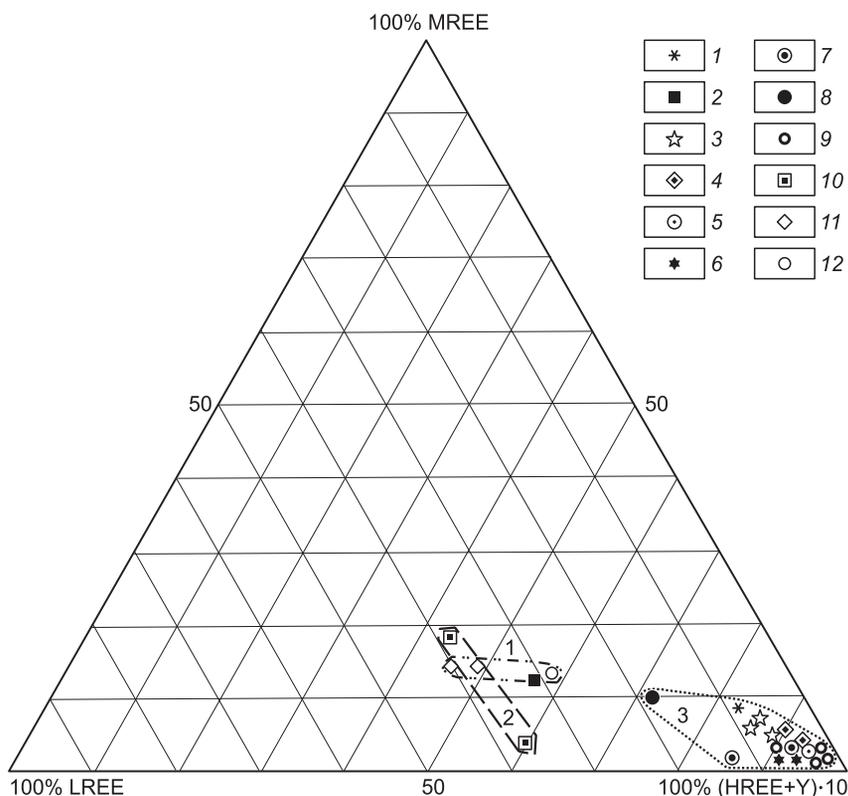
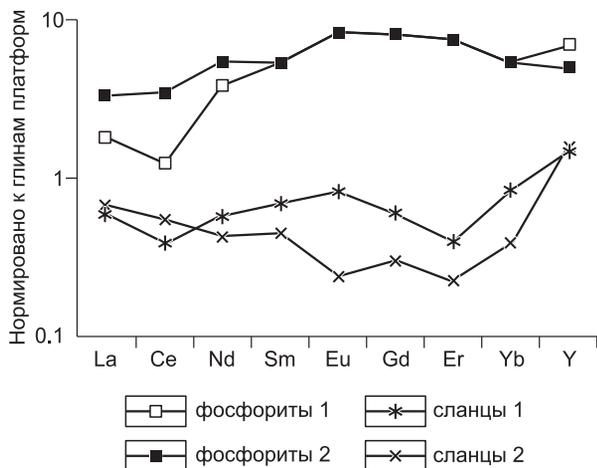


Рис. 2. Положение на диаграмме LREE—MREE—(HREE×10) фигуративных точек составов лантаноидов современных осадков озер, морей, океанов.

1 — металлоносные осадки осевой части ВТП; 2 — пелагические Fe-Mn конкреции и корки [Дубинин, Волков, 1989]; осадки западной половины Перуанской котловины: 3 — Fe-Mn рудные илы, 4 — фораминиферовые илы; 5 — серый алевритовый ил в осадках рифтовой зоны [Балашов, 1976]; 6, 7 — юго-восточная часть Тихого океана и северная часть ВТП: 6 — абигенное вещество металлоносных осадков, 7 — абигенное вещество фоновых осадков [Гурвич, 1998, табл. 1, 3]; 8 — пелагическая глина [Тейлор, Мак-Леннан, 1988]; 9 — фосфаты атолла Матайна (Тихий океан) [Школьник и др., 1999]; 10 — красноцветные и сапропелевые илы Черного моря [Гавшин, 1991]; 11 — осадки пресноводного оз. Имандра (Кольский п-ов) [Даувальтер и др., 1999]; 12 — осадки оз. Байкал [Пампура и др., 1993]. Поля: 1 — осадки озер; 2 — осадки Черного моря; 3 — осадки осевой части ВТП, рифтовых зон, центральных частей Мирового океана.

таноидов в значительно удаленных от суши обстановках седиментации; Eu/Eu^* близко к среднему для осадочных пород, подтверждает отсутствие влияния вулканического субстрата и эндогенных процессов на образование фосфоритов; относительно высокие La/Yb , La/Sm , Ce/Sm обусловлены влиянием метеорной воды на водообмен в лагуне [Школьник и др., 1999];

4) на диаграмме LREE—MREE—(HREE×10) (рис. 4) фосфориты Срединного Тянь-Шаня располагаются ближе к полю океанских фосфоритов, фосфориты Сино-Корейского щита тяготеют к полю фосфоритов сеномана.



На основании рассмотренных составов лантаноидов, литературных данных по элементному составу осадочных образований определены закономерности распределения редких земель в зависимости от условий седиментации. Фосфориты глубоководных обстановок (Срединный Тянь-Шань, современные океанские фосфаты, в меньшей мере фосфориты Каратау, Хубсугульского бассейна) характеризуются высоким содержанием тяжелых и средних земель;

Рис. 3. Спектры лантаноидов в фосфоритах и вмещающих их углеродисто-кремнистых сланцах Срединного Тянь-Шаня, по [Горбачев и др., 1993].

Таблица 1.

Средние значения коэффициентов в современных океанских фосфоритах, по [Школьник и др., 1999]

Образец	Eu/Eu*	Ce/Ce*	$\Sigma Ce/\Sigma Y$	La/Yb	La/Sm	Ce/Sm	Yb/Sm	Y/Sm
MTV-PB	0.5	0.5	0.34	5.21	6.58	621	1.26	60.74
MTV-PS	0.62	0.65	0.49	6.79	5.89	7.66	0.87	41.29
MTV-PF	0.71	0.4	0.63	11.86	10.4	6.29	0.86	38.5
MTV-PC	0.72	0.23	1.04	43.6	14.53	4.77	0.33	26.2

Таблица 2. **Средние значения коэффициентов в фосфоритах различных обстановок седиментации, по [Горбачев и др., 1993]**

Отношение	Углеродисто-карбонатно-кремнистые отложения Срединного Тянь-Шаня (C—O)				Карагау (C ₁)	Хубсугульский бассейн (C)	Сино-Корейский щит (C ₁)	
	Фосфатные конкреции		Вмещающие углеродисто-кремнистые сланцы		фосфориты	пеллетовые фосфориты	кремнисто-фосфатные алевриты	углеродистые алевриты
	нижний горизонт (C ₁)	верхний горизонт (C ₃ —O)	нижний горизонт (C ₁)	верхний горизонт (C ₃ —O)				
La/Yb	4.0	7.18	8.4	20.0	37.1	9.22	18.4	5.27
La/Sm	1.78	3.19	4.47	8.0	4.64	2.49	7.1	2.03
Ce/Sm	2.33	6.56	5.53	12.3	5.0	4.21	10.83	10.54
Yb/Sm	0.44	0.44	0.53	0.4	0.13	0.27	0.39	0.38
Y/Sm	5.47	3.94	8.94	15.0	—	—	5.38	5.9

отрицательной цериевой аномалией; высокой концентрацией Y (>210 г/т) [Chen Nanchend et al., 1982; Иванов, 1997]; низкими $\Sigma Ce/\Sigma Y$; высокой $\Sigma(REE + Y)$ [Ильин, 1998]. Для фосфоритов мелководно-морских обстановок (Сино-Корейский щит) характерны более высокие содержания легких земель (La/Yb, La/Sm, Ce/Sm), более высокие значения $\Sigma Ce/\Sigma Y$. Отмечается положительная корреляция между составом лантаноидов в фосфоритах и вмещающих породах. Различия условий фосфатообразования в пери- и эпиконтинентальных бассейнах стираются в периоды крупных трансгрессий, что находит отражение в изменении составов лантаноидов: для фосфоритов эпиконтинентальных бассейнов возрастает $\Sigma(REE + Y)$ (от 400 до 600 г/т) [Ильин, 1998], появляется отрицательная цериевая аномалия при переходе от прибрежных к более мористым фациям [Bonnot-Courtois, Flicoteaux, 1989].

ОБЪЕКТ ИЗУЧЕНИЯ

В основу работы положен авторский материал по содержанию лантаноидов в мезозойских фосфоритах Восточно-Европейской платформы (рис. 5, табл. 3—5). Содержание редких земель в фосфоритах девона приведено по литературным данным [Чернышов, Молотков, 2004].

Основное внимание уделено фосфоритам сеноманского яруса, что обусловлено особенностями их образования, вещественного состава, залегания в разрезах. Близкие условия фосфатообразования на значительных площадях позволяют определить региональные особенности осадконакопления в сеномане.

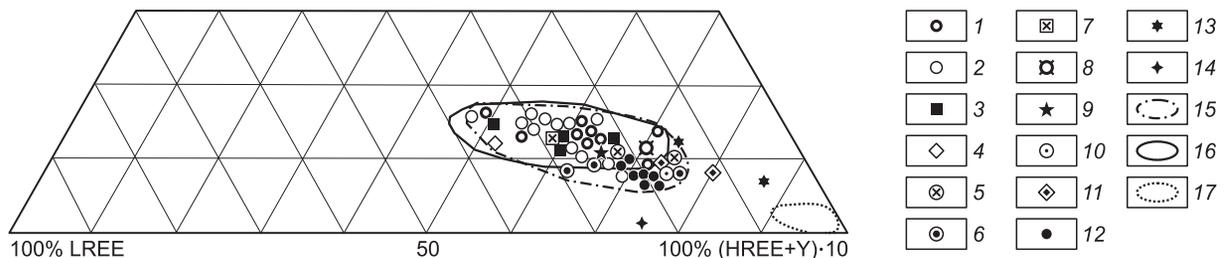


Рис. 4. Фигуративные точки фосфоритов на диаграмме LREE—MREE—(HREE×10).

Воронежская антеклиз. Сеноманский ярус: 1 — Лебединский железорудный карьер; 2 — месторождения фосфоритов шигровской группы; 3 — Полпинское месторождение фосфоритов (г. Брянск); 4 — г. Россошь; 5 — Павловский гранитный карьер; 6 — с. Сторожевое (Воронежская обл.); 7 — г. Семилуки (Воронежская обл.); 8 — Михайловский железорудный карьер; кампанский ярус: 9 — Унечское месторождение; келловейский ярус: 10 — Михайловский карьер; верхний девон: 11 — Михайловский карьер. Вятско-Камская антеклиз. Валанжинский ярус: 12 — Вятско-Камское месторождение. Срединный Тянь-Шань: 13 — кремнисто-фосфатные конкреции. Сино-Корейский щит: 14 — кремнисто-фосфатные алевриты. Поля развития: 15 — фосфориты сеномана, 16 — породы мезозоя Воронежской антеклизы, 17 — современные океанские фосфаты атолла Матайва.

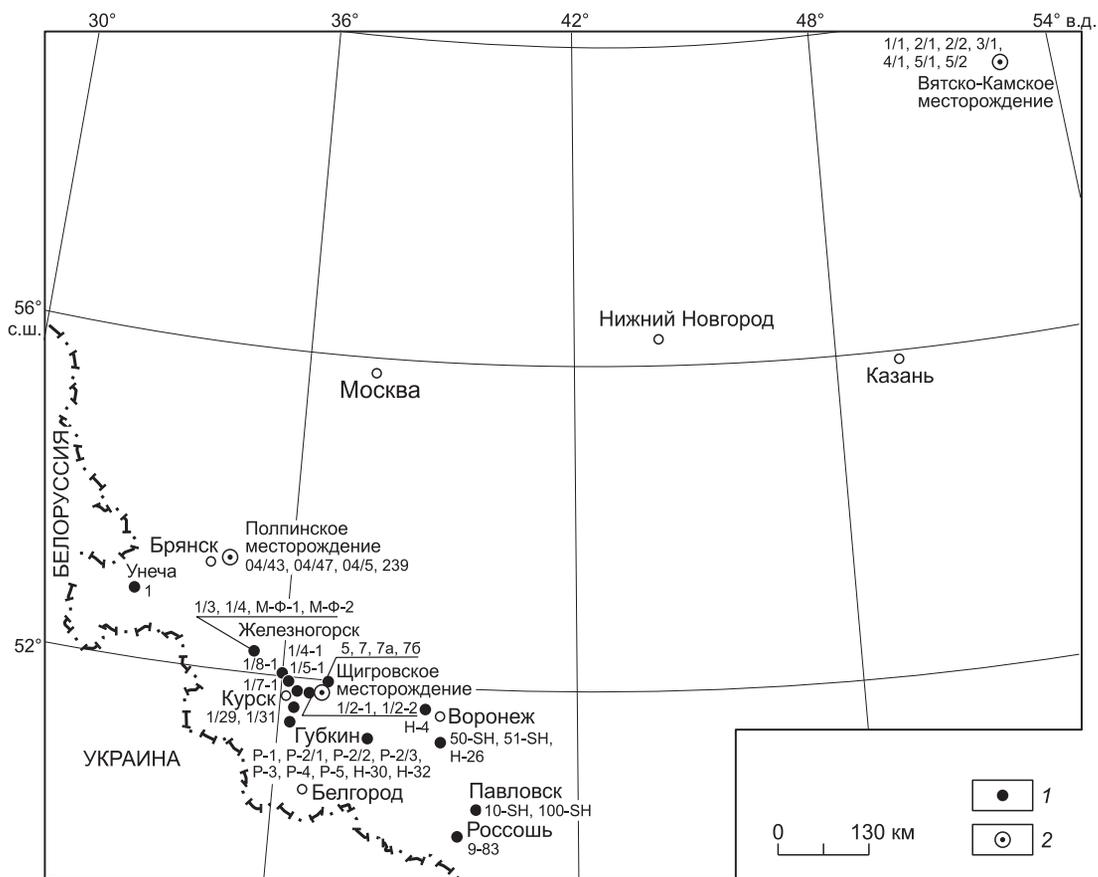


Рис. 5. Схематическая карта отбора проб фосфоритов.

Номера проб фосфоритов, отобранных: из разрезов (1), в пределах фосфатных месторождений (2).

Мористые обстановки седиментации снижают роль терригенного вещества, сносимого с суши. Близкий вещественный состав вмещающих пород усредняет их влияние на химический состав конкреций. Особенности минерального состава фосфоритов [Шатров и др., 2002, 2006; Савко и др., 2005]: преобладание кварца, глауконита, карбонатов в составе обломочной части, отсутствие значимых примесей аксессуарных минералов как дополнительного носителя редких земель определяют незначительные вариации лантаноидов [Минеев, 1969; Ильин, 1998]. Близкое залегание от дневной поверхности отложений сеномана позволяет провести отбор фосфоритов с большой площади для снижения влияния локальных изменений фациальных условий на распределение лантаноидов. Достаточно большой объем выборки (>30 обр.) определяет достоверность данных [Шарапов, 1971].

В пределах Воронежской антеклизы фосфориты в виде зерен и галек встречаются в основании многих горизонтов и ярусов, образуют промышленные концентрации в породах сеномана (Полпинское, Щигровское месторождения, ряд рудопроявлений) [Савко, 2002]. Вмещающие породы сеноманского яруса сложены зеленовато-серыми и желтовато-серыми песками кварц-глауконитового состава, преимущественно мелкозернистыми, сортированными, слюдистыми, в различной степени глинистыми и алевролитическими, с возрастанием в верхней части разреза известковистости, отражающейся в образовании слабосцементированных песчаников с поровым, реже базальным кальцитовым цементом. Мощность яруса составляет в среднем 10—15 м. В продуктивной толще сеноманского яруса, не выдержанной по площади, желваки и галька фосфоритов размером 0.05—0.15 м или в виде более крупных сростков образуют от одного до нескольких маломощных прослоев, верхний часто представлен сцементированным слоем (плитой) [Савко и др., 1994; Малёнкина, 1999; Школьник и др., 2004]. Полный разрез продуктивной толщи имеет трехчленное строение (рис. 6). Изученные фосфориты сеномана (P_2O_5 — 10—17 %) относятся к сильнопесчанистому типу (содержание обломочного материала 50—65 % объема и более). В составе обломков преобладает кварц, отмечается глауконит (10—12 %), отдельные зерна полевых шпатов, кальцита, фрагменты раковин, окатанные зерна ильменита, магнетита. Фосфатное вещество представлено курситом, реже другими минералами группы фторокарбонатапатитов [Савко и др., 1994, 2005; Шатров и др., 2002].

Таблица 4. Содержание лантаноидов (г/т), коэффициенты в фосфоритах мела, юры и девона Воронежской антеклизы

Компонент, отношение	К ₂ S										Унечское м-ние микроконкреции	желваки	М-Ф-1	М-Ф-2								
	Белгородская область					Брянская область									Унечское м-ние микроконкреции	желваки	М-Ф-1	М-Ф-2				
	Лебединский железорудный карьер (г. Губкин)					г. Брянск	Полпинское месторождение												Унечское м-ние микроконкреции	желваки	М-Ф-1	М-Ф-2
	P-1	P-2/1	P-2/2	P-2/3	P-3		P-4	P-5	H-30	H-32												
La	21	77	7.1	23	25	30	20	16	42	28	83.2	20.7	14.1	404.6	16	78	88	51.4				
Ce	40	118	13	48	48	59	40	33	86	60	178.2	51.7	27.7	801.1	25	128	211	126				
Pr	4.4	13	1.9	5.1	4.8	7	4.3	3.7	9.9	6.9	16.2	5.0	3.4	96.5	3.4	13	23.4	13.2				
Nd	19	54	7.3	23	21	31	21	14	40	27	69.9	22.3	13.6	383.3	14	55	105	58.6				
Sm	3.4	9.8	1.8	4.7	3.9	6.8	5.1	2.6	7.4	6	13	5.3	3.0	70.2	2.6	10	24.9	13.4				
Eu	0.97	2.9	0.46	1.1	1	1.6	1	0.63	1.3	1.3	2.9	1.3	0.8	11.14	0.61	2.5	6.53	3.37				
Gd	4.9	15	2.3	5.7	5.5	7.7	5.8	2.9	9.4	6.6	18.2	5.8	3.6	80	3	16	29	15.2				
Tb	0.7	2.2	0.33	0.86	0.82	1.1	0.83	0.42	1.1	0.8	2.4	0.7	0.6	9.1	0.37	2.2	4.38	2.39				
Dy	3.5	16	1.8	5	4.6	6.1	4.9	2.4	5.4	4	13.1	4.1	2.9	43.6	2.2	12	27.8	14.5				
Ho	0.83	4.3	0.38	1.1	1	1.5	0.97	0.42	0.97	0.8	2.7	0.7	0.6	9.65	0.54	2.6	5.32	2.75				
Er	2.8	14	1.2	3.5	3.6	4.3	3.3	1.4	2.7	2.1	7.6	2.5	1.7	28.7	1.5	7.1	15.5	8.6				
Tm	0.38	2.1	0.16	0.43	1.46	0.67	0.42	0.2	0.34	0.29	1.2	0.3	0.22	4.32	0.2	0.9	1.97	1.13				
Yb	3.2	17	1.1	3.6	3.6	5	3.3	1	2.2	1.9	6.8	2.1	1.7	29.3	1.4	5.3	11.8	6.39				
Lu	0.51	2.8	2.2	0.57	0.61	0.8	0.47	0.17	0.31	0.29	0.9	0.3	0.2	5.34	0.23	0.85	1.69	0.91				
Y	7.2	40	3	9.2	9.4	12	8	5.9	12	9.6	46.3	12.1	9.6	270	14	80	134.4	66.1				
Σ(REE + Y)	112.9	388.1	42	133.9	133.3	174.6	119.4	84.7	221	155.6	462.6	134.9	83.7	2246.9	85.1	413.5	602.7	383.9				
Eu/Eu*	0.73	0.73	0.69	0.6	0.66	0.67	0.56	0.7	0.48	0.71	0.58	0.71	0.74	0.45	0.67	0.6	0.74	0.72				
Ce/Ce*	1.03	0.92	0.90	1.07	1.39	0.98	1	1.11	1.07	1.11	1.27	1.32	1.08	1.04	0.84	0.98	1.11	1.17				
ΣCe/ΣY	3.67	2.42	3.02	3.62	3.51	3.46	3.27	4.73	5.42	4.89	3.66	3.68	2.96	3.73	2.63	2.26	1.16	2.25				
La/Yb	6.56	4.53	6.36	6.39	6.94	6	6.26	16	19.1	14.74	12.24	9.86	8.29	13.8	11.43	14.72	7.46	8.04				
La/Sm	6.18	7.86	3.94	4.89	6.41	4.41	3.92	6.15	5.68	4.67	6.4	3.91	4.7	5.76	6.15	7.8	3.53	3.84				
Ce/Sm	11.76	12.04	7.22	10.21	12.31	8.68	7.84	12.69	11.6	10.0	13.71	9.75	9.23	11.41	9.62	12.8	8.47	9.4				
Yb/Sm	0.94	1.73	0.61	0.33	0.92	0.74	0.65	0.38	0.3	0.32	0.52	0.4	0.57	0.42	0.54	0.53	0.47	0.48				
Y/Sm	2.12	4.08	1.67	1.96	2.41	1.76	1.57	2.27	1.62	1.6	3.56	2.28	3.2	3.86	5.38	8	5.4	4.93				

Таблица 5.

**Содержание лантаноидов (г/т), коэффициенты в фосфоритах неокомского надъяруса
(Вятско-Камская антеклиза)**

Компонент	Вятско-Камское месторождение						
	желваки						
	1/1	2/1	2/2	3/1	4/1	5/1	5/2
La	195.9	92.6	16.8	188	252.6	84.2	62.4
Ce	477.6	198.4	38.9	413.3	649.6	158.9	128.9
Pr	49	19.8	3.67	41.2	64.5	15.4	13
Nd	189	76.5	14.3	166	252.5	59.8	51.3
Sm	38.4	14.7	2.85	31.7	51.9	11.2	10.1
Eu	9.13	3.6	0.67	8	12.5	2.8	2.4
Gd	37.2	14.3	2.6	33.6	48.2	11.5	9.7
Tb	4.9	1.96	0.36	4.5	6.5	1.6	1.3
Dy	26.2	10.96	1.99	24.8	35.1	9.2	7.5
Ho	4.9	2.2	0.38	4.9	6.6	1.9	1.48
Er	12	5.8	0.95	12.3	16.2	5.1	3.86
Tm	1.64	0.79	0.14	1.7	2.16	0.73	0.53
Yb	9	4.7	0.82	9.5	12.1	4.43	3.11
Lu	1.3	0.69	0.12	1.36	1.66	0.69	0.45
Y	197.7	98.6	18.1	210.5	258.4	94.3	69
$\Sigma(\text{REE} + \text{Y})$	1253.8	545.6	102.7	1151.4	1670.6	461.7	365
Eu/Eu*	0.73	0.75	0.74	0.75	0.75	0.75	0.73
Ce/Ce*	1.27	1.2	1.29	1.19	1.32	2.09	1.16
$\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$	3.25	2.9	4.02	2.8	3.32	2.57	2.77
La/Yb	21.8	19.7	20.5	19.8	20.9	19	20.1
La/Sm	5.1	6.3	5.89	5.93	4.87	7.52	6.18
Ce/Sm	12.44	13.5	13.65	13.04	12.52	14.2	12.8
Yb/Sm	0.23	0.32	0.29	0.3	0.23	0.4	0.31
Y/Sm	5.18	6.71	6.35	6.64	4.98	8.42	6.8

Унечское месторождение раннекампанского возраста сложено песчано-алевритовыми породами, несогласно залегающими на мергелях сантона, постепенно переходящими в белый писчий мел верхнего кампана. Фосфатноносная россыпь приурочена к песчаным породам верхней части разреза. Фосфатные зерна (P_2O_5 — 6.6—10.7 %) и тяжелые минералы (ильменит, лейкоксен, дистен, циркон, рутил) являются породообразующими для верхней части мелкозернистых песков, где тяжелая фракция составляет от 10 до 29.5 %. В легкой фракции отмечается до 12—14 % фосфата. На месторождении развиты следующие типы фосфоритов: зернистые (микроконкреции и копролиты различных размеров); пленочные; колломорфные; органогенно-обломочные [Савко, 2002].

Фосфориты юрского возраста в пределах Воронежской антеклизы встречаются в виде маломощных базальных горизонтов с фосфатными компонентами, отдельных галек и фосфатизированных органических остатков, чаще всего древесных. Содержание P_2O_5 обычно незначительное [Савко и др., 1994]. Вмещающие породы сложены темно-серыми гумусированными глинами, часто известковистыми, алевритистыми, с включениями обломков раковин моллюсков, остатков фауны аммонитов и белемнитов.

Детритовые фосфориты саргаевского времени позднего девона (P_2O_5 — 7—35 %) представлены фрагментами костных остатков, чешуей и зубами рыб, разрозненными фосфатными микроконкрециями и мелкими обломками. Для состава фосфоритов характерно большое количество сульфидов (мельниконита, пирита, марказита, халькопирита), распределенных как в пустотах и периферийных частях костной ткани, так и в цементе [Георгиевский и др., 2004; Чернышов, Молотков, 2004]. Вмещающие породы представляют собой крупно- и мелкозернистые песчаники, имеющие крайне невыдержанную слоистую текстуру, сочетающую окатанные и угловатые обломки детрита панцирных рыб, карбонатно-глинистого и карбонатного материала цемента.

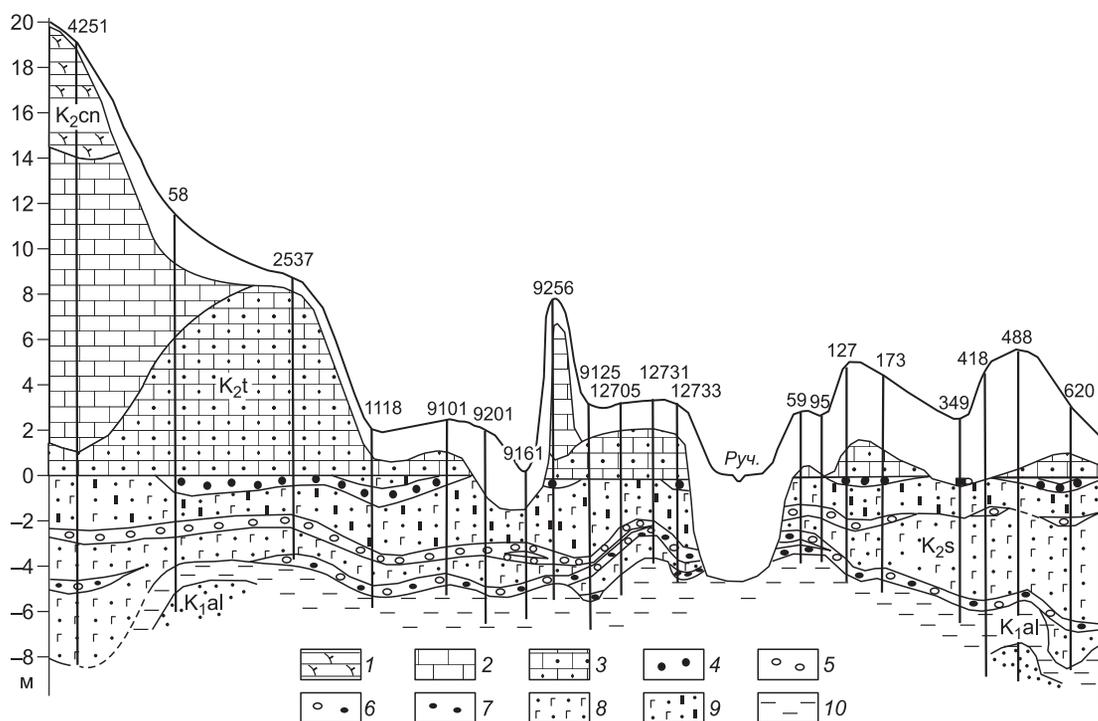


Рис. 6. Разрез сеноманских отложений Полпинского месторождения фосфоритов [Савко и др., 1994].

1 — трепелы, опоки; 2, 3 — мел: 2 — писчий, 3 — запесоченный «сурка»; 4—7 — фосфоритоносные горизонты: 4 — III, 5 — II, 6 — I, 7 — нижний; 8, 9 — пески: 8 — глауконито-кварцевые, 9 — то же, известковистые; 10 — глины.

Желваковые фосфориты валанжина (P_2O_5 — 16—31 %) Вятско-Камского месторождения залегают в сплошном, однообразном по составу фосфоритоносном слое мощностью 0.5—1.9 м. Подстиляется слой серыми известковистыми глинами с прослоями мергелей верхнего титона, перекрывается черными глинами неокома. Фосфатоносная толща подразделяется на 2—3 продуктивных прослоя, разделенных песками и алевритами. В основании толщи залегает базальный слой, сложенный ядрами бухий, аммонитов, белемнитов, местами сцементированных в плиту мощностью 0.1—0.9 м. Фосфатные желваки овальной формы размером до 0.25 м в поперечнике погружены в мелкозернистые кварц-глауконитовые пески, относятся к слабопесчанистому типу, фосфатное вещество составляет до 50 % породы [Блисковский, 1983; Савко и др., 1994; Школьник и др., 2004]. В составе обломочной части фосфоритов преобладает глауконит, наблюдается кварц (~10 %), редкие зерна полевых шпатов (в основном плагиоклаз), халцедон, органические остатки. Органическое вещество (фосфатизированные остатки фораминифер, радиолярий, спикулы губок, фрагменты древесины) распределено неравномерно, в основном приурочено к цементу. Фосфатное вещество представлено гидроксилapatитом, в небольших количествах (первые проценты) присутствуют польгорскит, гипс, слюды [Шатров и др., 2006].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ

Выполнена проверка возможности статистической значимости различий величин отношений по стандартному методу (программа «Статистика», критерий Стьюдента [Шарапов, 1971]), в котором предусмотрено значение доверительной вероятности 0.95.

На рис. 7—9 приведены спектры лантаноидов фосфоритов ряда рудопроявлений и месторождений Воронежской антеклизы. Спектры большей частью пологие, часто приближаются к линии отношения проба/глины платформ, что обусловлено близким содержанием лантаноидов в фосфоритах и вмещающих породах. Для ряда проб хорошо выражен европиевый максимум, избыток тяжелых, в меньшей мере средних земель по отношению к легким. Для фосфоритов валанжинского яруса (рис. 10) отчетливо проявлено подобие спектров, различие в сумме редких земель (табл. 5) обусловлено неравномерным содержанием в желваках органических остатков.

Для фосфоритов сеномана: $\Sigma(REE + Y)$ изменяется в пределах 36.5—462.6 г/т, среднее — 186.7 г/т (табл. 6), что близко к среднему $\Sigma(REE + Y)$ в глинах платформ (199.0 г/т) [Балашов, 1976]; Eu/Eu^* изменяется в пределах 0.48—1.57, среднее 0.72 соответствует среднему в осадочных породах [Балашов, 1985];

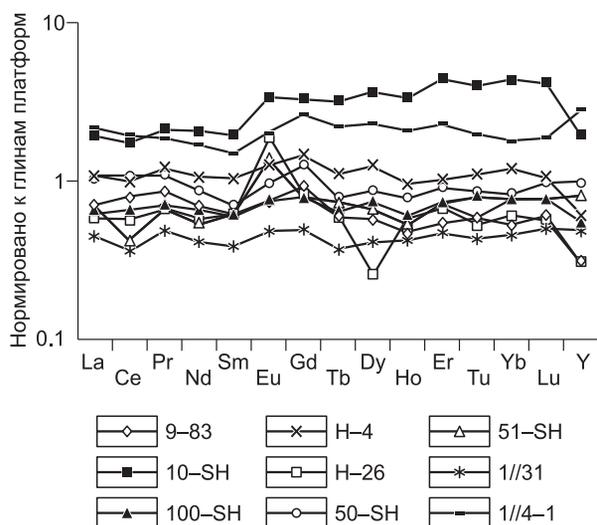


Рис. 7. Спектры лантаноидов в фосфоритах сеноманского яруса ряда рудопроявлений Воронежской области (см. табл. 3) сеноманского (обр. 1//31) и келловейского ярусов (обр. 1//41) Михайловский карьера.

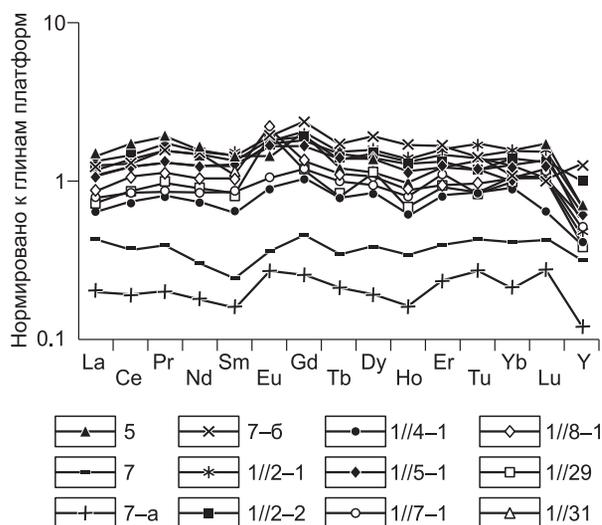


Рис. 8. Спектры лантаноидов в фосфоритах сеноманского яруса месторождений Шигровской группы (обр. 1//2-1, 1//2-2) и рудопроявлений в пределах Курской области (см. табл. 3).

среднее $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$ — 3.64 (вариации 2.15—5.58). Коэффициенты, характеризующие фациальные условия, близки к шельфовым водам современного Мирового океана La/Yb (13.1), La/Sm (5.2), Ce/Sm (13.0), Yb/Sm (0.4), Y/Sm (7.7) [Балашов, 1976], определяют относительно мелководные, удаленные от береговой линии обстановки фосфатообразования, что согласуется со значениями Ce/Ce^* , соответствующими окраинно-континентальным обстановкам. Зернистые фосфориты кампана имеют аномально высокую сумму лантаноидов (2246.9 г/т), близкие к фосфоритам сеномана коэффициенты, характеризующие фациальные условия (см. табл. 6). Для фосфоритов келловей, верхнего девона, валанжина характерны высокие значения $\Sigma(\text{REE} + \text{Y})$, обусловленные органическими остатками.

На диаграммах $\text{La}-(\text{Nd} + \text{Sm})-(\text{Y} + \text{Dy})$, $\text{La}-(\text{Ce} + \text{Nd} + \text{Sm})-(\text{Y} + \text{Dy})$ (рис. 11) фигуративные точки составов лантаноидов ложатся в поля, характерные для семиаридных—семигумидных условий

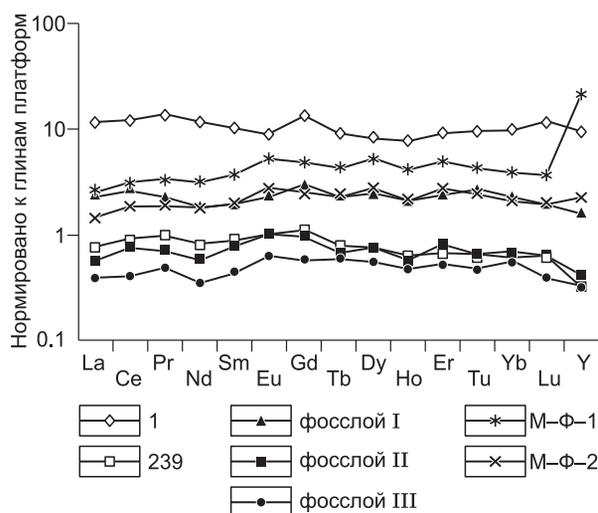


Рис. 9. Спектры лантаноидов в фосфоритах сеноманского яруса (Полпинское месторождение) (обр. 239, фосслой I, II, III), кампанского яруса (Унечское месторождение) (обр. 1), верхнего девона (Михайловский железорудный карьер) (обр. М-Ф-1, М-Ф-2).

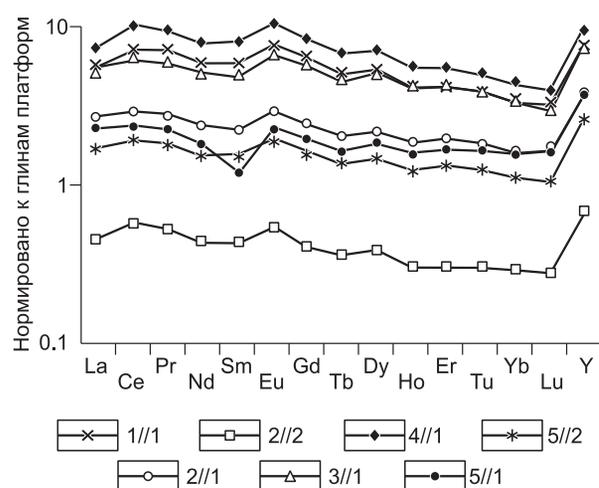


Рис. 10. Спектры лантаноидов в фосфоритах валанжинского яруса (Вятско-Камское месторождение) (см. табл. 5).

Таблица 6. Средние значения коэффициентов в фосфоритах Восточно-Европейской платформы

Отношение	Воронежская антеклиз				Вятско-Камская антеклиз
	Сеноманский ярус (33 обр.)	Кампанский ярус (1 обр.)	Келловейский ярус (1 обр.)	Франский ярус (2 обр.)	Валанжинский ярус (7 обр.)
$\Sigma(\text{REE} + \text{Y})$	186.7	2246.9	413.5	493.3	793
Eu/Eu*	0.72	0.45	0.6	0.73	0.74
Ce/Ce*	1.04	1.04	0.98	1.14	1.36
$\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$	3.64	3.73	2.26	1.7	3.1
La/Yb	10.34	13.8	14.72	7.75	20.3
La/Sm	5.49	5.76	7.8	3.69	5.97
Ce/Sm	10.69	11.41	12.8	8.94	13.2
Yb/Sm	0.59	0.42	0.53	0.47	0.3
Y/Sm	2.85	3.86	8	5.17	6.44

фосфатообразования, при более сильно выраженной аридизации климата валанжина по сравнению с сеноманом. На диаграмме LREE—MREE—(HREE×10) (см. рис. 4) составы лантаноидов мезозойских фосфоритов образуют плотный рой фигуративных точек, характеризующий близкие, относительно мелководные, достаточно удаленные от береговой линии условия образования. Фосфориты девона образованы в несколько более глубоководных обстановках.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для фосфоритов юры и мела Восточно-Европейской платформы значения La/Yb, La/Sm, Ce/Sm, Yb/Sm, Y/Sm (см. табл. 6), спектры лантаноидов, фигуративные точки на диаграмме LREE—MREE—(HREE×10) определяют достаточно близкие мелководно-морские обстановки образования. Достоверность реконструкций подтверждается совпадением на диаграмме LREE—MREE—(HREE×10) (см. рис. 4) полей фосфоритов и вмещающих пород чехла Воронежской антеклизы [Шатров, Войцеховский, 2006], близостью большинства коэффициентов в фосфоритах и вмещающих породах сеномана (табл. 7). На диаграмме Mn—Ba [Юдович, 1981] большая часть изученных фосфоритов мезозоя Восточно-Европейской платформы [Савко и др., 2005; Шатров и др., 2006] располагается в полях мелководно-морских (шельфовых) обстановок осадконакопления. Проведенные реконструкции согласуются с результатами литолого-фациального анализа [Савко и др., 1994, 2001; Ильин, 1998; Школьник и др., 2004]: осадконакопление в сеномане происходило в разной степени удаленных от береговой суши обстановках мелководно-морского бассейна нормальной солености с преимущественно средней активностью гидродинамического режима; в валанжине — в обстановках мелководно-морского бассейна.

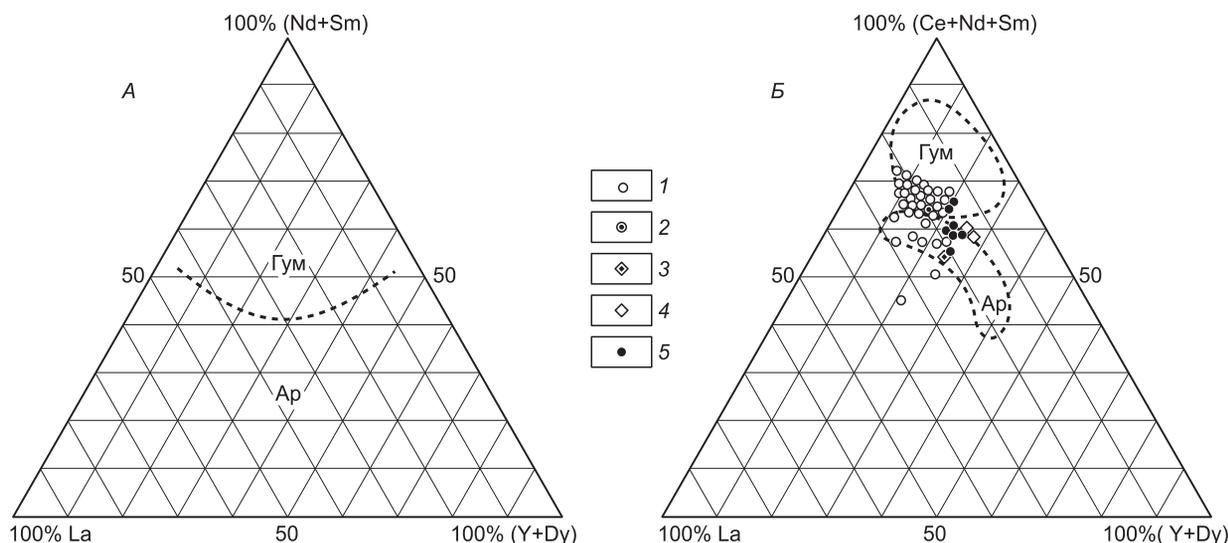


Рис. 11. Фигуративные точки фосфоритов на диаграммах La—(Nd + Sm)—(Y + Dy) (А), La—(Ce + Nd + Sm)—(Y + Dy) (Б).

Воронежская антеклиз: 1 — сеноманский ярус, 2 — кампанский ярус, 3 — келловейский ярус, 4 — верхний девон; Вятско-Камская антеклиз: 5 — валанжинский ярус.

На диаграммах La—(Nd + Sm)—(Y + Dy) и La—(Ce + Nd + Sm)—(Y + Dy) фигуративные точки составов лантаноидов в фосфоритах образуют плотный рой в граничной области полей аридного и гумидного климатов (см. рис. 11), что предполагает семиаридные—семигумидные условия фосфатообразования для центральной части Восточно-Европейской платформы. Семиаридный—семигумидный климат стратиграфических подразделений мела определяется и на основании средних $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$, находящихся в интервале 2.5—4. Аридизация климата сильнее проявлена в валанжине: уменьшение среднего $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$ (3.1) по сравнению с фосфоритами сеномана (среднее — 3.64) (см. табл. 6), положение фигуративных точек фосфоритов валанжина преимущественно в поле аридного климата (см. рис. 11), что согласуется с вещественным составом фосфоритов: наличие в фосфоритах валанжина в небольших количествах (первые проценты) полыгорскита и гипса, отсутствие этих минералов в фосфоритах сеномана [Шатров и др., 2002, 2006; Шатров, 2007].

Реконструкции климата мелового периода, особенно в позднемеловую эпоху, осложняются широко развитой трансгрессией и не имеют однозначной интерпретации [Страхов, 1963; Синицын, 1966, Преображенская, 1966; Стратиграфия СССР, 1986, 1987; Найдин и др., 1986; Нау, 1995; Ильин, 1998; Савко, 2002]. Определенные семиаридные—семигумидные климатические условия фосфатообразования согласуются с исследованиями, определяющими аридизацию климата в меловой период на территории Восточно-Европейской платформы [Синицын, 1966; Hancoch, 1975, 1980; Frakes, 1979; Школьник и др., 2004]. Подтверждением климатических изменений в мелу является совпадение эпох фосфатообразования со сменой субтропического климата на аридный, пустынный [Шатагин, Иранманеш, 2005].

Для кампана, келловея, девона Воронежской антеклизы малый объем выборок не позволяет в полной мере оценить климат и условия седиментации. Фосфориты характеризуются высокими содержаниями $\Sigma(\text{REE} + \text{Y})$ (более 400 г/т); на диаграммах LREE—MREE—(HREE $\times 10$) (см. рис. 4) и Mn—Ba [Савко и др., 2005; Шатров и др., 2006] фигуративные точки определяют несколько более глубоководные обстановки образования по сравнению с большей частью фосфоритов нижнего мела. Кампанские фосфориты формировались в условиях высокого уровня стояния воды, когда палеогеографически и гидрографически эпиплатформенный морской бассейн представлял собой единое целое с океаном Тетис, что позволило А.В. Ильину [1998] считать его периконтинентальным. Морской бассейн келловея соответствует максимуму трансгрессии юрского периода, саргаевское время характеризуется развитием обширной позднедевонской трансгрессии [Синицын, 1970; Родионова и др., 1995; Савко, 2002; Шевырев и др., 2004], что позволяет считать фосфориты келловея и девона относительно глубоководными, удаленными от береговой линии образованиями. Уменьшение $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$ в фосфоритах могло произойти за счет фракционирования лантаноидов, по аналогии с современными океанскими фосфоритами.

Обстановки фосфатообразования мезозоя центральной части Восточно-Европейской платформы представляли обширные эпиплатформенные морские бассейны, соответствующие по условиям седиментации мелководной части шельфа Мирового океана [Балашов, 1976; Холодов, Блисковский, 1976; Блисковский, 1983; Савко и др., 1994; Ильин, 1998; Малёнкина, 1999, 2003; Школьник и др., 2004]. Предполагаемые глубины образования фосфоритов в пределах Воронежской антеклизы 100—150 м [Шевырев и др., 2004] согласуются с литературными данными: 100—300 м [Петтиджон, 1981; Фролов, 1993]; 50—100 м [Малёнкина, 1999; Школьник и др., 2004]. Распределение лантаноидов в фосфоритах сеномана характеризует эпиплатформенные и мелководные шельфовые обстановки Мирового океана с глубинами седиментации 100—150 м, о чем говорят значения коэффициентов La/Yb — 10.3, La/Sm — 5.5, Ce/Sm — 10.7, Yb/Sm — 0.6, Y/Sm — 3.0, а также положение фосфоритов на диаграмме LREE—MREE—(HREE $\times 10$) в качестве индикаторов данных глубин осадконакопления.

Миграционная способность иттрия в зоне гипергенеза по сравнению с лантаноидами несколько повышена [Балашов, 1976, Шмариович и др., 1989], что обуславливает несколько большие вариации коэффициента Y/Sm в осадочных образованиях [Шатров и др., 2005, 2006]. Изучение лантаноидов в осадочных породах палеозоя—мезозоя показало увеличение коэффициента La/Yb в обстановках осадконакопления гумидного климата до 13—15 [Шатров и др., 2005, 2006].

Таблица 7. Значения коэффициентов в фосфоритах сеномана и вмещающих породах Воронежской антеклизы

Отношение	Сеноманский ярус	
	породы	фосфориты
$\Sigma(\text{REE} + \text{Y})$	124.0	186.7
Ce/Ce*	0.84	1.04
$\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$	3.8	3.64
La/Yb	11.73	10.34
La/Sm	5.1	5.49
Ce/Sm	10.9	10.69
Yb/Sm	0.48	0.59
Y/Sm	3.0	2.85

ВЫВОДЫ

1. Фосфатообразование в валанжине и сеномане в центральной части Восточно-Европейской платформы происходило в обстановках обширных мелководно-морских эпиплатформенных бассейнов в условиях семиаридного—семигумидного климата, при более резко выраженной аридизации в валанжине.

2. Диаграммы La—(Nd + Sm)—(Y + Dy), La—(Ce + Nd + Sm)—(Y + Dy), отношение $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$ высокоинформативны для определения климатических условий фосфатообразования, $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y} = 2.5\text{—}4$ соответствуют семиаридному—семигумидному типу климата.

3. Значения коэффициентов La/Yb—10.3, La/Sm—5.5, Ce/Sm—10.7, Yb/Sm—0.6, Y/Sm—3.0, поле фосфоритов мела на диаграмме LREE—MREE—(HREE×10) соответствуют мелководно-морским условиям осадконакопления на глубинах 100—150 м в обстановках эпиконтинентальных морских бассейнов, шельфа Мирового океана.

ЛИТЕРАТУРА

Балашов Ю.А. Геохимия редкоземельных элементов. М., Наука, 1976, 268 с.

Балашов Ю.А. Изотопно-геохимическая эволюция мантии и коры Земли. М., Наука, 1985, 224 с.

Батурич Г.Н. Фосфориты на дне океанов. М., Наука, 1978, 231 с.

Батурич Г.Н. О глубине формирования фосфоритов на подводных горах океана // Докл. РАН, 1999, т. 364, № 2, с. 245—250.

Блисковский В.З. Вещественный состав и обогатимость фосфоритовых руд. М., Недра, 1983, 200 с.

Гавшин В.М. Химический элементный состав глубоководных отложений Черного моря // Геохимия, 1991, № 3, с. 329—332.

Георгиевский А.Ф., Дьяконов В.В., Граблин В.А. Верхнедевонский бассейн осадконакопления как арена возможного промышленного редкометалльно-сульфидно-фосфатного и марганцевого оруденения на территории КМА // Стратиграфия, тектоника и полезные ископаемые осадочных бассейнов. Материалы совещания (Научные чтения имени профессора М.В. Муратова). М., МГГРУ, 2004, с. 17—19.

Горбачев О.В., Созинов Н.А. Углеродистые отложения древних континентальных окраин (геохимические особенности, формационные типы, эволюция) // Формации осадочных бассейнов. М., Наука, 1986, с. 203—212.

Горбачев О.В., Аббясов А.А., Чистякова Н.Н. Редкие земли в фосфатно-углеродистых отложениях как индикатор палеофациальных условий // Литология и полезные ископаемые, 1993, № 4, с. 121—125.

Гурвич Е.И. Металлоносные осадки Мирового океана. М., Научный мир, 1998, 340 с.

Даувальтер В.А., Моисеенко Т.И., Родиошкин И.В. Геохимия редкоземельных элементов в озере Имандра, Мурманская область // Геохимия, 1999, № 4, с. 376—383.

Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане // Литология и полезные ископаемые, 2004, № 4, с. 339—358.

Дубинин А.В., Волков И.И. Редкоземельные элементы в металлоносных осадках Восточно-Тихоокеанского поднятия // Геохимия, 1986, № 5, с. 645—662.

Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов. Справочник. Кн. 6: Редкие f-элементы. М., Экология, 1997, 607 с.

Ильин А.В. Геохимия редкоземельных элементов мезозойских фосфоритов Восточно-Европейской платформы и некоторые проблемы фосфогенеза // Геохимия, 1998, № 6, с. 560—567.

Казаков Г.А. Глаукониты как показатели геохимических условий формирования осадочных пород // Геохимия, 1983, № 12, с. 1670—1680.

Казаков Г.А., Балашов Ю.А., Братишко Р.Х. Глаукониты как показатели климатических условий литогенеза // Геохимия, 1976, № 5, с. 758—764.

Карпова М.И. Состав и генезис мезозойских фосфоритов востока Русской платформы. М., Наука, 1982, 128 с.

Малёнкина С.Ю. Механизм образования верхнемеловых фосфатоносных пород Воронежской антеклизы // Проблемы фосфатного сырья России. Люберцы, 1999, с. 71—81.

Малёнкина С.Ю. Происхождение фосфоритов в позднем мелу на Воронежской антеклизе // Генетический формационный анализ осадочных комплексов фанерозоя и докембрия (Материалы 3-го Всероссийского литологического совещания, Москва). М., Изд-во Моск. ун-та, 2003, с. 368—371.

Минеев Д.А. Лантаноиды в минералах. М., Недра, 1969, 182 с.

Найдин Д.П., Похилайнен В.П., Кац Ю.И., Красилов В.А. Меловой период. Палеогеография и палеоокеанология. М., Наука, 1986, 262 с.

- Пампура В.Д., Кузьмин М.И., Гвоздков А.Н., Антипин В.С., Ломоносов И.С., Хаустов А.П.** Геохимия современной седиментации оз. Байкал // Геология и геофизика, 1993, т. 34 (10—11), с. 52—67.
- Петтиджон Ф. Дж.** Осадочные породы. М., Мир, 1981, 751 с.
- Преображенская В.Н.** Стратиграфия отложений юры и низов нижнего мела территории ЦЧО. Воронеж, Изд-во Воронеж. ун-та, 1966, 282 с.
- Пучков В.Н.** Бативальные комплексы пассивных окраин геосинклинальных областей. М., Наука, 1979, 260 с.
- Ронов А.Б., Балашов Ю.А., Мигдисов А.А.** Геохимия редкоземельных элементов в осадочном цикле // Геохимия, 1967, № 1, с. 3—19.
- Савко А.Д.** Геология Воронежской антеклизы. Воронеж, Изд-во Воронеж. ун-та, 2002, 165 с. (Труды НИИГеологии ВГУ; Вып. 12).
- Савко А.Д., Беляев В.И., Мануковский С.В.** Фосфориты Центрально-Черноземного района России. Воронеж, Изд-во Воронеж. ун-та, 1994, 184 с.
- Савко А.Д., Мануковский С.В., Мизин А.И., Бурыкин В.Н., Бартенев В.К., Бабкин В.Ф., О कोरोков В.А.** Литология и фации донеогеновых отложений Воронежской антеклизы. Воронеж, Изд-во Воронеж. ун-та, 2001, 201 с. (Труды НИИГеологии ВГУ; Вып. 3.)
- Савко А.Д., Шатров В.А., Бугельский Ю.Ю., Новиков В.М., Слукин А.Д., Носик Л.П., Кузнецова О.Ю.** Новые данные по геохимии и минералогии месторождений фосфоритов // Вестн. Воронеж. ун-та. Сер. Геология, 2005, № 2, с. 96—112.
- Синицын В.М.** Древние климаты Евразии. Ч. 2. Мезозой. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1966, 167 с.
- Синицын В.М.** Древние климаты Евразии. Ч. 3. Вторая половина палеозоя (девон, карбон и пермь). Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1970, 134 с.
- Стратиграфия СССР.** Меловая система. М., Изд-во АН СССР, 1986, Полутом 1, 339 с.
- Стратиграфия СССР.** Меловая система. М., Изд-во АН СССР, 1987, Полутом 2, 326 с.
- Страхов Н.М.** Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли. М., ГОНТИ, 1963, 534 с.
- Стрекопытов С.В., Дубинин А.В., Волков И.И.** Общие закономерности поведения редкоземельных элементов в пелагических осадках Тихого океана // Литология и полезные ископаемые, 1999, № 2, с. 133—145.
- Стряпков А.В.** Сорбция скандия и РЗЭ как причина их накопления в корях выветривания // Геохимия, 1997, № 9, с. 930—936.
- Тейлор С.Р., Мак-Леннан С.М.** Континентальная кора: ее состав и эволюция. М., Мир, 1988, 384 с.
- Фролов В.Т.** Литология. Кн. 2: Учебное пособие. М., Изд-во Моск. ун-та, 1993, 432 с.
- Холодов В.Н., Блисковский В.З.** Геохимия элементов-примесей в фосфоритонесных формациях // Литология фосфоритонесных отложений. М., Наука, 1976, с. 29—42.
- Чернышов Н.М., Молотков С.П.** Новый тип уран-редкоземельно-благороднометаллического оруденения в пластовых костных фосфоритах верхнего девона в кровле железорудного Михайловского месторождения КМА // Вестн. Воронеж. ун-та. Сер. Геология, 2004, № 2, с. 127—133.
- Шарапов И.П.** Применение математической статистики в геологии. М., Недра, 1971, 248 с.
- Шатагин Н.Н., Иранманеш М.** Палеогеография фосфоритов Москвы // VII Международная конференция «Новые идеи в науках о Земле»: материалы докладов. Т. 1. М., КДУ, 2005, с. 106.
- Шатров В.А.** Редкоземельные элементы как индикаторы условий образования метаосадочных пород нижнего протерозоя // Докл. РАН, 2004, т. 397, № 3, с. 396—399.
- Шатров В.А.** Редкоземельные элементы как индикаторы условий образования осадочных пород палеозоя—мезозоя (на примере осадочного чехла Воронежской антеклизы) / В.А. Шатров // Осадочные процессы: седиментогенез, литогенез, рудогенез (эволюция, типизация, диагностика, моделирование). Материалы 4-го Всероссийского литологического совещания (Москва, 7—9 ноября 2006 г.). Т. 1. М., GEOS, 2006, с. 385—388.
- Шатров В.А.** Лантаноиды как индикаторы обстановок образования меловых фосфоритов (на примере Восточно-Европейской платформы) // Докл. РАН, 2007, т. 414, № 1, с. 90—92.
- Шатров В.А., Войцеховский Г.В.** Индикационные возможности микроэлементов для реконструкций обстановок образования меловых толщ (на примере Воронежской антеклизы) // Третье Всероссийское совещание «Меловая система России и ближнего зарубежья: проблемы стратиграфии и палеогеографии» (Саратов, 26—30 сентября, 2006 г.): Тез. докл. Саратов, 2006, с. 152—153.
- Шатров В.А., Ненахов В.М., Сиротин В.И., Войцеховский Г.В., Зеленская А.Н.** Новые данные по распределению элементов-примесей в диагенетических образованиях Воронежской антеклизы // Геохимия, 2002, № 4, с. 450—458.

Шатров В.А., Сиротин В.И., Войцеховский Г.В., Зеленская А.Н. Реконструкция обстановок осадкообразования отложений девона геохимическими методами (на примере опорных разрезов Воронежской антеклизы) // Геохимия, 2005, № 8, с. 856—864.

Шатров В.А., Сиротин В.И., Войцеховский Г.В., Жабин А.В. Фосфориты Вятско-Камского месторождения: палеогеографические реконструкции // Вестн. Воронеж. ун-та. Сер. Геология, 2006, № 1, с. 24—31.

Шевырев Л.Т., Савко А.Д., Шишов А.В. Эволюция тектонической структуры Воронежской антеклизы и ее эндогенный рудогенез. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 2004, 191 с. (Труды НИИГеологии ВГУ; Вып. 25.).

Школьник Э.Л., Тан Тяньфу, Еганов Э.А., Розанов А.Ю., Батулин Г.Н., Жегалло Е.А., Сюэ Яосун, Юй Цунлю, Джел К., Пайпер Д., Медрано М. Природа фосфатных зерен и фосфоритов крупнейших бассейнов мира. Владивосток, Дальнаука, 1999, 207 с.

Школьник Э.Л., Батулин Г.Н., Гореликова Н.В., Жегалло А.А., Краснов Е.А., Малёнкина С.Ю., Савко А.Д., Шувалова Ю.В. Типизация фосфатных желваков и ассоциированных фосфатных фрагментов Восточно-Европейской платформы, их сравнение с современными и некоторыми одновозрастными аналогами (по результатам электронно-микроскопического изучения): Учебн. пособие. Воронеж, Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 2004, 79 с. (Тр. НИИГеологии ВГУ; Вып. 27).

Шмариович Е.М., Максимова М.Ф., Бровин К.Г., Полупанова Л.И. Поведение иттрия и лантаноидов в пластово-инфильтрационном рудообразующем процессе // Литология и полезные ископаемые, 1989, № 6, с. 39—53.

Юдович Я.Э. Региональная геохимия осадочных толщ. Л., Наука, 1981, 278 с.

Bonnot-Courtois C., Flicoteaux R. Distribution of rare earths in phosphorites from the Senegal basin // Chem. Geol., 1989, v. 75, p. 311—328.

Chen Nanchend, Yang Xiuzhen, Lin Dehan. Lower Cambrian black argillaceous and arenaceous rock series in South China and its associated stratiform deposits // Miner. Depos., 1982, v. 1, № 2, p. 49—56.

Frakes L.A. Climates throughout geologic past. Elsevier, 1979, 310 p.

Hancock J.M. The petrology of the chalk // Proc. Geol. Assoc., 1975, v. 86, № 4, p. 499—535.

Hancock J.M. The significance of Maurice Black's work on the chalk // Occas. Publ. Yorkshire Geol. Soc., 1980, № 5, p. 86—97.

Murray R.W., Buchholtz ten Brink M.R., Jones D.L. Rare earth elements as indicators of different marine depositional environments in chert and shale // Geology, 1990, v. 18, p. 268—271.

Murray R.W., Buchholtz ten Brink M.R., Brumsack W. Rare earth elements in Japan Sea sediments and diagenetic behaviour of Ce/Ce*: results from ODP Leg 127 // Geochim. Cosmochim. Acta., 1991, v. 55, p. 2453—2466.

Sun S.S., McDonough W.F. Chemical and isotopic systematic of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes // Magmatism in the oceanic basins / Eds. A.D. Saunders, M.J. Norry. Geol. Soc. Sp. Publ., 1989, v. 42, p. 313—345.

*Рекомендована к печати 1 апреля 2009 г.
Г.Н. Аношным*

*Поступила в редакцию 30 июня 2008 г.,
после доработки — 22 января 2009 г.*