

УДК 549.753.11(470.5)

СОСТАВ И УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЗДНЕДОКЕМБРИЙСКИХ ОСАДОЧНЫХ ФОСФОРИТОВ, ВЕНД СРЕДНЕГО УРАЛА

© 2023 г. М. Т. Крупенин^а, *, А. Б. Кузнецов^б, **, Д. А. Замятин^а,
Е. А. Панкрушина^а, С. В. Лепеха^а

^аИнститут геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого УрО РАН,
ул. Акад. Вонсовского, 15, Екатеринбург, 620016 Россия

^бИнститут геологии и геохронологии докембрия РАН,
набережная Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: krupenin@igg.uran.ru

**e-mail: antonbor9@mail.ru

Поступила в редакцию 19.04.2022 г.

После доработки 01.08.2022 г.

Принята к публикации 02.11.2022 г.

Фосфоритовые брекчии слагают 6-метровую пачку в терригенной керносской свите венда в бассейне рек Межевая Утка и Сыльвица на Среднем Урале. Фосфоритовые гальки и гравий являются скоплением обломков переотложенных корок, первоначально образованных в раннем диагенезе у поверхности песчано-глинистых отложений ниже границы вода–осадок. Фосфорит представлен фторкарбонатапатитом с величиной параметра элементарной ячейки a от 0.9359 до 0.9363 нм; спектральными параметрами мод в рамановских спектрах: FWHM 1–2 см^{-1} и положением от 963 до 966 см^{-1} ; в ИК спектрах – с полосой 1095 см^{-1} . Полосы поглощения ~1430 и 1453 см^{-1} в ИК спектрах соответствуют замещению ортофосфорной группы карбонат-ионом (по В-типу). По данным термического анализа, содержание CO_2 в апатите 0.04–0.8%, примесь рассеянного органического вещества в форме алифатических соединений составляет 0.3–0.8%. Апатит представлен двумя генерациями: первичный – базальный бесструктурный тонкокристаллический цемент, и вторичный – в виде идиоморфных кристаллов (до 10 мкм). Фосфаты обеих генераций корродируют обломочные зерна кварца. Вторичный апатит отличается более высоким содержанием P_2O_5 , CaO и F и меньшим – примесей SiO_2 , FeO, Al_2O_3 , MgO и K_2O по сравнению с первичным апатитом. PAAS-нормированное распределение РЗЭ в обогащенных фосфоритах имеет сглаженное распределение, с отношением La/Yb около 2 и с положительными Ce- и Eu аномалиями. Среднее значение F/ P_2O_5 равно 0.09 и является типичным для фторкарбонатапатитов, испытавших катагенез. Высокие значения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (от 0.7130 до 0.7253) в обломочных фосфоритах керносской свиты предполагают их отложение в морском опресненном палеобассейне, вблизи значительного притока континентальных вод (дельты), но могут быть и результатом катагенетической перекристаллизации.

Ключевые слова: бесструктурный фосфорит, фторкарбонатапатит, венд, керноская свита, Средний Урал.

DOI: 10.31857/S0024497X2270001X, EDN: IWNWE

Одна из крупнейших и древнейших в истории Земли эпох фосфоритонакопления приурочена к завершающему этапу позднего докембрия. Распространение фосфоритов в позднем докембрии и в начале раннего кембрия имело глобальный характер [Холодов, 1997; Ильин, 2008; Cook, Shergold, 2005; Sheldon, 1981; Xiao et al., 2012]. Если для раннего и среднего рифея (мезопротерозоя) известны лишь редкие эпизоды накопления фосфоритов [Овчинникова и др., 2008, 2013; Stüeken et al., 2021], то в позднем венде и раннем кембрии (580–530 млн лет) на целом ряде кратонов возникли крупные фосфоритовые бассейны, прежде

всего в Южном Китае (платформа Янцзы), Монголии (Хубсугульский), на юге Сибири (Боксон-Харанур-Ухагольский), юге Казахстана (Малый Каратау), а также в Индии, Австралии, Бразилии, центральной и западной Африке [Ильин, 1979, 2008; Георгиевский, 1986; Notholt et al., 1989; Ye Lianjun, 1989; Холодов, 1997; Cook, Shergold, 2005; Xiao et al., 2012]. В большинстве из перечисленных кратонов залежи фосфоритов формировались на карбонатно-терригенных платформах, что подтверждают Sr- и C-изотопные характеристики фосфоритов [Chen et al., 2004; Кузнецов и др., 2018; Кулешов и др., 2020 и др.].

В разрезе венда на западном склоне Среднего Урала также присутствуют небольшие проявления фосфоритов в терригенных отложениях [Курбацкая, Чирвинский 1964; Курбацкая, 1968; Аблизин и др., 1982], которые отмечены на двух уровнях – в керносской свите серебрянской серии и перевалокской свите сыльвицкой серии. Первые описания указывали на присутствие “одиночных невыдержанных прослоев плотных темно-серых фосфоритов мощностью до 1 см” и даже “от 3 до 5–10 см, содержание P_2O_5 в прослоях 13.8–19.46%” в разрезе слюдистых алевролитов перевалокской свиты [Аблизин и др., 1982, с. 82]. Однако наши многократные попытки найти их как в бассейнах рек Межевая Утка и Сыльвица, так и в более северных разрезах на р. Усьва не дали результатов. Позднее нами были обнаружены маломощные брекчиевидные прослои фосфоритов в разрезе керносской свиты на реках Межевая Утка и Сыльвица [Крупенин и др., 2018].

Образование фосфоритов в отложениях венда на западном склоне Среднего Урала можно рассматривать как один из эпизодов глобального позднедокембрийского этапа накопления фосфоритов, связанного с крупнейшей трансгрессией после мариноанского (лапландского) оледенения [Ильин, 2008]. На Среднем Урале пока не обнаружены промышленные скопления фосфоритов, но все рудопроявления представляют интерес с литологической и минералогической точек зрения. В статье впервые представлены результаты изучения вещественного состава уральских фосфоритов из керносской свиты венда, приведено их литологическое описание, определен химический состав и содержание главных, рассеянных и РЗЭ элементов в фосфоритах, а также определен изотопный состав Sr. Впервые фосфориты керносской свиты исследованы методами электронно-зондового микроанализа, рамановской спектроскопии и инфракрасной спектроскопии, что позволило выяснить особенности химического состава и уточнить детали строения бесструктурных фосфоритов.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОЛОЖЕНИЕ ФОСФОРИТОНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Вендские отложения на западном склоне Среднего Урала приурочены к Кваркушско-Каменногорскому мегантиклинорию в составе Центрально-Уральской мегазоны (рис. 1). В этом мегантиклинории выделяется несколько структур, среди которых самая западная – Язьвинско-Серебрянский моноклиорий – наименее подвержена эпигенетическим преобразованиям и сложена осадочными, преимущественно терригенными породами, принадлежащими двум седиментационным сериям венда: нижней

(серебрянская серия) и верхней (сылвицкая серия) [Аблизин и др., 1982].

В составе серебрянской серии в Кваркушско-Каменногорском мегантиклинории выделяют танинскую, гаревскую, койвинскую, бутонскую и керносскую свиты (рис. 2) [Аблизин и др., 1982]. Танинская свита (мощность до 500 м) слагается пачками редкогалечных диамиктитов, чередующихся с полевошпат-кварцевыми песчаниками, алевролитами, глинистыми сланцами; в нижней части местами с маломощными прослоями пиллоу-базальтов и аповулканогенных филлитов. Возраст щелочных базальтов в основании танинской свиты на р. Усьва оценен в 598 ± 6 млн лет методом U-Pb датирования цирконов [Маслов и др., 2013]. Гаревская свита (500–650 м) представлена преимущественно зеленовато-серыми филлитовидными глинистыми сланцами (нижняя посвита) и тонкослоистыми мелкозернистыми олигомиктовыми песчаниками (верхняя посвита). Койвинская свита (250–300 м) сложена чередованием аповулканогенных [Аблизин и др., 1982; Крупенин, 2009] пестроцветных филлитовидных сланцев и алевролитов, реже встречается известняки и доломиты. Локально присутствуют прослои редкогалечных диамиктитов, в северных районах появляются щелочные базальтоиды (пиллоу-базальты и их туфы) и гематитовые сланцы. Бутонская свита (300–350 м) представлена преимущественно темно-серыми низкоуглеродистыми глинистыми алевролитами, реже с прослоями песчаников. Керноская свита состоит из двух частей: нижнекерноская подсвита (200–600 м) сложена песчаниками и филлитовидными алеврито-глинистыми породами, верхнекерноская имеет карбонатно-вулканогенный состав и развита в северной части Кваркушско-Каменногорского мегантиклинория. Здесь в разрезе керносской свиты по рекам Усьва и Вильва существенная роль принадлежит вулканогенным породам – пикритам, трахибазальтам, щелочным базальтам, и пр., относящимся к дворецкому комплексу [Аблизин и др., 1982]. По данным Sm-Nd и Rb-Sr датирования, выполненного Е.В. Карпухиной с соавторами [2001], возраст трахиандезитов дворецкого комплекса соответствует интервалу 600–560 млн лет.

Стратиграфическое положение керносской свиты в настоящее время является предметом дискуссии: по мнению Д.В. Гражданкина и А.В. Маслова [Гражданкин, Маслов, 2015; Маслов и др., 2018], ее следует относить к основанию верхневендского редкинского региояруса. Последний предлагается рассматривать в объеме, заключенном между последним уровнем диамиктитов лапландского оледенения и уровнем первого появления редкинского комплекса ископаемой мягкотелой биоты в отложениях разрезов Восточно-Европейской платформы, а также Среднего Урала, где к

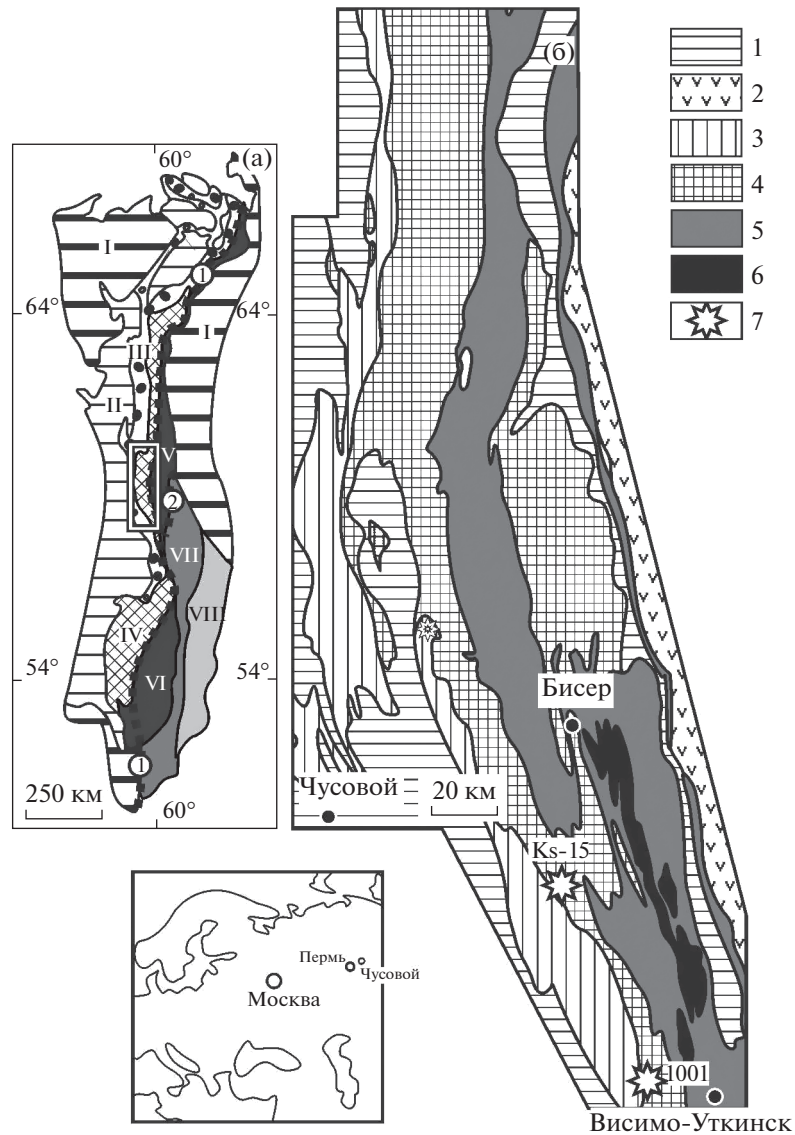


Рис. 1. Обзорная карта Урала (а) и схематическая геологическая карта Кваркушко-Каменногорского мегантиклинория (б) с местами отбора образцов фосфоритовых брекчий (по [Маслов и др., 2013] с изменениями).

I – мезозойско-кайнозойские отложения; II – Предуральский прогиб; III–VIII – мегазоны Урала: III – Западно-Уральская, IV – Центрально-Уральская, V – Тагильская, VI – Магнитогорская, VII – Восточно-Уральская, VIII – Зауральская.

Цифры в кружках: 1 – Главный Уральский разлом, 2 – Серовско-Маукский разлом. Прямоугольник – Кваркушко-Каменногорский мегантиклинорий.

1, 2 – палеозой: 1 – Центрально-Уральской мегазоны, 2 – Тагильской мегазоны; 3, 4 – венд: 3 – сылвицкая серия, 4 – серебрянская серия; 5, 6 – верхний рифей: 5 – басегская серия, 6 – кедровская серия; 7 – места отбора образцов.

данному региону следует отнести как керносую свиту серебрянской серии, так и старопечнинскую и перевалокскую свиты сылвицкой серии. Соответственно к отложениям лапландского оледенения следует относить отложения танинской, гаревской, койвинской и бутонской свит серебрянской серии [Гражданкин, Маслов, 2015].

Керноская свита несогласно перекрывается редкогалечными диамиктитами – зеленовато-серыми с буроватым оттенком алевролитами с ред-

кими обломками разнообразных пород старопечнинской свиты сылвицкой серии [Аблизин и др., 1982; Гражданкин и др., 2010]. С постепенным переходом на них залегают темно-серые аргиллиты и алевролиты перевалокской свиты, с прослоями вулканических туфов, содержащих цирконы с U–Pb-возрастом 567.2 ± 3.9 млн лет [Гражданкин и др., 2011].

Нижнекерноская подсвита серебрянской серии венда сложена преимущественно среднезерни-

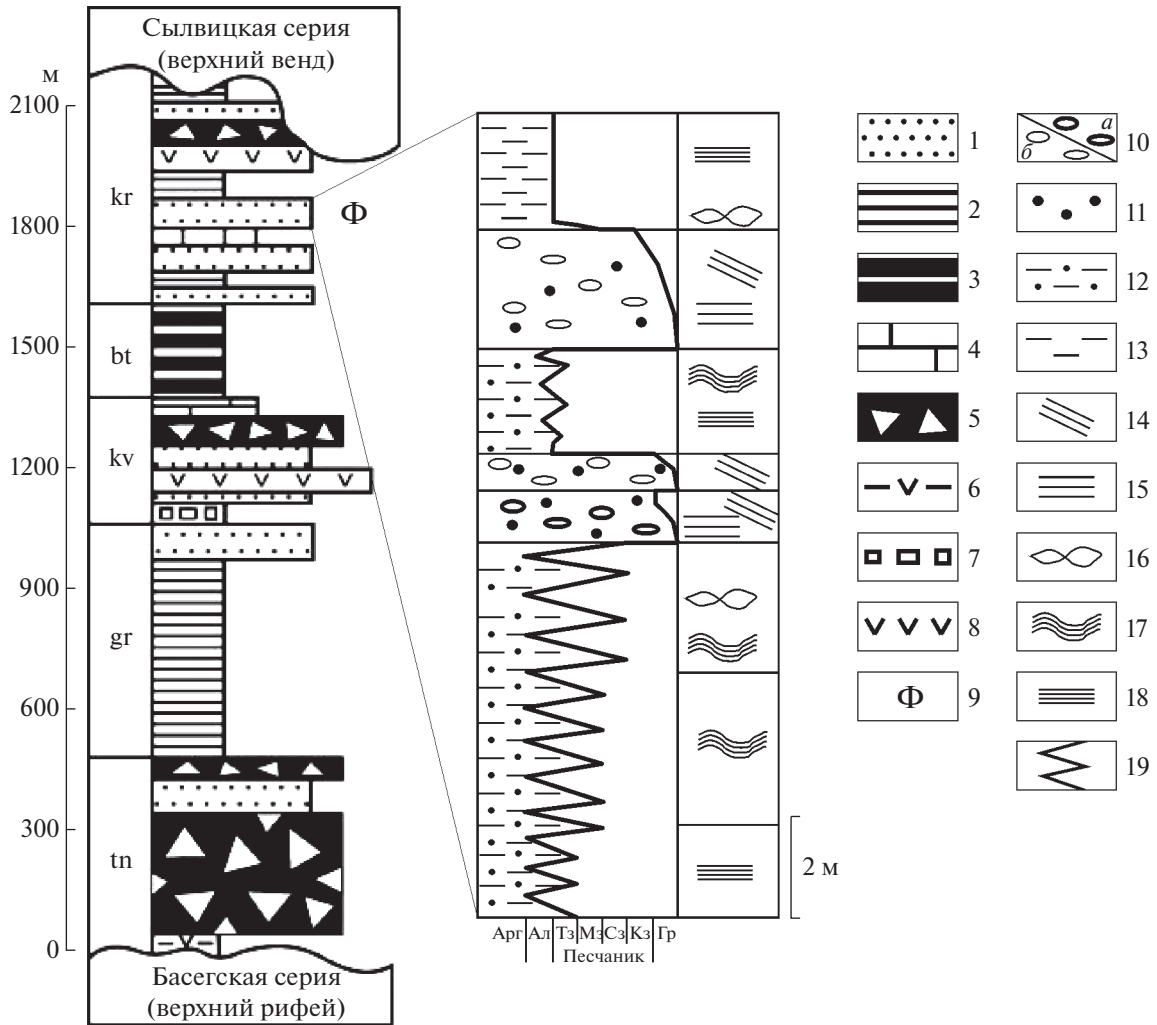


Рис. 2. Схематическая литолого-стратиграфическая колонка серебрянской серии западного склона Среднего Урала (по [Маслов и др., 2012] с изменениями); справа (врезка) фрагмент разреза керносской свиты на правом берегу р. Межевая Утка.

1 – песчаники; 2 – глинистые сланцы; 3 – низкоуглеродистые глинистые сланцы; 4 – доломиты; 5 – тиллитовидные конгломераты; 6 – “пестроцветные” аповулканогенные сланцы; 7 – гематитизированные песчаники и алевролиты; 8 – вулканогенные породы; 9 – положение фосфоритовых брекчий в разрезе; 10 – линзы гравелита с обломками кварца, кварцита и обожренного карбоната в крупнозернистом несортированном песчанике (проба Mz10-4) (a) и линзы и прослой фосфоритовой брекчий (проба Mz10-2) (б); 11 – песчаник грубо-среднезернистый; 12 – тонкое переслаивание мелко- и тонкозернистого песчаника и алевролита; 13 – алевролит; 14–18 – слоистые текстуры (14 – косая, 15 – горизонтальная, 16 – косоволнистая, 17 – волнистая, 18 – тонкая горизонтальная); 19 – частое переслаивание различных гранулометрических типов.

Гранулометрические типы пород: Арг – аргиллит; Ал – алевролит; Тз – тонкозернистый; Мз – мелкозернистый; Сз – среднезернистый; Кз – крупнозернистый; Гр – гравелит.

Свиты: tn – танинская; gr – гаревская; kv – койвинская; bt – бутовская; kr – керноская.

стыми зеленовато-серыми полевошпат-кварцевыми песчаниками и светло-серыми или буроватыми крупнозернистыми кварцито-песчаниками, часто в переслаивании с темно-серыми глинистыми алевролитами и редкими линзами гравелитов, иногда содержащих обломки фосфорита. Отложения нижнекерносской подсвиты развиты на протяжении около 300 км от р. Сулём на юге до р. Язва на севере. Наиболее широко нижнекерносские отложения распространены в южной

части Кваркушко-Каменногорского мегантиклинория в бассейнах рек Сылвица, Серебряная и Межевая Утка. Мощность нижнекерносской подсвиты варьирует в пределах 170–380 м. Стратотипический разрез подсвиты известен в бассейне р. Сылвица ниже устья ее правого притока р. Кернос и левого притока р. Бобровка. Разрез представлен частым переслаиванием голубовато-серых полевошпат-кварцевых песчаников с карбонатным цементом и темно-серых глинистых

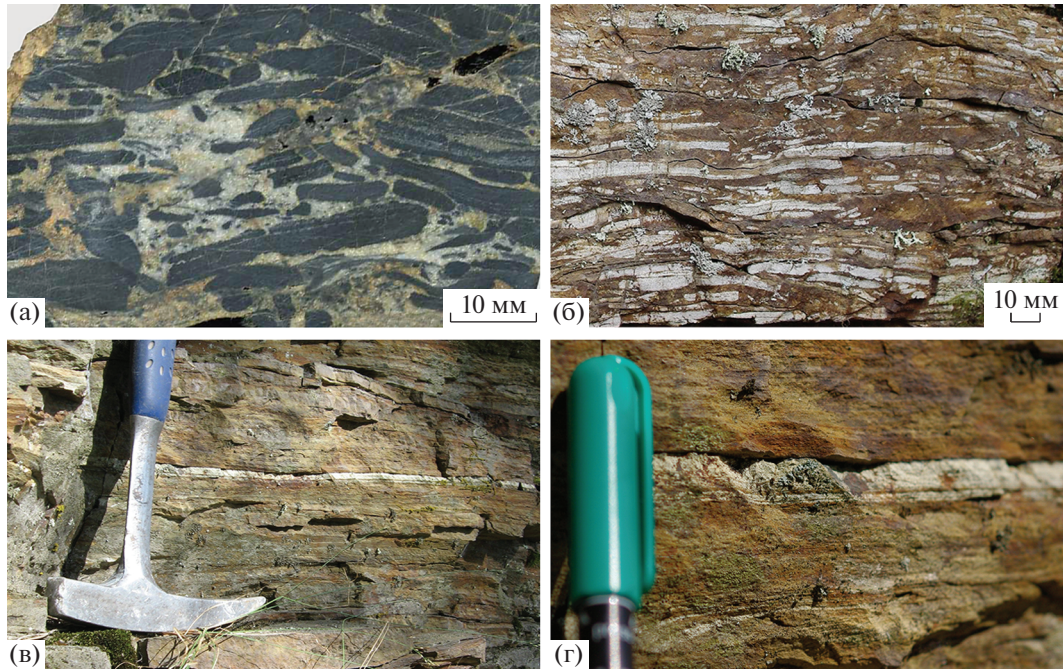


Рис. 3. Прослой фосфоритовых брекчий керносской свиты в скальных обнажениях на левом (а) и правом (б–г) берегах р. Межевая Утка.

а – слабоокатанные плитчатые обломки фосфорита; б – фрагмент прослоя с тонкоплитчатыми неокатанными обломками фосфоритов, осветленными при выветривании, в тонкозернистом песчанике; в, г – тонкие осветленные прослойки фосфорита в тонкослоистом песчанике (г – увеличенный фрагмент фото 3в, мощность фосфоритовых слоев изменяется от 1–3 до 10 мм).

сланцев. В разрезе также присутствуют пачки (20–30 м) буровато-серых средне-крупнозернистых полевошпат-кварцевых песчаников с линзами гравелитов. Общая мощность нижней подсвиты на р. Сыльвица оценивается в 160–200 м, а на р. Серебряная – до 240 м. Прослой, содержащие фосфоритовые брекчии и гравелиты, судя по анализу опубликованных разрезов [Аблизин и др., 1982], приурочены к средней части подсвиты.

Разрез на р. Межевая Утка, по мнению Б.Д. Аблизина с соавторами: “по характеру строения ... аналогичен керносскому разрезу по р. Сыльвица вплоть до корреляции отдельных пачек, в частности пачек зеленовато-серых глинистых сланцев с гравелитами и песчаников с бляшками фосфоритов” [Аблизин и др., 1982, с. 59].

Нами прослой фосфоритов в нижнекерносской подсвите наблюдались в обнажениях на р. Межевая Утка, в районе впадения в нее правого притока р. Тулумка (скала Глобус), и на р. Сыльвица в устье р. Кернос (скала Четыре Брата). На р. Межевая Утка разрез приурочен к западному крылу крупной опрокинутой антиклинальной складки, сминающей последовательность верхней части серебрянской серии от гаревской до керносской свит. Фосфоритоносный горизонт обнаружен в обнажениях как на левом берегу р. Межевая Утка,

в 500 м выше по течению устья р. Тулумка, так и в 1500–1700 м ниже него, на правом берегу.

В обнажении левого берега непосредственно над урезом воды наблюдается разрез общей мощностью около 16 м, приуроченный к опрокинутой на запад складке. Отложения представлены частым переслаиванием линзовидно- и косоволнистослоистых мелкозернистых песчаников и алевролитов, включающим пакет мощностью около 1.2 м с фосфоритоносными брекчиями и линзами гравелитов (см. рис. 2). Пакет содержит 5 прослоев (5–10 см) седиментационных фосфоритовых брекчий во вмещающей алевролито-песчаной толще. Брекчии сложены плотно сгруженными, плитчатыми угловатыми или слабо окатанными неправильно-округлыми обломками фосфоритов темно-серого до черного цвета; длина обломков до 2–3 см, толщина до 3–5 мм (рис. 3а).

На правом берегу р. Межевая Утка в крутых залесенных склонах наблюдается разрез мощностью около 60 м. В верхней половине разреза, в толще переслаивания зеленовато-серых мелкозернистых песчаников и темно-серых глинистых алевролитов с тонкой горизонтальной и волнистой слоистостью, выделяется пакет с маломощными прослоями фосфоритовых брекчий, общей мощностью до 6 м. Здесь же широко проявлены текстуры микробиальных матов (слоевые текстуры

Таблица 1. Минеральный состав и параметры элементарной ячейки апатита из фосфоритов керносской свиты по данным рентгеноструктурного анализа

| № пробы | Фракция, мм | Минеральный состав, % | | | | | | Параметры элементарной ячейки апатита, нм | |
|-----------|-------------|-----------------------|-----|----|----|-----|-----|---|----------|
| | | Qtz | Cal | Pl | Ms | Chl | Ap | <i>a</i> | <i>c</i> |
| 1001 | (<0.4) | 69 | — | 7 | 4 | 0 | 20 | 0.9362 | 0.6889 |
| 1001-f* | (<1.0>0.63) | 17 | — | 4 | 7 | 0 | 72 | 0.9362 | 0.6887 |
| 1001a-f | (<0.63>0.4) | 16 | — | 4 | 7 | 0 | 73 | 0.9361 | 0.6886 |
| 1004 | (<0.4) | 46 | — | 11 | 6 | 6 | 31 | 0.9359 | 0.6888 |
| 1004-f | (<1.0>0.4) | 21 | — | 7 | 2 | 2 | 68 | 0.9359 | 0.6887 |
| KS-15-2 | (<0.4) | 44 | 51 | 3 | 2 | сл. | сл. | — | — |
| KS-15-2-f | (<0.4) | 12 | 16 | 4 | 2 | сл. | 66 | 0.9363 | 0.6888 |

Примечание. * — индексом -f помечены тяжелые фракции (плотность >2.87 г/см³); Qtz — кварц; Cal — кальцит; Pl — плагиоклаз; Ms — мусковит; Chl — хлорит; Ap — апатит; сл. — содержание в следовых количествах.

ры сморщивания, образованные при диагенетическом обезвоживании органического вещества [Noffke et al., 2001]). Выше них в 15 м залегает мощный пласт светло-серых кварцевых песчаников, завершающий обнажение. Брекчии представлены плитчатыми (1–5 × 10–30 мм) и угловато-округлыми (диаметром от 1–2 до 5–7 мм) обломками фосфорита в глинисто-песчаном буровато-сером матриксе. На выветрелых поверхностях фосфорит светло-серый (отбеливание при окислении органики), иногда с синеватым оттенком (см. рис. 3б–г). Обломки составляют от 30 до 60% объема породы, расположены субпараллельно слоистости и представлены тонкослоистым или массивным афанитовым темно-серым фосфоритом.

Кроме брекчий в тонкослоистом песчанике обнаружены ненарушенные прослойки светло-серого фосфорита и линзовидные слойки-конкреции мощностью от 1–2 до 10 мм (см. рис. 3в, г).

В разрезе на р. Сыльвица фосфоритовые брекчии, состоящие из плитчатых и угловатых обломков неправильной формы, приурочены к аналогичным пакетам переслаивания песчаников с карбонатным цементом и глинистых алевролитов. Фосфоритовые обломки отличаются повышенным содержанием карбонатного материала. Прослойки фосфорита здесь не отмечены.

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ

Комплексному исследованию подвергнуты три образца фосфоритовой брекчии из фосфоритового алеврито-глинистого пакета (1.2 м) в разрезе на правом берегу р. Межевая Утка: 1001 — из подошвы пакета, 1002 — середины, 1004 — верхней части пакета; и три пробы из разреза на р. Сыльвица: Ks15-2, Ks15-2a, Ks15-3. В дополнение к ним изучен химический состав фосфоритовых брекчий из разреза на левом берегу р. Меже-

вая Утка, выше устья р. Тулумка (пробы Mz10-2-1, Mz10-2-2, Mz10-2-3). Геохимические пробы вмещающих фосфориты глинистых сланцев керносской свиты были отобраны из разрезов по р. Сыльвица (02Sgl-6, 02Sgl-6-10, 02Sgl-13). Линзовидные слойки-конкреции из разрезов на р. Межевая Утка изучались только в полевых условиях.

Из образцов 1001, 1002, 1004, а также Ks15-2, Ks15-2a, Ks15-3 были изготовлены петрографические шлифы для исследования в оптическом микроскопе и препараты для изучения с помощью спектроскопии рамановского рассеяния и электронно-зондового рентгеновского микроанализа. Кроме того, пробы 1001, 1004 и KS-15-2 были подвергнуты дроблению и ситованию (1 мм, 0.63 и 0.4 мм) с выделением соответствующих размерных фракций (табл. 1), а затем сепарации в бромформе (плотность — 2.87 г/см³). Из валовых проб, а также тяжелой фракции (>2.87 г/см³) выполнены химический и рентгеноструктурный анализы, ИК-спектроскопия. Доля тяжелой фракции в пробе 1001 составила 13% ее общей массы, в пробе 1004 — 44%, а в пробе KS-15-2 — не более 5%.

Основной объем физико-химических исследований фосфоритов выполнен в ЦКП “Геоаналитик” ИГГ УрО РАН, г. Екатеринбург. Уточнение фазового состава, определение типа и параметров элементарной ячейки апатитов, а также полуколичественный анализ содержания минералов с помощью расчетной программы SIROQUANT производились с помощью рентгеновского дифрактометра XRD-7000 (Shimadzu). Использовалось Cu K α —излучение (40 кВ, 30 мА) в области углов Вульфа-Брэгга 2 Θ от 3° до 70° (аналитик О.Л. Галахова). Обогащенные фосфориты изучены также с помощью инфракрасной Фурье спектроскопии (ИКС) и дифференциально-термического анализа (ДТА). Регистрацию ИК спектров проводили в таблетках, спрессованных с

бромидом калия, с помощью однолучевого инфракрасного Фурье спектрометра Spectrum One, Perkin Elmer, в спектральном диапазоне от 450 до 1600 см^{-1} (навеска 1 мг) и от 2200 до 4000 см^{-1} (навеска 10 мг). Каждый спектр усреднялся по пятидесяти интерферограммам с разрешением 4 см^{-1} . Анализ и интерпретацию данных выполнила С.В. Лепеха. Дифференциально-термический анализ выполнен на анализаторе Netzsch STA 449F5 в воздушной атмосфере в интервале температур 20–1100°C (аналитик В.Г. Петрищева).

Возбуждение рамановских спектров выполнено с использованием спектрометра Horiba LabRam HR800 Evolution (дифракционная решетка 600 штр/мм), оборудованного микроскопом Olympus BX-FM, He-Ne- (длина волны излучения 633 нм) и Ar-лазером (длина волны излучения 514 нм) в режиме конфокальной съемки с пространственным разрешением 1–3 мкм (анализ и интерпретация данных – Е.А. Панкрушина), подробности методики приведены в публикации [Крупенин и др., 2018].

Химический анализ выполнен рентгеноспектральным флуоресцентным методом на спектрометрах СРМ-35 и XRF 1800. Состав широкого спектра микроэлементов в обогащенной фосфоритами тяжелой фракции фосфоритовых брекчий и во вмещающих глинистых породах (пробы глинистых сланцев керносской свиты из разрезов по р. Сыльвица 02Sgl-6, 02Sgl-6-10, 02Sgl-13) изучен методом ICP-MS на масс-спектрометре Elan-9000 (Perkin Elmer). Регистрация BSE-изображений, элементный анализ выполнены на электронно-зондовом микроанализаторе CAMECA SX100 при ускоряющем напряжении 15 кВ, токе зонда 20 нА, диаметре электронного пучка 1–5 мкм. Содержание кислорода определялось из предположения стехиометричности состава матрицы. Анализ и интерпретацию данных выполнил Д.А. Замятин. Сравнительное изучение микроструктуры и химического состава двух образцов брекчиевидных фосфоритов из разрезов на р. Сыльвица (Ks15-1, Ks15-3) было проведено при помощи растрового электронного микроскопа JEOL JSM 6510LA с энергодисперсионным спектрометром JEOL JED-2200 в ИГГД РАН, Санкт-Петербург. Предел обнаружения определяемых элементов – 0.1%. Точность определения $\pm 1\%$.

Содержание рассеянных и редкоземельных элементов в фосфоритовых брекчиях из разреза на левом берегу р. Межевая Утка, выше устья р. Тулумка (пробы Mz10-2-1, Mz10-2-2, Mz10-2-3) изучен методом ICP-MS во ВСЕГЕИ (Санкт-Петербург).

Rb-Sr изотопная система изучена в трех образцах фосфоритовых брекчий в разрезе на р. Межевая Утка (обр. Mz10-2-1, Mz10-2-2, Mz10-2-3) и в трех образцах из разреза на р. Сыльвица

(обр. Ks15-1, Ks15-2, Ks15-3). Образец выпилен непосредственно из фосфоритового обломка. Перед химическим изучением измельченный материал был предварительно промыт в дистиллированной воде, подкисленной соляной кислотой (ИГГД РАН, Санкт-Петербург). Затем отмытый фосфоритовый концентрат обрабатывался 1 N раствором HCl в течение суток при комнатной температуре. При этих условиях в раствор переходит большая часть апатита. Детали химического выделения и изотопного анализа Rb и Sr описаны ранее [Овчинникова и др., 2008, 2013]. Уровень лабораторного загрязнения при выделении Rb и Sr не превышал соответственно 0.4 и 4 нг. Среднее значение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в стандартном образце NIST SRM 987 составило в период работы 0.71027 ± 0.00001 ($2\sigma_{\text{средн}}, n = 9$).

ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ ФОСФОРИТОВ

Микроскопическое изучение проводилось для фосфоритовых брекчий, отобранных из 6-метрового пакета алеврито-глинистых отложений разреза на правом берегу р. Межевая Утка: обр. 1001 – подошва пакета; 1002 – середина (рис. 4а); 1004 – верхняя часть (см. рис. 4б), и фосфоритовой брекчий из разреза на р. Сыльвица: обр. Ks15-2 (см. рис. 4ж, з).

Среди фосфоритовых брекчий выделяются два основных литотипа: 1) с плитчатыми обломками и 2) с угловато-окатанными обломками. Первый значительно шире распространен. Преобладающими компонентами обломков являются тонкослоистый и/или массивный бесструктурный темно-серый криптокристаллический фосфорит. Плитчатые обломки характеризуются тонкогоризонтальнослоистой микротекстурой, со слоями толщиной до 0.1 мм, вероятно, микробиальной природы. Наблюдается послойное обогащение пиритом в виде тонкой вкрапленности кубических кристаллов и их агрегатов, округлых скоплений пирита. Содержание пирита в слоях колеблется от 1 до 10% и коррелируется с количеством тонкодисперсной примеси органического вещества (ОВ), что определяется визуально – по окраске слоев, варьирующей от светло-серой до черной. Брекчий с угловато-окатанными обломками массивного криптокристаллического фосфорита, характеризуются повышенным содержанием примеси тонкодисперсного ОВ и переменным – вкрапленности кубических кристалликов и округлых (фрамбоидальных) зерен (до 0.02 мм) пирита или псевдоморфоз гетита по пириту.

В плитчатых фосфоритовых обломках присутствует до 5% мелкопесчаных и алевритовых зерен кварца, реже наблюдаются прослойки, содержащие до 30% псаммитовых обломков кварца

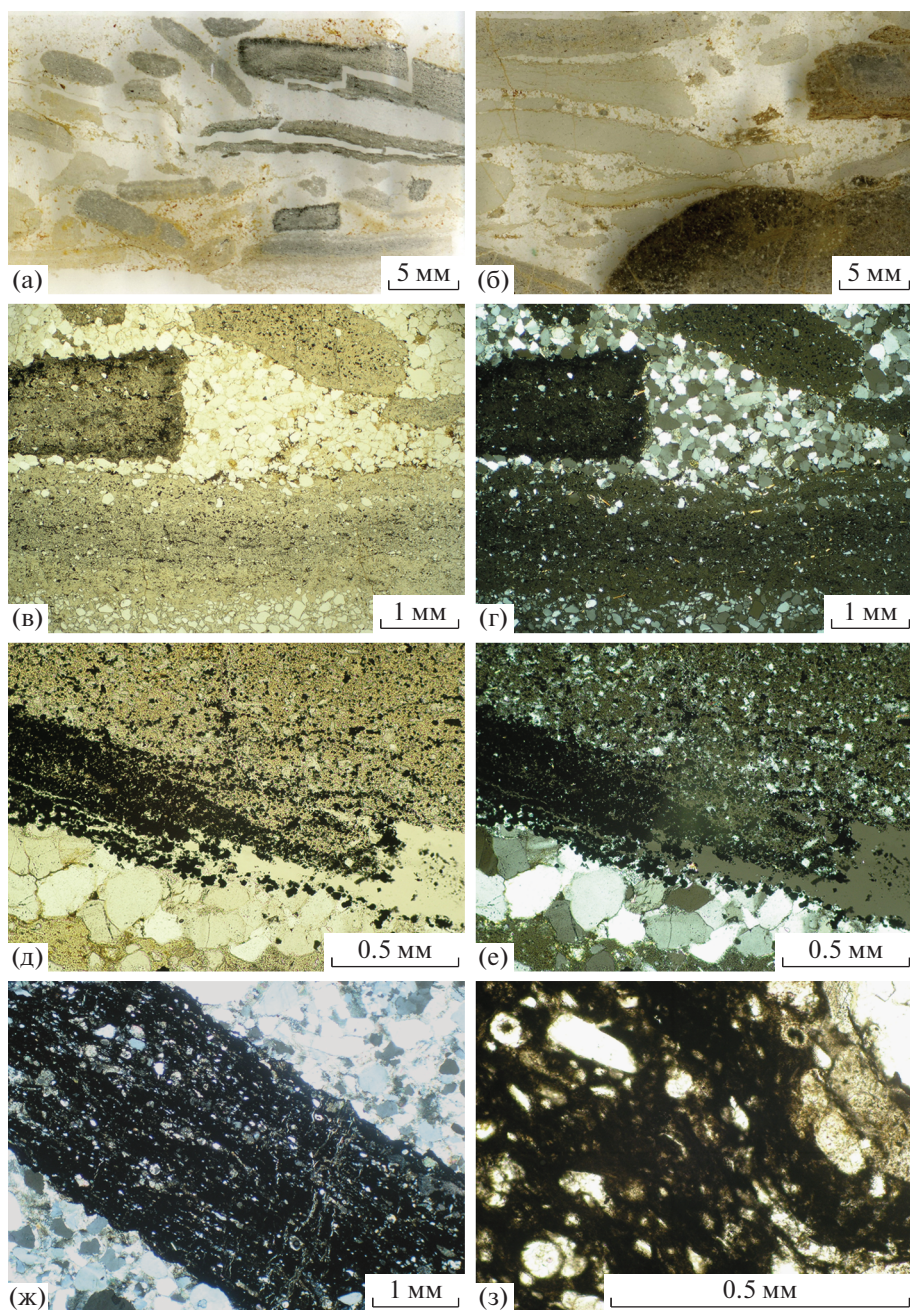


Рис. 4. Фосфоритовые обломки в полевошпат-кварцевом песчаном матриксе из прослоев брекчий, слагающих отдельные пакеты внутри керносской свиты.

а – плоские обломки, обр. 1002 (середина пакета); б – плоские и изометричные обломки, обр. 1004 (верхняя часть пакета); в, г – в разной степени окатанные обломки фосфорита с разным содержанием тонкой вкрапленности пирита, рассеянного ОВ и псаммитовой примеси, в мелкопесчаном матриксе, обр. 1002; д, е – зона наложенной густо-вкрапленной пиритизации на обломок фосфорита и вмещающий песчаник, обр. 1002; ж, з – карбонатно-фосфоритовый обломок в песчаном матриксе со спаритовым цементом (з – увеличенный фрагмент фото 4ж, фосфорит включает округлые кальцитовые остатки акантоморфных акритарх (?), иногда с черными углеродистыми ядрами); а, б, в, д, ж, з – микрофотографии шлифов без анализатора, г, е, ж – с анализатором.

(см. рис. 4в, г, внизу). Кроме того, фосфориты насыщены чешуйками мусковита: крупными (длиной до 0.1 мм), ориентированными субпараллельно слоистости, и мелкими, расположенными хаотично. Как правило, обломки фосфоритов окружены кай-

мами агрегатов иллита толщиной 0.005–0.01 мм с ориентированным погасанием. Местами наблюдается внедрение фосфатного вещества в кварцевые псаммитовые обломки с образованием конформно-инкорпорационной структуры.

Матрикс, в котором расположены плитчатые обломки фосфорита, представлен мелкозернистым полевошпат-кварцевым песчаником с отдельными тонкими деформированными хлорит-гидрослюдистыми прослойками. Песчаник имеет конформно-регенерационную структуру. Локально между псаммитовыми зернами развит гидрослюдистый контактово-поровый цемент (интерференционная окраска от бледно-желтой до оранжево-желтой). Псаммитовый материал имеет среднюю и хорошую сортированность (размер зерен 0.05–0.3 мм, преобладающий размер – 0.1–0.2 мм), хорошую и среднюю окатанность. Преобладает кварц, присутствуют сдвойникованные плагиоклазы в качестве примеси (3%) и зерна (до 10%), состоящие из иллит-кварцевого агрегата (вероятно, глинизированный калиевый полевошпат); реже встречаются отдельные крупные чешуйки мусковита и обломки тонкозернистого фосфорита песчаной размерности. В песчаном матриксе и на границах с фосфоритовыми обломками наблюдаются тонкие деформированные слои фосфатно-гидрослюдистого состава с микроструктурными разрывными дислокациями и перекристаллизацией в виде зон развития вторичного шестоватого агрегата тонких игольчатых иллит-кварцевых прорастаний. На границах некоторых кварцевых и полевошпатовых зерен развивается иллитовая кайма с ориентированным погасанием под углом к направлению слоистости; в других случаях в контактах кварцевых зерен появляется микрогрануляция. Тонкая вкрапленность кубических кристаллов и округлых зерен пирита и псевдоморфоз по нему гетита, как правило, бывает развита в песчаниках вблизи фосфоритовых обломков, обогащенных ОВ (см. рис. 4д, е). Наблюдаемые литологические особенности позволяют предполагать в породах керносской свиты постседиментационные преобразования стадии глубинного катагенеза с элементами метагенеза.

Фосфоритовые брекчии из керносской свиты разреза на р. Сылвица отличаются от брекчий из разрезом на р. Межевая Утка повышенной карбонатностью. В матриксе первых преобладает кварцевый (реже микрокварцевый), хорошо окатанный, однако плохо сортированный материал (0.1–1.5 мм), присутствует базальный кальцитовый цемент (спарит), составляющий до 20% объема матрикса. Спарит имеет мозаичную структуру с размером зерен 0.2–0.4 мм, для которых характерно полисинтетическое двойникование. В спарите наблюдается реликтовая псаммитовая структура, что позволяет предполагать калькарирование (т.е. седиментационное) происхождения карбонатного вещества и его более позднюю перекристаллизацию. Между песчаными зернами кварца не наблюдается инкорпорации. В то же время отмечаются признаки частичного раство-

рения (микрозубчатые контакты) кварцевых зерен в участках с фосфоритовым цементом.

В фосфоритах наблюдаются биоморфные образования. В фосфоритовых обломках брекчий из разрезом на р. Межевая Утка, обнаружены мелкие (диаметром 0.1 мм и менее) округлые выделения, сложенные агрегатами аутигенного кварца с микрокварцевой структурой. Подобные округлые образования встречаются и в обломках тонкозернистых фосфоритов из брекчий, отобранных в разрезе на р. Сылвица (см. рис. 4ж, з). Здесь округлые и трубчатые (длиной 0.03, диаметром 0.1 мм) образования, похожие на остатки водорослей (акантоморфиты?), сложены агрегатами мелкозернистого кальцита, иногда с “ядрами” черного цвета с примесью тонкодисперсного ОВ (присутствие углерода подтверждено данными рамановской спектроскопии).

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ФОСФОРИТОВЫХ БРЕКЧИЙ

Валовые пробы фосфоритовых брекчий и тяжелая фракция, полученная с использованием бромформа (обогащенная фосфоритовым материалом), были изучены рентгеноструктурными методами с целью полуколичественной оценки содержания минералов-примесей в фосфоритах и определения параметров элементарной ячейки апатита (см. табл. 1). В минеральном составе всех валовых проб преобладает кварц, фосфатные минералы составляют 20–30%; в виде примеси присутствуют альбит, диоктаэдрическая слюда (мусковит) и хлорит. В составе тяжелых фракций содержание фосфатных минералов увеличивается до 66–73%. По общему виду дифракционной картины и параметру элементарной ячейки а, варьирующему от 0.9359 до 0.9363 нм, минеральный состав фосфорита всех изученных проб близко соответствует фторапатиту [Andreev, 1994 и др.].

Следует указать, термин “фосфорит” применяется в данной публикации при обсуждении типов осадочных пород [Бушинский, 1966; Mc-Arthur, 1978; Блисковский, 1983; Батулин, Савенко, 1985]. Термин “апатит” используется для характеристики минерала апатита в различных его модификациях в зависимости от входящих в кристаллическую решетку изоморфных примесей. Катионы, изоморфно замещающие Ca^{2+} , могут быть представлены Pb^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} , Na^{+} , Ce^{3+} , La^{3+} , Y^{3+} , а анионы – F^{-} , Cl^{-} , OH^{-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} [Pasero et al., 2022].

Изучение фосфоритов в полированных шлифах с помощью спектроскопии рамановского рассеяния показало постоянное присутствие узких мод с устойчивым положением $\nu_1\text{-PO}_4^{3-}$ около 965 см^{-1} (рис. 5а–г) с низкими значениями шири-

Таблица 2. Спектральные параметры рамановской моды $\nu_1(\text{PO}_4)$ в апатитах из фосфоритов керносской свиты

| № пробы | Положение, см^{-1} | Ширина, см^{-1} |
|---------|-----------------------------|--------------------------|
| 1001 | 964.8 ± 0.5 | 2.1 ± 0.5 |
| 1002 | 966.3 ± 0.5 | 1.9 ± 0.4 |
| 1004 | 965.5 ± 0.4 | 1.1 ± 0.3 |
| Ks15-3 | 966.5 ± 0.8 | 1.5 ± 0.3 |
| Ks15-2 | 966.6 ± 0.8 | 0.7 ± 0.2 |
| Ks15-2a | 966.9 ± 0.6 | 1.8 ± 0.6 |

ны на полувысоте (Full Width at Half Maximum, FWHM) в интервале 2–4 см^{-1} (табл. 2). Все полученные данные отвечают фторапатиту, для которого, согласно работе [Thomas et al., 2011], спектральные параметры могут варьировать от 1 до 2 и от 963 до 966 см^{-1} (FWHM и положение соответственно). В пробе 1004, отобранной в кровле фосфоритоносного пакета, локально диагностирован гидроксифторапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH},\text{F})_2$ по характеристическим колебаниям связи О–Н около 300 см^{-1} (см. рис. 5в) [O'shea et al., 1974], в то время как в пробах из основания и средней части пакета – признаков присутствия гидроксильной группы в апатите не отмечено. В составе суперпозиционных рамановских спектров фосфоритов подтверждено присутствие характеристических мод апатита и углерода (С) (в диапазоне 1200–1800 см^{-1}), кварца, альбита, пирита, а также пигмента, состоящего из гидроокислов железа и марганца (100–900 см^{-1}), вероятно, связанного с псевдоморфозами лимонита по пириту. Определение выполнено с использованием электронной базы данных <https://ruff.info/> и KnowItAll™, встроенной в программное обеспечение спектрометра. При возбуждении рамановского рассеяния, в пробах Ks15-3, Ks15-2, Ks15-2a регистрируются суперпозиционные спектры $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ и С (см. рис. 5г). Характеристические моды карбонат-иона не регистрируются, несмотря на высокое содержание кальцита в фосфатной брекчии.

Инфракрасные спектры в диапазоне 450–1600 см^{-1} отражают колебания фосфатной решетки апатита (~570, 605, 1050 см^{-1}), при этом пик ~1095 см^{-1} является характеристическим для фторапатита [Baddiel, Vergu, 1966] (рис. 6). Наличие полос 1430 и 1454 см^{-1} указывает на присутствие карбонат-ионов [Shimoda et al., 1990], замещающих ортофосфорную группу (замещение В-типа). Оценка содержания CO_3^{2-} в фосфоритах без кальцита выполнена с использованием подхода и калибровочной зависимости из работы [Grunewald et al., 2014] и не превышает 0.8 мас. %. Для образца Ks15-2-f оценка содержания карбонат-иона в решетке апатита стала возможна только после вы-

читания нормированного ИК спектра чистого кальцита и составила 4.1 мас. % (табл. 3). Две перекрывающиеся полосы 778 и 798 см^{-1} являются характеристическими для кварца.

Регистрация ИК спектров фосфоритов от 2200 до 4000 см^{-1} при увеличении навески порошковой пробы в 10 раз (см. рис. 6, область 2) позволила выявить полосы колебаний 2850–3000 см^{-1} , характерные для метильных и метиленовых групп в алифатических соединениях. Последние характерны именно для докембрийских образований [Юдович, 2007]. Широкий пик 3400 см^{-1} колебаний О–Н групп указывает на присутствие в образцах неструктурной воды [Rehman, Bonfield, 1997].

По данным термического анализа, тяжелые фракции, обогащенные фосфоритом, показывают ряд эндо- и экзотермических пиков и потери массы при нагреве до 1100°C от 1.14 до 8.12% (см. табл. 3). Во всех пробах отмечены эндопики до 200–215°C, связанные с потерей низкотемпературной воды; изменение массы (Δm) составило от 0.15 до 1.0%. В интервале 200–400°C во всех пробах происходит выгорание рассеянного органического вещества с потерями массы 0.3–0.8% (сопровождается осветлением отожженного порошка). В пробах 1001-f, 1001a-f и Ks15-2-f в интервале 400–700°C выгорает пирит, составляющий 1–2%. В этом же интервале температур (400–700°C) только в пробе 1004-f фиксируется эндотермический пик, предполагающий диссоциацию группы $(\text{OH})^-$, вероятно, из анионной части гидроксилфторапатита. В интервале 700–1000°C эндотермический пик указывает на потери при диссоциации карбонат-иона: 0.7–0.8% для разных фракций пробы 1001 и 0.04% для пробы 1004-f. Эти данные подтверждают сделанный по ИК спектрам вывод о присутствии небольшого количества карбонат-иона, изоморфно связанного с $(\text{PO}_4)^{3-}$ (замещение В-типа), в составе указанных проб и позволяют отнести их к фторкарбонатапатиту. В пробе Ks15-2-f аналогичный эндопик при 540–1000°C связан с разложением 15 мас. % кальцита. В интервале 900–1100°C отмечен небольшой эндотермический пик, сопровождаемый потерями массы 0.16–0.36%, и только в пробе 1004-f потери составляют 0.05%. Вероятно, этот эффект связан с высокотемпературным испарением фтора из апатита. Причем, самые низкие потери связаны с пробой 1004-f, в которой обнаружено максимальное количество гидроксил-иона. Можно предположить, что в анионной группе этого апатита произошло максимальное замещение фтора на гидроксил-ион.

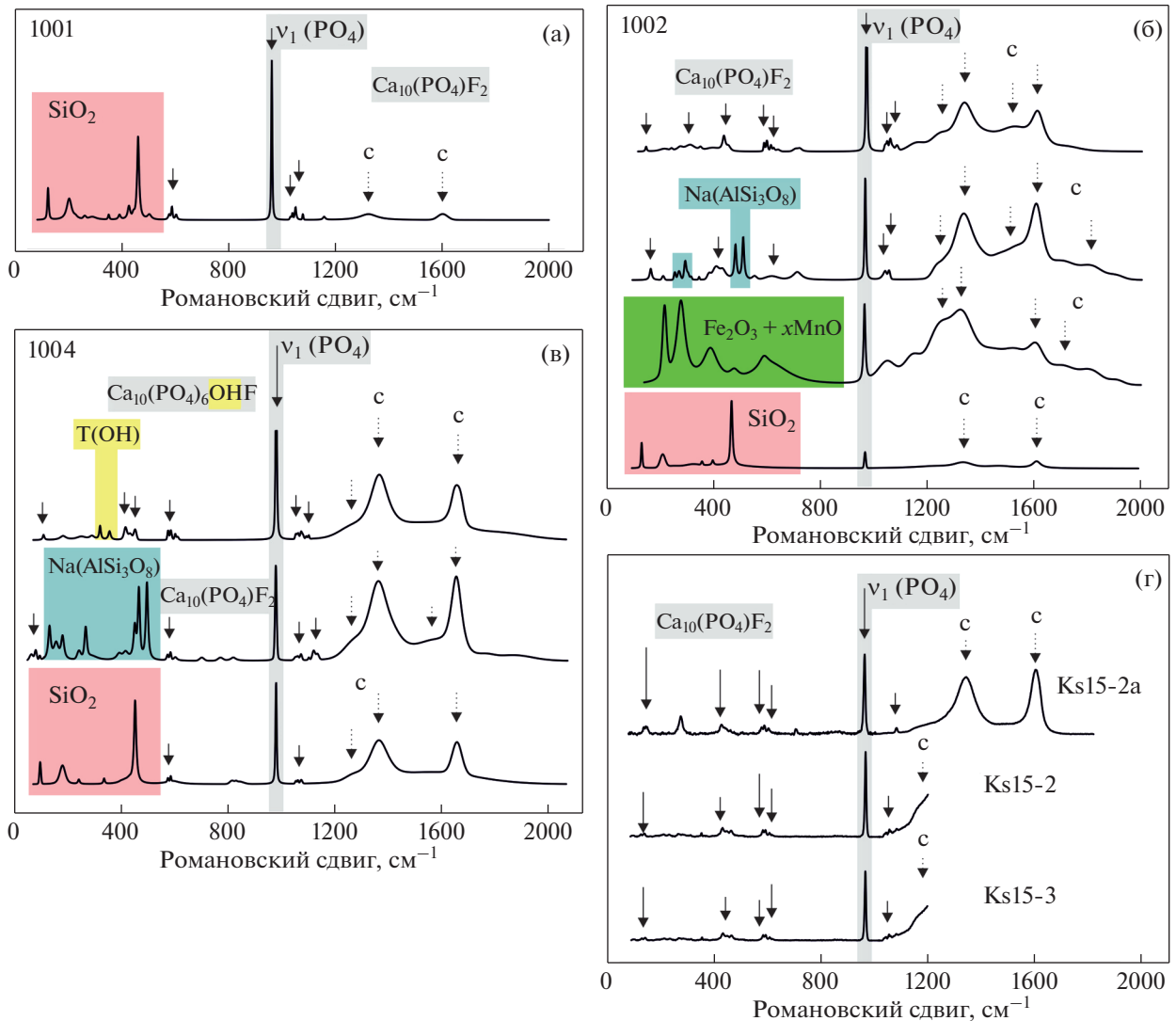


Рис. 5. Экспериментальные суперпозиционные рамановские спектры в пробах 1001 (а), 1002 (б), 1004 (в), Ks15-2а, Ks15-2, Ks15-3 (г).

Сплошная стрелка – моды, характеризующие колебания тетраэдрических группировок F-апатита; серым выделено характеристическое колебание $\nu_1(\text{PO}_4)$ в апатите, желтым – характеристические колебания связи O–H в смешанном $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH}, \text{F})_2$; пунктирная стрелка – характеристические моды углерода; голубым обозначены колебания тетраэдрических группировок альбита ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), розовым – колебания кварца (SiO_2), зеленым – колебания $\text{Fe}_2\text{O}_3 + x\text{MnO}$.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФОСФОРИТОВ

Химический состав валовых проб, содержащих обломки фосфоритов (табл. 4), отражает заметное количество кварца и глинистого алюмосиликатного материала (высокие содержания кремнезема и глинозема в пробах), а также подтверждает присутствие альбита (Na_2O) и слюды (K_2O), установленное другими методами. Содержание P_2O_5 в валовых пробах достигает 10 мас. %. В тяжелой фракции пробы 1004, обогащенной фосфоритом, содержание P_2O_5 возрастает в 2 раза, а CaO – более чем в 2 раза, соответственно уменьшаются концентрации SiO_2 и Al_2O_3 . Это

подтверждает данные рентгенофазового анализа об увеличении количества апатита в обогащенных пробах.

Изучение микроструктуры и особенностей химического состава фосфоритов из разрезов на р. Межевая Утка на электронно-зондовом рентгеновском микроанализаторе осуществлялось в тех же областях полированных шлифов 1001, 1002 и 1004, в которых были сняты рамановские спектры. Фосфорит образует базальный бесструктурный криптокристаллический цемент, в котором расположены отдельные обломки терригенных минералов различной размерности, от мелкопсаммитовой до пелитовых глинистых частиц, а также

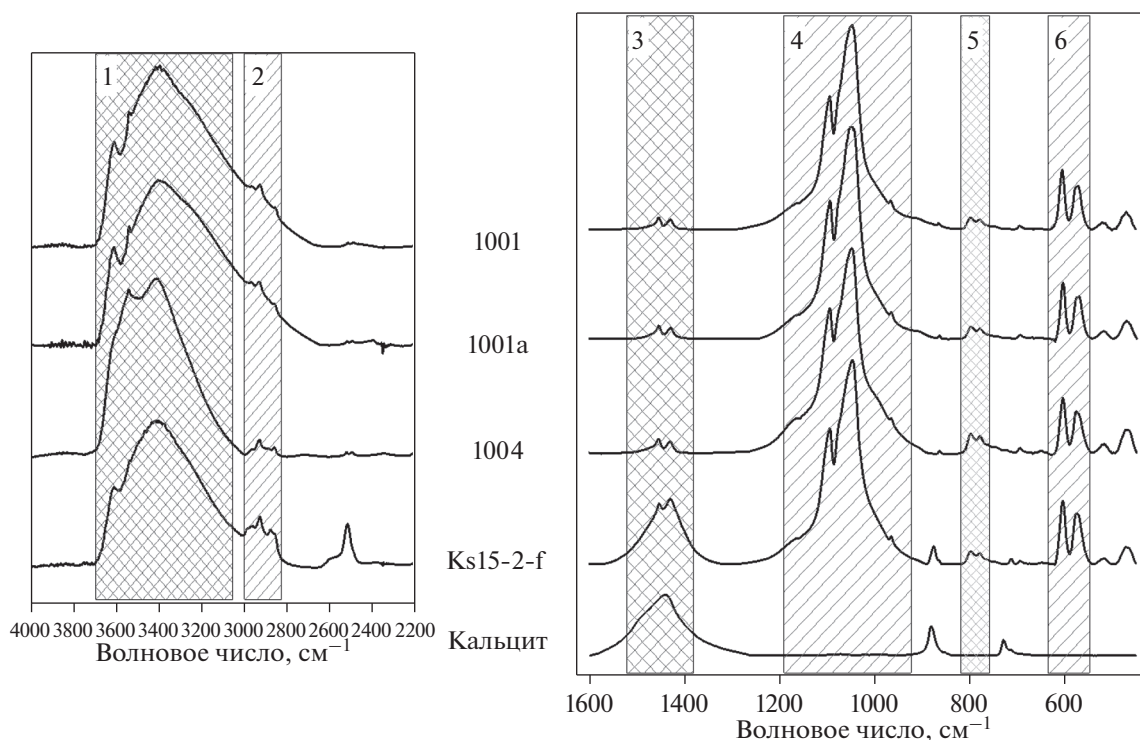


Рис. 6. Инфракрасные Фурье спектры фосфоритов (номера проб указаны соответственно спектрам) в двух значимых диапазонах $450\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ и $2200\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ для разных навесок. Спектр чистого кальцита (нижний справа) приведен для наглядного представления состояния карбонат-ионов в пробе Ks 15-2. Значения заштрихованных областей ИК спектров соответствуют: 1 – $\nu(\text{H}_2\text{O})$; 2 – $\nu(\text{CH})$; 3 – $\nu(\text{CO}_3)$; 4 – $\nu(\text{PO}_4)$; 5 – $\nu(\text{SiO}_2)$ кварц; 6 – $\nu(\text{PO}_4)$.

зерна пирита (рис. 7). Обломки представлены преимущественно кварцем, реже альбитом и калишпатом, удлинёнными чешуйками обломочного мусковита. Аутигенные выделения тонкозернистого пирита и псевдоморфоз по нему гидроксидов железа, реже таблитчатых кристаллов рутила рассеяны в фосфорите. Пирит выделяется в зернах фрамбоидального строения размером не более 3 мкм и их гроздьевидных скоплениях (см. рис. 7а), а также в виде кубических кристаллов со стороны размером до 20 мкм. Часто пирит приурочен к границам кварцевых обломков с фосфатным цементом (см. рис. 7б). Обычно выделения пирита окружены тонкой каймой терригенного (глинистого?) материала без фосфатного цемента. В фосфоритовом цементе около контактов с обломками кварца и альбита развиваются идиоморфные кристаллы апатита размером до 10 мкм (точки 7, 8, 9, см. рис. 7б, точки 5, 6, см. рис. 7в). В результате контакт представляет собой зубчатую поверхность, образованную мелкими, в первые микроны кристаллами апатита, корродирующими поверхность кварцевых зерен (см. рис. 7). Терригенные чешуйки слюды не подвержены коррозии (точка 7, см. рис. 7в) так же, как и идиоморфные зерна рутила.

Таким образом, микроанализ позволил выделить первичный скрытокристаллический апатит и вторичный апатит, образованный в результате перекристаллизации первичного, с размером кристаллов 1–10 мкм. Иногда последний образует участки, лишённые терригенной примеси, без выраженных кристаллографических очертаний (см. рис. 7г).

Количественный микроанализ показал различия состава первичного фосфорита – апатитового агрегата с рассеянными в нем терригенно-глинистыми частицами, и вторичного апатита, образующего чистые от механических примесей кристаллы.

Выделенные по форме проявления и химическому составу группы первичных и вторичных апатитов различаются по ряду параметров. Вторичный, хорошо окристаллизованный апатит характеризуется более высоким содержанием фосфора, кальция, фтора и стронция, по сравнению с первичным апатитом, образующим скрытокристаллические агрегаты, содержит сравнительно низкие концентрации железа, глинозема, кремнезема, MgO, K₂O.

Для подтверждения существования двух групп апатитов, предлагается сравнить средние значе-

Таблица 3. Результаты термического анализа фосфоритов керносской свиты с оценкой содержания CO_3^{2-} по данным ИК спектроскопии

| 1001-f* | | | 1001a-f | | | 1004-f | | | Ks15-2-f | | |
|--------------------|---------------------------------------|----------------------------------|--------------------|---------------------------------------|----------------------------------|--------------------|-------------------|----------------------------------|---------------------|-------------------|---|
| эндо/% | экзо/% | фаза | эндо/% | экзо/% | фаза | эндо/% | экзо/% | фаза | эндо/% | экзо/% | фаза |
| 35–215**/ –1.0 | | nH ₂ O | 35–215/ –1.03 | | nH ₂ O | 35–215/ –0.15 | | nH ₂ O | 35–200/ –0.29 | | nH ₂ O |
| | 215–388/ –0.7 | ОВ | | 215–388/ –0.7 | ОВ | | 200–400/ –0.27 | ОВ | | 200–380/ –0.61 | ОВ |
| | 388–494– 700/ –0.28 + + 0.22 | Pу | | 388–493– 700/ –0.33 + + 0.18 | Pу | 400–700/ –0.62 | | (OH) [–] | | 380–540/ –0.40 | Pу |
| 700–980/ –0.76 | | (CO ₃) ^{2–} | 700–970/ –0.68 | | (CO ₃) ^{2–} | 700–900/ –0.04 | | (CO ₃) ^{2–} | 540–1000/ –6.65 | | (CO ₃) ^{2–} Cal |
| 980–1100/ –0.36 | | F? | 970–1100/ –0.36 | | F? | 900–1100/ –0.05 | | F? | 1000–1100/ –0.16 | | F? |
| 35–1100/–2.88 | | | 35–1100/–3.04 | | | 35–1100/–1.14 | | | 35–1100/–8.12 | | |
| 0.62*** | | | 0.71 | | | 0.51 | | | 4.10 | | |

Примечание. * – номера образцов в первой строке соответствуют номерам в табл. 1; ** – в числителе указана температура (°C) начала и конца эффекта, в знаменателе – потеря или прирост массы (Δm); nH₂O – низкотемпературная вода; ОВ – органическое вещество; Pу – пирит; (OH)[–] – гидроксил-ион в составе апатита; (CO₃)^{2–} – карбонат-ион в изоморфной связи с (PO₄)^{3–} (замещение В-типа); Cal – кальцит; F(?) – фтор; *** – оценка содержания CO_3^{2-} в апатите по данным ИК Фурье спектроскопии (мас. %).

Таблица 4. Химический состав фосфоритовых брекчий керносской свиты, мас. %

| № п/п | № пробы | Na ₂ O | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | P ₂ O ₅ | K ₂ O | CaO | TiO ₂ | MnO | Fe ₂ O ₃ ¹ | ППП хим. | Сумма |
|-------|---------|-------------------|------|--------------------------------|------------------|-------------------------------|------------------|-------|------------------|-------|---|-------------|-------|
| 1 | 1001 | 0.64 | 0.07 | 4.24 | 64.00 | 9.81 | 1.00 | 10.67 | 0.135 | 0.014 | 6.46 | 2.9 | 99.94 |
| 2 | 1004-a | 1.04 | 1.15 | 8.96 | 54.50 | 10.44 | 1.58 | 15.44 | 0.339 | 0.043 | 4.59 | 1.9 | 99.97 |
| 3 | 1004-f | 0.89 | 0.89 | 4.77 | 32.50 | 21.65 | 0.64 | 33.98 | 0.126 | 0.015 | 2.92 | 1.0 | 99.38 |
| 4 | KS-15-2 | 0.35 | 0.77 | 1.96 | 38.15 | 0.29 | 0.37 | 32.50 | 0.087 | 0.040 | 1.41 | 24 | 99.92 |

ния содержания химических компонентов с учетом стандартных отклонений. Из табл. 5 видно, что первичные и вторичные апатиты различаются, прежде всего, по содержанию FeO (средние значения и величины стандартного отклонения составляют в мас. % соответственно 4.75 и 2.36 – для первичных и 0.41 и 0.3 – для вторичных), а также по содержанию CaO (аналогичные параметры 50.01 и 3.71 – для первичных, 55.5 и 1.14 – для вторичных). Для этих компонентов не наблюдается перекрытия полей средних значений с учетом стандартного отклонения. Лишь незначительное перекрытие (0.10 мас. %) наблюдается для Al₂O₃ (средние значения и стандартное отклонение 0.66 и 0.47 – для первичных, 0.16 и 0.13 – для вторичных апатитов), а также для SrO (перекрытие составляет 0.06 мас. %, при средних значениях и величинах стандартного отклонения 0.17 и 0.05 – для первичных, 0.24 и 0.08 – для вторичных апатитов). Несколько большее перекрытие полей стандартных отклонений от средних значе-

ний в группах первичных и вторичных апатитов отмечается для фтора (перекрытие составляет 0.37 мас. %, аналогичные параметры – 3.35 и 0.40, 3.62 и 0.30) и фосфорного ангидрита (перекрытие составляет 1.07 мас. %, аналогичные параметры – 36.77 и 1.97, 38.98 и 1.31). При этом следует отметить, что указанные для анализируемых компонентов (P₂O₅, Al₂O₃, F, SrO) величины максимальных погрешностей измерения (см. табл. 5) сопоставимы по величине с перекрытием полей стандартных отклонений от средних значений.

Концентрации P₂O₅ во вторичных апатитах ни в одном случае не достигают стехиометрических значений для фторапатита с формулой Ca₁₀(PO₄)₆F₂ (42.26%), лишь в двух точках измерения значения фосфора доходят до 41%. В то же время концентрации CaO в кристаллах апатита, в некоторых случаях, даже превышают стехиометрическое значение (55.56%), достигая 56.16–57.57%. Значения индикаторного отношения F/P₂O₅ в обеих группах варьируют в интервале

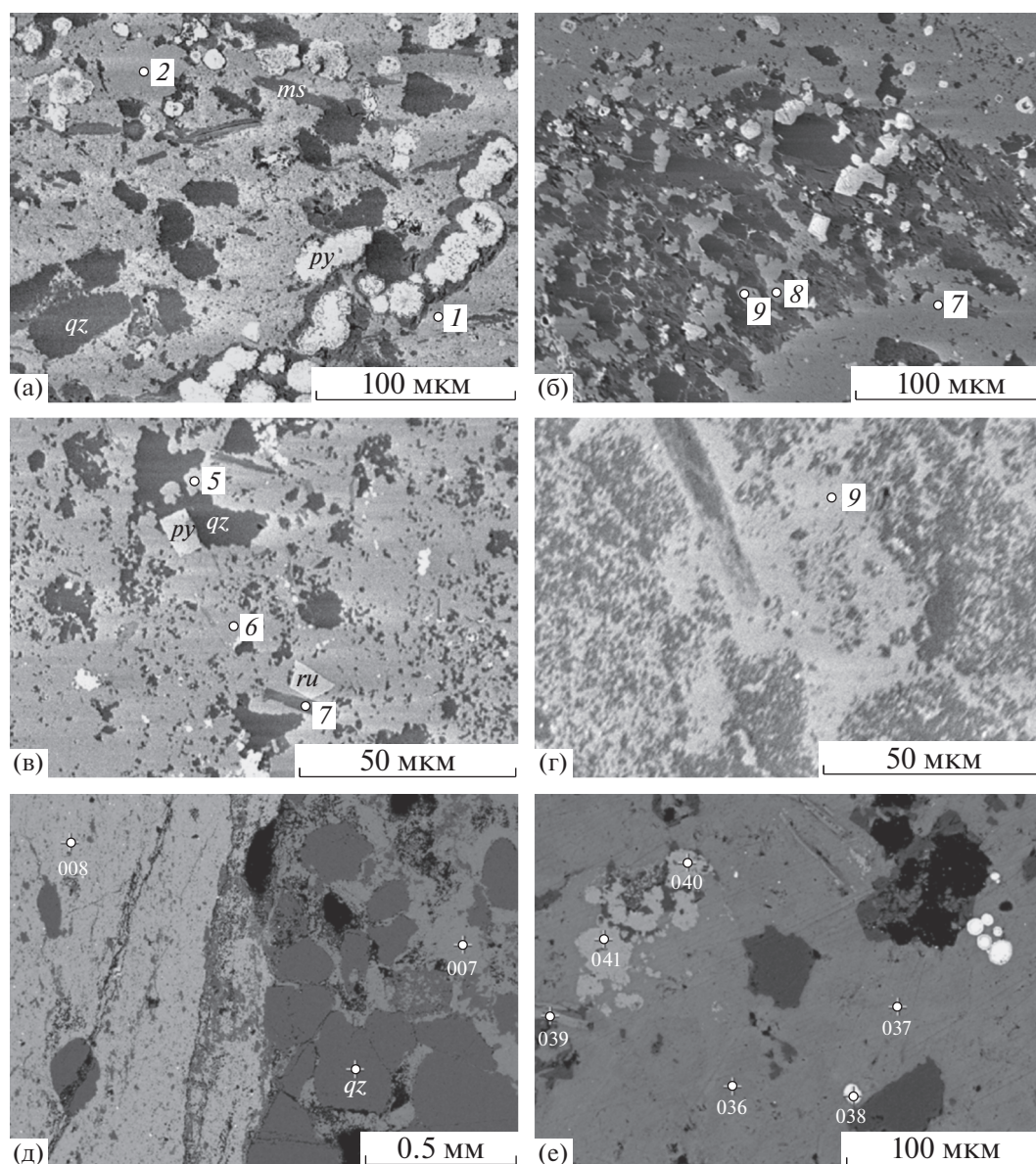


Рис. 7. Микроструктуры фосфоритов керносской свиты из разрезов по р. Межевая Утка (а–г) и по р. Сылвица (д, е), BSE изображения.

а – образец 1002, обл. 16 базальный фосфоритовый цемент обломков из брекчий (светло-серое) с фрамбоидальными выделениями пирита (белое), чешуйками обломочной слюды (*ms*) и корродированными алевритовыми зернами кварца (*qz*, темно-серое), первичный фосфорит (участок вокруг точки 1) насыщен тонкодисперсным терригенно-глинистым материалом, вторичный фосфорит (участок вокруг точки 2) имеет кристаллографические очертания и совершенно однороден по составу; б – образец 1002, обл. 14 линзовидное скопление алевритовых кварцевых обломков (темный участок в центре) в фосфоритовом цементе, кубические кристаллы пирита приурочены к периферии линзы, аутигенные идиоморфные кристаллы апатита развиваются между терригенными обломками (точки 7, 8, 9); в – образец 1004, обл. 8 фосфоритовый цемент корродировывает кварцевые обломки с образованием зубчатого контакта, но не затрагивает чешуйки слюды (точка 7) и идиоморфного рутила (*ru*), идиоморфные кристаллы вторичного апатита (точки 5, 6) развиваются в контактах с терригенными зернами; г – массивные участки вторичного апатита в базальном цементе фосфоритовых обломков; д – образец Ks15-1_1, слева – бесструктурный фосфорит (008), справа – мелкозернистый кварцевый (*qz*) песчаник с базально-поровым кальцитовым (007) цементом; е – образец Ks15-3_3-2, тонкозернистый фосфорит (041, 041) в кальцитовом спарите (036, 037) с включениями хлорита (039), в правой части – сферолитовые микроконкреции пирита.

Номера точек на фото соответствуют точкам анализа (см. табл. 5, второй столбец); обл. – область анализа, номер соответствует области анализа (см. табл. 5, первый столбец).

Таблица 5. Химический состав апатита в фосфоритовых брекчиях керносской свиты по данным микронзондового анализа (мас. %)

| Проба—область | Точка | SiO ₂ | P ₂ O ₅ | SO ₃ | Al ₂ O ₃ | FeO | MnO | MgO | CaO | Na ₂ O | F | Cl | SrO | K ₂ O | Общая сумма | F/P ₂ O ₅ |
|-----------------------------|-------|------------------|-------------------------------|-----------------|--------------------------------|-------|------|------|-------|-------------------|------|------|------|------------------|-------------|---------------------------------|
| А – первичный фосфорит | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1001-1-1 | 5 | 4.47 | 36.06 | 0.1 | 0.35 | 6.06 | 0.04 | 0.08 | 45.6 | 0.03 | 3.52 | 0.03 | 0.12 | | 96.63 | 0.098 |
| 1001-1-1+ | 6 | 2.39 | 37.1 | 0.09 | 1.16 | 4.94 | 0.1 | 0.17 | 47.86 | 0.03 | 3.12 | 0.02 | 0.16 | | 97.15 | 0.084 |
| 1001-1-4 | 9 | 2.61 | 37.85 | 0.09 | 0.35 | 5.05 | 0.01 | 0.08 | 48.84 | 0.06 | 3.43 | 0.03 | 0.13 | 0.08 | 98.63 | 0.091 |
| 1001-8-8 | 14 | 0.26 | 37.16 | 0.1 | 0.25 | 4.58 | 0.03 | 0.08 | 51.82 | 0.03 | 3.87 | 0.04 | 0.11 | 0.06 | 98.44 | 0.104 |
| 1001-8-10 | 16 | 0.22 | 40.71 | 0.05 | 0.11 | 2.04 | 0.05 | 0.02 | 54.08 | 0 | 2.87 | 0 | 0.26 | 0.03 | 100.57 | 0.070 |
| 1004-14-11 | 30 | 2.67 | 35.3 | 0.04 | 0.47 | 3.25 | 0.04 | 0.91 | 55.29 | 0.05 | 3.53 | 0.03 | 0.16 | 0.14 | 101.88 | 0.100 |
| 1002-16-1 | 31 | 2.34 | 33.44 | 0.15 | 1.4 | 10.13 | 0 | 0.15 | 44.2 | 0.03 | 2.79 | 0.01 | 0.23 | 0.43 | 95.37 | 0.083 |
| 1002-5-3 | 33 | 0.17 | 37.13 | 0.08 | 0.6 | 3.84 | 0.01 | 0.05 | 50.8 | 0.07 | 3.92 | 0.06 | 0.14 | 0.04 | 97.01 | 0.106 |
| 1002-11-6 | 36 | 2.25 | 36.21 | 0.05 | 1.21 | 2.9 | 0 | 0.14 | 51.64 | 0.08 | 3.14 | 0.03 | 0.18 | 0.29 | 98.24 | 0.087 |
| | | 0.06 | 0.7 | 0.04 | 0.05 | 0.2 | 0.2 | 0.04 | 0.7 | 0.04 | 0.12 | 0.02 | 0.08 | 0.03 | | |
| ** | | 0.12 | 0.7 | 0.04 | 0.06 | 0.4 | 0.2 | 0.05 | 0.7 | 0.04 | 0.25 | 0.02 | 0.08 | 0.03 | | |
| Среднее | 9 | 1.93 | 36.77 | 0.08 | 0.66 | 4.75 | 0.03 | 0.19 | 50.01 | 0.04 | 3.35 | 0.03 | 0.17 | 0.15 | 98.21 | 0.091 |
| *** | | 1.45 | 1.97 | 0.03 | 0.47 | 2.36 | 0.03 | 0.28 | 3.71 | 0.02 | 0.40 | 0.02 | 0.05 | 0.15 | 2.01 | |
| Б – вторичный фосфорит | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1001-1-3 | 8 | 0.66 | 41.06 | 0 | 0.26 | 0.51 | 0 | 0.02 | 54.63 | 0 | 3.49 | 0 | 0.35 | 0.15 | 101.15 | 0.085 |
| 1004-1-1 | 19 | 1.78 | 38.01 | 0.15 | 0.15 | 0.24 | 0 | 0.05 | 57.18 | 0.05 | 3.32 | 0.02 | 0.17 | 0.03 | 101.16 | 0.087 |
| 1004-5-2 | 20 | 1.52 | 37.54 | 0.06 | 0.16 | 0.06 | 0.01 | 0.05 | 56.57 | 0.05 | 3.82 | 0.03 | 0.18 | 0.04 | 100.32 | 0.102 |
| 1004-7-3 | 21 | 0.38 | 37.86 | 0.01 | 0.16 | 0.69 | 0 | 0.19 | 56.3 | 0.03 | 3.81 | 0.02 | 0.17 | 0.02 | 99.71 | 0.101 |
| 1004-7-4 | 22 | 0.49 | 36.96 | 0.19 | 0.03 | 0.29 | 0 | 0 | 54.72 | 0.06 | 3.72 | 0.04 | 0.15 | 0.01 | 96.82 | 0.101 |
| 1004-8а-5 | 23 | 4.49 | 37.85 | 0.23 | 0.22 | 0.39 | 0.07 | 0.07 | 53.41 | 0.05 | 3.57 | 0.03 | 0.22 | 0.09 | 100.79 | 0.094 |
| 1004-8а-6 | 24 | 0.56 | 39.54 | 0.08 | 0.01 | 0.39 | 0 | 0.02 | 56.41 | 0.02 | 3.69 | 0.03 | 0.2 | 0.01 | 100.97 | 0.093 |
| 1004-10-8 | 26 | 0.38 | 38.63 | 0.03 | 0.34 | 0.31 | 0 | 0.09 | 56.16 | 0.03 | 3.96 | 0.02 | 0.16 | 0.04 | 100.22 | 0.103 |
| 1004-12-9 | 27 | 0.04 | 39.64 | 0.91 | 0.01 | 0.41 | 0 | 0.02 | 54.76 | 0.06 | 3.72 | 0.04 | 0.22 | 0.01 | 99.84 | 0.094 |
| 1004-13-10 | 29 | 3.09 | 38.24 | 0.03 | 0.22 | 0.16 | 0 | 0.04 | 54.46 | 0.08 | 4.07 | 0.02 | 0.14 | 0.07 | 100.66 | 0.106 |
| 1002-16-2 | 32 | 0 | 40.72 | 0.02 | 0.04 | 0.83 | 0.06 | 0 | 54.64 | 0 | 3.44 | 0.01 | 0.42 | 0.03 | 100.4 | 0.084 |
| 1002-5-4 | 34 | 0.48 | 38.75 | 0.02 | 0.46 | 0.5 | 0 | 0.03 | 57.4 | 0.01 | 3.31 | 0.02 | 0.27 | 0.11 | 101.37 | 0.085 |
| 1002-11-5 | 35 | 0.27 | 40.35 | 0.03 | 0.03 | 0.12 | 0 | 0 | 54.88 | 0 | 3.16 | 0 | 0.31 | 0 | 99.19 | 0.078 |
| 1002-14-7 | 37 | 0.17 | 38.7 | 0.03 | 0.22 | 1.23 | 0 | 0.01 | 54.69 | 0 | 4.12 | 0.02 | 0.24 | 0.06 | 99.55 | 0.106 |
| 1002-14-8 | 38 | 0.16 | 41.23 | 0.01 | 0.05 | 0.26 | 0.05 | 0 | 55.31 | 0.01 | 3.45 | 0 | 0.23 | 0.11 | 100.91 | 0.084 |
| 1002-14-9 | 39 | 0.92 | 38.64 | 0 | 0.13 | 0.2 | 0.03 | 0 | 56.49 | 0 | 3.22 | 0 | 0.36 | 0.16 | 100.26 | 0.083 |
| ** | | 0.06 | 0.7 | 0.04 | 0.05 | 0.2 | 0.2 | 0.04 | 0.8 | 0.04 | 0.14 | 0.02 | 0.07 | 0.03 | | |
| ** | | 0.06 | 0.7 | 0.04 | 0.06 | 0.2 | 0.2 | 0.04 | 0.8 | 0.04 | 0.25 | 0.02 | 0.08 | 0.03 | | |
| Среднее | 16 | 0.96 | 38.98 | 0.11 | 0.16 | 0.41 | 0.01 | 0.04 | 55.50 | 0.03 | 3.62 | 0.02 | 0.24 | 0.06 | 100.21 | 0.093 |
| *** | | 1.23 | 1.31 | 0.22 | 0.13 | 0.30 | 0.02 | 0.05 | 1.14 | 0.03 | 0.30 | 0.01 | 0.08 | 0.05 | 1.10 | |
| В – фосфорит бесструктурный | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ks15-1-1 | 008 | 0.37 | 42.2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 54.37 | 0 | 3.05 | 0 | 0 | 0 | 99.99 | 0.072 |
| Ks15-1-4 | 027 | 1.33 | 42.46 | 0 | 0.38 | 0 | 0 | 0 | 52.97 | 0 | 2.8 | 0.1 | 0 | 0 | 99.99 | 0.066 |
| Ks15-3-2-1 | 018 | 0 | 42.49 | 0 | 0 | 0.4 | 0 | 0 | 54.54 | 0 | 2.56 | 0 | 0 | 0 | 100 | 0.060 |
| Ks15-3-3-2 | 040 | 1.16 | 41.5 | 0 | 0.54 | 0.77 | 0 | 0 | 53.37 | 0 | 2.66 | 0 | 0 | 0 | 100 | 0.064 |
| Ks15-3-3-2 | 041 | 1.18 | 41.79 | 0 | 0.36 | 0.46 | 0 | 0 | 52.94 | 0 | 3.27 | 0 | 0 | 0 | 100 | 0.078 |
| Среднее | 5 | 0.81 | 42.09 | 0 | 0.26 | 0.33 | 0 | 0 | 53.64 | 0 | 2.87 | 0.01 | 0 | 0 | 100.00 | 0.068 |

Примечание. А, Б – (Samea SX100) Екатеринбург; В – (Jeol) Санкт-Петербург; * – предел обнаружения; ** – максимальная погрешность; *** – стандартное отклонение.

значений 0.070–0.106 с одинаковыми средними значениями около 0.09.

Сравнительное изучение двух образцов брекчиевидных фосфоритов керносской свиты из разрезов на р. Сыльвица на микрозондовом анализаторе при относительно малом увеличении (масштабная линейка 0.5 мм) показало, что фосфорит представляет собой массивный агрегат с рассеянными в нем терригенными компонентами: алевритовыми зернами кварца и полевого шпата, чешуйками слюды, реже хлорита, рутила. Кроме того, в составе алевро-песчаного матрикса присутствует кальцит, местами формирующий базальный цемент (см. рис. 7д). В последнем отмечаются как новообразования криптозернистого фосфорита, так и сферолиты концентрически зонального и фрамбоидального пирита размером в десятки микрон. При еще большем увеличении (масштабная линейка 0.1 мм) проявляется микрозернистая структура фосфатного вещества, цементирующего терригенные компоненты, которая формирует микрорубчатые контакты с кварцевыми зернами (см. рис. 7е). Кальцит имеет повышенное содержание железа и марганца (FeO – в среднем 0.48% при колебаниях от 0 до 1.06%, MnO – в среднем 0.18% при колебаниях от 0 до 0.59%) при довольно низкой магнезиальности (MgO – в среднем 0.46% при колебаниях от 0 до 1.69%). Вероятно, это отражает диагенетическое образование карбонатного цемента в аноксидных условиях. Общеизвестно, что в восстановительной среде диагенеза железа и марганец активно включаются в минералообразование [Холодов, 2006 и др.] Хлорит представлен магнезиально-железистой разновидностью с преобладанием железа над магнием (FeO в среднем 30.38%, MgO – 13.88%). Состав фосфорита на р. Сыльвица отличается от апатита из разрезов на р. Межевая Утка (см. табл. 5): по составу он ближе ко второй группе вторичных апатитов с невысокими содержаниями SiO₂ и FeO (среднее 0.81 и 0.33% соответственно), как, впрочем, и других примесей, но устойчиво высоким содержанием P₂O₅ и CaO (среднее 42.09 и 53.64% соответственно). При этом содержание фтора понижено (среднее 2.87%), что отражается в снижении F/P₂O₅ до 0.068.

Данные по распределению РЗЭ в фосфоритах

Данные по распределению РЗЭ в фосфоритах и вмещающих алеврито-глинистых сланцах керносской свиты приведены в табл. 6. Отмечаются высокие значения суммы РЗЭ (446–615 г/т) в обогащенных апатитом тяжелых фракциях по сравнению с обломочными фосфоритами серии проб Mz-10-2 (178–318 г/т) и вмещающими алеврито-глинистыми сланцами (37–189 г/т). При нормировании на хондрит, спектры распределения РЗЭ изученных фосфоритов имеют типичное распре-

деление, с постепенным снижением концентраций лантаноидов от La к Lu (величина La/Yb варьирует от 20 до 30), что соответствует минералогическому контролю для кальцийсодержащих минералов – легкие лантаноиды имеют наиболее близкий к катиону Ca²⁺ эффективный ионный радиус, который постепенно уменьшается в ряду La–Lu. Соответственно, в этом ряду постепенно уменьшаются концентрации лантаноидов [Вау, Moeller, 1992], хотя в апатитах из магматических пород присутствуют и противоположные типы распределения [Веа, 1996]. Аналогичный керносским фосфоритам тип распределения РЗЭ характерен и для терригенных отложений керносской свиты, и соответствует общему профилю верхней земной коры континентов (величина La/Yb во вмещающих сланцах варьирует от 10 до 19). Глинистые породы отличаются от фосфоритов только относительно низкими концентрациями лантаноидов и слабой отрицательной аномалией европия, в то время как для фосфоритов отмечается слабая положительная европиевая аномалия. При нормировании на PAAS, или средний постархейский австралийский сланец [Тейлор, МакЛеннан, 1988], предложенный в качестве эталона также и для фосфоритов в обширной сводке [Маслов, 2017], различия изученных нами фосфоритов и вмещающих глинистых сланцев по характеру распределения РЗЭ становятся более значительными (рис. 8). Во всех пробах фосфоритов, кроме карбонатсодержащего, сохраняется слабо выраженный “отрицательный” тренд La > Lu (La_{PAAS}/Yb_{PAAS} варьирует в интервале 1.8–2.1, см. рис. 8, табл. 6). При PAAS-нормировании более явной становится положительная аномалия европия (Eu/Eu*) как в обогащенной апатитом тяжелой фракции (1.91–2.76), так и в серии проб Mz-10-2 обломочных фосфоритов (1.12–1.69, см. табл. 6), в то время как в глинистых породах она отсутствует или незначительная (0.87–1.59). В апатитах из тяжелой фракции также слабо проявлена положительная аномалия церия (1.09–1.14), величина Ce_{PAAS}* варьирует от 0 до 0.01, в отличие от отрицательных значений для вмещающих сланцев. PAAS-нормированное распределение РЗЭ во вмещающих сланцах имеет субгоризонтальный тип, соответствующий по форме распределения лантаноидов эталону глинистых пород (PAAS), однако в некоторых пробах глинистых алевролитов отмечаются небольшие положительные аномалии европия и даже церия (проба 02Sgl-6). Заметно отличается PAAS-нормированное распределение РЗЭ в карбонатсодержащем фосфорите пробы Ks15-2-f, демонстрирующее тип с возрастанием концентраций от лантана к лютецию (La_{PAAS}/Yb_{PAAS} = 0.35). В пробе Ks15-2-f наблюдается особенно резкий рост концентраций от La к Eu и затем сохраняется ста-

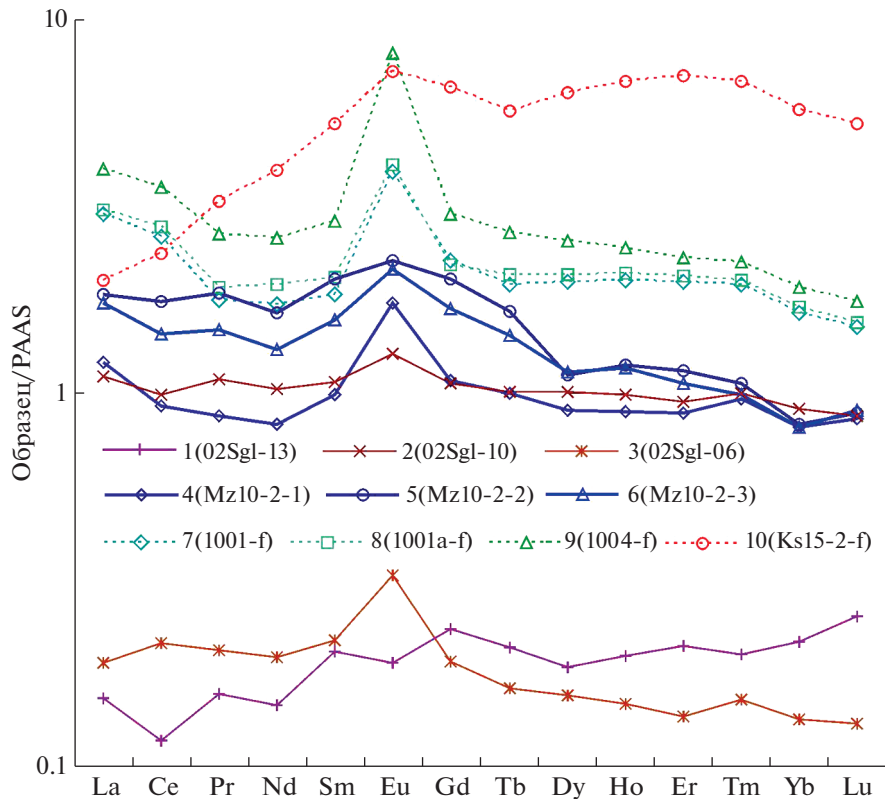


Рис. 8. PAAS-нормированное распределение РЗЭ в фосфоритах и породах керносской свиты венда. 1–3 – глинистые алевролиты; 4–6 – фосфоритовые брекчии из разреза на левом берегу р. Межевая Утка; 7–9 – тяжелая фракция проб фосфоритов из брекчий разреза в правом берегу р. Межевая Утка, в 500 м ниже устья р. Тулумка; 10 – фосфориты из брекчий разреза на р. Сыльвица.

бильно высокий уровень концентраций средних и тяжелых лантаноидов. Это проявляется и в резком изменении значений La_{PAAS}/Sm_{PAAS} и La_{PAAS}/Nd_{PAAS} от 1.4–1.7 до 0.4–0.5 и заметном возрастании параметра Ce_{PAAS}/La_{PAAS} в сравнении с другими фосфоритами. Кроме того, в пробе Ks15-2-f сохраняется положительное значение Eu/Eu^* (1.23).

Rb-Sr систематика фосфоритов

Изучение Rb-Sr изотопной системы проведено в фосфоритовых брекчиях из разреза на р. Межевая Утка (серия обр. Mz10-2) и на р. Сыльвица (серия обр. Ks15). Фосфориты из обоих разрезов характеризуются высоким содержанием Rb (9.2–49.0 мкг/г) и Sr (929–2560 мкг/г). Высокие концентрации стронция вполне сопоставимы с рифейскими и современными морскими фосфоритами (1200–2500 мкг/г [McArthur, 1985; Овчинникова и др., 2013]). При этом содержание рубидия в фосфоритовых брекчиях значительно выше, чем в морских фосфоритах, что, вероятно, связано с высокой долей силикатных и глинистых минералов в исследуемых породах. Измеренное отношение $^{87}Sr/^{86}Sr$ в фосфоритах из разреза Межевая

Утка выше, чем в образцах из разреза Сыльвица, соответственно 0.72499–0.72513 против 0.71298–0.71493 (табл. 7).

Первичное отношение $^{87}Sr/^{86}Sr$ в фосфоритах вычислено с учетом возраста керносской свиты около 580 млн лет, принятого в работах [Гражданкин, Маслов, 2015; Маслов и др., 2018]. Первичное отношение $^{87}Sr/^{86}Sr$ в образцах лишь незначительно отличается от измеренного: 0.72487–0.72519 и 0.71295–0.74128. Следует отметить, что рассчитанная для фосфоритовых брекчий величина первичного отношения $^{87}Sr/^{86}Sr$ оказалась существенно выше, чем предполагается для морской воды позднего рифея и венда (неопротерозоя) – 0.7052–0.7088 [Кузнецов и др., 2014б; Kuznetsov et al., 2017].

ОБСУЖДЕНИЕ ФАКТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

Фосфориты в керносской свите венда на Среднем Урале представлены тремя литотипами: 1 – маломощными брекчиями, состоящими из плитчатых обломков (см. рис. 3а, б, 4а); 2 – изометричных обломков (см. рис. 4б) в гравелито-песчаном

Таблица 6. Состав микроэлементов в фосфоритах и вмещающих глинистых сланцах керносской свиты

| Элементы | 1001-f | 1001a-f | 1004-f | Ks15-2-f | Mz10-2-1 | Mz10-2-2 | Mz10-2-3 | 02Sgl-10 | 02Sgl-06 | 02Sgl-13 |
|----------|--------|---------|--------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Li | 2.82 | 2.91 | 11.81 | 8.97 | — | — | — | — | — | — |
| Be | 0.97 | 0.99 | 1.02 | 1.48 | — | — | — | 2.68 | 1.42 | 3.93 |
| Sc | 4.49 | 4.59 | 4.62 | 24.91 | — | — | — | 19.38 | 1.57 | 4.45 |
| Ti | 431.43 | 428.46 | 542.33 | 1166.11 | — | — | — | 4559.72 | 2892.31 | 6215.38 |
| V | 23.61 | 22.21 | 29.87 | 40.73 | 17.3 | 18.7 | 20 | 128.05 | 51.71 | 152.57 |
| Cr | 53.93 | 16.83 | 23.59 | 161.18 | 23.5 | 24.7 | 25.3 | 124.84 | 153.72 | 148.58 |
| Mn | 220.78 | 186.56 | 298.30 | 200.57 | — | — | — | 799.23 | 39.46 | 276.67 |
| Co | 3.38 | 2.83 | 6.02 | 4.10 | — | — | — | 32.18 | 1.29 | 13.26 |
| Ni | 53.59 | 10.98 | 20.74 | 20.16 | — | — | — | 76.86 | 17.08 | 53.89 |
| Cu | 578.93 | 9.69 | 19.13 | 10.63 | — | — | — | 155.09 | 110.16 | 136.82 |
| Zn | 16.20 | 21.11 | 53.20 | 28.32 | — | — | — | 93.75 | 31.44 | 105.41 |
| Ga | 7.66 | 7.91 | 6.52 | 4.66 | 5.63 | 6.69 | 5.91 | 23.74 | 17.45 | 31.21 |
| Ge | 0.40 | 0.43 | 0.54 | 0.42 | — | — | — | — | — | — |
| As | 10.68 | 10.66 | 3.59 | 9.92 | — | — | — | — | — | — |
| Se | 1.49 | 1.81 | 1.65 | 3.39 | — | — | — | — | — | — |
| Rb | 28.79 | 30.96 | 23.59 | 16.27 | 18.1 | 24.2 | 20.9 | 146.11 | 12.21 | 28.85 |
| Sr | 822.54 | 843.03 | 868.82 | 2373.31 | 901 | 1080 | 967 | 45.79 | 16.10 | 10.19 |
| Y | 71.13 | 74.12 | 83.91 | 214.91 | 31.8 | 35.2 | 37.1 | 26.61 | 3.98 | 4.18 |
| Zr | 73.06 | 79.01 | 46.06 | 244.39 | 140 | 122 | 120 | 154.40 | 201.85 | 202.32 |
| Nb | 3.14 | 3.31 | 3.48 | 2.53 | 3.24 | 3.55 | 3.93 | 18.96 | 5.83 | 19.01 |
| Mo | 1.38 | 1.23 | 0.35 | 0.59 | 1.27 | 1.2 | 1.26 | 0.09 | 0.37 | 0.26 |
| Ag | 0.34 | 0.29 | 0.19 | 1.10 | — | — | — | — | — | — |
| Cd | 0.06 | 0.05 | 0.32 | 0.27 | — | — | — | — | — | — |
| Sn | 0.53 | 0.52 | 0.53 | 0.30 | — | — | — | — | — | — |
| Sb | 0.30 | 0.31 | 0.18 | 0.11 | — | — | — | — | — | — |
| Te | н/о | н/о | н/о | 0.03 | — | — | — | — | — | — |
| Cs | 0.57 | 0.66 | 0.71 | 0.36 | 0.72 | 0.75 | 0.84 | 7.01 | 1.70 | 6.47 |
| Ba | 153.77 | 155.97 | 159.60 | 370.52 | 227 | 329 | 256 | 638.26 | 872.56 | 118.18 |
| La | 115.31 | 118.13 | 152.13 | 76.16 | 46.1 | 69.9 | 66.6 | 42.30 | 7.22 | 5.80 |
| Ce | 207.91 | 221.66 | 282.88 | 187.58 | 73.1 | 139 | 114 | 78.42 | 16.94 | 9.29 |
| Pr | 15.63 | 16.91 | 23.58 | 28.74 | 7.64 | 16.3 | 13 | 9.61 | 1.80 | 1.38 |
| Nd | 58.51 | 65.88 | 88.20 | 133.73 | 27.9 | 55.5 | 44.4 | 34.52 | 6.62 | 4.93 |
| Sm | 10.20 | 11.23 | 15.92 | 29.12 | 5.47 | 11.2 | 8.69 | 5.91 | 1.21 | 1.12 |
| Eu | 4.20 | 4.39 | 8.75 | 7.80 | 1.88 | 2.44 | 2.31 | 1.37 | 0.35 | 0.20 |
| Gd | 10.49 | 10.22 | 14.05 | 30.78 | 5.02 | 9.37 | 7.79 | 4.91 | 0.89 | 1.08 |
| Tb | 1.51 | 1.60 | 2.09 | 4.38 | 0.77 | 1.28 | 1.1 | 0.78 | 0.13 | 0.16 |
| Dy | 9.30 | 9.71 | 11.97 | 29.70 | 4.19 | 5.21 | 5.29 | 4.68 | 0.72 | 0.86 |
| Ho | 1.98 | 2.07 | 2.42 | 6.74 | 0.88 | 1.17 | 1.15 | 0.97 | 0.15 | 0.20 |
| Er | 5.63 | 5.86 | 6.55 | 20.10 | 2.51 | 3.26 | 3.01 | 2.69 | 0.39 | 0.60 |
| Tm | 0.79 | 0.81 | 0.91 | 2.76 | 0.39 | 0.43 | 0.4 | 0.40 | 0.06 | 0.08 |
| Yb | 4.62 | 4.78 | 5.41 | 16.15 | 2.28 | 2.31 | 2.28 | 2.55 | 0.38 | 0.61 |
| Lu | 0.65 | 0.67 | 0.76 | 2.27 | 0.37 | 0.38 | 0.39 | 0.37 | 0.06 | 0.11 |
| Hf | 1.43 | 1.55 | 1.17 | 3.48 | 2.82 | 2.82 | 2.5 | 4.25 | 4.55 | 5.12 |
| Ta | 0.32 | 0.33 | 0.40 | 0.17 | 0.16 | 0.18 | 0.2 | 1.14 | 0.25 | 0.74 |
| W | 0.53 | 0.50 | 0.71 | 0.42 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | 1.37 | 0.46 | 1.08 |

Таблица 6. Окончание

| Элементы | 1001-f | 1001a-f | 1004-f | Ks15-2-f | Mz10-2-1 | Mz10-2-2 | Mz10-2-3 | 02Sgl-10 | 02Sgl-06 | 02Sgl-13 |
|--|--------------|-------------|-------------|-------------|----------|----------|----------|----------|--------------|-------------|
| Tl | 0.41 | 0.29 | 0.11 | 4.88 | — | — | — | 0.81 | 0.53 | 0.88 |
| Pb | 30.36 | 33.56 | 27.09 | 4.59 | — | — | — | 3.81 | 11.72 | 5.69 |
| Bi | 0.12 | 0.12 | 0.08 | 0.03 | — | — | — | 0.28 | 0.08 | 0.34 |
| Th | 2.54 | 3.01 | 3.93 | 4.24 | 1.98 | 3.4 | 2.98 | 12.95 | 1.52 | 0.89 |
| U | 6.02 | 6.40 | 7.85 | 7.13 | 3.45 | 3.74 | 4.39 | 1.32 | 0.74 | 0.35 |
| Сумма РЗЭ | 446.72 | 473.92 | 615.60 | 576.02 | 178.5 | 317.75 | 270.41 | 189.50 | 36.90 | 26.43 |
| La/Yb | 25 | 25 | 28 | 5 | 20 | 30 | 29 | 17 | 19 | 10 |
| La _{PAAS} /Sm _{PAAS} | 1.64 | 1.53 | 1.39 | 0.38 | 1.22 | 0.91 | 1.11 | 1.04 | 0.87 | 0.75 |
| La _{PAAS} /Yb _{PAAS} | 1.84 | 1.82 | 2.08 | 0.35 | 1.49 | 2.23 | 2.16 | 1.22 | 1.42 | 0.70 |
| Er _{PAAS} /Lu _{PAAS} | 1.32 | 1.34 | 1.32 | 1.34 | 1.03 | 1.30 | 1.17 | 1.09 | 1.05 | 0.84 |
| Dy _{PAAS} /Sm _{PAAS} | 1.08 | 1.02 | 0.89 | 1.21 | 0.91 | 0.55 | 0.72 | 0.94 | 0.71 | 0.91 |
| Ce _{PAAS} /La _{PAAS} | 0.87 | 0.90 | 0.89 | 1.18 | 0.76 | 0.95 | 0.82 | 0.89 | 1.13 | 0.77 |
| La _{PAAS} /Nd _{PAAS} | 1.75 | 1.59 | 1.53 | 0.51 | 1.47 | 1.12 | 1.33 | 1.09 | 0.97 | 1.04 |
| Eu/Eu* | 1.91 | 1.93 | 2.76 | 1.23 | 1.69 | 1.12 | 1.32 | 1.20 | 1.59 | 0.87 |
| Ce/Ce* | 1.13 | 1.14 | 1.09 | 0.92 | 0.90 | 0.95 | 0.89 | 0.90 | 1.08 | 0.76 |
| Pr/Pr* | 2.12 | 2.33 | 3.04 | 3.05 | 1.00 | 1.09 | 1.07 | 1.00 | 0.20 | 0.13 |
| Ce _{аном} | 0.00 | 0.01 | 0.00 | -0.05 | -0.07 | 0.00 | -0.05 | -0.04 | 0.05 | -0.11 |
| Mo/Mn | 0.01 | 0.007 | 0.001 | 0.003 | — | — | — | 0.000 | 0.01 | 0.001 |
| V/Cr | 0.44 | 1.32 | 1.27 | 0.25 | — | — | — | 1.03 | 0.34 | 1.03 |
| V/(V + Ni) | 0.31 | 0.67 | 0.59 | 0.67 | — | — | — | 0.62 | 0.75 | 0.74 |
| U/Th | 2.37 | 2.13 | 2.00 | 1.68 | — | — | — | 0.10 | 0.49 | 0.39 |
| Аутиг U | 5.17 | 5.39 | 6.55 | 5.71 | — | — | — | -2.99 | 0.24 | 0.05 |
| Ni/Co | 15.84 | 3.88 | 3.45 | 4.92 | — | — | — | 2.39 | 13.26 | 4.07 |

Примечания. Номера в первой строке соответствуют таковым в табл. 1; прочерк – нет данных; Eu/Eu* = Eu_{PAAS}/(Sm_{PAAS} × Gd_{PAAS})^{0.5} [Тейлор, МакЛеннан, 1988]; Ce/Ce* = Ce_{PAAS}/(La_{PAAS} × Pr_{PAAS})^{0.5} [Тейлор, МакЛеннан, 1988]; Pr/Pr* = Pr_{PAAS}/(Ce_{PAAS} × Nd_{PAAS})^{0.5} [Тейлор, МакЛеннан, 1988]; Ce_{аном} = log(3Ce_{PAAS}/(2La_{PAAS} + Nd_{PAAS})) [Elderfield, Greaves, 1982]; Mo/Mn [Холодов, Недунов, 1991; Quinby-Hunt, Wilde, 1994]; V/Cr, U/Th, Ni/Co [Jones B. Manning, 1994]; V/(V + Ni) [Lewan, 1984]; Аутиг U = U_{total} – Th/3 [Wignall, Myers, 1988].

Таблица 7. Rb-Sr характеристики растворимой фракции (1 N HCl) фосфоритов керносской свиты Среднего Урала

| Образец | СП*, % | Rb, мкг/г | Sr, мкг/г | ⁸⁷ Rb/ ⁸⁶ Sr | ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr изм. | ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr перв.** |
|----------|--------|-----------|-----------|------------------------------------|---|--|
| Mz10-2-1 | 46.7 | 13.3 | 2560 | 0.0151 | 0.72499 | 0.72487 |
| Mz10-2-2 | 49.0 | 17.1 | 2480 | 0.0199 | 0.72513 | 0.72497 |
| Mz10-2-3 | 36.4 | 10.0 | 2260 | 0.0127 | 0.72530 | 0.72519 |
| Ks15-1 | 23.0 | 3.2 | 2340 | 0.0039 | 0.71298 | 0.71295 |
| Ks15-2 | 9.2 | 1.9 | 930 | 0.0059 | 0.71493 | 0.71488 |
| Ks15-3 | 16.0 | 4.7 | 2230 | 0.0061 | 0.71433 | 0.71428 |

Примечание. * – силикокластическая примесь, ** – первичное отношение, вычисленное исходя из предположения о возрасте фосфоритов 580 млн лет.

матрице; 3 – конкреционными образованиями, развивающимися в виде слоев с микрозернистой структурой в алеврито-песчаном матрице (см. рис. 3в, г) (иногда с примесью кальцита). В отличие от широко распространенных зернистых (пеллетовых), такие фосфориты относятся к

бесструктурным, по терминологии Р.П. Шелдона [Sheldon, 1981; Ильин, 2008], или ленточно-слоистым [Бушинский, 1966], не содержащим фосфатных зерен. Сравнение с близкими по возрасту литотипами фосфоритов различных эдиакарских бассейнов показывает, что керносские фосфори-

ты имеют сходство с описанными А.Ф. Георгиевским [1986, 2016] конкреционно-слоевыми афанитовыми фосфоритами и их брекчиями на примере Окино-Хубсугульского фосфоритонного бассейна. В то же время в отличие от последних, а также эдиакарских фосфоритов бассейна Янцзы, уральские не имеют ассоциации ни с кремнями, ни с доломитами. Фосфатный афанитовый конкреционный цемент пропитывает непосредственно песчано-глинистый матрикс вмещающих терригенных отложений.

Ряд признаков преобразования обломочных зерен песчаников и глинистого вещества, наблюдаемых под микроскопом (широкое развитие конформно-инкорпорационной структуры песчаников, иллитовые каймы по периферии фосфоритовых обломков, гидрослюдизация полевых шпатов и глинисто-фосфоритового цемента, зачатки микрогрануляции кварца) указывает на высокую степень перекристаллизации осадочного материала, соответствующую начальной стадии метазенеза [Логвиненко, 1968; Япаскурт 1999 и др.].

Высокой степени преобразования песчаного каркаса брекчий соответствуют и катагенетические изменения самого фосфоритового вещества обломков конкреций. Величина параметра a элементарной ячейки кристаллической решетки изученных апатитов — 0.9359–0.9362 нм соответствует фторкарбонатапатиту, и близка типовым значениям апатитов из эдиакарских фосфоритов. По данным А.В. Ильина [2008], величина параметра a элементарной ячейки обратно пропорциональна содержанию углекислоты в кристаллической структуре осадочного апатита (франколита). Впервые этот вывод был получен Б.М. Масленниковым и Ф.А. Кавицкой [1956] при анализе отечественных месторождений фосфоритов различного возраста. Максимальные концентрации CO_2 , замещающего P_2O_5 , присущи относительно молодым, кайнозойским желваковым фосфоритам. В последних величина параметра a элементарной ячейки составляет 0.9300–0.9320 нм, но по мере удрежнения геологического возраста фосфоритов параметр a увеличивается, для эдиакарских бесструктурных и зернистых достигая значительный 0.9367–0.9371 нм. В соответствии с выводом Дж. Мак-Артура [McArthur, 1978] о постоянстве первичного состава осадочного франколита, в нем содержится более 6% CO_2 (до 6.82% — по [Масленников, Кавицкая, 1956]), однако в процессе катагенеза карбонат-ион постепенно полностью замещается фосфат-ионом.

В нашем случае низкое содержание углекислоты в фосфорите керносской свиты подтверждено современными физическими методами (не только рентгеновским, но также и данными ИКС) и находится в полном соответствии с высокой степенью катагенетических преобразований вмеща-

ющих глинисто-песчаных отложений серебрянской серии венда. Данные рамановской спектроскопии, выполненные в отдельных точках шлифов, не подтвердили присутствия углекислоты, что указывает на значительное эпигенетическое преобразование изученного фосфорита и близость его состава к фторapatиту. Присутствие карбонат-аниона в пробах, выявленное по данным ИКС и термического анализа, по данным рамановского рассеяния не отмечено. Последнее, вероятно, может быть обусловлено несколькими факторами: малым количеством карбонат-иона, неравномерным его распределением или недостаточной чувствительностью спектрометра при анализе малой удельной площади поверхности, приходящейся на единицу массы исследуемого вещества.

При термическом анализе в фосфоритах керносской свиты обнаружены эндотермические эффекты, указывающие на присутствие ряда примесей. Они могут быть связаны как с присутствием термоактивных минеральных фаз, так и со сложным составом самого фосфорита. Фторapatит считается термоинертным минералом [Термический ..., 1974], однако, появление эндотермических пиков при температурах 35–215 и 750–850°C на кривых ДТА, предполагает присутствие в составе апатита низкотемпературной воды и углекислоты. Причем, эндоэффект 750–850°C предшествует более высокотемпературной диссоциации карбоната (доломит, кальцит), если он присутствует в составе фосфорита. В зависимости от количества углекислоты в формуле, минерал относится к фторкарбонатапатиту, франколиту или курскиту (в последнем 25% фосфора замещено углеродом [Блисковский, 1976]). Для изученных фосфоритов характерны эндотермические пики в интервале 700–1000°C (см. табл. 3), которые рассматриваются нами как диссоциация $(\text{CO}_3)^{2-}$ в составе апатита, при отсутствии карбонатных минералов по данным рентгенофазового анализа (за исключением образцов фосфоритов из разреза на р. Сылвица с высоким содержанием кальцита). Учитывая присутствие на ИК спектрах небольших пиков ~ 1430 и 1453 см^{-1} , относящихся к аниону $(\text{CO}_3)^{2-}$ в связи с анионом $(\text{PO}_4)^{3-}$, можно сделать вывод, что фосфориты керносской свиты представлены фторкарбонатапатитом с невысоким (0.1–0.8%) содержанием углекислоты.

Данным термического анализа и ИКС о небольшой примеси $(\text{CO}_3)^{2-}$ и воды в фосфорите не противоречат результаты электронного-зондового микроанализа: в микрозернистом фосфоритовом цементе наблюдается пониженная средняя величина суммы оксидов (98.21%) по сравнению с аналогичным значением для кристаллов вторичного апатита — 100.21%. Соответственно, среднее содержание фтора в первичном фосфо-

ритовом цементе ниже по сравнению с вторичным апатитом: 3.35 и 3.62% (см. табл. 5).

Катагенетическая перекристаллизация фосфатного цемента обломков фосфоритов отчетливо выявляется при увеличениях электронного микроскопа (микронзондовый анализатор). На микрофотографиях отчетливо выделяется основная масса первичного бесструктурного фосфорита, типичного для позднедокембрийских отложений, с тонкорассеянными в нем алеврито-глинистыми аллотигенными обломками [Ильин, 2008; Георгиевский, 2016]. В то же время, в этой насыщенной терригенным материалом фосфоритовой массе выделяются участки размером в первые десятки микрон чистого, свободного от терригенных компонентов фосфорита. Такие участки располагаются около терригенных обломков кварца и приобретают полигональную структуру, образованную кристаллами апатита размером до 10–20 мкм; чаще очень мелкие, хорошо окристаллизованные индивиды апатита (размером в первые микроны) образуют зубчатые контакты фосфатного цемента с кварцевыми зернами, вдаваясь в последние (см. рис. 7). Таким образом, фосфатное вещество оказывает корродирующее воздействие на кремнезем. Активная коррозия кварца фосфатами в катагенезе связана, вероятно, со щелочными условиями катагенетических преобразований, возникающими в присутствии фосфорита – возможно, в результате перекристаллизации ранедиagenетического франколита и потерей им углекислоты. Так, например, активная катагенетическая коррозия апатитом обломочных зерен кварца и плагиоклаза описана для фосфоритов стрельногорской свиты среднего рифея, где “... на контакте с терригенными зернами наблюдаются бесцветные короткопризматические (0.04 мм) кристаллы апатита. Коррозия развивается по краям их зерен, но фосфатный материал также внедряется “сосульчато” вглубь зерен ...” [Ивановская, Занин, 2008, с. 95].

Для Окино-Хубсугульского фосфоритового бассейна отмечены факты развития апатита по кварцу, полевому шпату и слюде [Георгиевский, 2016]. Следует отметить, что для керносской свиты коррозия слюды апатитом не характерна.

При перекристаллизации первичного фосфатного цемента конкреций и образовании вторичного апатита заметно меняется химический состав фосфорита, происходит очищение фосфата кальция от кремнезема и других компонентов, составляющих терригенные минералы (глинозем, MgO, K₂O). Резко уменьшается количество железа при перекристаллизации, при незначительном изменении содержания серы. Предположительно, это может быть несulfидное железо в фосфатном цементе, изоморфно входящее в кристаллическую структуру апатита (?), однако по-

добный изоморфизм для катиона Fe²⁺ не типичен [Pasero et al., 2022], что, вероятно, и объясняет заметное уменьшение содержания железа во вторичном апатите по сравнению с первичными фосфоритами. Количество Na₂O в апатитах обеих групп незначительное, что указывает на вынос натрия на стадии глубокого катагенеза вместе с карбонат-ионами [Занин и др., 1979, 1985; McArthur, Walsh, 1985]. Вынос карбоната так же, как щелочных и щелочноземельных металлов из фосфоритов в процессах катагенеза способствовал “ощелачиванию” среды и коррозии зерен кварца и полевого шпата.

Средние содержания фтора, по данным микронзондового анализа, в группах первичных фосфоритов и вторичных апатитов составляют соответственно 3.35 и 3.62% (см. табл. 5). В чистом фторапатите содержание фтора составляет 3.77% [Занин, 1975]. При этом средняя величина F/P₂O₅ в выделенных группах фосфатов достигает, соответственно 0.091 и 0.093, в стехиометрическом апатите – 0.095 [Занин, 1975], то есть наблюдается постепенное приближение к стехиометрическим параметрам по мере перекристаллизации апатита в катагенезе. По данным А.В. Ильина [2008], для эдиакарских фосфоритов величина F/P₂O₅ приближается к 0.089 и наиболее близка к значению этого отношения во фторапатите. В карбонатсодержащем фосфорите из разреза на р. Сыльвица отмечается снижение средней величины F/P₂O₅ до 0.068, вероятно, за счет примеси карбонат-иона.

Вода в фосфоритах, как правило, присутствует в молекулярном виде, поэтому не включается в формулу и составляет от 0.3–0.6 до 3–4% [Блисковский, 1983]. При термическом анализе фосфоритов керносской свиты (см. табл. 3) отмечены потери веса в интервале температур 35–215°C, указывающие на примесь низкотемпературной воды (0.15–1.0%). Только для тяжелой фракции пробы 1004 отмечен эндотермический пик (400–700°C) с потерями массы 0.6%, которые можно связать с группой (ОН)[–] изоморфно замещающей фтор в анионной части апатита. Интересно, что именно в тяжелой фракции пробы 1004 потери массы в наиболее высокотемпературном интервале (900–1100°C) составляют всего 0.05%, тогда как в других пробах они достигают 0.16–0.36% и, вероятно, связаны с возгонкой фтора в связи с началом диссоциации апатита. В этой же пробе отмечены и самые низкие потери массы в интервале 700–900°C, связанные с диссоциацией CO₂. Вероятно, локально фторкарбонатапатит был замещен фторгидроксилапатитом, что обычно связывается с гидротермальными изменениями при тектоническом воздействии [Ильин, 2008].

Накопление и распределение РЗЭ в фосфоритах определяется заимствованием этих элементов

из морской и поровой воды, как показано Г.Н. Батуриным с соавторами [1972], причем со временем содержание РЗЭ в фосфоритах увеличивается, а распределение их соответствует окружающему флюиду [Холодов, 2006]. На примере эдиакарских фосфоритовых брекчий, испытавших многократный переыв, показано дальнейшее повышение суммы РЗЭ [Ильин, 2008]. Неоднократным переотложением конкреций могут объясняться высокие суммы РЗЭ в керносских фосфоритах, это касается и иттрия. Тип распределения РЗЭ в керносских фосфоритах имеет как черты сходства, так и различия с эдиакарскими фосфоритами различных бассейнов.

Особенностью древних фосфоритов является дефицит иттриевых лантаноидов, значение La/Yb составляет 15–16 [Ильин, 2008], что соответствует и керносским фосфоритам (La/Yb варьирует от 20 до 30). В целом сглаженный тренд распределения PAAS-нормированных РЗЭ похож на эдиакарские бассейны Марокко, Хубсугул и Янцзы [Ильин, 2008; Маслов, 2017], однако керносские фосфориты резко отличаются наличием положительных аномалий: слабой Ce и сильной Eu, в то время как во всех других бассейнах присутствует сильная отрицательная Ce и отсутствует положительная Eu аномалии. Закономерности распределения РЗЭ в доордовикских фосфоритах разных регионов мира были обобщены недавно в обширной сводке [Маслов, 2017] с выводом о неоднозначности геохимических критериев для реконструкции параметров среды фосфоритообразования. Накопление европия может объясняться редокс-обстановками в керносском бассейне, в т.ч. с присутствием сероводорода [McRae et al., 1992] в обогащенных ОВ осадках во время раннедиагенетической литификации фосфатного матрикса. Некоторое количество европия может быть связано с полевыми шпатами вмещающих глинистых алевролитов. Значения Ce аномалии в апатитах могут рассматриваться как первичные при отсутствии положительной корреляции между указанным параметром и La_{PAAS}/Sm_{PAAS} , при условии, что $La_{PAAS}/Sm_{PAAS} > 0.35$ [Morad, Felitsyn, 2001]. В нашем случае величина La_{PAAS}/Sm_{PAAS} варьирует в интервале от 0.4 до 1.6 при слабой корреляции с Ce/Ce^* ($r = 0.5$), что предполагает сохранение первичной Ce аномалии. На это же может указывать отсутствие отрицательной корреляции ($r = 0.1$) между Ce аномалией и Dy_{PAAS}/Sm_{PAAS} , как следует из работы [Shields, Stille, 2001].

Карбонатсодержащий фосфорит пробы Ks15-2-f при нормировании на PAAS показывает распределение РЗЭ с относительным обогащением средними и тяжелыми лантаноидами и ярко выраженной положительной аномалией Eu. Относительное деплетирование легких РЗЭ является

типичным для карбонатных минералов при PAAS-нормировании [Тэйлор, Мак-Леннан, 1988], однако обогащение тяжелыми лантаноидами может быть следствием процессов ремобилизации карбонатного материала при постдиагенетической перекристаллизации, когда обогащенные лигандами (HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^-) поровые воды захватывали преимущественно иттриевые лантаноиды [Vau, Moeller, 1992]. Факту перекристаллизации карбонатного материала не противоречит спаритовая структура кальцитового цемента в фосфоритах и повышенные концентрации в нем железа и марганца (см. табл. 5). Не исключено и участие диагенетических метасоматических процессов фосфатизации карбонатного матрикса [Георгиевский, 2016; Юдович и др., 2020].

Другие значимые для генезиса фосфоритов микроэлементы распределены в керносских фосфоритах следующим образом. Концентрации урана 6–8 г/т, что чуть выше, чем в бесструктурных фосфоритах Хубсугульского бассейна, но ниже, чем в зернистых фосфоритах ряда других эдиакарских бассейнов (4–20 г/т [Ильин, 2008]). Возможно, это связано с катагенетическим выносом урана, как было показано для фосфоритов стрельногорской свиты среднего рифея Туруханского поднятия в Сибири [Ивановская, Занин, 2008]. В афанитовых фосфоритах Хубсугульского бассейна наблюдаются пониженные концентрации РЗЭ (8–108 г/т здесь и далее в этом абзаце) и U (1–15), но явно повышенные концентрации Ba (720–8950), As (60–180) и Sr (2200–5200) — [Георгиевский, 2016], относительно керносских фосфоритов с концентрациями Ba (153–370), As (3.6–10.7) и Sr (822–2370), поэтому предполагать глубинный источник фосфора и указанных элементов для керносской свиты венда не приходится. Концентрации ряда микроэлементов в керносских фосфоритах находятся на уровне других эдиакарских фосфоритов [Ильин, 2008]: Zn — соответственно 16–53 и 20–60; V — 22–40 и 20–200, Ag — 0.2–1.1 и 0.1–1.4, Mo — 0.4–1.4 и 0.4–4, за исключением Cd, содержание которого в керносских фосфоритах более низкое (0.05–0.3 против 0.47–4.95).

Условия формирования фосфоритовых брекчий керносской свиты венда Среднего Урала реконструированы на основе полученных данных о строении разрезов, вещественном составе и геохимических характеристиках вмещающих отложений. Отложения керносской свиты накапливались в обстановках мелководного морского шельфа с многократным переывом обломочного материала на мигрирующих отмелях. Терригенный материал поступал в эти обстановки периодически, вероятно, во время импульсов выдвигания продельты [Grazhdankin, 2004; Гражданкин, Маслов, 2015]. Такие импульсы, вероятно, мар-

кируются пакетами с линзами гравелитов или слоями массивных и косослоистых песчаников, указывающими на высокоэнергетические обстановки седиментации. Сочетание грубозернистых прослоев с преобладающими в разрезе линзовидно- и косоволнистослоистыми песчаниками и алевритами может указывать на вертикальные движения уровня моря, резкое боковое смещение положения береговой линии [Plint, 2010] в обстановке мелководной зоны волнений внутреннего шельфа. В фосфоритах есть находки минерализованных остатков ископаемых микроорганизмов. В этих же отложениях присутствуют признаки жизнедеятельности микробных матов в виде специфических тонкослоистых текстур сморщивания (“слоновая кожа”), которые образовались в результате деформаций тонких алеврито-глинистых слоев мата при диагенетическом (?) обезвоживании органического вещества микробных колоний. Подобные текстуры, объединяемые под общим названием микробально-индуцированных седиментационных текстур (Microbially induced sedimentary structures (MISS)) считаются индикаторным признаком мелководных бассейновых условий фотической зоны в дофанерозойское время (криогений—эдиакарий), когда жизнедеятельность микробных сообществ не подавлялась более адаптированными многоклеточными организмами [Noffke, 2009].

Осадочные фосфориты, сформированные в морских обстановках в зоне карбонатной седиментации, часто наследуют С- и Sr-изотопные характеристики морской воды и вмещающих карбонатных осадков [Chen et al., 2004; Кузнецов и др., 2018; Кулешов и др., 2020]. В отличие от этого, фосфориты и фосфоритовые конкреции в морских терригенных осадках имеют изотопные характеристики, сильно сдвинутые в сторону силикостатических вмещающих пород [Овчинникова и др., 2008, 2013; Stüeken et al., 2021]. Например, значения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в раннедиагенетических фосфоритовых конкрециях из аргиллитов раннерифейской зигазино-комаровской свиты Южного Урала имеют значения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ много выше величин $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в среднерифейском океане (соответственно 0.7106–0.7128 против 0.7048–0.7058 [Кузнецов и др., 2008; Овчинникова и др., 2013]).

Полученные нами значения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в фосфоритовых брекчиях керносской свиты существенно отличаются от отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в морской воде позднего рифея и венда (неопротерозоя) — 0.7052–0.7088 [Кузнецов и др., 2014б; Kuznetsov et al., 2017]. Обогащение фосфоритов радиогенным ^{87}Sr могло быть обусловлено либо их образованием в палеобассейне, частично изолированном от океана, либо постседиментационной перекристаллизацией.

Наиболее простым объяснением высоких значений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в фосфоритах керносской свиты является постседиментационная перекристаллизация апатита, что отчетливо проявилось в широком развитии регенерационно-инкорпорационных структур, соответствующих начальной стадии метанеза. Более того, геохимические особенности апатитов, в частности повышенные величины отношения $\text{F}/\text{P}_2\text{O}_5$, также указывают на их катагенетическое преобразование. Изменение первичного отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в хемогенных минералах (апатитах и/или карбонатах) в присутствии алевроглинистой примеси происходит на постседиментационном этапе при поступлении радиогенного ^{87}Sr , выделенного из силикатных минералов. Такие изменения широко проявлены в глинистых известняках, фосфоритовых цементах и конкрециях в отложениях рифея Южного Урала [Кузнецов и др., 2006; Овчинникова и др., 2008, 2013; Семихатов и др., 2009]. В случае контаминации радиогенным ^{87}Sr , заимствованным из силикатных минералов, изменение отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в осадочном апатите должно быть пропорционально доли силикостатической примеси. Однако в нашем случае, при одинаковой степени катагенетического преобразования, прямая зависимость между значением $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в фосфоритах и высокой (от 9 до 43%) долей силикостатической примеси не столь очевидна. Кроме того, значение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в образцах фосфоритов, взятых из двух удаленных разрезов, образуют две группы, которые различаются между собой 0.7130–0.7149 (Сылвица) и 0.7249–0.7252 (Межевая Утка). Это различие предполагает, что кроме катагенетической перекристаллизации, существовал еще седиментационный или палеофациальный фактор, который повлиял на значение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в керносских фосфоритах.

Анализ изменений отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в системе озеро—залив—море, проведенный ранее при изучении современных раковин моллюсков опресненных водоемов Белого и Балтийского морей и Финского залива, показал зависимость значения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ от солености [Кузнецов и др., 2014а]. Концентрация Sr в карбонатных раковинах реки Нева и Ладожского озера в 4 раза ниже, чем в морских раковинах, а отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в речных раковинах повышается до 0.7149 и 0.7222, что резко отличается от современного океана — 0.7092 [Кузнецов и др., 2012]. Установленные зависимости отражают смешение в системе “морская—пресная вода”.

В настоящее время Sr-изотопная характеристика воды в реке Нева и в горловине Финского залива отражает усредненное значение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, сформированное при размыве архей-протерозойских пород Фенноскандинавского (Балтийского)

щита и палеозойских пород Русской платформы. В венде осадочный чехол на Восточно-Европейской платформе (ВЕП) еще отсутствовал, поэтому можно допустить, что изотопный состав стронция в континентальных водах ВЕП формировался только при размыве пород аналогичных по составу архей-протерозойским породам Фенноскандинавского (Балтийского) щита. Таким образом, отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в современном Ладожском озере (0.7222) наиболее близко отражает состав континентальных вод в позднем докембрии. Отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в реках северо-западной части Фенноскандинавского щита из областей, сложенных только гранито-гнейсами достигает 0.7306 [Aberg, Wickman, 1987]. Эти реки стекают в Ботнический залив Балтийского моря и Ладожское озеро. Здесь важно отметить, что в водосборном бассейне Фенноскандинавского (Балтийского) щита к северу от Ладожского озера размываются не только гранито-гнейсы, метавулканы и метатерригенные породы, но большие по объему поля раннепротерозойских мраморов. К последним, относятся ятулийские доломиты туломозерской свиты, распространенные на всей территории Карельского кратона, и свекофенские кальцитовые мрамора сортавальской серии, вскрытые в Северном Приладожье. Отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в ятулийских доломитах варьирует в пределах 0.7034–0.7044 [Горохов и др., 1998; Kuznetsov et al., 2010], в кальцитах и доломитах Рускеалы – соответственно 0.7048–0.7049 и 0.7046–0.7052 [Кузнецов и др., 2021], а в кальцитах Ювени – 0.7048–0.7053 [Горохов и др., 2021]. Размыв карбонатных пород с низким (0.7034–0.7053) отношением $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ вносит заметный вклад в изотопный баланс водосборного бассейна Ладоги, поэтому отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в нем высокое (0.7222), но ниже, чем гранито-гнейсовых областях щита.

Поскольку Южноуральский палеобассейн был сформирован вблизи окраины ВЕП, можно допустить, что петрографический состав пород, размываемых в вендское время, был похож на современный петрофонд водосборного бассейна этой же платформы. В вендское время в области размыва присутствовали, помимо пород архей-протерозойского окружения и фундамента ВЕП, терригенные и карбонатные породы рифея современного Башкирского поднятия. Песчано-глинистые породы рифея этого поднятия принесли стронций с высоким отношением $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, тогда как осадочные карбонатные породы имели значения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ от 0.7046 до 0.7065 [Кузнецов и др., 2006; Семихатов и др., 2008], мергели (глинистые известняки) до 0.7129 [Kuznetsov et al., 2010], а сидериты – 0.7226–0.7391 [Кузнецов и др., 2005]. Как следствие, рифейские породы могли поставлять стронций с разным изотопным

отношением, как с очень низким, так и очень высоким – от 0.7046 до 0.7391. Таким образом, петрографический состав рифейской “окраины”, которая могла размываться в вендское время, был похож на состав архей-протерозойского фундамента ВЕП. Это позволяет предполагать, что бассейн осадконакопления, в котором формировались керносские фосфориты с отношением $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в них 0.7130–0.7250 мог быть частично изолирован от океана и имел значительный приток континентальной воды в вендское время.

Литологические особенности фосфоритсодержащих толщ, представленных пачками полевошпат-кварцевых песчаников и алевролитов с линзами гравелитов и обломками фосфоритов, не позволяют однозначно трактовать палеофациальные обстановки в пользу открыто-морских. Отсутствие в разрезе карбонатных пород и преобладание разномерных обломочных пород (от алевролитов до гравелитов) с широким набором линзовидно- и косослоистых текстур указывают, скорее, на гидродинамически активный режим, с периодическим поступлением обломочного материала, вероятно, из дельт. Таким образом, одной из причин наблюдаемых высоких значений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в фосфоритах могло быть их отложение в водоеме, частично изолированном от океана. При этом в акваторию, в которой отлагались фосфориты, поступало большое количество речной воды. Важно отметить, что значения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в образцах из отдельно взятых разрезов различаются между удаленными локациями: 0.7130–0.7149 (Сылвица) и 0.7249–0.7252 (Межевая Утка). Этот факт указывает на очень высокую вероятность того, что формирование керносских фосфоритов происходило либо вблизи устьев двух разных рек, либо вблизи одной и той же реки, но с разной пропорцией смешения морской и пресной воды. Последнее может свидетельствовать, что фосфориты из разреза р. Сылвица формировались в более морской обстановке, чем фосфориты из разреза р. Межевая Утка. В современном разрезе эти разрезы удалены друг от друга на 40 км. Такое же расстояние разделяет современные бассейны Ладожского озера и Финского залива, при этом отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в Ладоге составляет 0.7222, а в Финском заливе 0.7111 [Кузнецов и др., 2014а]. Таким образом, резкое изменение состава водосборного бассейна в пределах первых десятков километров не является исключительным с геолого-географических позиций.

Фосфоритонакоплению благоприятствовали низкоэнергетические условия среды седиментации мелководного шельфа. Образование фосфоритовых корок происходило в раннем диагенезе песчано-глинистых осадков, обогащенных органическим веществом. Биопродуктивность придонных вод и осадков являлась основой для на-

копления фосфатного материала, его утилизации из морской воды [Геворкян и др., 1990; Батури, 2004]. Вероятно, эти маломощные корки формировались в верхней части осадка. Представляется, что определяющее значение для образования фосфоритовых корок имел окислительно-восстановительный и кислотно-щелочной барьер ниже раздела вода—осадок в соответствии с моделью [Батури, 1978 и др.; Савенко, 1979 и др.; Холодов, 2006 и др.] на основе диффузионно-диагенетического механизма. Источник фосфора был биохомогенным [Батури, 1978] и определялся активностью и массой накопленного органического вещества в осадках. В поровых водах зоны раннего диагенеза накапливался растворенный фосфат кальция. Его осаждение происходило в нелигифицированном органогенно-глинистом илу из пересыщенных поровых вод в благоприятных для осаждения тонкодисперсного апатита слабо восстановительных [Батури, Савенко, 1985] и слабо щелочных [Холодов, 2006] условиях. По экспериментальным данным, уменьшение карбонатной щелочности (в основном определяемой

содержанием иона HCO_3^-) в поровых водах верхней части донных отложений создавало геохимический барьер для первичного осаждения аморфного фосфорита [Савенко, 1979]. По мнению Г.Н. Батурина и В.С. Савенко [1985, с. 973], "... оптимальные условия для роста фосфоритовых конкреций создаются, очевидно, при контакте мелководных восстановленных биогенных осадков с кислородсодержащими придонными водами". Таким образом, отложение тонкодисперсного апатита происходит "вблизи границы раздела вода—дно" [Савенко, 2008, с. 528]. Относительно быстрая, по сравнению с вмещающими терригенными отложениями, литификация и раскристаллизация коллоидного фосфатного вещества приводила к дальнейшему уменьшению растворимости и образованию конкреций (корок, слойков-конкреций). Это и обеспечило их сохранение при локальных размывах отложений во время штормов или катастрофических паводков, достигавших мелководного шельфового бассейна. Многократный перемыв и вынос относительно легких терригенных компонентов осадка способствовали сортировке обломочных частиц и создавали условия для скопления относительно тяжелых, полуокатанных фрагментов фосфоритовых конкреционных корок в пониженных участках дна в виде маломощных линз брекчий и гравелитов.

Восстановительные геохимические условия формирования фосфоритов реконструируются не только по литологическим признакам, но и по геохимическим критериям, в том числе по выраженной в фосфоритах положительной аномалии европия (обогащение Eu^{2+}), которая слабее про-

явлена во вмещающих песчано-сланцевых отложениях; а также по положительной цериевой аномалии (см. табл. 6, рис. 8).

Аноксические условия раннего диагенеза фосфоритоносных осадков керносской свиты подтверждаются комплексом геохимических индикаторов Mo/Mn , V/Cr , V/(V + Ni) , Аутиг U , Ni/Co (выбраны по [Маслов, 2005] и ссылки там), значения которых представлены в табл. 6. Для обогащенных фосфоритов (4 пробы) большинство (15 из 24) индикаторных модулей указывает на застойные (дизоксидно-аноксические) обстановки (см. табл. 6, отмечены жирным курсивом). Во вмещающих алевроглинистых сланцах (3 пробы) — значения только 4 из 18 приведенных модулей соответствуют восстановительной среде. Вероятно, условия для образования фосфоритовых корок-конкреций возникали в локальных обстановках с низким содержанием кислорода, в верхнем слое осадка, где работал диффузионно-диагенетический механизм осаждения апатита [Батури, Савенко, 1985].

Редокс-условия диагенеза могли способствовать образованию сульфидов в осадках. Тонкая вкрапленность пирита явно обогащает обломки фосфорита в брекчиях с высоким содержанием Ov (см. рис. 4в, г), т.е. пирит мог образоваться на ранних стадиях формирования фосфоритовых прослоев, еще до их взламывания и переноса фрагментов в места накопления брекчий. С другой стороны, пирит развивается в виде такой же мелкой вкрапленности кубических кристаллов и округлых фрамбоидов в интерстициях между псаммитовыми зернами глинисто-песчаного матрикса брекчий, являясь более поздним (диагенетическим) образованием (см. рис. 4д, е), сформировавшимся в сульфат-редукционных процессах, которые протекали уже в накопившихся брекчиях. Можно предположить, что пиритизация является наложенным процессом на уже сформированную брекчию и, судя по присутствию фрамбоидальных зерен пирита как в фосфоритовых обломках, так и в глинисто-песчаном матриксе, является следствием процессов биосульфатредукции, протекавшей после образования брекчиевых прослоев. Подобная стадийность образования пирита как на этапе раннедиагенетического образования фосфорита в восстановительных условиях, так и на постдиагенетическом этапе, приведена для среднекаменноугольных фосфоритов Лемвинской структурно-формационной зоны Приполярного Урала [Салдин, 2016]. Такой последовательности образования: сначала фосфаты, а затем пирит, не противоречит факт образования пирита в более восстановительных условиях и на относительно поздней стадии диагенеза осадков.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Литотипы фосфоритов в керносской свите венда на западном склоне Среднего Урала представлены конкреционными слойками с микрозернистой структурой, обособляющимися в глинисто-песчаном матриксе и брекчиями, состоящими из плитчатых обломков в гравелито-песчаном матриксе.

Корки афанитового фосфорита сформировались в раннем диагенезе ниже границы вода–осадок в восстановительных условиях. Фосфоритовые брекчии образовались в результате размыва глинисто-песчаных осадков с конкреционными слойками, выхода последних на поверхность дна (аналоги hard-ground), разрушения и переотложения фосфоритовых обломков в понижениях рельефа мелководного шельфового бассейна с признаками присутствия акантоморфитов и микробиальных матов.

Обломки бесструктурного фосфорита в составе брекчиевых горизонтов представлены скрытокристаллическим фторкарбонатапатитом, содержащим небольшое количество низкотемпературной воды, что подтверждается комплексом физических методов (рентгенофазовый, термический анализ, рамановская и ИК спектроскопия) и является реликтовым признаком первичного-осадочного фосфорита (франколита).

В составе фосфоритов выделен первичный криптокристаллический (размеры кристаллов до первых мкм) апатитовый цемент и вторичный фторапатит, представленный идиоморфными кристаллами (размер до 10 мкм), часто развивающимися на контактах криптокристаллического апатитового цемента с кварцевыми зёрнами, подвергающимися коррозии.

По мере перекристаллизации фосфорита в катагенезе, наблюдается постепенное приближение к стехиометрическим параметрам фторапатита. Во вторичном апатите уменьшается содержание компонентов, связанных с терригенными минералами (SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , MgO , K_2O) и возрастает количество фосфора, кальция и фтора; величины отношения $\text{F}/\text{P}_2\text{O}_5$ и параметра α элементарной ячейки вторичных фторапатитов соответствуют большинству эдиакарских фторкарбонатапатитов крупных фосфоритовых бассейнов.

Восстановительные условия образования первичных раннедиагенетических фосфоритов керносской свиты подтверждаются положительными аномалиями Ce и Eu в апатите и значениями шести геохимических индикаторов диоксидно-аноксических условий.

Полученные Sr-изотопные данные позволяют предполагать, что фосфориты керносской свиты формировались в палеобассейне со значительным участием континентальных вод. Обнаружен-

ное различие значений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в фосфоритах из двух удаленных друг от друга разрезов Межевая Утка (0.7249–0.7252) и Сыльвица (0.7130–0.7149), возможно, свидетельствует об их формировании в зонах палеобассейна, которые подвергались влиянию двух разных источников пресных континентальных вод, смешивавшихся с морскими водами; или в зонах, характеризовавшихся различным влиянием одного и того же источника, что приводило к смешиванию морской и пресной воды в разных пропорциях. Фосфориты из разреза по р. Сыльвица, по-видимому, формировались в относительно более морской обстановке, чем фосфориты разреза по р. Межевая Утка.

Катагенетическое преобразование Rb-Sr изотопной системы фосфоритов происходило за счет контаминации радиогенным ^{87}Sr из терригенно-глинистого матрикса, но заметные различия значений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ между фосфоритами из двух удаленных друг от друга разрезов отражают, скорее, особенности седиментационных обстановок.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны А.В. Маслову (ИГГ УрО РАН, ГИН РАН) за инициативу в организации работ по комплексному изучению фосфоритов венда Среднего Урала, А.В. Колесникову и Д.В. Гражданкину (ИНГГ СО РАН, Новосибирск) – за консультации по палеофациальному анализу и предоставленные образцы, Н.П. Горбуновой, Л.А. Татариновой, Г.А. Аввакумовой – за выполнение химических анализов, Н.В. Чередниченко и Д.В. Киселевой – за выполнение анализов методом ICP-MS, В.Г. Петрищевой и О.Л. Галаховой – за выполнение термического и рентгенофазового анализа (ЦКП ИГГ УрО РАН), скрупулезному рецензенту и научному редактору, многочисленные замечания которых способствовали улучшению текста.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке тем НИР ИГГ УрО РАН (№ 123011800013-6) и ИГГД РАН (№ FMUW-2021-0003), при использовании оборудования ЦКП “Геоаналитик” и АИРИЗ. Дооснащение и комплексное развитие ЦКП “Геоаналитик” ИГГ УрО РАН осуществляется при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, Соглашение № 075-15-2021-680.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аблизин Б.Д., Ключина М.Л., Курбацкая Ф.А., Курбацкий А.М. Верхний рифей и венд западного склона Среднего Урала. М.: Наука, 1982. 140 с.
- Батулин Г.Н. Фосфориты на дне океанов. М.: Наука, 1978. 232 с.

- Батулин Г.Н.* Фосфатонакопление в океане. М.: Наука, 2004. 464 с.
- Батулин Г.Н., Блисковский В.З., Минеев Д.А.* Редкоземельные элементы в фосфоритах со дна океана // Докл. АН СССР. 1972. Т. 207. № 4. С. 954–957.
- Батулин Г.Н., Савенко В.С.* О механизме образования фосфоритовых конкреций // Океанология. 1985. Т. XXV. № 6. С. 970–973.
- Блисковский В.З.* О курските и франколите // Литология и полез. ископаемые. 1976. № 3. С. 75–84.
- Блисковский В.З.* Вещественный состав и обогатимость фосфоритовых руд. М.: Недра, 1983. 200 с.
- Бушинский Г.И.* Древние фосфориты Азии и их генезис. М.: Наука, 1966. 193 с.
- Геворкян В.Х., Батулин Г.Н., Чугунный Ю.Г.* Фосфориты и фосфатизированные породы Атлантического и Индийского океанов. Киев: Наукова думка, 1990. 188 с.
- Георгиевский А.Ф.* Харанурское фосфоритовое месторождение // Литология и полез. ископаемые. 1986. № 4. С. 71–85.
- Георгиевский А.Ф.* Афанитовый генетический тип промышленных фосфоритов: геологические особенности, типы руд, перспективные технологии обогащения и утилизации отходов (на примере Окино-Хубсугульского бассейна) / Автореф. дисс. ... доктора геол.-мин. наук. М.: МГУ, 2016. 48 с.
- Горохов И.М., Кузнецов А.Б., Мележик В.А. и др.* Изотопный состав стронция в верхнеятулийских доломитах туломозерской свиты, Юго-Восточная Карелия // Докл. АН. 1998. Т. 360. № 4. С. 533–536.
- Горохов И.М., Кузнецов А.Б., Азимов П.Я., Дубинина Е.О., Васильева И.М., Ризванова Н.Г.* Sr- и C-изотопная хемотратиграфия метакarbonатных пород палеопротерозойской сортавальской серии, Фенноскандинавский щит, северное Приладожье // Стратиграфия. Геологическая корреляция. 2021. Т. 29. № 2. С. 3–22.
- Гражданкин Д.В., Марусин В.В., Меерт Дж., Крупенин М.Т., Маслов А.В.* Котлинский горизонт на Южном Урале // Доклады Академии наук. 2011. Т. 440. № 2. С. 201–206.
- Гражданкин Д.В., Маслов А.В., Крупенин М.Т., Ронкин Ю.Л.* Осадочные системы сълвицкой серии (верхний венд Среднего Урала). Екатеринбург: УрО РАН, 2010. 279 с.
- Гражданкин Д.В., Маслов А.В.* Место венда в международной стратиграфической шкале // Геология и геофизика. 2015. Т. 56. № 4. С. 703–717.
- Занин Ю.Н., Гилинская Л.Г., Красильникова Н.А. и др.* Типоморфизм фосфатов кальция фосфоритов // Геология рудных месторождений. 1985. № 4. С. 85–103.
- Занин Ю.Н., Кривошуккая Л.М., Вахрамеев А.И. и др.* Преобразования состава и структуры фосфатов кальция фосфоритов в условиях катагенеза и выветривания и влияние этих преобразований на растворимость // Вещественный состав фосфоритов. Новосибирск: Наука, 1979. С. 27–45.
- Занин Ю.Н.* Вещественный состав фосфатоносных кор выветривания и связанных с ними месторождений фосфатов. Новосибирск: Наука, 1975. 192 с. (Тр. Института геологии и геофизики. Вып. 195)
- Ивановская А.В., Занин Ю.Н.* Фосфориты стрельногорской свиты среднего рифея Туруханского поднятия, Восточная Сибирь // Литосфера. 2008. № 1. С. 90–99.
- Ильин А.В.* О южном шельфе Сибирского континента в позднем докембрии и кембрии // Геология и геофизика. 1979. № 8. С. 10–19.
- Ильин А.В.* Древние (эдиакарские) фосфориты. М.: ГЕОС, 2008. 160 с.
- Карпухина Е.В., Первов В.А., Журавлев Д.З.* Петрология щелочного вулканизма – индикатора поздневендского рифтогенеза, западный склон Урала // Петрология. 2001. Т. 9. № 5. С. 480–503.
- Крупенин М.Т.* Особенности химического состава доломитов в вулканогенно-терригенных отложениях североуральской серии Кваркушко-Каменногорского мегантиклинория // Ежегодник-2008. Екатеринбург, 2009. С. 63–67. (Тр. ИГГ УрО РАН. Вып. 156)
- Крупенин М.Т., Замятин Д.А., Панкрушина Е.А., Галахова О.Л., Галанкина О.Л.* Вещественный состав фосфоритов керносской свиты нижнего венда Среднего Урала // Ежегодник-2017. Екатеринбург, 2018. С. 113–122. (Тр. ИГГ УрО РАН. Вып. 165)
- Кузнецов А.Б., Овчинникова Г.В., Крупенин М.Т., Горохов И.М., Маслов А.В., Каурова О.К., Эльмис Р.* Формирование и преобразование карбонатных пород и сидеритовых руд бакальской свиты нижнего рифея (Южный Урал): Sr-изотопная характеристика и Pb-Pb возраст // Литология и полез. ископаемые. 2005. № 3. С. 227–249.
- Кузнецов А.Б., Семихатов М.А., Маслов А.В., Горохов И.М., Прасолов Э.М., Крупенин М.Т., Кислова И.В.* Sr- и C-изотопная хемотратиграфия типового разреза верхнего рифея (Южный Урал): новые данные // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2006. Т. 14. № 6. С. 25–53.
- Кузнецов А.Б., Семихатов М.А., Горохов И.М.* Изотопный состав Sr в водах Мирового океана, окраинных и внутренних морей: возможности и ограничения Sr-изотопной хемотратиграфии // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2012. Т. 20. № 6. С. 3–19.
- Кузнецов А.Б., Макарихин В.В., Покровский Б.Г., Константинова Г.В.* $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ и $\delta^{18}\text{O}$ хемотратиграфия и фациальные условия обитания плейстоценовых моллюсков Карелии (пос. Гридино) // Доклады Академии наук. 2014а. Т. 459. № 2. С. 198–202.
- Кузнецов А.Б., Семихатов М.А., Горохов И.М.* Возможности стронциевой изотопной хемотратиграфии в решении проблем стратиграфии верхнего протерозоя (рифей и венда) // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2014б. Т. 22. № 6. С. 3–25.
- Кузнецов А.Б., Васильева И.М., Ситкина Д.Р., Смирнова З.Б., Каурова О.К.* Возраст карбонатных пород и фосфоритов в чехле Тувино-Монгольского микроконтинента // Доклады Академии наук. 2018. Т. 479. № 1. С. 44–48.
- Кузнецов А.Б., Горохов И.М., Азимов П.Я., Дубинина Е.О.* Sr- и C-хемотратиграфический потенциал палеопротерозойских осадочных карбонатов в условиях средне-температурного метаморфизма: мраморы Рускеалы, Карелия // Петрология. 2021. Т. 29. № 2. С. 172–194.
- Кулешов В.Н., Георгиевский А.Ф., Бугина В.М.* Изотопный состав ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) и генезис карбонатов фосфоритовых месторождений Малого Каратау (Казахстан) // Литология и полез. ископаемые. 2020. № 2. С. 131–152.
- Курбацкая Ф.А.* Минералого-петрографическая характеристика немых толщ западного склона Среднего Урала // Ученые записки Пермского ун-та. 1968. № 166. С. 151–176.
- Курбацкая Ф.А., Чирвинский Н.П.* Фосфатопоявления в отложениях косьвинской свиты на западном склоне Среднего Урала // Научные труды Пермского политех. ин-та. 1964. Вып. 2. № 12. С. 10–17.

- Масленников Б.М., Кавицкая Ф.А.* О фосфатном веществе фосфоритов // Докл. АН СССР. 1956. Т. 109. № 5. С. 990–992.
- Маслов А.В.* Осадочные породы: методы изучения и интерпретации полученных данных / Учебное пособие. Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 2005. 289 с.
- Маслов А.В.* Доордовикские фосфориты и палеоокеанография: краткий геохимический экскурс в систематику редкоземельных элементов // Литосфера. 2017. № 1. С. 5–30.
- Маслов А.В., Вовна Г.М., Киселёв В.И., Ронкин Ю.Л., Крупенин М.Т.* U-Pb-систематика обломочных цирконов из отложений серебрянской серии Среднего Урала // Литология и полез. ископаемые. 2012. № 2. С. 180–196.
- Маслов А.В., Меерт Д., Левашова Н.М., Ронкин Ю.Л., Гражданкин Д.В., Кузнецов Н.Б., Крупенин М.Т., Федорова Н.М., Ипатьева И.С.* Новые данные о возрасте ледниковых отложений венда Среднего Урала // Доклады Академии наук. 2013. Т. 449. № 3. С. 322–327.
- Маслов А.В., Подковыров В.Н., Гражданкин Д.В., Колесников А.В.* Верхний венд востока, северо-востока и севера Восточно-Европейской платформы: процессы осадконакопления и эволюция биоты // Литосфера. 2018. Т. 18. № 4. С. 520–542.
- Овчинникова Г.В., Кузнецов А.Б., Васильева И.М., Горохов И.М., Крупенин М.Т., Маслов А.В., Турченко Т.Л.* Pb-Pb возраст преобразования осадочных фосфоритов в нижнерифейских карбонатных отложениях саткинской свиты Южного Урала // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2008. Т. 16. № 2. С. 35–41.
- Овчинникова Г.В., Кузнецов А.Б., Васильева И.М., Горохов И.М., Крупенин М.Т., Гороховский Б.М., Маслов А.В.* Pb-Pb возраст и Sr-изотопная характеристика среднерифейских фосфоритовых конкреций: зигазино-комаровская свита Южного Урала. // Доклады Академии наук. 2013. Т. 451. № 4. С. 430–434.
- Савенко В.С.* О физико-химическом механизме образования морских фосфоритов // Докл. АН СССР. 1979. Т. 249. № 4. С. 972–976.
- Савенко А.В.* Физико-химический механизм образования современных морских фосфоритов в океане // Доклады Академии наук. 2008. Т. 418. № 4. С. 526–529.
- Салдин В.А.* Среднекаменноугольные фосфориты яйюской свиты в бассейне р. Няньворгавож (Лемвинская структурно-формационная зона) // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2016. № 9–10. С. 8–15.
- Семихатов М.А., Кузнецов А.Б., Маслов А.В., Горохов И.М., Овчинникова Г.В.* Стратотип нижнего рифея – бурзянская серия Южного Урала: литостратиграфия, палеонтология, геохронология, Sr- и C-изотопные характеристики карбонатных пород // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2009. Т. 17. № 6. С. 17–45.
- Тейлор С.Р., МакЛеннан С.М.* Континентальная кора: ее состав и эволюция. М.: Мир, 1988. 384 с.
- Термический анализ минералов и горных пород / В.П. Иванова, Б.К. Касатов, Т.Н. Красавина и др. Л.: Недра, 1974. 398 с.
- Холодов В.Н.* Эпохи фосфатонакопления и биохимия фосфоритов // Литология и полез. ископаемые. 1997. № 6. С. 563–576.
- Холодов В.Н.* Геохимия осадочного процесса. М.: ГЕОС, 2006. 608 с. (Тр. ГИН РАН. Вып. 574)
- Юдович Я.Э.* Геохимия осадочных пород (избранные главы): Учебное пособие. Компьютерная версия-2007. Сыктывкар: Кафедра геологии Сыктывкарского ун-та, 2007. 257 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Рыбина Н.В.* Геохимия фосфора. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2020. 512 с.
- Aberg G., Wickman F.E.* Variation of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in water from streams discharging into the Bothnian Bay, Baltic Sea // Nordic Hydrol. 1987. V. 18. P. 33–42.
- Andreev Yu.G.* The use of the serial-correlations concept in the figure-of-merit function for powder diffraction profile fitting // J. Appl. Crystallogr. 1994. V. 27. P. 288–297.
- Bau M., Moeller P.* Rare earth element fractionation in metamorphic hydrothermal calcite, magnesite and siderite // Miner. Petrol. 1992. V. 45. P. 231–246.
- Baddiel C.B., Berry E.E.* Spectra structure correlations in hydroxy and fluorapatite // Spectrochim. Acta. Part A. 1966. T. 22. № 8. С. 1407–1416.
- Bea F.* Residence of REE, Y, Th and U in Granites and Crustal Protoliths; Implications for the Chemistry of Crustal Melts // J. Petrol. 1996. V. 37. № 3. P. 521–552.
- Chen D.F., Dong W.Q., Zhu B.Q., Chen X.P.* Pb-Pb ages of Neoproterozoic Douchantuo phosphorites in South China: constraints on early metazoan evolution and glaciation events // Precambrian Res. 2004. V. 132. P. 123–132.
- Cook P.J., Shergold J.H.* Phosphate Deposits of the World. Proterozoic and Cambrian Phosphorites. V. 1. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2005. 386 p.
- Elderfield H., Greaves J.* The rare earth elements distribution in seawater // Nature. 1982. 296. P. 214–219.
- Grazhdankin D.V.* Late Neoproterozoic sedimentation in the Timan foreland // The Neoproterozoic Timanide Orogen of Eastern Baltica / Eds D.G. Gee, V.I. Pease. London: Geol. Soc., 2004. P. 37–46.
- Grunenwald A., Keyser C., Sautereau A.M., Crubezy E., Ludes B., Drouet C.* Revisiting carbonate quantification in apatite (bio)minerals: a validated FTIR methodology // J. Archaeol. Sci. 2014. V. 49. P. 134–141.
- Jones B., Manning D.A.C.* Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones // Chem. Geol. 1994. V. 111. P. 111–129.
- Kuznetsov A.B., Melezhhik V.A., Gorokhov I.M., Melnikov N.N., Konstantinova G.V., Kutyavin E.P., Turchenko T.L.* Sr isotopic composition of Paleoproterozoic ^{13}C -rich carbonate rocks: the Tulomozero Formation, SE Fennoscandian Shield // Precambrian Research. 2010. V. 182. № 4. P. 300–312.
- Kuznetsov A.B., Bekker A., Ovchinnikova G.V., Gorokhov I.M., Vasilyeva I.M.* Unradiogenic strontium and moderate-amplitude carbon isotope variations in early Tonian seawater after the assembly of Rodinia and before the Bitter Springs Excursion // Precambrian Res. 2017. V. 298. P. 157–173.
- Lewan M.D.* Factors controlling the proportionality of vanadium to nickel in crude oils // Geochim. Cosmochim. Acta. 1984. V. 48. P. 2231–2238.
- Noffke N.* The criteria for the biogenicity of microbially induced sedimentary structures (MISS) in Archean and younger, sandy deposits // Earth-Sci. Rev. 2009. V. 96. № 3. P. 173–180.
- Noffke N., Gerdes G., Klenke T., Krumbein W.E.* Microbially Induced Sedimentary Structures: A New Category within the Classification of Primary Sedimentary Structures // J. Sediment. Res. 2001. V. 71(5). P. 649.
- Notholt A.J.G., Sheldon R.P., Davidson D.F.* Phosphate Deposits of the World. Phosphate Rock Resources. V. 2. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1989. 566 p.

- McArthur J.M., Walsh J.N. Rare-earth geochemistry of phosphorites // *Chem. Geol.* 1985. V. 47. P. 191–220.
- McRae N.D., Nesbitt H.W., Kronberg B.I. Development of a positive Eu anomaly during diagenesis // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1992. V. 109. P. 585–591.
- Morad S., Felitsyn S. Identification of primary Ce-anomaly signatures in fossil biogenic apatite: implication for the Cambrian oceanic anoxia and phosphogenesis // *Sediment. Geol.* 2001. V. 143. P. 259–264.
- O'shea D.C., Bartlett M.L., Young R.A. Compositional analysis of apatites with laser-Raman spectroscopy: (OH, F, Cl) apatites // *Arch. Oral. Biol.* 1974. V. 19. № 11. P. 995–1006.
- Plint A.G. Wave- and storm-dominated shoreline and shallow-marine systems / Eds N.P. James, R.W. Dalrymple // *Facies Models 4: GEOText 6. Geological Association of Canada, St. John's, Newfoundland, 2010. P. 167–200.*
- Quinby-Hunt M.S., Wilde P. Thermodynamic zonation in the black shale facies based on ironmanganese-vanadium content // *Chem. Geol.* 1994. V. 113. P. 297–317.
- Rehman I., Bonfield W. Characterization of hydroxyapatite and carbonated apatite by photo acoustic FTIR spectroscopy // *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 1997. V. 8(1). P. 1–4.
- Sheldon R.P. Ancient marine phosphates // *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* 1981. V. 9. P. 251–284.
- Shields G., Stille P. Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeo sea water redox proxies: an isotopic and REE study of Cambrian phosphorites // *Chem. Geol.* 2001. V. 175. P. 29–48.
- Stüeken E.E., Kuznetsov A.B., Vasilyeva I.M., Krupenin M.T., Bekker A. Transient deep-water oxygenation recorded by rare Mesoproterozoic phosphorites, South Urals // *Precambrian Res.* 2021. V. 360. P. 106242.
- Shimoda S., Aoba T., Moreno E.C., Miake Y. Effect of solution composition on morphological and structural features of carbonated calcium apatites // *J. Dent. Res.* 1990 V. 69(11). P. 1731–1740.
- Thomas D.B., McGoverin C.M., R. Ewan Fordyce et al. Raman spectroscopy of fossil bioapatite — A proxy for diagenetic alteration of the oxygen isotope composition // *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 2011. V. 310. P. 62–70.
- Wignall P.B., Myers K.J. Interpreting benthic oxygen levels in mud rocks: a new approach // *Geology.* 1988. V. 16. P. 452–455.
- Xiao S., McFadden K.A., Peck S., Kaufman A.J., Zhou C., Jiang G., Hug J. Integrated chemostratigraphy of the Doushantuo Formation at the northern Xiaofenghe section (Yangtze Gorges, South China) and its implication for Ediacaran stratigraphic correlation and ocean redox models // *Precambrian. Res.* 2012. V. 192–195. P. 125–141.
- Ye Lianjun. *The Phosphorites of China.* Beijing: Science Press, 1989. 339 p.

Интернет-ресурсы: <https://ruff.info/> и KnowItAI™

Composition and Formation Conditions of Neoproterozoic Phosphorites of the Middle Urals

M. T. Krupenin^{1, *}, A. B. Kuznetsov^{2, **}, D. A. Zamyatin¹, E. A. Pankrushina¹, S. V. Lepekha¹

¹Zavaritskiy Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Acad. Vonsovsky str., 15, Yekaterinburg, 620016 Russia

²Institute of Precambrian Geology and Geochronology, Russian Academy of Sciences, Makarova emb., 2, St. Petersburg, 199034 Russia

*e-mail: krupenin@igg.uran.ru

**e-mail: antonbor9@mail.ru

Phosphorite breccias compose a 6-m member in the Vendian terrigenous Kernos Formation in the basin of the Mezhevaya Utka and Sylvitsa rivers in the Middle Urals. Phosphorite pebbles and gravel are accumulations of fragments of redeposited crusts, originally formed in the early diagenesis near the surface of sandy-argillaceous deposits below the water-sediment boundary. Phosphorite is represented by fluorocarbonate apatite with unit cell parameter a from 0.9359 to 0.9363 nm, spectral mode parameters in Raman spectra (FWHM = 1–2 cm^{-1} and position from 963 to 966 cm^{-1}), and a band at 1095 cm^{-1} in IR spectra. The absorption bands at ~1430 and 1453 cm^{-1} in the IR spectra correspond to the substitution of the orthophosphorus group by the carbonate ion (B-type). According to thermal analysis data, the CO_2 content in apatite varies in the range of 0.04–0.8%, and the admixture of dispersed organic matter in the form of aliphatic compounds is 0.3–0.8%. Apatite is represented by two generations: primary in the form of basal structureless fine-crystalline cement and secondary in the composition of euhedral crystals up to 10 μm in size. Both generations corrode detrital quartz grains. Secondary apatite is enriched in P_2O_5 , CaO, and F and contains less SiO_2 , FeO, Al_2O_3 , MgO, and K_2O than primary apatite. The PAAS-normalized REE distribution has a smoothed profile with a La/Yb ratio of about 2 and positive Ce- and Eu anomalies in enrichment phosphorites. The average value of F/ P_2O_5 is 0.09 and corresponds to that in typical fluorocarbonate apatites that have undergone catagenesis. The high values of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (from 0.7130 to 0.7253) in detrital phosphorites of the Kernos Formation suggest their deposition in a desalinated wave-dominated shallow-marine paleobasin near a significant inflow of continental waters or catagenetic recrystallization.

Keywords: structureless phosphorite, fluorocarbonate apatite, Vendian, Kernos Formation, Middle Urals.