



Геохимия редкоземельных элементов и цериевая аномалия в морских осадочных карбонатах: современные представления

С. А. Дуб, Г. А. Мизенс

Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург
sapurins@gmail.com, mizens@igg.uran.ru

В статье дан обзор публикаций, посвящённых геохимии редкоземельных элементов (РЗЭ) и Y в морских осадочных карбонатах (известняках и доломитах) в контексте использования цериевой аномалии ($Se_{аном}$) для определения окислительно-восстановительных условий в древней морской воде. Рассмотрены физико-химические свойства РЗЭ и Y, проблема нормализации их содержаний в экзогенных образованиях, поведение в Мировом океане и в хемогенных отложениях, происхождение аномалий La, Ce, Eu, Gd и способы их расчёта, методические аспекты работы с образцами, вопросы контаминации и влияния разных компонентов карбонатных пород на результаты анализа валовых проб и кислотных вытяжек, а также критерии определения гидрогенных спектров РЗЭ и Y.

Ключевые слова: РЗЭ и Y, фракционирование, нормализация, морская вода, гидрогенные спектры, контаминация, аномалии Ce, Eu, La, Gd, редокс-обстановки.

Geochemistry of rare earth elements and cerium anomaly in sedimentary marine carbonates: modern concepts

S. A. Dub, G. A. Mizens

Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, UB RAS, Yekaterinburg

The article review the geochemistry of rare earth elements (REE) in sedimentary marine carbonates (limestones and dolostones) with respect to using the cerium anomaly as a proxy for redox conditions in ancient seawater. The physicochemical properties of REE and Y, the problem of normalizing their contents in sediments, behavior in the World Ocean and in chemogenic deposits, the origin of La, Ce, Eu, Gd anomalies and their calculations, sample preparation techniques, contamination problem and the influence of non-carbonate REE+Y-hosting phases to whole rock and acidic leachate compositions, as well as criteria for determining seawater-like pattern are considered.

Keywords: REE and Y, fractionation, normalization, seawater, seawater-like pattern, contamination, anomalies of Ce, Eu, La, Gd, redox conditions.

Введение

Величина цериевой аномалии¹ (Ce/Ce^*) в морских осадочных карбонатах широко используется для оценки окислительно-восстановительных (redox) обстановок

¹ Следует различать цериевую аномалию ($Se_{аном}$) как явление и её численные значения — величину Ce/Ce^* . Системы расчёта аномалии в ранних работах (Elderfield, Greaves, 1982; Wright et al., 1984) действительно позволяли получать отрицательные и положительные значения этой величины (тогда как отсутствию $Se_{аном}$ соответствовало значение $Ce/Ce^* = 0$), но они не стали широко использоваться. В современных способах расчёта аномалии (они рассмотрены в тексте статьи) низкие значения Ce/Ce^* (> 0 , менее 1) свойственны отрицательной $Se_{аном}$, положительной $Se_{аном}$ соответствуют значения $Ce/Ce^* > 1$, тогда как значения $Ce/Ce^* = 1$ свидетельствуют об отсутствии $Se_{аном}$.

вок в древних бассейнах седиментации (German, Elderfield, 1990; Tostevin et al., 2016; Liu et al., 2021; Cao et al., 2022). По сравнению с рядом других геохимических индикаторов, учитывающих относительные концентрации редокс-чувствительных элементов в объектах исследований, данный параметр — один из самых надёжных, поскольку обладает наибольшей устойчивостью к постседиментационным преобразованиям (Webb, Kamber, 2000; Bau, Alexander, 2006; Liu et al., 2019; Lau, Hardisty, 2022). В конечном счете достоверность реконструкций среды седиментации на основе микроэлементного состава карбонатных пород зависит от многих факторов, к числу которых относятся состав и генезис отложений, пробоподготовка и аналитическая методика, способ расчёта аномалий и интерпретация полученных данных. В настоящей публикации представлен обзор современных представлений

Для цитирования: Дуб С. А., Мизенс Г. А. Геохимия редкоземельных элементов и цериевая аномалия в морских осадочных карбонатах: современные представления // Вестник геонаук. 2023. 11(347). С. 3–17. DOI: 10.19110/geov.2023.11.1

For citation: Dub S. A., Mizens G. A. Geochemistry of rare earth elements and cerium anomaly in sedimentary marine carbonates: modern concepts. Vestnik of Geosciences, 2023, 11(347), pp. 3–17, doi: 10.19110/geov.2023.11.1

о влиянии обозначенных факторов на диагностику редокс-статуса палеобассейнов.

Помимо хемогенных и биохемогенных карбонатов в качестве архивов информации о древней морской воде могут рассматриваться также силициты (Murray et al., 1990; Bau, Dulski, 1996; Alexander et al., 2008) и фосфаты (фосфориты), однако последние только в некоторых случаях сохраняют «сигнал» морской воды, так как их состав во многом определяется средой диагенеза (Jarvis et al., 1994; Shields, Webb, 2004; Ильин, 2008; Маслов, 2017).

Физико-химические свойства P3Э

Поведение Се невозможно рассматривать в отрыве от геохимии P3Э в целом. К последним обычно относят семейство из пятнадцати элементов от La до Lu с атомными номерами 57–71. Они достаточно широко распространены в природе (кларки в земной коре варьируют от 9×10^{-5} мас. % у Lu до 6.1×10^{-3} мас. % у Се), кроме Pm, который не имеет стабильных изотопов (Овчинников, 1990; Макрыгина, 2011 и др.).

В этом семействе наблюдается эффект уменьшения ионного радиуса по мере увеличения заряда ядра атомов и заполнения электронами 4f-орбитали, известный как «лантаноидное сжатие» (Shannon, 1976; Wedepohl, 1996). Уникальность данной группы элементов заключается в их близких химических свойствах (так как заполнение 4f-орбитали слабо влияет на внешнюю «валентную» оболочку атома) и в то же время фракционировании (разделении) в природных процессах. В зависимости от атомной массы можно подразделять их на лёгкие (LP3Э: La–Nd), средние (CP3Э: Sm–Dy) и тяжёлые (TP3Э: Ho–Lu) (Hannigan, Sholkovitz, 2001; Bodin et al., 2013; Tostevin et al., 2016; Li et al., 2019; Zhang, Shields, 2022). Выделение трёх категорий позволяет точнее (по сравнению с делением только на лёгкие и тяжёлые) характеризовать спектры P3Э в объектах исследований (под «спектром» здесь и далее подразумевается распределение, полученное в результате нормализации концентраций элементов, а также специальный график, иллюстрирующий это распределение). В частности, для осадочных пород нередко характерны спектры, в которых проявлено обогащение именно CP3Э (Shields, Webb, 2004; Haley et al., 2004; Bolhar, Van Kranendonk, 2007; Hood et al., 2018; Zhao et al., 2021; Страховенко, Овдина, 2021).

Стоит отметить, что исторически понятие «редкоземельные элементы» несколько шире, чем «лантаноиды»: согласно номенклатуре ИЮПАК (Connelly et al., 2005), сейчас к P3Э относятся лантаноиды, а также Y и Sc. Тем не менее и в отечественной, и в зарубежной геохимии сложилась практика отождествления P3Э с лантаноидами (элементами ряда La–Lu)² и обособления от них Y и Sc. В последние десятилетия мно-

гие авторы включают Y в спектры P3Э (с подписью «P3Э+Y»), помещая его перед Ho по причине сходных свойств Y и Ho (радиус и заряд ионов) (Bau, 1996; Bolhar, Van Kranendonk, 2007; Franchi et al., 2015; Zhang, Shields, 2022 и многие другие).

Поведение P3Э и Y в природных растворах определяется способностью к формированию ими в разной степени устойчивых комплексов с неорганическими и органическими лигандами. В морской воде широко распространены их комплексы с карбонат- и бикарбонат-ионами (Гурвич и др., 1980; Elderfield et al., 1988; Schijf et al., 2015). Комплексы, образуемые TP3Э, наиболее устойчивы, тогда как LP3Э быстрее удаляются из морской воды, сорбируясь на поверхности взвешенных и коллоидных частиц — Fe-Мн-оксигидроксилов и частиц органической природы (Sholkovitz et al., 1994; Byrne, Sholkovitz, 1996; Дубинин, 2004; Schijf et al., 2015). По этой причине для морской воды характерно деплетирование LP3Э относительно CP3Э и TP3Э (Балашов, 1976; Webb, Kamber, 2000; Li et al., 2019 и др.). Более того, относительное обогащение вод TP3Э возрастает при повышении pH среды (Sholkovitz, 1995; Hannigan, Sholkovitz, 2001; Lawrence et al., 2006). Известно также, что P3Э активно сорбируются из водной среды глинистым веществом (Coppin et al., 2002; Саттарова, Аксентов, 2019; Abbot et al., 2019; Wu et al., 2023).

В химических реакциях P3Э проявляют валентность, равную трём. Однако Се и Eu способны менять валентность (Се — на IV, Eu — на II), реагируя на изменения редокс-параметров среды. Строго говоря, менять валентность на IV могут также Pr, Nd, Tb и Dy, а на II — Nd, Sm, Dy, Tm и Yb, но, по-видимому, не в экзогенных процессах (Гурвич и др., 1980; Харитоновна, Вах, 2015; Johnson, Nelson, 2017). Особое поведение Се и Eu при определённых физико-химических условиях приводит к возникновению соответствующих аномалий (см. раздел «Геохимия P3Э и Y в Мировом океане и происхождение аномалий»), хорошо проявляющихся при нормализации содержаний P3Э в тех или иных объектах.

Нормализация содержаний P3Э

Нормализация (нормирование) концентраций P3Э заключается в вычислении содержаний этих элементов относительно какого-либо референтного объекта. Она позволяет получить информацию об относительной распространённости элементов, а также устранить эффект различия в распространённости чётных и нечётных элементов в природных объектах, заменяя «пилообразный» график абсолютных содержаний на «сглаженную» кривую. Начиная с 60-х гг. прошлого века (Masuda, 1962; Coryell et al., 1963) эта процедура применяется практически во всех исследованиях, предполагающих построение спектров P3Э (спайдер-диаграмм). Для анализа мантийных процессов наиболее целесообразна нормализация по хондриту, для коровых — по глинистому сланцу (Балашов, 1976, с. 45) или верхней коре.

В связи с тем, что карбонатные отложения (как и многие другие (био)хемогенные образования) в подавляющем большинстве случаев являются типичными экзолитами, т. е. продуктами взаимодействия внеш-

² Некоторые исследователи начинают этот ряд с Се, т. е. не относят La к лантаноидам, но такое разделение не имеет практического смысла.

Стоит отметить также, что один из основоположников геохимии В. М. Гольдшмидт относил к P3Э (REE) все элементы от La до Lu («lanthanide family»), а также Y (Goldschmidt, 1937, с. 662). Данный подход кажется сейчас наиболее рациональным.



них оболочек Земли, то их корректнее всего сравнивать с образованиями, отражающими средний состав верхней континентальной коры, т. е. с глинами и аргиллитами / глинистыми сланцами платформенных областей (Тейлор, Мак-Леннан, 1988; Byrne, Sholkovitz, 1996; Bau et al., 2018), а не с хондритом. Последний отражает состав протопланетного вещества, соответственно, в отношении осадочных пород сравнение с ним эффективно при интерпретации геохимических данных по алюмосиликокластическим отложениям и, возможно, отчасти по породам, подвергшимся метасоматическим изменениям. Использование хондритового стандарта для всех остальных осадочных пород обычно затушёвывает важные особенности спектров РЗЭ вследствие значительных различий между составом пород верхней коры и хондрита (Балашов, 1976). В то же время нормализация по сланцу наглядно демонстрирует разницу между гидрогенными спектрами с деплетированными ЛРЗЭ относительно ТРЗЭ (у морской воды и хемогенных образований) и спектрами тонкозернистой алюмосиликокластики (как наиболее распространённых отложений в стратисфере) без выраженного фракционирования РЗЭ. В целом спектры с заметным общим наклоном в сторону ЛРЗЭ (ЛРЗЭ << СРЗЭ << ТРЗЭ при нормировании по сланцу) можно условно считать «гидрогенными» («хемогенными»), а плоские спектры — «сланцевыми» («терригенными»).

К настоящему моменту получены данные о составе РЗЭ в глинистых сланцах многих древних платформ или крупных регионов (Gromet et al., 1984; Тейлор, Мак-Леннан, 1988; McLennan, 1989; Мигдисов и др., 1994; Pourmand et al., 2012; Bau et al., 2018 и др.). Наиболее известными референтными объектами такого рода являются PAAS (Post-Archean Australian Average Shale) и NASC (North American Shale Composite), реже используются RPSC (Russian Platform Shale Composite) и EUS/ES (European Shale) (табл. 1). Для их создания применялись разные подходы, соответственно, каждый из них имеет свои достоинства и недостатки. Так, PAAS разработан на основе анализа всего 23 образцов (Тейлор, Мак-Леннан, 1988; McLennan, 1989). NASC характеризуется большой неоднородностью; концентрации элементов измерены разными методами; из 40 образцов, использованных при получении набора данных о составе РЗЭ, более трети имеют неизвестное происхождение (при этом часть проб отбрана за пределами Североамериканского континента) (Gromet et al., 1984). В этом отношении Генеральная проба глин Русской платформы (RPSC) гораздо более представительна, однако содержания четырех элементов в ней вычислены посредством интерполяции (Мигдисов и др., 1994).

Принципиальной разницы в составе указанных сланцев не наблюдается (вследствие гомогенизирующего эффекта процессов седиментогенеза), поэтому

Таблица 1. Содержания РЗЭ и Y (г/т) в референтных глинистых сланцах (PAAS, RPSC, NASC, EUS), во взвеси рек мира (WRAS), в верхней континентальной коре (UCC)

Table 1. REE+Y contents (ppm) in reference shales (PAAS, RPSC, NASC, EUS), suspension of the world rivers (WRAS), upper continental crust (UCC)

	PAAS	RPSC	NASC	EUS	WRAS	UCC
La	38.20	37.50	31.10	44.30	37.80	31.00
Ce	79.60	74.77	67.03	88.50	77.70	63.00
Pr	8.83	8.60	-	10.60	8.77	7.10
Nd	33.90	32.19	30.40	39.50	32.69	27.00
Sm	5.55	6.20	5.98	7.30	6.15	4.70
Eu	1.08	1.30	1.25	1.48	1.19	1.00
Gd	4.66	5.21	5.50	6.34	5.19	4.00
Tb	0.77	0.79	0.85	0.94	0.82	0.70
Dy	4.68	4.88	5.54	5.86	4.95	3.90
Ho	0.99	0.96	-	1.17	1.02	0.83
Er	2.85	2.78	3.28	3.43	2.97	2.30
Tm	0.41	0.41	-	0.49	-	0.30
Yb	2.82	2.73	3.11	3.26	3.01	2.00
Lu	0.43	0.41	0.46	0.49	0.46	0.31
Y	27.00	30.00	-	31.90	29.40	21.00
Источник Source	McLennan, 1989	Мигдисов и др., 1994 (Y — Балашов, 1976, табл. 48)	Gromet et al., 1984 (tab. 2, col. 5, 6, 7; La, Tb, Lu — tab. 3, col. 12)	Bau et al., 2018	Bayon et al., 2015	Rudnick, Gao, 2003

Примечание. В синих ячейках — расчётные значения; для NASC: зелёные ячейки — измеренные инструментальным нейтронно-активационным методом (ИНАА) концентрации, остальные значения — средние содержания по трём пробам, в двух из которых концентрации определены методом масс-спектрометрии (MS-ID) и в одной — ИНАА.

Note. Blue cells contain calculated values; for NASC: green cells — concentrations measured by the instrumental neutron activation analysis (INAA), the remaining values are the average concentrations for three samples, in two of which the concentrations were determined by mass spectrometry (MS-ID) and in one — by INAA.



каждый из них можно рассматривать в качестве индикатора среднего состава верхней континентальной коры и применять независимо от региона исследований (Condie, 1991; Bau et al., 2018; Маслов, Шевченко, 2019).

В последние десятилетия наибольшей популярностью пользуется математически модифицированный PAAS, спектр P3Э в котором при нормировании по хондриту искусственно сглажен («рафинирован») (McLennan, 1989). Более точные и полные данные о составе PAAS по сравнению с данными С. Р. Тейлора и С. М. Мак-Леннана (1988 и более ранние работы) были получены А. Пурмандом с коллегами (Pourmand et al., 2012).

Наряду с отмеченными глинистыми сланцами для нормализации могут быть использованы такие референтные объекты, как состав взвешенного вещества крупных речных систем, например WRAS (World River Average Silt) (Bayon et al., 2015), а также непосредственно состав верхней континентальной коры UCC (Тейлор, Мак-Леннан, 1988; Rudnick, Gao, 2003) (см. табл. 1).

Именно нормализация позволяет говорить об аномалиях в относительном содержании отдельных элементов. Под аномалией элемента понимается отношение измеренного (реального) значения к ожидаемому при «нормальном» поведении (в случае «гладкого» спектра) значению. Она определяется величиной L_n/L_n^* , где L_n — нормированное содержание какого-либо элемента из группы лантаноидов, L_n^* — гипотетическое содержание элемента, рассчитанное с привлечением нормированных содержаний других элементов. В осадочном процессе аномалии могут быть свойственны La, Ce, Eu и Gd, но не исключается появление аномалий и других элементов (Bau et al., 2018; Zhao et al., 2021).

Как правило, гипотетические содержания рассчитываются исходя из концентраций элементов, непосредственно соседствующих с ведущим себя аномально элементом (т. е. линейной интерполяцией — как среднее арифметическое или среднее геометрическое), что чаще всего применимо для магматических пород. Как будет показано ниже, аномальное поведение соседних элементов (в ряду лантаноидов) в природных растворах заставляет принимать в расчёт содержания других лантаноидов, в т. ч. производить экстраполяцию с использованием более сложных методик расчёта.

Величина L_n/L_n^* больше 1 соответствует положительной аномалии, меньше 1 — отрицательной. На отсутствие аномалии указывают значения L_n/L_n^* порядка 1 (возможно использование интервала 0.95–1.05). Чем сильнее величина L_n/L_n^* отличается от 1, тем больше аномалия (например, наиболее «глубокая» $Se_{аном}$ будет соответствовать значениям Se/Se^* порядка 0.1–0.3, т. е. $<< 1$).

Геохимия P3Э и Y в Мировом океане и происхождение аномалий

Основными поставщиками P3Э и Y в океан служат реки, переносящие материал во взвешенном или растворённом состоянии. Второстепенными источниками являются эоловый привнос, ледниковый разнос, абразия берегов, гидротермальная активность, вулканизм, гальмиролиз и выщелачивание компонентов на-

копившихся отложений поровыми водами (Гурвич и др., 1980; Elderfield et al., 1990; Douville et al., 1999; Greaves et al., 1999; Дубинин, 2004). Распределение P3Э в осадках на периферии океанов определяется главным образом твёрдым стоком и отражает состав питающих провинций (Стрекопытов, Дубинин, 1996; Саттарова, Аксентов, 2019).

Как правило, континентальные и океанские воды отличаются составом растворённых P3Э и Y. В зоне смешения речных и морских вод происходит сорбция лантаноидов на поверхности взвешенных частиц (наиболее интенсивно сорбируются LP3Э вследствие их меньшей способности к образованию устойчивых комплексных соединений в щелочной среде), сопровождаемая трансформацией спектра растворённых P3Э по мере удаления от берегов (Elderfield et al., 1988, 1990; Sholkovitz et al., 1994; Schijf et al., 2015). С глубиной концентрация P3Э в морской воде возрастает, именно раствор становится важнейшим источником этих элементов для океанских осадков, в том числе карбонатных (Волков, Фомина, 1973; Zhang, Nozaki, 1996; Alibo, Nozaki, 1999; Deng et al., 2017).

Концентрации P3Э и Y в морской воде ничтожны: для отдельных лантаноидов они измеряются в пределах $\sim(0.5\div 70)\times 10^{-12}$ моль/кг (или $\sim(1\div 25)\times 10^{-6}$ мг/л) (Балашов, 1976; Elderfield, Greaves, 1982; Byrne, Sholkovitz, 1996; Alibo, Nozaki, 1999; Schijf et al., 2015). Тем не менее эти элементы способны аккумулироваться (преимущественно за счёт сорбции) в таких минеральных фазах, как глины, железомарганцевые оксигидроксиды, осадочные фосфаты (в т. ч. костные остатки), цеолиты, барит. Различия в составе P3Э перечисленных фаз являются следствием фракционирования данной группы элементов в океане (Волков, Фомина, 1973; Дубинин, 2004). Карбонатные и кремнистые осадки, по сути, играют роль разбавителей.

Распределение P3Э и Y в Мировом океане существенно варьирует (Elderfield, Greaves, 1982; De Baar et al., 1985; Zhang, Nozaki, 1996; Alibo, Nozaki, 1999, 2004; Osborne et al., 2017; Li et al., 2019). Тем не менее для современной морской воды при нормировании состава P3Э и Y по глинистому сланцу (ниже для нормализованных содержаний используется индекс «sn» — shale normalized) можно выделить следующие особенности спектров (Балашов, 1976; DeBaar et al., 1985; Elderfield et al., 1988; Bau, 1996; Alibo, Nozaki, 1999; Webb, Kamber, 2000; Tostevin et al., 2016; Zhao et al., 2021 и др.): 1) заметное обогащение TP3Э и в меньшей степени CP3Э относительно LP3Э; 2) аномально высокие содержания Y; 3) положительные аномалии La и Gd; 4) часто слабая положительная аномалия Eu; 5) отрицательная аномалия Ce (с редкими исключениями).

Установлено, что осаждающиеся в равновесии с морской водой (т. е. при кристаллизации с аналогичными коэффициентами распределения элементов) карбонатные отложения наследуют сходный с ней спектр P3Э за счёт способности этих элементов встраиваться в кристаллическую решётку карбонатных минералов (Palmer, 1985; Terakado, Masuda, 1988; Zhong, Mucci, 1995; Tanaka, Kawabe, 2006). В качестве материалов для сравнения (но не для нормирования) при изучении распределения P3Э и Y в биохомогенных карбонатах часто используются данные о содержаниях этих элементов в водах Тихого океана (Zhang, Nozaki,



Таблица 2. Содержания РЗЭ и Y в поверхностных (0–100 м) водах Атлантического и Тихого океанов

Table 2. REE+Y contents in surface (0–100 m) waters of Atlantic and Pacific oceans

Объект Object	Багамская банка, содержание $\times 10^6$, г/т Bahama Bank, content $\times 10^6$, ppm	Северо-запад Тихого океана (вблизи Японии), пикомоль/кг Pacific Northwest (near Japan), pmol/kg			Юго-запад Тихого океана (Коралловое море), пикомоль/кг Southwest Pacific (Coral Sea), pmol/kg				
	15	5	49	99	0	2	30	50	99
Глубина отбора, м Sampling depth, m									
La	2.05	7.29	8.44	10.57	3.15	4.93	3.56	3.50	3.39
Ce	1.68	5.55	6.31	6.11	4.09	2.60	4.21	3.75	9.45
Pr	0.44	1.27	1.39	1.54	0.70	1.18	0.74	0.71	0.68
Nd	2.04	6.64	7.12	7.65	3.40	4.89	3.67	3.62	3.40
Sm	0.48	1.49	1.56	1.69	0.75	0.86	0.78	0.71	0.46
Eu	0.14	0.42	0.41	0.47	0.23	0.25	0.24	0.23	0.13
Gd	0.76	2.09	2.17	2.51	1.13	1.32	1.18	1.12	0.88
Tb	0.13	0.39	0.39	0.42	0.22	0.23	0.23	0.21	0.17
Dy	0.96	2.54	2.80	2.96	1.67	1.71	1.68	1.61	1.35
Ho	0.25	0.69	0.71	0.76	0.46	0.46	0.45	0.44	0.40
Er	0.8	2.07	2.23	2.37	1.44	1.46	1.44	1.41	1.26
Tm	0.12	0.31	0.31	0.34	0.19	0.20	0.18	0.19	0.17
Yb	0.72	1.75	1.81	2.09	1.03	1.02	1.02	0.96	0.91
Lu	0.12	0.27	0.27	0.33	0.17	0.15	0.16	0.15	0.15
Y	1.15	71.40	76.20	83.30	65.20	67.80	65.60	65.80	63.90
Источник / Source	Li et al., 2019 (tab. 1)	Alibo, Nozaki, 1999			Zhang, Nozaki, 1996				

1996; Alibo, Nozaki, 1999) или же концентрации лантаноидов и Y в пробе поверхностных вод, отобранной с глубины 15 м в Западной Атлантике, вблизи Багамской банки — наиболее хорошо изученной области современного карбонатного осадконакопления (Li et al., 2019) (табл. 2). Специальными исследованиями показано, что перечисленные выше особенности спектров с теми или иными вариациями были типичны для морской воды на всём протяжении геологической истории начиная с позднего архея (Webb, Kamber, 2000; Shields, Webb, 2004; Alexander et al., 2008; Guo et al., 2013; Савко и др., 2020; Zhao et al., 2021). Подобные признаки могут быть характерны и для целого ряда вод континентального генезиса (Goldstein, Jacobsen, 1988; Johannesson et al., 2006; Johannesson, 2012). Более того, фракционирование РЗЭ в водах некоторых рек и озёр бывает выражено сильнее, чем в поверхностном слое океана (Möller, Bau, 1993; Elderfield et al., 1990; Страховенко, Овдина, 2021). Рассмотрим эти признаки подробнее.

1. Наклон спектра РЗЭ как следствие фракционирования элементов позволяют оценить такие индикаторные отношения, как Nd_{sn}/Yb_{sn} (Webb, Kamber, 2000; Nothdurft et al., 2004; Wallace et al., 2017) или Pr_{sn}/Yb_{sn} (Franchi et al., 2015; Franchi, 2018; Li et al., 2019), а также ряд им подобных (характеризующих соотношение между ЛРЗЭ_{sn} и ТРЗЭ_{sn}). Поскольку морская вода представляет собой минерализованный раствор со слабощелочной реакцией (рН 7.5–8.4), в связи с чем в её составе большую роль играют комплексы с ТРЗЭ, то для неё и для наследующих её состав карбонатных фаз указанные параметры в основном варьируют в пределах 0.15–0.5 (Тейлор, Мак-Леннан, 1988; Tostevin et al., 2016;

Wallace et al., 2017; Li et al., 2019)³. Более высокие значения ЛРЗЭ_{sn}/ТРЗЭ_{sn} предполагают достаточно плоский характер спектра, сходный со «сланцевым» типом распределения РЗЭ (или даже с обогащением ЛРЗЭ), и могут указывать на примесь глинистого вещества или диагенетических Fe-Mn-образований (не гидротермальных и гидротермальных), а также присущи отложениям опреснённых лагун и эстуариев (Elderfield et al., 1990; Летникова, 2003; Брусницын и др., 2020; Zhao et al., 2021).

2. Считается, что время пребывания Y в океане значительно больше, нежели у его «геохимического двойника» Ho (гольмий), за счёт чего индикаторное отношение Y/Ho в морской воде составляет 44–74 (Bau, 1996; Nozaki et al., 1997). Соответственно, хемогенные образования наследуют такое «суперхондритовое» отношение (как правило, оно несколько ниже, чем в рас-

³ Во многих докембрийских морских карбонатных породах фиксируется деплетирование ТРЗЭ относительно СРЗЭ, что, возможно, связано с высвобождением последних из взвешенных Fe-Mn-оксигидроксилов на границе субоксидной и аноксидной сред (в том числе в поровых водах) и обогащением ими придонных вод (Haley et al., 2004; Shuster et al., 2018; Zhao et al., 2021). Данную особенность спектров в совокупности с отсутствующей $Se_{аном}$ можно рассматривать как индикатор умеренно бескислородных обстановок. В таких случаях стоит говорить о деплетировании ЛРЗЭ лишь относительно СРЗЭ и использовать для оценки этого явления отношение Pr_{sn}/Dy_{sn} и т. п. В целом не исключается также применение таких отношений, как Yb_{sn}/Nd_{sn} или Dy_{sn}/Pr_{sn} и т. п., как показателей обогащённости ТРЗЭ или СРЗЭ относительно ЛРЗЭ (для этой цели лучше использовать чётные элементы без выраженных аномалий).

творе). Для палеоредокс-реконструкций обычно используются образцы, в которых данный показатель выше 36 (Ling et al., 2013; Tostevin et al., 2016; Li et al., 2019; Zhang, Shields, 2022), однако высокие значения этой величины иногда присущи и континентальным карбонатам (Zhang et al., 2017). Более низкие значения могут быть обусловлены контаминацией терригенным материалом (см. значения Y/No в сланцах), в т. ч. присутствием зёрен циркона, вторичными преобразованиями (Nothdurft et al., 2004; Wallace et al., 2017), а также влиянием пресных вод (Bolhar, Van Kranendonk, 2007; Zhao et al., 2021) или, в меньшей степени, гидротермальных эксгальций (последние нередко также характеризуются слабой положительной аномалией Y) (Klinkhammer et al., 1994; Franchi et al., 2015) на распределение PЗЭ и Y в древней морской воде.

3. Положительные аномалии La и Gd в морской воде обычно объясняются «эффектом тетрадь»: 4f-орбиталь электронной оболочки у атома La не содержит электронов, а у Gd заполнена наполовину, поэтому они более устойчивы в морской воде по сравнению с соседними элементами и медленнее из неё удаляются (при этом аномалии, связанные с заполнением 4f-орбитали электронами на четверть, три четверти и полным заполнением, обычно не проявлены или малозаметны) (Masuda, Ikeuchi, 1979; DeBaar et al., 1985; Alibo, Nozaki, 1999; Zhang, Shields, 2022). Следствием значительной положительной аномалии лантана может стать появление кажущейся отрицательной аномалии Ce в случае расчёта последней интерполяцией концентраций соседних элементов (Bau, Dulski, 1996; Webb, Kamber, 2000; Lawrence et al., 2006).

4. Как и в ситуации с аномалиями La и Ce, характерная для морской воды положительная аномалия Gd иногда создаёт эффект наличия отрицательной аномалии Eu. Без учёта концентрации Gd величина европиевой аномалии может быть рассчитана по формуле: $Eu/Eu^* = Eu_{Sn}/(Sm_{Sn}^2 \times Tb_{Sn})^{1/3}$ (Lawrence et al., 2006, формула 8a).

Известно, что возникновение положительных аномалий Eu может быть связано с интерференцией в масс-спектрах Eu и соединений Ba (согласно (Jarvis et al., 1989; Dulski, 1994; Ling et al., 2013)), о которой могут свидетельствовать значения отношения Ba/Nd более 20. Слабая положительная аномалия Eu в спектрах PЗЭ при нормировании по сланцам может быть обусловлена дефицитом этого элемента в постархейской верхней коре, хорошо выраженном в виде отрицательной аномалии в нормированных по хондриту составах PЗЭ коровых образований (в том числе и глинистых сланцев) (Тейлор, Мак-Леннан, 1988; Condie, 1991; Rudnick, Gao, 2003). Кроме того, аномально высокие содержания этого элемента характерны для гидротерм, поступающих в бассейны преимущественно в зонах срединно-океанических хребтов (Klinkhammer et al., 1994; Douville et al., 1999; Дубинин, 2004 и др.). Как правило, влияние обогащённых Eu гидротермальных флюидов заметно ослабевает при удалении от их источника (Bau, Dulski, 1996; Sverjensky, 1984), однако в ряде случаев нельзя исключать возможность формирования карбонатных отложений, наследующих такую аномалию (Huang et al., 2011; Meyer et al., 2012; Zhao et al., 2021). Известно также, что выраженная положительная аномалия Eu может быть связана с резко восста-

новительной средой седиментации (?) или диагенеза (Sverjensky, 1984; McRae et al., 1992; Юдович, Кетрис, 2011; Маслов, 2017). Кроме того, она может являться результатом метасоматических преобразований пород, связанных с миграцией глубинных флюидов (Bau, Möller, 1992; Крупенин, 2005; Шатров, Войцеховский, 2013; Hood et al., 2018). И наконец, избыточное содержание Eu зафиксировано в некоторых известняках континентального генезиса (Zhang et al., 2017) (вероятно, в связи с присутствием в них полевошпатовой кластички), а также в известняках и доломитах, ассоциирующихся с бокситами (Abedini, Calagari, 2015).

Цериевая аномалия в морской воде и осадочных карбонатах

В богатой кислородом среде Ce переходит из растворённого трёхвалентного состояния в нерастворимое четырёхвалентное, осаждаясь на оксигидроксидах Fe и Mn (Wright et al., 1984; German, Elderfield, 1990; Ohta, Kawabe, 2001; Дубинин, 2004; Cao et al., 2022). Известно, что данный процесс начинается ещё в речных водах (Elderfield et al., 1990; Харитоновна, Вах, 2015), но наиболее интенсивно он протекает на периферии и в поверхностном слое океанов, в том числе при участии микроорганизмов (Moffett, 1990; Alibo, Nozaki, 1999; Tanaka et al., 2010). За счёт интенсивного удаления Ce в морской воде образуется его дефицит по отношению к другим элементам ($Ce_{аном}$), а кристаллизующиеся из неё карбонатные осадки наследуют эту аномалию, как и распределение PЗЭ в целом (Webb, Kamber, 2000; Tanaka, Kawabe, 2006; Voigt et al., 2017; Liu et al., 2019). В восстановительных условиях Ce в твёрдую фазу не переходит, соответственно, аномалия не будет проявлена или будет слабой отрицательной — как в морской воде, так и в карбонатных образованиях. Считается, что Ce/Ce^* в пределах 0.4–0.5 указывает на достаточно богатую кислородом среду, а 0.9–1.0 — на аноксидную обстановку (German, Elderfield, 1990; Li et al., 2019). Положительная $Ce_{аном}$ в бассейне возникает вследствие восстановления Fe-Mn-оксигидроксидами ниже редоксклина и возвращения Ce в растворённую форму (Wright et al., 1984; Tostevin et al., 2016; Cao et al., 2022).

Предполагается, что по величине $Ce_{аном}$ в (био)хемогенных карбонатах можно судить о степени насыщенности вод палеобассейна кислородом: чем меньше значение Ce/Ce^* , тем выше было содержание O_2 в воде (Tostevin et al., 2016; Wallace et al., 2017). Однако не так давно было показано, что на самом деле такая строгая линейная зависимость отсутствует: изменения $Ce_{аном}$ хорошо отражают переход к бескислородным обстановкам, но не очень чувствительны к вариациям концентраций O_2 в кислородной среде в целом (Ling et al., 2013; Cao et al., 2022). Тем не менее вариации значений Ce/Ce^* в карбонатных последовательностях позволяют отслеживать интервалы глобальных аноксидных событий, имеющих высокий корреляционный потенциал (Schröder, Grotzinger, 2007; Azmy et al., 2012; Bodin et al., 2013; Мизенс и др., 2014 и др.).

При интерпретации данных по $Ce_{аном}$ важен и следующий нюанс: поведение Ce в природных водах во многом зависит и от pH среды. В богатых органическим веществом щелочных (пересыщенных по бикар-



бонат-ионам) водах $Ce_{аном}$ может отсутствовать или быть слабой положительной (Möller, Bau, 1993; Pourret et al., 2008; Cao et al., 2022; Zhang, Shields, 2022). Кроме того, в современном океане вариации $Ce_{аном}$ тесно связаны с геохимическими циклами Fe и Mn, концентрациями фосфора, а также определяются интенсивностью поступления обломочного материала (часто эолового генезиса) с суши, который может влиять на состав растворённых РЗЭ (Elderfield et al., 1990; Zhao et al., 2021; Cao et al., 2022).

Время пребывания РЗЭ в морской воде варьирует примерно от нескольких десятков до нескольких тысяч лет, при этом оно заметно меньше в зоне смешения пресных и морских вод (у берегов) и в целом более короткое у ЛРЗЭ (и особенно у Ce) по сравнению с ТРЗЭ (Goldberg et al., 1963; Тейлор, Мак-Леннан, 1988; Alibo, Nozaki, 1999; Yu et al., 2017). Из относительно непродолжительного времени пребывания РЗЭ в океане, сопоставимого с временем его перемешивания (1000–2000 лет), вытекает следствие, что спектры РЗЭ в целом и $Ce_{аном}$ в частности имеют исключительно локальную или региональную специфику (Zhao et al., 2021). Существует точка зрения, что $Ce_{аном}$ отражает усреднённый редокс-статус определённой водной массы, состоящей из перемешивающихся поверхностных, глубинных и промежуточных вод, то есть характеризует конкретный бассейн осадконакопления в целом (German, Elderfield, 1990; Wallace et al., 2017). Но если бассейн предрасположен к длительной стагнации (что особенно широко было распространено в геологическом прошлом), то в нём наблюдаются заметные вариации $Ce_{аном}$ в вертикальном разрезе толщи воды (German et al., 1991; Ling et al., 2013; Rodler et al., 2016; Bellefroid et al., 2018).

С другой стороны, вековые вариации $Ce_{аном}$ в осадочных последовательностях нередко используются для глобальных обобщений, в том числе для реконструкции эволюции кислородной атмосферы (Wallace et al., 2017; Bellefroid et al., 2018; Liu et al., 2021). Полученные результаты, как правило, хорошо согласуются с данными по другим редокс-индикаторам (см. ссылки в указанных работах).

Учитывая вероятное наличие положительной аномалии La в природных растворах и во избежание её влияния, величину $Ce_{аном}$ в карбонатных породах (и в других (био)хемогенных осадках) корректно⁴ рассчитывать без учёта содержания La. В последнее время чаще всего (Ling et al., 2013; Tostevin et al., 2016; Wallace et al., 2017; Franchi, 2018; Li et al., 2019; Zhao et al., 2021; Zhang, Shields, 2022; Cao et al., 2022 и многие другие) используется формула: $Ce/Ce^* = Ce_{sn}/(Pr_{sn}^2/Nd_{sn})$ (Lawrence et al., 2006, формула 7).

РЗЭ в различных компонентах карбонатных пород. Методы получения водородных спектров

К карбонатным относятся породы, состоящие более чем наполовину из карбонатных минералов — солей угольной кислоты; соответственно, количество не-

карбонатных примесей в известняках или доломитах может достигать 50 % (Кузнецов, 2007; Юдович, Кетрис, 2016). В состав некарбонатных компонентов — носителей РЗЭ могут входить глинистый (и более грубый терригенный) материал, рассеянные зёрна акцессорных минералов (резистаты), фосфаты, тонкодисперсные оксигидроксиды железа и марганца, органическое вещество (Летникова, 2003; Bolhar, Van Kranendonk, 2007; Юдович, Кетрис, 2011; Ling et al., 2013; Tostevin et al., 2016; Li et al., 2019; Cao et al., 2020). Содержание РЗЭ в указанных фазах (за исключением последней группы компонентов), как правило, на несколько порядков превышает таковое в карбонатах. Наличие различных минералов-концентраторов РЗЭ создаёт значительные трудности при исследованиях, связанных с выделением «сигнала» морской воды из спектров РЗЭ валовых проб карбонатных пород (рис. 1). В последние десятилетия для определения содержаний редких и рассеянных (в том числе РЗЭ и Y) элементов в природных объектах (породах и водах) используется метод ICP-MS. Тем не менее даже в этом случае концентрации лантаноидов в карбонатных фазах иногда могут оказаться ниже пределов чувствительности приборов.

Изменения в поведении РЗЭ в океане приводят к контрастному распределению этих элементов в донных осадках (Волков, Фомина, 1973; Дубинин, 2004). Соответственно, анализ поликомпонентных смесей часто не позволяет получить адекватное представление о каком-либо одном из компонентов, даже если он составляет основной объём породы (и особенно если концентрации РЗЭ в нём ниже, чем в других компонентах — что как раз справедливо для карбонатных отложений).

Так, например, отрицательная $Ce_{аном}$ в карбонатах комплементарна положительной аномалии этого элемента в Fe-Mn-оксигидроксидах. При определённом балансе между названными компонентами в какой-либо пробе её валовый спектр может показать отсутствие $Ce_{аном}$. Близкие к 1 значения Ce/Ce^* характерны для глинистых сланцев (Gromet et al., 1984; McLennan, 1989; Мигдисов и др., 1994; Pourmand et al., 2012; Bau et al., 2018 и др.), поэтому даже относительно небольшая примесь тонкозернистой алюмосиликокластики способна полностью затушевать характеристические черты водородного спектра РЗЭ вмещающих отложений. Присутствие значимого количества зёрен циркона или других акцессорных минералов-концентраторов РЗЭ в породах приводит к появлению спектра с обогащением ТРЗЭ (Мигдисов и др., 1994; Bayon et al., 2015), напоминающего спектр РЗЭ морской воды (Дуб и др., 2019).

Таким образом, реконструкцию редокс-обстановки в конкретном палеобассейне можно провести только тогда, когда с высокой степенью вероятности установлено, что полученный при анализе карбонатных отложений спектр РЗЭ отражает именно распределение этих элементов в древней морской воде. Существует несколько путей достижения этой цели: 1) анализировать валовый состав только «ультрачистых» (содержащих < 1 % примесей) карбонатов определённых литотипов/микрофаций, 2) проводить локальный анализ микроэлементного состава (био)хемогенных компонентов или 3) использовать методы получения кислотных вытяжек, отражающих состав морской воды (т. н.

⁴ Впрочем, специальная работа не показала существенных различий между значениями Ce/Ce^* , рассчитанными разными способами (Vodin et al., 2013).

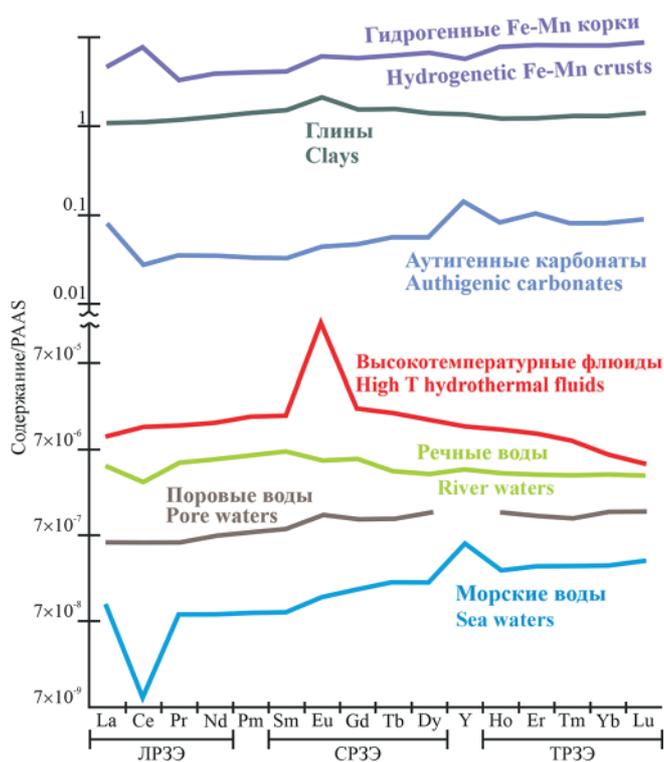


Рис. 1. Спектры РЗЭ+У в некоторых компонентах осадочных пород и природных средах при нормировании по PAAS (Tostevin et al., 2016 и ссылки в этой работе)

Fig. 1. PAAS-normalized REE+Y patterns in sedimentary rocks components and natural environments (Tostevin et al., 2016 and references there)

селективное растворение). Рассмотрим обозначенные подходы подробнее.

1. Для того, чтобы исключить влияние некарбонатных минералов-носителей РЗЭ на реконструируемую картину, можно использовать геохимические критерии отбора наиболее чистых проб, например следующие: $\Sigma\text{РЗЭ} < 12$ г/т (желательно < 5 г/т), $\text{Zr} < 1$ г/т, $\text{Rb} < 0.5$ г/т, $\text{Th} < 0.1$ г/т. Высокие концентрации Rb свидетельствуют о контаминации материала глинистым веществом, а Zr и Th — минералами тяжёлой фракции, при этом Th может также входить в состав оксигидроксидов Mn и Fe (Дубинин, 2004; Nothdurft et al., 2004; Bolhar, Van Kranendonk, 2007; Юдович, Кетрис, 2011; Ling et al., 2013). Как отмечалось выше, на наличие терригенных примесей также могут указывать низкие (до 36) значения параметра Y/No. Таким образом, для реконструкций пригодны микрозернистые однородные известняки без значимого количества Fe и Mn (условно не более 300 и 100 г/т соответственно (Zaky et al., 2015)) и Al_2O_3 .

⁵ Даже при таком подходе необходимо учитывать специфические факторы. Например, в единичных микрослойках отдельных оолитов Большой Багамской банки, формировавшихся в мелководной кислородной среде, обнаружены отсутствующие или слабые положительные $\text{Ce}_{\text{аном}}$, которые объясняются неоднородностью геохимических параметров этих форменных элементов, обусловленной существованием очень локальных анаэробных обстановок, возникших в результате метаболизма микроорганизмов оолитовых биоплёнок (Li et al., 2019). Не все ископаемые остатки в микробиалитах пригодны для реконструкций: так, например, кальцимикробы Renalcis характеризуются гидрогенным спектром РЗЭ, а Rothpletzella — нет (Nothdurft et al., 2004).

⁶ Данные по составу РЗЭ в скелетах кораллов слишком противоречивы (Sholkovitz, Shen, 1995; Webb, Kamber, 2000; Akagi et al., 2004; Wyndham et al., 2004; Webb et al., 2009; Saha et al., 2019). По-видимому, имеют значение их таксономическая принадлежность и минералогия скелета (арагонит или кальцит).

2. Локальный анализ компонентов имеет свои преимущества и недостатки. Считается, что для получения гидрогенных спектров лучше всего подходят карбонаты микробного генезиса (микробиалиты), кристаллы морского цемента и оолиты⁵ (Webb, Kamber, 2000; Wallace et al., 2017; Li et al., 2019; Xiong et al., 2023), в меньшей степени однородный микрит (Zaky et al., 2015). Такие (био)хемогенные компоненты хранят информацию о составе древней морской воды, являясь своего рода посредником (проху) между ней и исследователем. Установлено, что в чистых карбонатах микробного генезиса (в цианобактериальных корках, кальцимикробных тромболитах и пелоидных известняках) суммарное содержание РЗЭ может на порядок превышать таковое в скелетных компонентах осадка, что делает микробиалиты наиболее подходящим объектом для изучения (Webb, Kamber, 2000; Nothdurft et al., 2004). В свою очередь, скелеты кораллов и раковины моллюсков, а также остатки красных кораллиновых водорослей малопригодны для таких реконструкций вследствие низких и часто неравновесных с морской водой содержаний РЗЭ⁶ (Webb, Kamber, 2000; Akagi, Edanami, 2017). Напротив, равновесное с морской водой распределение РЗЭ имеют раковины фораминифер (особенно планктонных) (Palmer, 1985; Haley et al., 2005; Osborne et al., 2017), удовлетворяющие определённым условиям: без плёнок Fe-Mn-оксигидроксидов и не подвергшиеся влиянию бескислородных поровых вод в диагенезе (о котором можно судить по обогащению спектров РЗЭ средними лантаноидами). Что касается брахиопод, то специальные исследования показали, что только должным образом очищенные и подготовленные раковины могут быть использованы в качестве «прокси» (Zaky et al., 2015).

3. В последнее время в мировом научном сообществе большой популярностью пользуется метод кислотных вытяжек, пригодный для изучения карбонатных пород с большим количеством примесей. Целый ряд методик ориентирован на получение вытяжек, несущих «сигнал морской воды» (Ling et al., 2013; Zaky et al., 2015; Zang et al., 2015; Tostevin et al., 2016; Cao et al., 2020). Главным образом процедуры нацелены на избавление от вторичных карбонатных фаз и недопущение контаминации некарбонатным материалом при обработке проб (селективном растворении). Поэтому получение вытяжки, лучше всего отражающей состав древней морской воды, является многоступенчатым процессом. Традиционно применяются слабые реагенты (уксусная и соляная кислоты низкой концентрации, ацетат аммония), так как при использовании сильных кислот в раствор легко переходят элементы из некарбонатных компонентов (например, азотная кислота растворяет соединения четырёхвалентного Ce, что при-



водит к возникновению положительной $Se_{аном}$ в вытяжке) (Cao et al., 2020). Перспективами обладают методики, хорошо зарекомендовавшие себя в изотопной хемостратиграфии (Кузнецов и др., 2003; Горохов и др., 2023).

Независимо от применяемой методики, утверждать, что $Se_{аном}$ в конкретных карбонатных отложениях отражает редокс-статус палеобассейнов, можно только на основании анализа спектров РЗЭ, обладающих сходством со спектрами РЗЭ морской воды (Балашов, 1976; De Baar et al., 1985; Elderfield et al., 1988; Bau, 1996; Alibo, Nozaki, 1999; Webb, Kamber, 2000; Tostevin et al., 2016; Zhao et al., 2021 и др.), типичные признаки которых перечислены выше.

Особого внимания заслуживает также проблема влияния постседиментационных преобразований на распределение РЗЭ и Y в карбонатных отложениях. Однако рассмотреть её подробно не позволяет ограниченный объём этой публикации. Данному вопросу посвящен целый ряд работ (Webb, Kamber, 2000; Bau, Alexander, 2006; Webb et al., 2009; Liu et al., 2019; Lau, Hardisty, 2022 и др.). Отметим лишь то, что первичное распределение РЗЭ в известняках может быть существенно искажено при метасоматической доломитизации (Qing, Mountjoy, 1994; Nothdurft et al., 2004; Hood et al., 2018; Дуб и др., 2019) в условиях достаточно высокого соотношения «флюид/порода» (Banner et al., 1988).

Публикации отечественных специалистов по геохимии РЗЭ в карбонатах осадочных толщ пока, к сожалению, не слишком многочисленны. В первом приближении их можно разделить на две большие группы: посвящённые реконструкциям среды седиментации, редокс-условий и геодинамических обстановок (Летникова, 2003; Маслов и др., 2018; Маслов, Дуб, 2019; Brynko, Vedernikov, 2019; Савко и др., 2020; Брусницын и др., 2021; Мизенс, Дуб, 2022 и др.) и касающиеся установления генезиса вторичных карбонатных образований (в т. ч. руд) на основании изучения их РЗЭ-систематики (Крупенин, 2005; Лаврушин и др., 2019; Брусницын и др., 2021; Козлов и др., 2021; Знаменский и др., 2022; Кулешов и др., 2022 и др.).

Заключение

Завершая обзор, посвящённый распределению РЗЭ и, в частности, величине $Se_{аном}$ в карбонатных отложениях, остановимся на следующих наиболее важных положениях.

Разделение семейства лантаноидов на три категории (ЛРЗЭ, СРЗЭ и ТРЗЭ) позволяет точнее характеризовать спектры РЗЭ в объектах исследований. Y как элемент, имеющий наибольшее сродство с лантаноидами, может включаться в спектр РЗЭ («РЗЭ+Y») между Dy и Ho (между СРЗЭ и ТРЗЭ) и использоваться для расчёта индикаторных отношений.

Для осадочных карбонатов наиболее информативные результаты даёт нормирование состава РЗЭ по глинистым сланцам или верхней коре, так как оно позволяет отличать гидрогенные спектры от всех остальных (спектров РЗЭ терригенного материала («сланцевых»), различных аутигенных/диагенетических образований, неравновесных с морской водой отложений).

Для редокс-реконструкций на основе спектров РЗЭ валовых проб подходят только ультрачистые (с незначительным содержанием некарбонатных составляющих) микрозернистые однородные карбонаты. По причине крайне низких концентраций РЗЭ и Y в седиментогенных карбонатных фазах (обычно менее ~10 г/т), присутствие в породах значимого количества примесей-концентраторов РЗЭ — глинистого вещества, минералов тяжёлой фракции, фосфатов, оксигидроксидов Fe и Mn (с суммарными концентрациями РЗЭ в сотни и тысячи г/т) — способно затушевать или полностью исказить особенности унаследованного от морской воды спектра РЗЭ. В таких случаях применяются методы получения кислотных («карбонатных») вытяжек или локального анализа (био)хемогенных компонентов (например, LA-ICP-MS).

Спектры РЗЭ в карбонатных породах, унаследованные от морской воды, при нормировании по глинистым сланцам или UCC характеризуются обогащением ТРЗЭ относительно ЛРЗЭ (величины Nd_{sn}/Yb_{sn} или Pr_{sn}/Yb_{sn} в пределах 0.15–0.5), аномально высокими содержаниями Y ($Y/No > 36$), положительными аномалиями La и Gd, часто слабыми положительными аномалиями Eu. Образцы именно с такими спектрами можно использовать для расчёта величины $Se_{аном}$ с целью оценки редокс-статуса бассейнов. Обозначенные критерии для выявления гидрогенных спектров РЗЭ подходят для карбонатных отложений с возрастом от позднего архея.

Во избежание влияния положительной аномалии La, присущей морской воде и (био)хемогенным осадкам, величину $Se_{аном}$ в карбонатных отложениях рекомендуется рассчитывать по формуле: $Ce/Ce^* = Ce_{sn}/(Pr_{sn}^2/Nd_{sn})$ (Lawrence et al., 2006) или иным не учитывающим концентрации La способом. Аналогично, величину аномалии Eu корректно рассчитывать без учёта концентраций Gd.

Авторы глубоко признательны двум анонимным рецензентам за тщательный анализ рукописи и комплекс весьма полезных замечаний, которые позволили существенно улучшить текст.

Исследования проведены в соответствии с темой госзадания ИГГ УрО РАН (№ госрегистрации 1230118 00013-6).

Литература / References

- Балашов Ю. А. Геохимия редкоземельных элементов. М.: Наука, 1976. 268 с.
Balashov Yu. A. Rare earth elements geochemistry. Moscow: Science, 1976, 268 pp. (in Russian)
- Брусницын А. И., Жуков И. Г., Летникова Е. Ф. Геохимия редких и редкоземельных элементов в марганценосных отложениях Полярного Урала и Пай-Хоя // Литология и полезные ископаемые. 2020. № 1. С. 43–64.
Brusnitsyn A. I., Zhukov I. G., Letnikova E. F. Geochemistry of rare and rare-earth elements in manganese sediments of the Polar Urals and Pay-Khoy. Lithol. Miner. Res., 2020, V. 55, pp. 36–54.
- Брусницын А. И., Перова Е. Н., Верещагин О. С., Ветрова М. Н. Геохимические особенности и условия накопления марганценосных отложений комплексного (Fe–Mn и $BaSO_4$ –Pb) месторождения Ушкатын-III, Центральный Казахстан // Геохимия. 2021. Т. 66. № 7. С. 818–850.



- Brunsnitsyn A. I., Perova E. N., Vetrova M. N., Vereshchagin O.S. Geochemical features and accumulation conditions of Mn-bearing sediments in the complex (Fe-Mn and BaSO₄-Pb) Ushkatyn-III deposit, Central Kazakhstan. *Geochemistry International*, 2021, V. 59, No. 9, pp. 858–888.
- Волков И. И., Фомина Л. С. Новые данные по геохимии редкоземельных элементов в осадках Тихого океана // *Геохимия*. 1973. № 11. С. 1603–1615.
- Volkov I. I., Fomina L. S. New data on the rare earth elements geochemistry in Pacific sediments. *Geochemistry*, 1973, No. 11, pp. 1603–1615. (in Russian)
- Горохов И. М., Васильева И. М., Кузнецов А. Б., Ризванова Н. Г., Константинова Г. В. Метод ступенчатого растворения в изучении изотопной хемотратиграфии и геохронологии рифейских карбонатных пород Байкитского поднятия // *Геохимия*. 2023. Т. 68. № 7. С. 669–686.
- Gorokhov I. M., Vasilyeva I. M., Kuznetsov A. B., Rizvanova N. G., Konstantinova G. V. Stepwise dissolution method in the study of isotope chemostratigraphy and geochronology of Riphean carbonate rocks of the Baikit uplift. *Geochemistry International*, 2023. V. 61, No. 7, pp. 687–702.
- Гурвич Е. Г., Лукашин В. Н., Лисицын А. П., Куринов А. Д. Редкоземельные элементы и иттрий // *Геохимия элементов-гидролизатов* / Ред. А.Б. Ронов. М.: Наука, 1980. С. 71–116.
- Gurvich Ye.G., Lukashin V.N., Lisitsyn A.P., Kurinov A.D. Rare earth elements and yttrium. *Geochemistry of hydrolyzed elements*. Ed. A.B. Ronov. Moscow: Science, 1980, pp. 71–116. (in Russian)
- Дуб С. А., Чердниченко Н. В., Киселева Д. В., Горбунова Н. П., Гуляева Т. Я., Дерюгина Л.К. Поведение микроэлементов в кислотных вытяжках (уксусной, азотной и соляной) из терригенно-карбонатных пород уксуской свиты верхнего рифея Южного Урала // *Литосфера*. 2019. № 6. С. 919–944.
- Dub S. A., Cherednichenko N. V., Kiseleva D. V., Gorbunova N. P., Gulyayeva T. Ya., Deryugina L.K. Trace element behaviour in acidic leachates (acetic, nitric and hydrochloric) from siliciclastic-carbonate rocks of the Upper Riphean Uk formation in the Southern Urals. *Lithosphere*, 2019, No. 6, pp. 919–944. (in Russian)
- Дубинин А. В. Геохимия редкоземельных элементов в океане // *Литология и полезные ископаемые*. 2004. № 4. С. 339–358.
- Dubinin A.V. Geochemistry of rare earth elements in the ocean. *Lithol. Miner. Res.*, 2004. V. 39, pp. 289–307.
- Ильин А. В. Древние (эдиакарские) фосфориты. М.: ГЕОС, 2008. 160 с.
- Il'in A.V. Ancient (Ediacaran) phosphorites. Moscow: GEOS, 2008, 160 p. (in Russian)
- Знаменский С. Е., Артемьев Д. А., Анкушева Н. Н. Редкоземельные элементы в кальците Au-Cu-порфировой минерализации Кутуевского рудопроявления (Южный Урал) по данным LA-ICP-MS // *Геохимия*. 2022. № 9. С. 830–841.
- Znamensky S. E., Artemyev D. A., Ankusheva N. N. REE in the calcite of Au-Cu porphyry mineralization at the Kutuevsky occurrence, South Urals: LA-ICP-MS data. *Geochemistry International*, 2022, V. 60, No. 9, pp. 830–840.
- Козлов Г. А., Гузев В. Е., Молчанов А. В., Терехов А. В. Литолого-геохимические особенности раннекембрийских карбонатных отложений юго-восточной части Анабаро-Синской структурно-формационной области Республики Саха (Якутия) и их связь со стратиформным свинцово-цинковым оруденением // *Региональная геология и металлогения*. 2021. Т. 86. С. 31–44.
- Kozlov G. A., Guzev V. Ye., Molchanov A. V., Terekhov A. V. Lithology and geochemistry of the Early Cambrian carbonate deposits in the SE Anabar-Sin region, the Republic of Sakha (Yakutia), and their implication to stratiform Pb-Zn mineralization. *Regional Geology and Metallogeny*, 2021, V. 86, pp. 31–44. (in Russian)
- Крупенин М. Т. Геолого-геохимические типы и систематика РЗЭ месторождений Южно-Уральской магнетитовой провинции // *Докл. РАН*. 2005. Т. 405. № 5. С. 243–246.
- Krupenin M. T. Geological and geochemical types and systematics of REE deposits of the Southern Ural magnetite province. *Doklady Earth Sciences*, 2005, V. 405, No. 5, pp. 243–246. (in Russian)
- Кузнецов А. Б., Семикатов М. А., Горохов И. М., Мельников Н. Н., Константинова Г. В., Кутявин Э. П. Изотопный состав Sr в карбонатных породах каратавской серии Южного Урала и стандартная кривая вариаций отношения ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr в позднерифейском океане // *Стратиграфия. Геол. корреляция*. 2003. Т. 11. № 5. С. 3–39.
- Kuznetsov A. B., Gorokhov I. M., Mel'nikov N. N., Konstantinova G. V., Kutuyavin E. P., Semikhatov M. A. Sr isotope composition in carbonates of the Karatau Group, Southern Urals, and standard curve of ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr variations in the Late Riphean ocean. *Stratigraphy and Geological Correlation*, 2003, V. 11, No. 5, pp. 415–449.
- Кузнецов В. Г. Литология. Осадочные горные породы и их изучение. М.: Недра-Бизнесцентр, 2007. 511 с.
- Kuznetsov V.G. *Litology. Lithology. Sedimentary rocks and their study*. Moscow: «Nedra-BusinessCenter», 2007, 511 p. (in Russian)
- Кулешов В. Н., Бычков А. Ю., Свиридов Л. И. Особенности распределения редкоземельных элементов в породах и рудах Порожинского месторождения марганца (Енисейский кряж, Красноярский край) // *Литология и полезные ископаемые*. 2022. № 4. С. 344–361.
- Kuleshov V.N., Bychkov A.Y., Sviridov L.I. Specific features of the rare earth element distribution in rocks and ores of the Porozhinsk manganese deposit (Yenisei ridge, Krasnoyarsk region). *Lithol. Miner. Res.*, 2022, V. 57, No. 4, pp. 299–314.
- Лаврушин В. Ю., Алиев Ад. А., Покровский Б. Г., Козьменко О. А., Киквадзе О. Е., Сокол Э.В. Изотопно-геохимические характеристики карбонатов из выбросов грязевых вулканов Куринской впадины (Азербайджан) // *Литология и полезные ископаемые*. 2019. № 3. С. 211–233.
- Lavrushin V. Y., Pokrovsky B. G., Kikvadze O. E., Aliev A. A., Kozmenko O. A., Sokol E. V. Geochemical and isotope characteristics of carbonates from ejecta of mud volcanoes of the Kura basin, Azerbaijan. *Lithol. Miner. Res.*, 2019, V. 54, No. 3, pp. 200–220.
- Летникова Е. Ф. Распределение РЗЭ в карбонатных отложениях различных геодинамических типов (на примере южного складчатого обрамления Сибирской платформы) // *Докл. АН*. 2003. Т. 393. № 2. С. 235–241.



- Letnikova Ye. F. Distribution of REE in carbonate sediments of various geodynamic types (in the case of the southern folded framing of the Siberian Platform). *Doklady Earth Sciences*, 2003, V. 393, No. 2, pp. 235–241. (in Russian)
- Макрыгина В. А. Геохимия отдельных элементов. Новосибирск: Гео, 2011. 195 с.
- Makrygina V. A. Geochemistry of individual elements. Novosibirsk: Geo, 2011, 195 p. (in Russian)
- Маслов А. В. Доордовикские фосфориты и палеоокеанография: краткий геохимический экскурс в систематику редкоземельных элементов // Литосфера. 2017. № 1. С. 5–30.
- Maslov A. V. Pre-Ordovician phosphorites and paleo-oceanography: a brief excursus into geochemical systematics of rare earth elements. *Litosphere*, 2017, No. 1, pp. 5–30. (in Russian)
- Маслов А. В., Дуб С. А. Распределение редкоземельных элементов и иттрия в карбонатных породах укской свиты (верхней рифей, Южный Урал) // Ежегодник-2018. Екатеринбург: ИГТ УрО РАН, 2019. С. 114–121.
- Maslov A. V., Dub S. A. Distribution of rare earth elements and yttrium in carbonate rocks of the Uk Formation (Upper Riphean, Southern Urals). *Yearbook-2018*. Yekaterinburg: IGG UB RAS, 2019, pp. 114–121.
- Маслов А. В., Шевченко В. П. Систематика редких земель и Th во взвеси и донных осадках устьевых зон разных категорий/классов рек мира и ряда крупных рек Российской Арктики // Геохимия. 2019. Т. 64. № 1. С. 59–78.
- Maslov A. V., Shevchenko V. P. REE–Th systematics of the suspended particulate matter and bottom sediments from the mouth zones of the world rivers of different categories/classes and some large Russian arctic rivers. *Geochemistry international*, 2019, V. 57, pp. 56–73.
- Маслов А. В., Школьник С. И., Летникова Е. Ф., Вишневецкая И. А., Иванов А. В., Страховенко В. Д., Черкашина Т. Ю. Ограничения и возможности литогеохимических и изотопных методов при изучении осадочных толщ. Новосибирск: ИГМ СО РАН, 2018. 382 с.
- Maslov A. V., Shkol'nik S. I., Letnikova Ye. F., Vishnevskaya I. A., Ivanov A. V., Strakhovenko V. D., Cherkashina T. Yu. Limitations and possibilities of lithogeochemical and isotopic methods in the sedimentary strata investigations. Novosibirsk: IGM SB RAS, 2018, 383 p. (in Russian)
- Мигдисов А. А., Балашов Ю. А., Шарков И. В., Шерстеников О. Г., Ронов А. Б. Распространенность редкоземельных элементов в главных литологических типах пород осадочного чехла Русской платформы // Геохимия. 1994. № 6. С. 789–803.
- Migdisov A. A., Balashov Yu. A., Sharkov I. V., Sherstennikov O. G., Ronov A. B. Occurrence of rare earth elements in the main lithological types of rocks of the Russian Platform sedimentary cover. *Geochemistry*, 1994, No. 6, pp. 789–803. (in Russian)
- Мизенс Г. А., Дуб С. А. Геохимия известняков пограничного интервала нижнего-среднего карбона на Южном и Среднем Урале // Литосфера. 2022. Т. 22. № 3. С. 300–326.
- Mizens G. A., Dub S. A. Geochemistry of limestones of the Mid-Carboniferous boundary interval in the Southern and Middle Urals. *Litosphere*, 2022, V. 22, No. 3, pp. 300–326. (in Russian)
- Мизенс Г. А., Степанова Т. И., Кучева Н. А., Сапури С. А. Геохимические особенности известняков и условия осадконакопления на изолированной карбонатной платформе в позднем девоне и начале карбона на восточной окраине Урала // Литосфера. 2014. № 6. С. 53–76.
- Mizens G. A., Stepanova T. I., Kucheva N. A., Sapurin S. A. Geochemical features of limestones and depositional environment on the isolated carbonate platform on the eastern Urals margin during Late Devonian and Early Carboniferous. *Litosphere*, 2014, No. 6, pp. 53–76. (in Russian)
- Овчинников Л. Н. Прикладная геохимия. М.: Недра, 1990. 248 с.
- Ovchinnikov L.N. Applied geochemistry. Moscow: Nedra, 1990, 248 p. (in Russian)
- Савко К. А., Кузнецов А. Б., Овчинникова М. Ю. Карбонатные отложения Восточной Сарматии (раннедокембрийская игнатеевская свита, Курский блок): условия образования и палеоконтинентальные корреляции // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2020. № 3. С. 3–26.
- Savko K. A., Kuznetsov A. B., Ovchinnikova M. Yu. Carbonate deposits of Eastern Sarmatia (Early Precambrian Ignateevo Formation, Kursk block): sedimentation conditions and paleocontinental correlations. *Stratigraphy and geological correlation*, 2020, V. 28, pp. 343–364.
- Саттарова В. В., Аксентов К. И. Геохимия редкоземельных элементов в поверхностном слое донных осадков Северо-Западной Пацифики // Геология и геофизика. 2019. Т. 60. № 2. С. 179–193.
- Sattarova V. V., Aksentov K. I. Geochemistry of rare-earth elements in the surface bottom sediments of the Northwestern Pacific. *Russian geology and geophysics*, 2019, V. 60, No. 2, pp. 150–162.
- Страховенко В. Д., Овдина Е. А. Особенности распределения редкоземельных элементов в водах и донных отложениях малых озер Барабинской низменности и Кулундинской равнины // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2021. № 10. С. 171–179.
- Strakhovenko V. D., Ovdina Ye. A. Features of distribution of rare earth elements in the waters and bottom sediments of small lakes of the Barabinsk lowland and the Kulundinsky plain. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2021, No. 10, pp. 171–179. (in Russian)
- Стрекопытов С. В., Дубинин А. В. Редкоземельные элементы как индикатор состава питающих провинций океана (на примере трансстихоокеанского профиля) // Литология и полезные ископаемые. 1996. № 4. С. 438–444.
- Strekoptyov C. V., Dubinin A. V. Rare earth elements as an indicator of ocean feeding provinces composition (in the case of the trans-Pacific profile). *Lithol. Miner. Res.*, 1996, No. 4, pp. 438–444. (in Russian)
- Тейлор С. Р., Мак-Леннан С. М. Континентальная кора: ее состав и эволюция / Пер. с англ. Р. Н. Соболева, Л. Т. Соболевой, ред. Л. С. Бородин. М.: Мир, 1988. 381 с.
- Taylor S. R., McLennan S. M. Continental crust: its composition and evolution. *Trans. From Eng. R. N. Sobolev, L. T. Soboleva, ed. L. S. Borodin*. Moscow: World, 1988, 381 p. (in Russian)



- Харитоновна Н. А., Вах Е. А. Редкоземельные элементы в поверхностных водах Амурской области. Особенности накопления и фракционирования // Вестник Томского государственного университета. 2015. № 396. С. 232–244.
- Kharitonova N. A., Vakh Ye. A. Rare earth elements in surface waters of the Amur Region. Features of accumulation and fractionation. Bulletin of Tomsk State University, 2015, No. 396, pp. 232–244. (In Russian)
- Шатров В. А., Войцеховский Г. В. Лантаноиды и высокоподвижные элементы в осадочных и метасадочных образованиях как показатели тектонической активности фундамента в платформенных условиях // Геохимия. 2013. № 3. С. 245–255.
- Shatrov V. A., Voitsekhovskii G. V. Lanthanides and highly mobile elements in sedimentary and metasedimentary rocks as indicators of the tectonic activity in the platform basement: an example of the Voronezh crystalline massif. Geochemistry international, 2013, V. 51, No. 3, pp. 221–230.
- Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Геохимические индикаторы литогенеза (литологическая геохимия). Сыктывкар: Геопринт, 2011. 742 с.
- Yudovich Ya. E., Ketris M. P. Geochemical indicators of lithogenesis (lithological geochemistry). Syktyvkar: Geoprint, 2011, 742 p. (in Russian)
- Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Как называть карбонатсодержащую породу? (Из опыта практической работы) // Вестн. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. 2016. № 3. С. 33–36.
- Yudovich Ya. E., Ketris M. P. What do you call carbonate-containing rock? (From practical experience). Vestnik IG Komi SC UB RAS, 2016, No. 3, pp. 33–36. (in Russian)
- Abedini A., Calagari A. A. Rare earth element geochemistry of the Upper Permian limestone: the Kanigorgeh mining district, NW Iran // Turkish J. Earth Sci. 2015. V. 24. P. 365–382.
- Abbott A. N., Löhr S., Trethewey M. Are clay minerals the primary control on the oceanic rare earth element budget? // Front. Mar. Sci. 2019. V. 6. 504.
- Alexander B. W., Bau M., Andersson P., Dulski P. Continentally-derived solutes in shallow Archean seawater: Rare earth element and Nd isotope evidence in iron formation from the 2.9Ga Pongola Supergroup, South Africa // Geochim. Cosmochim. Acta. 2008. V. 72. P. 378–394.
- Alibo D. S., Nozaki Y. Dissolved rare earth elements in the eastern Indian Ocean: chemical tracers of the water masses // Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers. 2004. V. 51. P. 559–576.
- Alibo D. S., Nozaki Y. Rare earth elements in seawater: particle association, shalenormalization, and Ce oxidation // Geochim. Cosmochim. Acta. 1999. V. 63. P. 363–372.
- Akagi T., Edanami K. Sources of rare earth elements in shells and soft-tissues of bivalves from Tokyo Bay // Mar. Chem. 2017. V. 194. P. 55–62.
- Akagi T., Hashimoto Y., F-F F., Tsuno H., Tao H., Nakano Y. Variation of the distribution coefficients of rare earth elements in modern coral-lattices: species and site dependencies // Geochim. Cosmochim. Acta. 2004. V. 68. P. 2265–2273.
- Azmy K., Poty E., Mottequin B. Biochemostratigraphy of the Upper Frasnian in the Namur–Dinant Basin, Belgium: Implications for a global Frasnian–Famennian pre-event // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. 2012. V. 313–314. P. 93–106.
- Banner J. L., Hanson G. N., Meyers W. J. Rare earth element and Nd isotopic variations in regionally extensive dolomites from the Burlington–Keokuk Formation (Mississippian): Implications for REE mobility during carbonate diagenesis // J. Sed. Petrol. 1988. V. 58. P. 415–432.
- Bau M., Alexander B. Preservation of primary REE patterns without Ce anomaly during dolomitization of Mid-Paleoproterozoic limestone and the potential reestablishment of marine anoxia immediately after the «Great Oxidation Event» // South African J. Geol. 2006. V. 109. P. 81–86.
- Bau M., Dulski P. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa // Prec. Res. 1996. V. 79. P. 37–55.
- Bau M., Möller P. Rare-earth element fractionation in metamorphogenic hydrothermal calcite, magnesite and siderite // Mineral. Petrol. 1992. V. 45. P. 231–246.
- Bau M., Schmidt K., Pack A., Bendel V., Kraemer D. The European Shale: An improved data set for normalisation of rare earth element and yttrium concentrations in environmental and biological samples from Europe // Applied Geochemistry. 2018. V. 90. P. 142–149.
- Bayon G., Toucanne S., Skonieczny C., Andre L., Bermell S., Cheron S., Dennielou B., Etoubleau J., Freslon N., Gauchery T., Germain Y., Jorry S.J., Menot G., Monin L., Ponzevera E., Rouget M.-L., Tachikawa K., Barrat J. A. Rare earth elements and neodymium isotopes in world river sediments revisited // Geochim. Cosmochim. Acta. 2015. V. 170. P. 17–38.
- Bellefroid E. J., Hood A. V. S., Hoffman P. F., Thomas M. D., Reinhard C. T., Planavsky N. J. Constraints on Paleoproterozoic atmospheric oxygen levels // PNAS. 2018 V. 115. № 32. P. 8104–8109.
- Bodin S., Godet A., Westerman, S., Föllmi K.B. Secular change in northwestern Tethyan water-mass oxygenation during the late Hauterivian–early Aptian // Earth Planet. Sci. Lett. 2013. V. 374. P. 121–131.
- Bolhar R., Van Kranendonk M. J. A non-marine depositional setting for the northern Fortescue Group, Pilbara Craton, inferred from trace element geochemistry of stromatolitic carbonates // Prec. Res. 2007. V. 155. P. 229–250.
- Brynko I., Vedernikov I. Geochemical Characteristics of the Middle Permian «Kolymic» Limestones of the Omolon Massif // Proceedings Kazan Golovkinsky Stratigraphic Meeting, 2019. Sedimentary Earth Systems: stratigraphy, geochronology, petroleum resources (Kazan, Russian Federation, 24–28 September 2019). Milano: Filodiritto Editore, 2019. P. 45–50.
- Byrne R.H., Sholkovitz E.R. Marine chemistry and geochemistry of the lanthanides // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / Eds. K.A. Gschneidner Jr., L. Eyring. Elsevier, Amsterdam, 1996. P. 497–593.
- Cao C., Liu X.-M., Bataille C. P., Liu C. What do Ce anomalies in marine carbonates really mean? A perspective from leaching experiments // Chem. Geol. 2020. V. 532. 119413.
- Cao C., Liu X.-M., Chen J. Cerium anomaly as a tracer for paleoceanic redox conditions: A thermodynamics-based Ce oxidation modeling approach // Front. Earth Sci. 2022. 10:927826.
- Condie K.C. Another look at rare earth elements in shales // Geochim. Cosmochim. Acta. 1991. V. 55. P. 2527–2531.



- Connelly N. G., Damhus T., Hartshorn R. M., Hutton A. T. Nomenclature of Inorganic Chemistry // IUPAC Recommendations 2005. The Royal Society of Chemistry, 2005. 367 p.
- Coppin F., Berger G., Bauer A., Castet S., Loubet M. Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite // Chem. Geol., 2002. V. 182. P. 57–68.
- Coryell C. D., Chase J. W., Winchester J. W. A procedure for geochemical interpretation of terrestrial rare — earth abundance patterns // J. Geophys. Res. 1963. V. 68. P. 559–566.
- DeBaar H. J. W., Brewer P. G., Bacon M. P. Anomalies in rare earth distributions in seawater: Gd and Tb // Geochim. Cosmochim. Acta. 1985. V. 49. P. 1961–1969.
- Douville E., Bienvenu P., Charlou J.L., Donval J. P., Fouquet Y., Appriou P., Gamo T. Yttrium and rare earth elements in fluids from various deep-sea hydrothermal systems // Geochim. Cosmochim. Acta. 1999. V. 63. P. 627–643.
- Dulski P. Interferences of oxide, hydroxide and chloride anolyte species in the determination of rare earth elements in geological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry // Fresenius' J. Anal. Chem. 1994. V. 350. P. 194–203.
- Elderfield H., Greaves M. J. The rare earth elements in seawater // Nature. 1982. V. 296. P. 214–219.
- Elderfield H., Upstill-Goddard R., Sholkovitz E.R. The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters // Geochim. Cosmochim. Acta. 1990. V. 54. P. 971–991.
- Elderfield H., Whitfield M., Burton J. D., Bacon M. P., Liss P. S. The Oceanic Chemistry of the Rare-Earth Elements // Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 1988. V. 325 № 1583. P. 105–126.
- Franchi F. Petrographic and geochemical characterization of the Lower Transvaal Supergroup stromatolitic dolostones (Kanye Basin, Botswana) // Prec. Res. 2018. V. 310. P. 93–113.
- Franchi F., Hofmann A., Cavalazzi B., Wilson A., Barbieri R. Differentiating marine vs hydrothermal processes in Devonian carbonate mounds using rare earth elements (Kess Kess mounds, Anti-Atlas, Morocco) // Chem. Geol. 2015. V. 409. P. 69–86.
- German C. R., Elderfield H. Application of the Ce anomaly as a paleoredox indicator: the ground rules // Paleoceanography. 1990. V. 5. P. 823–833.
- German C. R., Holliday B. P., Elderfield H. Redox cycling of rare earth elements in the suboxic zone of the Black Sea // Geochimica Cosmochimica Acta, 1991, 55, 3553–3558.
- Goldberg E. D., Koide M., Schmitt R., Smith R. Rare-earth distributions in the marine environment // J. Geophys. Res., 1963, 68: 4209–4217.
- Goldschmidt V. M. The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. The seventh Hugo Müller Lecture, delivered before the Chemical Society on 17 Mar 1937 // Journal of the Chemical Society. 1937. P. 655–673.
- Goldstein S. J., Jacobsen S. B. Rare earth elements in river waters // Earth and Planetary Science Letters. 1988. V. 89. № 1. P. 35–47.
- Greaves M. J., Elderfield H., Sholkovitz E.R. Aeolian sources of rare earth elements to the Western Pacific Ocean // Mar. Chem. 1999. V. 68. P. 31–38.
- Gromet L. P., Dymek R. F., Haskin L. A., Korotev R. L. The «North American shale composite»: Its compilation, major and trace element characteristics // Geochim. Cosmochim. Acta. 1984. V. 48. P. 2469–2482.
- Guo H., Du Y., Zhou L., Yang J., Huang H., Liu M., Wang Y. Trace and rare earth elemental geochemistry of carbonate succession in the Middle Gaoyuzhuang Formation, Pingquan Section: implications for early Mesoproterozoic Ocean redox conditions // J. Palaeogeogr. 2013. V. 2. P. 209–221.
- Haley B. A., Klinkhammer G. P., McManus J. Rare earth elements in pore waters of marine sediments // Geochim. Cosmochim. Acta. 2004. V. 68. P. 1265–1279.
- Haley B. A., Klinkhammer G. P., Mix A. C. Revisiting the rare earth elements in foraminiferal tests // Earth Planet. Sci. Lett. 2005. V. 239. P. 79–97.
- Hannigan R. E., Sholkovitz E. R. The development of middle rare earth element enrichments in freshwaters: Weathering of phosphate minerals // Chem. Geol. 2001. V. 175. P. 495–508.
- Hood A. V. S., Planavsky N. J., Wallace M. W., Wang X. The effects of diagenesis on geochemical paleoredox proxies in sedimentary carbonates // Geochim. Cosmochim. Acta. 2018. V. 232. P. 265–287.
- Huang J., Chu X., Jiang G., Feng L., Chang H. Hydrothermal origin of elevated iron, manganese and redox-sensitive trace elements in the c. 635 Ma Doushantuo cap carbonate // Journal of the Geological Society. 2011. V. 168. P. 805–816.
- Jarvis I., Burnett W., Nathan Y., Almbaydin F. S. M., Attia A. K. M., Castro L.N., Flicoteaux R., Hilmy M. E., Husain V., Qutawnah A. A., Serjani A., Zanin Y. N. Phosphorite geochemistry: state-of-the-art and environmental concerns // Eclogae Geol. Helv. 1994. V. 87. P. 643–700.
- Jarvis K. E., Gray A. L., McCurdy E. Avoidance of spectral interference on europium in inductively coupled plasma mass spectrometry by sensitive measurement of the doubly charged ion // J. Anal. At. Spectrom. 1989. V. 4. P. 743–747.
- Johannesson K.H. “Rare earth element geochemistry of scleractinian coral skeleton during meteoric diagenesis: a sequence through neomorphism of aragonite to calcite” by Webb et al., Sedimentology, 2009; 56, 1433–1463: Discussion // Sedimentology. 2012. V. 59. P. 729–732.
- Johannesson K. H., Hawkins D.L. Jr, Corte´s A. Do Archean chemical sediments record ancient seawater rare earth elements? // Geochim. Cosmochim. Acta. 2006. V. 70. P. 871–890.
- Johnson D. A., Nelson P. G. Valencies of the lanthanides // Foundations of Chemistry. 2017. V. 20. P. 15–27.
- Klinkhammer G. P., Elderfield H., Edmond J. M., Mitra A. Geochemical implications of rare earth element patterns in hydrothermal fluids from mid-ocean ridges // Geochim. Cosmochim. Acta. 1994. V. 58. P. 5105–5113.
- Lau K. V., Hardisty D. S. Modeling the impacts of diagenesis on carbonate paleoredox proxies // Geochim. Cosmochim. Acta. 2022. V. 337. P. 123–139.
- Lawrence M. G., Greig A., Collerson K. D., Kamber B. S. Rare earth element and yttrium variability in South East Queensland waterways // Aquat. Geochem. 2006. № 12. P. 39–72.
- Li F., Webb G. E., Algeo T. J., Kershaw S., Lu C., Oehlert A. M., Gong Q., Pourmand A., Tan X. Modern carbonate ooids preserve ambient aqueous REE signatures // Chem. Geol. 2019. V. 509. P. 163–177.
- Ling H.-F., Chen X., Li D., Wang D., Shields-Zhou G. A., Zhu M. Cerium anomaly variations in Ediacaran — earliest

- Cambrian carbonates from the Yangtze Gorges area, South China: implications for oxygenation of coeval shallow seawater // *Prec. Res.* 2013. V. 225. P. 110–127.
- Liu X.M., Hardisty D.S., Lyons T.W., Swart P.K. Evaluating the fidelity of the cerium paleoredox tracer during variable carbonate diagenesis on the Great Bahamas Bank // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2019. V. 248. P. 25–42.
- Liu X.M., Kah L.C., Knoll A.H., Cui H., Wang C., Bekker A., Hazen R.M. A persistently low level of atmospheric oxygen in Earth's middle age // *Nature Commun.* 2021. V. 12. P. 1–7.
- Masuda A. Regularities in variation of relative abundances of lanthanide elements and an attempt to analyse separation-index patterns of some minerals // *The Journal of Earth Sciences, Nagoya University.* 1962. V. 10. P. 173–187.
- Masuda A., Ikeuchi Y. Lanthanide tetrad effect observed in marine environment // *Geochem. J.* 1979. V. 13. P. 19–22.
- McLennan S.M. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes // *Geochemistry and mineralogy of rare earth elements* / Eds. B.R. Lipin, G.A. McKay. Mineral. Soc. Am., 1989. P. 169–200.
- 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.
- Meyer E.E., Quicksall A.N., Landis J.D., Link P.K., Bostick B.C. Trace and rare earth elemental investigation of a Sturtian cap carbonate, Pocatello, Idaho: Evidence for ocean redox conditions before and during carbonate deposition // *Prec. Res.* 2012. V. 192–195. P. 89–106.
- Moffett J.W. Microbially mediated cerium oxidation in sea water // *Nature.* 1990. V. 345. P. 421–423.
- Möller P., Bau M. Rare-earth patterns with positive cerium anomaly in alkaline waters from Lake Van, Turkey // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1993. V. 117. P. 671–676.
- Murray R.W., Buchholtz ten Brink M.R., Jones D.L., Gerlach D.C., Russ III G.P. Rare earth elements as indicators of different marine depositional environments in chert and shale // *Geology.* 1990. V. 18. P. 268–271.
- Nothdurft L.D., Webb G.E., Kamber B.S. Rare earth element geochemistry of Late Devonian reefal carbonates, Canning Basin Western Australia: confirmation of a seawater REE proxy in ancient limestones // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2004. V. 68. P. 263–283.
- Nozaki Y., Zhang J., Amakawa H. The fractionation between Y and Ho in the marine environment // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1997. V. 148. P. 329–340.
- Ohta A., Kawabe I. REE(III) adsorption onto Mn dioxide and Fe oxyhydroxide: Ce(III) oxidation by Mn dioxide // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2001. V. 65. P. 695–703.
- Osborne A.H., Hathorne E.C., Schijf J., Plancherel Y., Böning P., Frank M. The potential of sedimentary foraminiferal rare earth element patterns to trace water masses in the past // *Geochem. Geophys. Geosyst.* 2017. V. 18. P. 1550–1568.
- Palmer M.R. Rare earth elements in foraminifera tests // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1985. V. 73. P. 285–298.
- Pourmand A., Dauphas N., Ireland T.J. A novel extraction chromatography and MC-ICP-MS technique for rapid analysis of REE, Sc and Y: revising CI-chondrite and Post-Archean Australian Shale (PAAS) abundances // *Chem. Geol.* 2012. V. 291. P. 38–54.
- Pourret O., Davranche M., Gruau G., Dia A. New insights into cerium anomalies in organic-rich alkaline waters // *Chem. Geol.* 2008. V. 251. P. 120–127.
- Qing H., Mountjoy E.W. Rare earth element geochemistry of dolomites in the Middle Devonian Presqu'île barrier, Western Canada Sedimentary Basin: implications for fluid-rock ratios during dolomitization // *Sedimentology.* 1994. V. 41. P. 787–804.
- Rodler A.S., Frei R., Gaucher C., Germs G.J.B. Chromium isotope, REE and redox-sensitive trace element chemostratigraphy across the late Neoproterozoic Ghaub glaciation, Otavi Group, Namibia // *Prec. Res.* 2016. V. 286. P. 234–249.
- Rudnick R.L., Gao S. Composition of the Continental Crust // *Treatise on Geochemistry*, 2003. V. 3. P. 1–64.
- Saha N., Webb G.E., Zhao J.-X., Nguyen A.D., Lewis S.E., Lough J.M. Coral-based high-resolution rare earth element proxy for terrestrial sediment discharge affecting coastal seawater quality. Great Barrier Reef // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2019. V. 254. P. 173–191.
- Schijf J., Christenson E.A., Byrne R.H. YREE scavenging in seawater: a new look at an old model // *Mar. Chem.* 2015. V. 177. P. 460–471.
- Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr. Sect. A.* 1976. V. 32. P. 751–767.
- Shields G.A., Webb G.E. Has the REE composition of seawater changed over geological time? // *Chem. Geol.* 2004. V. 204. P. 103–107.
- Sholkovitz E.R. The aquatic chemistry of rare earth elements in river and estuaries // *Aquatic geochemistry.* 1995. № 1. P. 1–34.
- Sholkovitz E.R., Landing W.M., Lewis B.L. Ocean particle chemistry: The fractionation of rare earth elements between suspended particles and seawater // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1994. V. 58. P. 1567–1579.
- Sholkovitz E., Shen G.T. The incorporation of rare earth elements in modern coral // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1995. V. 59. P. 2749–2756.
- Shuster A.M., Wallace M.W., Hood A.V.S., Jiang G. The Tonian Beck Spring Dolomite: Marine dolomitization in a shallow, anoxic sea // *Sed. Geol.* 2018. V. 368. P. 83–104.
- Schröder S., Grotzinger J.P. Evidence for anoxia at the Ediacaran-Cambrian boundary: the record of redox-sensitive trace elements and rare earth elements in Oman // *J. Geol. Soc.* 2007. V. 164. P. 175–187.
- Sverjensky D.A. Europium redox equilibria in aqueous solution // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1984. V. 67. P. 70–78.
- Tanaka K., Kawabe I. REE abundances in ancient seawater inferred from marine limestone and experimental REE partition coefficients between calcite and aqueous solution // *Geochem. J.* 2006. V. 40. P. 425–435.
- Tanaka K., Tani Y., Takahashi Y., Tanimizu M., Suzuki Y., Kozai N., Ohnuki T. A specific Ce oxidation process during sorption of rare earth elements on biogenic Mn oxide produced by *Acremonium* sp. strain KR21-2 // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2010, V. 74. P. 5463–5477.
- Terakado Y., Masuda A. The coprecipitation of rare-earth elements with calcite and aragonite // *Chem. Geol.* 1988. V. 69. P. 103–110.
- Tostevin R., Shields G.A., Tarbuck G.M., He T., Clarkson M.O., Wood R.A. Effective use of cerium anomalies as a redox proxy in carbonate-dominated marine settings // *Chem. Geol.* 2016. V. 438. P. 146–162.
- Voigt M., Mavromatis V., Oelkers E.H. The experimental determination of REE partition coefficients in the water-calcite system // *Chem. Geol.* 2017. V. 462. P. 30–43.



- Wallace M. W., Hood A. V. S., Shuster A., Greig A., Planavsky N.J., Reed C.P. Oxygenation history of the Neoproterozoic to early Phanerozoic and the rise of land plants // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2017. V. 466. P. 12–19.
- Webb G. E., Kamber B. S. Rare earth elements in Holocene reefal microbialites: a new shallow seawater proxy // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2000. V. 64. P. 1557–1565.
- Webb G. E., Nothdurft L. D., Kamber B. S., Kloprogge J. T., Zhao J.-X. Rare earth element geochemistry of scleractinian coral skeleton during meteoric diagenesis: a sequence through neomorphism of aragonite to calcite // *Sedimentology.* 2009. V. 56. P. 1433–1463.
- Wedepohl K. H. The Importance of the Pioneering Work by V.M. Goldschmidt for Modern Geochemistry // *Naturwissenschaften.* 1996. V. 83. P. 165–171.
- Wright J. D., Seymour R. S., Shaw H. F. REE and Nd isotopes in conodont apatite: Variations with geological age and depositional environment // *GSA Special Paper.* 1984. V. 196. P. 325–340.
- Wu Z., Chen Y., Wang Y., Xu Y., Lin Z., Liang X., Cheng H. Review of rare earth element (REE) adsorption on and desorption from clay minerals: Application to formation and mining of ion-adsorption REE deposits // *Ore Geology Reviews.* 2023. V. 157. 105446.
- Wyndham T., McCulloch M., Fallon S., Alibert C. High-resolution coral records of rare earth elements in coastal seawater: biogeochemical cycling and a new environmental proxy // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2004. V. 68. P. 2067–2080.
- Xiong Y., Wood R., Pichevin L. The record of sea water chemistry evolution during the Ediacaran–Cambrian from early marine cements // *The Depositional Record.* 2023. V. 9. P. 508–525.
- Zaky A. H., Brand U., Azmy K. A new sample processing protocol for procuring seawater REE signatures in biogenic and abiogenic carbonates // *Chem. Geol.* 2015. V. 416. P. 36–50.
- Zhang J., Nozaki Y. Rare earth elements and yttrium in seawater: ICP-MS determinations in the East Caroline, Coral Sea, and South Fiji basins of the western South Pacific Ocean // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1996. V. 60. P. 4631–4644.
- Zhang K., Shields G. A. Sedimentary Ce anomalies: Secular change and implications for paleoenvironmental evolution // *Earth-Sci. Rev.* 2022. V. 229. 104015.
- Zhang K., Zhu X. K., Yan B. A refined dissolution method for rare earth element studies of bulk carbonate rocks // *Chem. Geol.* 2015. V. 412. P. 82–91.
- Zhang K.-J., Li Q.-H., Yan L.-L., Zeng L., Lu L., Zhang Y.-X., Hui J., Jin X., Tang X.-C. Geochemistry of limestones deposited in various plate tectonic settings // *Earth-Science Reviews.* 2017. V. 167. P. 27–46.
- Zhao Y., Wei W., Li S., Yang T., Zhang R., Somerville I., Santosh M., Wei H., Wu J., Yang J., Chen W., Tang Z. Rare earth element geochemistry of carbonates as a proxy for deep-time environmental reconstruction // *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 2021. V. 574. 110443.
- Zhong S., Mucci A. Partitioning of rare earth elements (REEs) between calcite and seawater solutions at 25 °C and 1 atm, and high dissolved REE concentrations // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1995. V. 59. P. 443–453.

Поступила в редакцию / Received 15.09.2023