



Тематический семинар
«Литология палеокарста»

Thematic seminar
«Lithology of paleocarst»



УДК 551.44

DOI: 10.19110/geov.2022.7.4

Изотопно-геохимические характеристики минерального заполнения палеополостей в верхнедевонских-нижнекаменноугольных известняках на восточном склоне Среднего Урала (окрестности с. Першино)

С. А. Дуб¹, Г. А. Мизенс¹, В. Н. Кулешов², О. Л. Петров²

¹Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург; *sapurins@gmail.com, Mizens@igg.uran.ru*

²Геологический институт РАН, Москва; *kuleshov@ginras.ru, O_petrov@ginras.ru*

Рассмотрены литология и геохимия карбонатных образований в древних карстовых полостях в толще фаменско-турнейских известняков Режевской подзоны восточного склона Среднего Урала. Показано, что минеральное заполнение изученных палеополостей отличается от типичных современных субаэральных спелеотем. Пустоты выполнены главным образом белым массивным крупнокристаллическим кальцитом (пещерным шпатом), красноцветными глинисто-карбонатными микрозернистыми отложениями (карбонатами с *terra rossa* – пещерными ламинитами) и брекчиями обрушения, сложенными обломками вмещающих известняков. Спектры распределения редкоземельных элементов (РЗЭ) и изотопный состав углерода в образцах свидетельствуют об очень слабом влиянии (или его отсутствии) почвенных вод на карбонатную систему: кальцит спелеотем унаследовал данные характеристики от вмещающих известняков. В то же время изотопный состав кислорода указывает на изначально метеорный генезис растворов и/или относительно высокие температуры кристаллизации кальцита. Возможно, изученные спелеотемы имеют гипогенную природу, то есть формировались из длительно циркулирующих в осадочной толще растворов поверхностного происхождения.

Ключевые слова: палеокарст, фреатические спелеотемы, *terra rossa*, брекчии обрушения, подземные воды, РЗЭ, изотопы углерода и кислорода.

Geochemical and isotopic characteristics of paleocavities mineral filling in the Upper Devonian-Lower Carboniferous limestones on the eastern slope of the Middle Urals (vicinity of Pershino village)

S. A. Dub¹, G. A. Mizens¹, V. N. Kuleshov², O. L. Petrov²

¹Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch of RAS, Yekaterinburg

²Geological Institute, RAS, Moscow

Lithology and geochemistry of carbonate filling in ancient karst cavities in the Famennian-Tournaisian limestone sequence of the Rezh subzone at the eastern slope of the Middle Urals are considered. Mineral filling of paleocavities differs from typical modern subaerial speleothems. Caves are mainly filled with white massive coarse-grained calcite (cave spar), red-colored argillaceous-carbonate microgranular deposits (carbonates with an admixture of *terra rossa*, cave laminites) and collapse breccias, composed of host limestones fragments. The rare earth elements (REE) patterns and the isotopic composition of carbon indicate a very weak effect (or its absence) of soil or meteoric waters on the carbonate system: the speleothem calcite inherited these characteristics from the host limestones. At the same time, the isotopic composition of oxygen indicates the primary meteoric genesis of solutions and/or relatively high temperatures of calcite crystallization. Most likely, the studied speleothems were formed from solutions of surface origin circulating in the sedimentary strata for a long time (hypogene sediments).

Keywords: paleocarst, phreatic speleothems, *terra rossa*, collapse breccias, groundwater, REE, carbon and oxygen isotopes.

Для цитирования: Дуб С. А., Мизенс Г. А., Кулешов В. Н., Петров О. Л. Изотопно-геохимические характеристики минерального заполнения палеополостей в верхнедевонских-нижнекаменноугольных известняках на восточном склоне Среднего Урала (окрестности с. Першино) // Вестник геонаук. 2022. 7(331). С. 32–44. DOI: 10.19110/geov.2022.7.4.

For citation: Dub S. A., Mizens G. A., Kuleshov V. N., Petrov O. L. Geochemical and isotopic characteristics of paleocavities mineral filling in the Upper Devonian-Lower Carboniferous limestones on the eastern slope of the Middle Urals (vicinity of Pershino village). Vestnik of Geosciences, 2022, 7(331), pp. 32–44, doi: 10.19110/geov.2022.7.4.



Проявления древнего карста на восточном склоне Среднего Урала широко распространены и давно известны. В основном они приурочены к известнякам верхнего девона, нижнего и среднего карбона. Считается, что в большинстве случаев палеокарст имеет мезозойский (позднеюрский – раннемеловой) возраст [6, 9, 11], в то же время ряд исследователей не исключает вклад и более ранних (позднепалеозойских) процессов карстообразования [1, 13].

Как правило, карстовые воронки и полости в известняках этого региона выполнены глинами, алевроитовыми или песчаными, каолиновыми и бокситовидными, а также бурыми железняками и бокситами (являющимися объектами промышленной разработки), сопоставляемыми с отложениями нижнемеловых континентальных алапаевской толщи и синарской свиты [6, 13]. Иногда среди них присутствуют карбонатные конкреции [16].

В некоторых случаях пустоты полностью или частично заполнены массивным аутигенным крупнокристаллическим (часто гигантокристаллическим) кальцитом — белым, красным или полупрозрачным с желтоватым оттенком (в т. ч. зональным) — нередко ассоциирующимся с брекчиями обрушения [8, 9]. Спелеотемы (точнее, палеоспелеотемы) последнего типа наиболее распространены в толще фаменско-турнейских известняков в окрестностях с. Першино, приуроченной к Першинскому тектоническому блоку Режевской подзоны Алапаевско-Теченской зоны/мегасинклиория Восточно-Уральской мегазоны, в т. ч. хорошо представлены в Першинском карьере мраморизованных известняков на левом берегу р. Реж (рис. 1). Особый интерес вызывает природа растворов, из которых кристаллизовались данные минеральные фазы, «запечатывая» достаточно крупные полости. С целью определения генезиса кальцита нами был изучен химический состав, а также изотопный состав углерода и кислорода вторичных карбонатных образований, находящихся в северном (точка наблюдения 18.14-2) и западном (точка наблюдения 18.14-3) бортах карьера.

Методика исследований

Изучение вещественного состава образцов проведено в ЦКП «Геоаналитик» ИГТ УрО РАН (Екатеринбург). Содержания породообразующих оксидов в валовых пробах определены рентгеноспектральным флуоресцентным методом на спектрометрах CPM-35 и Shimadzu EDX-8000 (аналитики Н. П. Горбунова, Л. А. Татаринова, Г. С. Неупокоева, Г. А. Аввакумова). Концентрации остальных элементов измерены на ICP-MS-спектрометре Perkin Elmer ELAN 9000 (аналитики Д. В. Киселева, Н. В. Чередниченко, Л. К. Дерюгина). Подготовка проб для ICP-MS-анализа велась по стандартной методике: навеску массой порядка 100 мг полностью растворяли в смеси азотной, соляной и плавиковой кислот во фторопластовых вкладышах в микроволновой печи SpeedWave 3+ (Berghof) с последующим переводом полученных растворов в нитраты.

Нормирование содержаний редкоземельных элементов (РЗЭ) в образцах производилось по одному из эталонов глинистых сланцев — PAAS [35]. Величина цериевой аномалии рассчитывалась по формуле: $Ce/Ce^* = Ce_n / (Pr_n^2 / Nd_n)$ (где n означает нормированные зна-

чения), т. е. без учёта концентраций La [28, формула 7] во избежание возможного влияния аномалий этого элемента в природных водах и хемогенных осадках. Сходным образом, без учёта концентраций гадолиния, величина европиевой аномалии была рассчитана по формуле: $Eu/Eu^* = Eu_n / (Sm_n^2 \cdot Tb_n)^{1/3}$ [28; формула 8a]. Известно, что возникновение положительных аномалий европия может быть связано с интерференцией в спектрах европия и соединений бария (согласно [26, 32]), о которой могут свидетельствовать значения отношения Ba/Nd более 20. Вероятность появления такого эффекта была проверена при интерпретации геохимических данных.

Для проведения изотопных исследований отбор проб осуществлялся посредством выбуривания вещества специальным сверлом. Разложение проб, как и стандартов KH-2, C-O-1 и NBS-19, проводилось в ортофосфорной кислоте (H_3PO_4) при 50 °С. Определения изотопного состава углерода и кислорода выполнялись в лаборатории геохимии изотопов и геохронологии ГИН РАН с помощью комплекса аппаратуры корпорации ThermoFisher, включающего в себя масс-спектрометр Delta V Advantage и установку Gas-Bench-II. Значения $\delta^{13}C$ приводятся в промилле относительно стандарта V-PDB, значения $\delta^{18}O$ — в промилле относительно стандарта V-SMOW. Воспроизводимость определений $\delta^{18}O$ и $\delta^{13}C$ находится в пределах ± 0.2 и ± 0.1 ‰ соответственно.

Общая характеристика минерального заполнения палеопустот

Карстовая палеополость в северном борту Першинского карьера имеет размеры до 2 м и сложную форму (рис. 2, а). Она заполнена молочно-белым крупнокристаллическим кальцитом. При этом размерность кристаллов возрастает от периферии бывшей полости к её центральным частям, достигая 10 см (рис. 2, б). Данную закономерность нарушает только резкая ровная восточная граница палеокарстового заполнения, которая, скорее всего, является тектонической (рис. 2, а) т. е. можно предполагать, что разрывные дислокации на данной территории имели место уже после запечатывания пустот. Здесь из кальцитовых масс были отобраны образцы 18.14-2-1, 18.14-2-3, 18.14-2-4, 18.14-2-5, а из вмещающих известняков — образцы 18.14-2-2 и 18.14-2-6 (при этом последний непосредственно вблизи плоскости разлома).

В западной стенке карьера древний карст развит наиболее обширно (рис. 2, с). На этом участке встречено несколько палеополостей, одна из которых заполнена брекчией обрушения с разноразмерными остроугольными обломками и белым кальцитовым цементом (образец 18.14-3-1) (рис. 2, d). В свободном пространстве на её периферии встречены крупные (до 7 см) зональные скаленоэдрические кристаллы полупрозрачного желтоватого кальцита (образец 18.14-3-2, рис. 2, h). В нижней части другой палеополости, расположенной в самом верху уступа карьера, залегают красноцветные пещерные ламиниты¹, а её сводовая

¹ Вследствие низкого содержания глинистых минералов их нельзя аттестовать как аргиллиты, поэтому в название литотипа вынесены текстурно-генетические особенности.

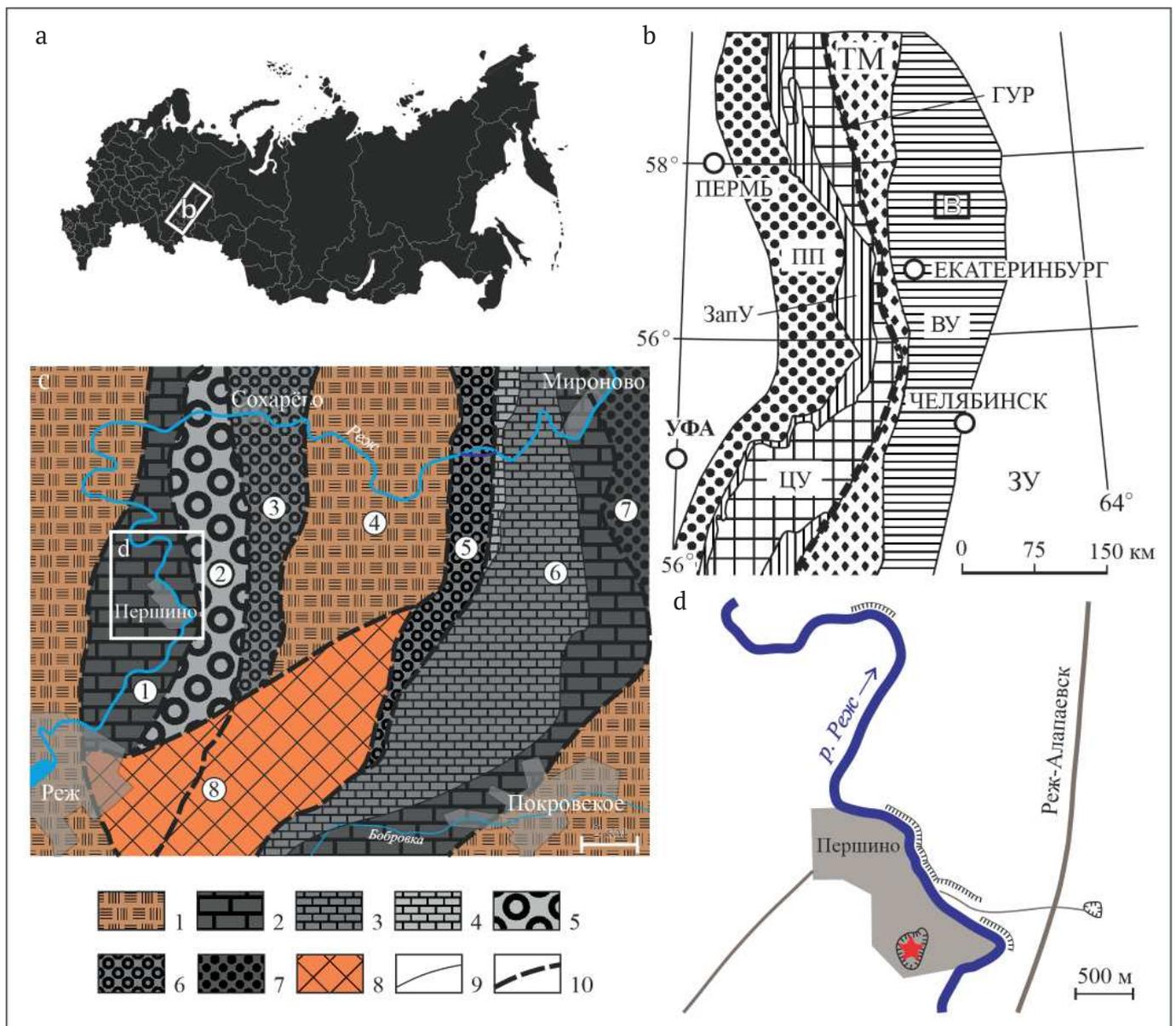


Рис. 1. Расположение изученного объекта: а — на карте России; б — на схеме современных структурных зон Урала [14]; с — на карте Режевской подзоны Среднего Урала, по [17] с изменениями; д — местоположение карьера (обозначено звёздочкой). Мегазоны на схеме б: 3У — Зауральская, ВУ — Восточно-Уральская, ЦУ — Центрально-Уральская, ЗапУ — Западно-Уральская, ТМ — Тагило-Магнитогорская, ПП — Предуральский прогиб, ГУР — Главный Уральский разлом. Условные обозначения к карте (с): 1 — вулканогенные и осадочные толщи девона и низов карбона; 2 — известняки верхнедевонско-нижневизейского возраста, в том числе карбонатные брекчии; 3 — известняки верхневизейско-серпуховского возраста; 4 — известняки среднего карбона; 5 — кремнисто-карбонатно-глинистые образования визейского возраста с горизонтами глыбовых карбонатных брекчий, а также блоки известняков девона; 6 — песчано-глинистые образования и линзы конгломератобрекчий визейского (?) возраста, а также известняки; 7 — терригенные породы нижневизейской угленосной серии; 8 — территория Режевского ультраосновного массива и Сафьяновского рудного поля; 9 — стратиграфические границы; 10 — тектонические границы. Цифрами в кружках обозначены основные тектонические блоки: 1 — Першинский, 2 — Чепчуговский, 3 — Жуковский, 4 — Бороухинский, 5 — Луговский, 6 — Покровско-Мироновский, 7 — Алапаевско-Сухоложский, 8 — Режевский и Сафьяновский

Fig. 1. Location of the studied object: а — on the map of Russia; б — on the scheme of modern Urals structure [14]; с — on the map of the Rezh subzone of the Middle Urals, after [17], with changes; д — location of the quarry (indicated by an asterisk). Megazones in scheme б: 3У — Transuralian, ВУ — East Uralian, ЦУ — Central Uralian, ЗапУ — West Uralian, ТМ — Tagil-Magnitogorsk, ПП — Pre-Urals Foredeep, ГУР — Main Uralian fault. Legend for the map с: 1 — volcanogenic-sedimentary strata of the Devonian and Lower Carboniferous; 2 — Upper Devonian-Lower Visean limestones, including carbonate breccias; 3 — limestones of the Upper Visean-Serpukhovian age; 4 — Pennsylvanian limestones; 5 — Visean siliceous-carbonate-argillaceous formations with carbonate breccias strata, as well as blocks of Devonian limestones; 6 — sandy-argillaceous formations and lenses of conglomerate-breccia of the Visean (?) age, as well as limestones; 7 — terrigenous rocks of the Lower Visean coal-bearing series; 8 — the territory of the Rezh ultramafic massif and the Safyanovka ore field; 9 — stratigraphic boundaries; 10 — tectonic boundaries. The numbers in circles indicate the main tectonic blocks: 1 — Pershino, 2 — Chepchugovo, 3 — Zhukovo, 4 — Boroukha, 5 — Lugovaya, 6 — Pokrovskoe-Mironovo, 7 — Alapaevsk-Sukhoy Log, 8 — Rezh and Safyanovka

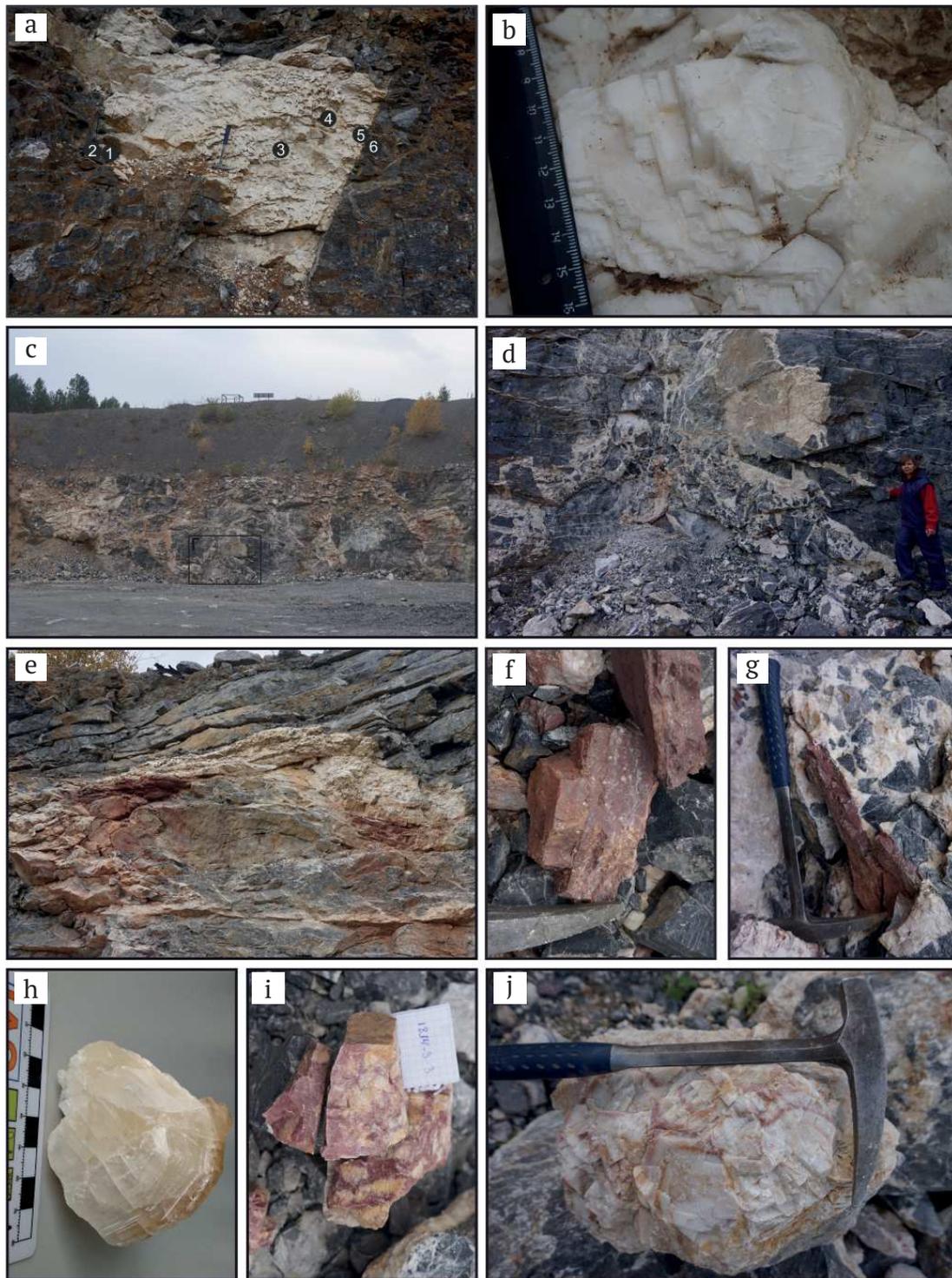


Рис. 2. Проявления палеокарста в Першинском карьере: а — точка наблюдения 18.14-2 — палеополость, заполненная белым кристаллическим кальцитом в северной стенке карьера, цифрами обозначены точки отбора соответствующих образцов (18.14-2-1–18.14-2-6); б — гигантокристаллический кальцит, заполняющий центральную часть палеополости на рис. 2, а; с — вид на западный борт карьера; д — палеополость, заполненная брекчией обрушения с белым кальцитовым цементом; е — палеополость, в нижней части которой залегают красноцветные пещерные ламиниты, а верхняя заполнена кристаллическим кальцитом; ф — обломки глинисто-карбонатных отложений с зёрнами песчаной размерности в осыпи; г — обломок красноцветных отложений (карбонатов с terra rossa) в составе брекчии; h — полупрозрачный кальцит (обр. 18.14-3-2); i — пятнистый бело-красный кальцит (обр. 18.14-3-3); j — зональный красно-белый кальцит (обр. 18.14-3-7)

Fig. 2. Paleokarst features in the Pershino quarry: a — observation point 18.14-2 — the paleocavity filled with white crystalline calcite in the northern side of the quarry; b — giant-crystalline calcite filling the central part of the paleocavity in Fig. 2a; c — view of the western side of the quarry; d — paleocavity filled with collapse breccia with white calcite cement; e — paleocavity filled with red-colored cave laminites in the lower part, and the crystalline calcite in the upper part; f — fragments of argillaceous-carbonate deposits with grains of sandy size in talus; g — the clast of red-colored deposits (carbonates with terra rossa) within a breccia; h — translucent calcite (sample 18.14-3-2); i — spotted white-red calcite (sample 18.14-3-3); j — red-white zoning in calcite (sample 18.14-3-7)

часть выполнена белым однородным разнокристаллическим кальцитом (рис. 2, е). Глинисто-карбонатные отложения на дне пещеры (карбонаты с terra rossa, образцы 18.14-3-4, 18.14-3-5 и 18.14-3-6) характеризуются микрозернистой структурой основной массы, в которой рассеяны зёрна алюмосиликокластики песчано-алевритовой размерности (рис. 2, f, g). В зависимости от распределения таких обломков, породы обладают тонкослоистыми или однородными текстурами. Здесь же присутствуют полости со спелеотемами, представленными однородными красными, а также пятнистыми (образец 18.14-3-3, рис. 2, i) или зональными (образец 18.14-3-7, рис. 2, j) красно-белыми кристаллами кальцита. Вмещающие известняки охарактеризованы образцом 18.14-3-8. В связи с невозможностью опробования в коренном залегании, некоторые образцы были отобраны из осыпи.

Таким образом, в совокупности образцы соответствуют трём группам образований (табл. 1) — пещерным ламинитам (ПЛ), кристаллическим (крупнокристаллическим) кальцитам (КК) и известнякам, вмещающим карстовые полости (ВИ).

Результаты исследований

Химический состав пород. Кроме CaO, содержания большинства породообразующих элементов в изученных образцах, как правило, ниже пределов чувствительности спектрометров, что особенно справедливо для кристаллических кальцитов (см. табл. 1). Исключения составляют пещерные ламиниты, для которых характерно заметное количество терригенной примеси, минимальную долю которой можно оценить по сумме содержаний SiO_2 и Al_2O_3 — примерно от 1.5 до 20.2 % (рис. 3). В них также присутствуют оксиды железа (как в самостоятельной фазе, так и в составе алюмосиликокластики; Fe_2O_3 общ до 3.3 %), которыми обусловлен красный цвет отложений. Вмещающие известняки в целом достаточно чистые: величина CaO + ППП составляет 97.9–98.8 %. При этом им присущи несколько более высокие концентрации литофильных элементов по сравнению с кристаллическими кальцитами спелеотем, а также повышенные содержания MgO (0.5–1.6 %), вероятно в связи со слабой доломитизацией.

Содержания марганца во всех изученных пробах крайне низкие и не проявляют ярко выраженной зависимости от типа пород: 29.4–74.1 г/т в слоистых спелеотемах, 11.2–30.1 г/т (80.6 г/т в пробе 18.4-3-1) в кальцитах и 29.4–39.8 г/т в известняках. Что касается стронция, то максимальные его концентрации характерны для вмещающих известняков (164.1–270.4 г/т), тогда как разные типы минерального заполнения по содержанию Sr принципиально не различаются: 13.8–47.8 г/т в ламинитах и 8.2–48.3 г/т в кальцитах (в последних среднее содержание этого элемента ниже).

Концентрации РЗЭ и иттрия. По содержаниям и особенностям распределения РЗЭ (табл. 2) рассматриваемые группы образований достаточно хорошо обособляются. Так, суммарные концентрации РЗЭ (La-Lu) максимальны в пещерных ламинитах (12.0–33.6 г/т), в известняках они составляют 2.2–4.7 г/т, а в кальцитах спелеотем — менее 1.3 г/т (лишь в образце 18.4-3-7 — 3.1 г/т).

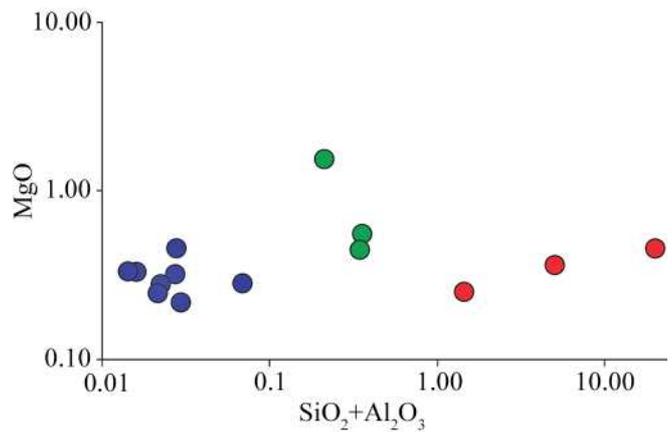


Рис. 3. Распределение фигуративных точек образцов в зависимости от содержания в них $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ и MgO (мас. %). Условные обозначения: красные точки — пещерные ламиниты, синие — кристаллический кальцит, зелёные — вмещающие известняки

Fig. 3. Distribution of sample figurative points depending on the content of $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ and MgO (wt %). Legend: red dots are cave laminites, blue dots are crystalline calcites, green dots are host limestones

Отношение Y/No в известняках варьирует в пределах 34.4–50.2, в пещерных ламинитах — 33.2–42.6, а в кристаллических кальцитах — 22.6–33.9–52.9 (наименьшая в образце 18.4-3-2), т. е. существенных различий по этому параметру между литотипами не наблюдается.

Нормированные по PAAS спектры распределения РЗЭ в образцах позволяют установить некоторые особенности для каждой из выделенных групп. В частности, спектры РЗЭ как в красноцветных пещерных ламинитах, так и в известняках характеризуются слабым деплетированием лёгких РЗЭ (ЛРЗЭ) относительно средних (СРЗЭ) и тяжёлых (ТРЗЭ), при этом в первых имеет место отчётливая положительная цериевая аномалия ($\text{Ce}/\text{Ce}^* = 1.52\text{--}3.43$), а в известняках эта аномалия отрицательная ($\text{Ce}/\text{Ce}^* = 0.49\text{--}0.79\text{--}0.95$). В то же время более глубокая цериевая аномалия характерна для кристаллических кальцитов ($\text{Ce}/\text{Ce}^* = 0.27\text{--}0.62$). Кроме того, последние сильнее обогащены ТРЗЭ (рис. 4). Из их выборки выделяется только проба 18.14-3-2, спектр которой обладает выраженным деплетированием не только ЛРЗЭ, но и ТРЗЭ относительно СРЗЭ.

Образцы минерального заполнения палеополостей, а также вмещающие известняки характеризуются отсутствующими или слабыми положительными аномалиями европия (1.00–1.26), на графиках замаскированными более ярко выраженными положительными аномалиями гадолиния (рис. 4). По всей видимости, положительные аномалии Eu не являются аналитическими артефактами (согласно [26, 32]), поскольку корреляция между величинами аномалий и параметром Ba/Nd практически отсутствует (коэффициент корреляции = -0.19 ; значения Ba/Nd во всех изученных образцах не превышают 8).

Изотопный состав углерода и кислорода. Распределение изотопных характеристик в изученных образцах подчиняется некоторым закономерностям (табл. 1, рис. 5). В частности, величина $\delta^{13}\text{C}$ в известняках составляет 2.0–2.6 ‰, тогда как в большинстве образцов

Таблица 1. Содержание породообразующих оксидов (мас. %), а также Mn и Sr (г/т) и изотопов углерода и кислорода в изученных образцах

Table 1. Contents of rock-forming oxides (wt %), as well as Mn and Sr concentrations (ppm), and carbon and oxygen isotopes in the studied samples

№ обр. Sample No.	Литотип Lithotype	Na ₂ O,	K ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃ общ.	ППП LOI	Сумма Sum	Mn	Sr	δ ¹³ C, ‰ (V-PDB)	δ ¹⁸ O, ‰ (V-SMOW)
18.14-2-1	КК	0.09	0.00	0.29	0.05	0.02	55.62	0.000	0.000	0.000	0.06	43.74	99.86	13.97	11.41	1.3	8.8
18.14-2-2	ВИ	0.09	0.00	0.48	0.18	0.17	55.36	0.003	0.004	0.004	0.08	43.47	99.84	30.98	231.69	2.1	18.8
18.14-2-3	КК	0.09	0.00	0.32	0.03	0.00	55.65	0.000	0.00	0.000	0.06	43.73	99.87	17.09	12.78	1.7	9.1
18.14-2-4	КК	0.09	0.00	0.25	0.02	0.00	55.74	0.000	0.000	0.000	0.05	43.81	99.96	11.17	19.54	1.9	8.2
18.14-2-5	КК	0.08	0.00	0.33	0.02	0.00	55.67	0.001	0.000	0.001	0.05	43.63	99.79	18.04	24.79	1.4	7.2
18.14-2-6	ВИ	0.10	0.00	0.59	0.17	0.19	55.23	0.005	0.003	0.002	0.16	43.43	99.88	39.80	164.15	2.0	20.4
18.14-3-1	КК	0.09	0.00	0.46	0.03	0.00	55.59	0.010	0.000	0.000	0.05	43.61	99.84	80.60	8.16	1.7	9.4
18.14-3-2	КК	0.10	0.00	0.28	0.02	0.00	55.69	0.000	0.000	0.000	0.09	43.74	99.92	13.37	48.31	2.2	5.6
18.14-3-3	КК	0.10	0.00	0.33	0.01	0.00	55.46	0.001	0.000	0.000	0.33	43.59	99.83	27.63	23.37	0.5	7.7
18.14-3-4	ПЛ	0.11	0.54	0.37	1.98	3.09	52.19	0.010	0.083	0.006	0.49	41.03	99.88	74.15	47.85	1.5	10.9
18.14-3-5	ПЛ	0.11	0.00	0.25	0.71	0.74	54.67	0.000	0.042	0.004	0.23	43.07	99.83	22.57	13.80	1.9	11.6
18.14-3-6	ПЛ	0.13	0.56	0.46	9.03	11.19	40.55	0.002	0.248	0.015	3.33	34.83	100.35	29.40	32.46	1.7	13.9
18.14-3-7	КК	0.13	0.00	0.22	0.03	0.00	55.38	0.002	0.000	0.000	0.21	43.82	99.79	30.11	12.94	1.6	8.3
18.14-3-8	ВИ	0.09	0.00	1.60	0.09	0.12	54.79	0.001	0.001	0.000	0.08	43.12	99.89	29.40	270.40	2.6	22.8
Пределы определения Determination limits		Na ₂ O,	K ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃ общ.			Mn	Sr		
		0.15	0.04	0.32	0.16	0.22		0.020	0.005	0.03	0.06			0.0033	0.0028		

Примечание. ППП — потери при прокаливании. Литотипы: КК — кристаллический кальцит, ПЛ — пещерные ламиниты, ВИ — вмещающие известняки. Серым выделены значения ниже пределов обнаружения.

Note. PPP — loss on ignition. Lithotypes: КК — crystalline calcite; ПЛ — cave laminites; ВИ — host limestones. Values below detection limits are highlighted in gray.

Таблица 2. Содержание РЗЭ и Y в породах (г/т), а также некоторые индикаторные отношения

Table 2. REE and Y concentrations in rocks (ppm), as well as some indicator ratios

№ обр. Sample No.	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Сумма РЗЭ REE sum	Y	Ce _{an}	Eu _{an}	Ba/Nd	Y/Ho
18.14-2-1	0.292	0.108	0.059	0.309	0.070	0.017	0.103	0.018	0.118	0.031	0.097	0.012	0.069	0.011	1.315	1.062	0.275	1.031	1.32	33.92
18.14-2-2	0.673	0.871	0.141	0.623	0.136	0.037	0.176	0.027	0.174	0.041	0.119	0.017	0.108	0.017	3.160	1.591	0.794	1.259	3.78	38.93
18.14-2-3	0.032	0.028	0.007	0.036	н/о	0.208	0.589	–	–	–										
18.14-2-4	0.022	0.013	0.005	0.023	н/о	0.128	0.358	–	–	–										
18.14-2-5	0.043	0.029	0.008	0.028	н/о	0.215	0.365	–	–	–										
18.14-2-6	0.451	0.820	0.097	0.376	0.081	0.017	0.084	0.013	0.084	0.018	0.049	0.008	0.049	0.007	2.152	0.604	0.951	0.999	7.66	34.38
18.14-3-1	0.122	0.086	0.024	0.131	0.027	0.007	0.046	0.008	0.053	0.014	0.049	0.007	0.031	0.005	0.610	0.710	0.577	1.119	0.83	49.92
18.14-3-2	0.287	0.183	0.056	0.275	0.059	0.015	0.095	0.011	0.069	0.015	0.031	0.004	0.019	0.003	1.121	0.329	0.471	1.212	2.07	22.61
18.14-3-3	0.025	0.012	0.004	0.018	н/о	0.095	0.366	–	–	–										
18.14-3-4	1.886	11.703	0.404	1.656	0.369	0.093	0.465	0.066	0.396	0.085	0.244	0.035	0.215	0.034	17.652	3.069	3.427	1.199	5.00	36.00
18.14-3-5	2.253	5.816	0.424	1.631	0.323	0.076	0.417	0.055	0.365	0.083	0.235	0.036	0.235	0.036	11.987	3.555	1.525	1.133	1.27	42.60
18.14-3-6	5.141	19.930	0.974	3.644	0.702	0.167	0.856	0.111	0.743	0.155	0.496	0.073	0.506	0.080	33.579	5.140	2.211	1.175	3.33	33.15
18.14-3-7	0.713	0.725	0.142	0.601	0.126	0.034	0.190	0.030	0.199	0.042	0.141	0.019	0.122	0.017	3.101	2.216	0.625	1.155	0.46	52.90
18.14-3-8	1.310	0.883	0.228	1.000	0.212	0.052	0.294	0.039	0.253	0.058	0.167	0.022	0.129	0.017	4.667	2.906	0.491	1.153	1.70	50.15
PAAS	38.2	79.6	8.83	33.9	5.55	1.08	4.66	0.774	4.68	0.991	2.85	0.405	2.82	0.433	184.773	27	–	–	–	27.25

Примечание. н/о — не определено, прочерк — значения не рассчитывались.

Note. н/о — not determined, dash — values were not calculated.

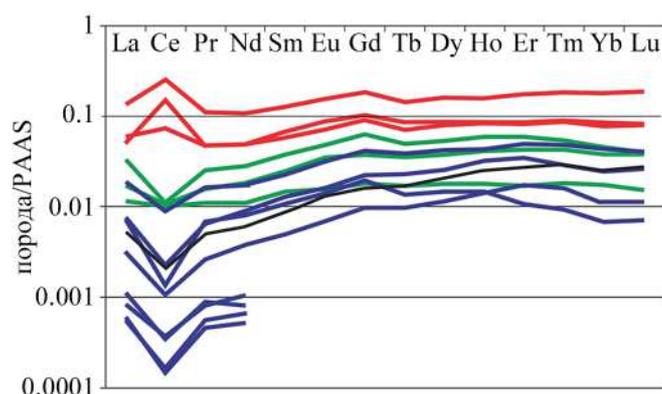


Рис. 4. Нормированные по РААС спектры распределения РЗЭ в изученных образцах. Красные спектры — пещерные ламиниты, синие — кристаллические кальциты, зелёные — вмещающие известняки, чёрный — морская вода, $\times 10^5$ (по [31])

Fig. 4. PAAS-normalised REE patterns in studied samples. Red spectra are cave laminites, blue — crystalline calcites, green — host limestones, black — seawater, $\times 10^5$ (after [31])

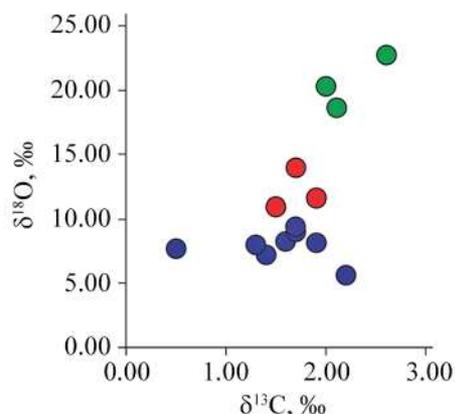


Рис. 5. Фигуративные точки образцов в координатах $\delta^{13}\text{C}$ (V-PDB) — $\delta^{18}\text{O}$ (V-SMOW). Условные обозначения — см. рис. 3

Fig. 5. Figurative points of samples in $\delta^{13}\text{C}$ (V-PDB) — $\delta^{18}\text{O}$ (V-SMOW) coordinates. Legend — see Fig. 3

кристаллических кальцитов она варьирует от 1.3 до 2.2 ‰ (в одном из образцов 0.5 ‰). Сходным изотопным составом углерода (1.5–1.9 ‰) обладают и красноцветные слоистые образования. Таким образом, палеокарстовые карбонаты по данному параметру не очень существенно отличаются от вмещающих их пород. Однако выделенные группы отложений резко различны по изотопному составу кислорода: величины $\delta^{18}\text{O}$ в известняках находятся в пределах 18.8–22.8 ‰, в ламинитах — 10.9–13.9 ‰, в кальцитах — 5.6–9.4 ‰.

Обсуждение

Особенности минерального заполнения палеополостей. Ввиду отсутствия признаков, характерных для субаэральных (рыхлых и натёчных) спелеотем, можно предполагать, что крупнокристаллические кальциты формировались во фреатической зоне, т. е. в условиях полного заполнения пустот подземными водами.

Согласно морфологической классификации спелеотем, данные образования относятся к категории шпатов (spar — по аналогии со спаритовыми цементами в морских отложениях).

Фреатические пещерные карбонаты широко известны [5, 20, 23]. Считается, что формирование гигантокристаллического массивного кальцита могло происходить в течение длительного времени из малоподвижных вод [25] на достаточно глубоких горизонтах карстовых систем [20, 37]. В последнее время появились большие архив свидетельств, что такие образования могут иметь гипогенное (глубинное), а не эпигенное происхождение [3, 27, 39]. Возможны ситуации, когда к образованию пустот приводит один тип процессов, а к их заполнению — другой.

Обломочные/алюмосиликокластические отложения (в т. ч. terra rossa), накапливавшиеся на дне карстовых полостей, традиционно не относят к спелеотемам [19, 25 и др.]. Тем не менее изученные нами красноцветные отложения находятся в тесной ассоциации с кристаллическими кальцитами (которые, в свою очередь, иногда окрашены рассеянным гематитом в красный цвет), в их составе преобладают карбонатные минералы. Брекчии обрушения также не считаются спелеотемами, однако в данном случае они сцементированы кальцитом, идентичным по структуре и составу пещерным шпатам.

Изотопно-геохимические характеристики известняков. Знание изотопно-геохимических характеристик карстующихся пород имеет важное значение для правильной интерпретации генезиса спелеотем. Известняки рассматриваемого стратиграфического уровня ранее были достаточно детально изучены в береговом разрезе Першино (рис. 1) на р. Реж [10, 12 и ссылки в этих работах]. Выявленные параметры известняков карьера вполне сопоставимы с опубликованными данными. В целом карбонатные отложения в этом районе характеризуются низким содержанием терригенной примеси и невысокой степенью доломитизации.

Изотопный состав кислорода изученных известняков заметно отличает их от типичных морских отложений [7]. Но поскольку нет сомнений в принадлежности пород к морским фациям [10, 12], относительно низкие значения $\delta^{18}\text{O}$ (18.8–22.8 ‰)² могут объясняться воздействием на отложения вторичных процессов, влияние которых на данный параметр широко известно [21, 24]. В частности, существенным изменениям может легко подвергаться изотопный состав пород пристеночных зон карстовых каналов в случае миграции по пустотам восходящих горячих флюидов (при высоком отношении вода/порода) [4, 39].

Происхождение крупнокристаллического кальцита. Сопоставление спектров РЗЭ в изученных образцах показывает, что хомогенные кристаллические кальциты (кроме обр. 18.14-3-2) в большей степени обогащены РЗЭ по сравнению с вмещающими известняками. Известно, что РЗЭ в природных водах образуют устойчивые комплексы с органическими соединениями и неорганическими анионами. При этом способность к комплексообразованию возрастает от ЛРЗЭ к ТРЗЭ, а

² Ранее известняки с подобным лёгким изотопным составом кислорода были зафиксированы на отдельных уровнях и в береговом разрезе [10].



также с увеличением рН среды [2]. Кроме того, комплексы с бикарбонат-ионами более свойственны ТРЗЭ, чем ЛРЗЭ [38]. Соответственно, деплетирование ЛРЗЭ относительно СРЗЭ и ТРЗЭ (и СРЗЭ относительно ТРЗЭ) может быть характерно не только для морской воды и осаждающихся в равновесии с ней отложений [31, 43 и др.], но и для континентальных образований, отлагающихся из пересыщенных карбонатами вод.

Очень низкие суммарные содержания лантаноидов во фреатических шпатах дают основания говорить о гидrogenной природе РЗЭ. Примечательно, что спектры распределения РЗЭ очень сильно похожи на спектр в морской воде (рис. 4). Величина цериевой аномалии, являющейся одним из наиболее надёжных индикаторов редокс-статуса среды седиментации [41–43], однозначно указывает на богатые кислородом растворы (Ce_{an} значительно меньше 1). Однако для надёжного установления их генезиса требуется также привлечь изотопные данные.

Изотопный состав растворённого углерода карстовых вод (и, соответственно, карбонатных спелеотем) зависит от источника углекислоты в этих водах. В общем случае он определяется изотопным составом углерода вмещающих пород (известняков), как правило близким к 0 ‰; изотопным составом углерода почвенных вод (существенно обогащённых ^{12}C -изотопом), который обусловлен характером преобладающей растительности и типом почв; а также, в определённых ситуациях, изотопным составом углерода глубинных флюидов, который может существенно варьировать [4, 15, 33].

Изотопный состав углерода изученных кальцитов достаточно тяжёлый (0.5–2.2 ‰). В целом эти значения сопоставимы с величиной $\delta^{13}C$ в морских отложениях, но несколько легче значений во вмещающих известняках. Соответственно, при основном вкладе углекислоты растворённых известняков доля изотопно-лёгкой углекислоты метеорных или почвенных вод в карбонатной системе была не очень значительной, либо последняя вовсе отсутствовала (если реминерализации подверглось рассеянное органическое вещество пород).

Спектры распределения РЗЭ и изотопный состав углерода фреатических шпатов сходны с аналогичными параметрами для морских отложений (например, [31]). Но гипотеза бассейнового генезиса вод полностью опровергается данными об изотопном составе кислорода этих образований. В частности, величины $\delta^{18}O$ в них (5.6–9.4 ‰) в среднем более чем на 10 ‰ ниже, чем во вмещающих известняках, и почти на 20 ‰ ниже, чем в типичных морских отложениях. Такая картина может указывать на кристаллизацию из пресных поверхностных вод, обогащённых лёгким изотопом кислорода (т. е. не подвергавшихся интенсивному испарению) или из вод менее пресных, но с более высокой температурой [40]. Не зная изотопного состава кислорода вод, невозможно однозначно судить об эпигенном («холодноводном») или гипогенном генезисе спелеотем, однако в пользу второго варианта свидетельствуют заметные изменения изотопного состава кислорода ($\Delta\delta^{18}O$ порядка 10 ‰) вмещающих известняков (что типично именно для гипогенного карста [3, 27, 39]), а с первым вариантом плохо согласуются данные об изотопном составе углерода.

Гипотеза о повышенных температурах растворов может подтверждаться слабыми положительными аномалиями европия в кальцитах (1.03–1.21)³. При этом указанные аномалии несколько меньше таковых в типичных геотермальных (> 50 °С) водах [36]. Не совсем понятно, почему с выявленной аномалией европия сочетается глубокая отрицательная цериевая аномалия, указывающая на богатую кислородом обстановку. Тем не менее известно, что для гипогенного карста характерны окислительные условия [39]. Скорее всего, в формировании шпатов участвовали поверхностные (изначально) воды, длительное время циркулирующие в осадочной толще и подвергшиеся заметному нагреву. Возможно, именно повышение температуры растворов (и, как следствие, падение парциального давления CO_2), обусловленное тектонической активизацией территории, способствовало кристаллизации кальцита.

Для образцов кристаллических кальцитов выявлена прямая взаимосвязь между величинами Y/No и $\delta^{18}O$ (коэффициент корреляции = 0.87). Она может объясняться зависимостью обоих параметров от солёности вод (отношение Y/No может использоваться для оценки солёности только при отсутствии влияния некарбонатной примеси [29, 34]), однако достоверность такого вывода подкрепляется крайне малой выборкой образцов. Полупрозрачные кальциты, в отличие от остальных пещерных шпатов, кристаллизовались на более поздней стадии заполнения пустот или в ином цикле карстообразования. Так, образец 18.14-3-2 отличается наиболее низкими значениями Y/No (22.6) и $\delta^{18}O$ (5.6 ‰), а также выраженным деплетированием ТРЗЭ, что указывает на слабосолёные воды с более низкой щелочностью, чем у растворов, из которых сформировалось основное количество палеополостей.

Изотопно-геохимические характеристики красноцветных отложений. Terra rossa является полигенным образованием: она часто рассматривается как результат переотложения нерастворимого остатка карстующихся пород или как кора выветривания, но нередко она имеет и аллохтонное происхождение [18, 22, 30]. Известны находки красно-коричневых глин и в гидротермокарстовых (гипогенных) пустотах, не сообщающихся с поверхностью [3].

Сонахождение рассматриваемых отложений вместе с пещерными шпатами в данном случае может свидетельствовать об их парагенезе. Пещерные ламиниты характеризуются более высокими суммарными содержаниями РЗЭ по сравнению с чистыми карбонатами (т. к. концентраторами РЗЭ в них выступают глинистое вещество и (окси)гидроксиды марганца и железа), а также выраженной положительной аномалией церия. Можно предполагать, что основным носителем Ce являются оксиды Mn . Фракционирование этого элемента в кислородной среде с удалением в осадок привело к возникновению аномалии в растворе и в хемогенных образованиях, осаждающихся в равновесии с ним.

Версия об аккумуляции церия оксидами марганца подтверждается тем, что наиболее выраженная по-

³ Нельзя исключать и то, что эти аномалии просто унаследованы от вмещающих известняков или от поверхностных вод.



ложительная аномалия Се присуща пробе 18.14-3-4, для которой характерны наибольшие концентрации Mn в ламинитах (74 г/т, см. табл. 1). С содержаниями железа прямой взаимосвязи не наблюдается.

Таким образом, в валовых пробах красноцветов повышенное содержание РЗЭ определяется присутствием терригенной (глинистой) составляющей, деплетирование ЛРЗЭ обусловлено распределением этих элементов в карбонатном веществе, отчётливая положительная цериевая аномалия имеет место за счёт примеси (окси)гидроксидов Mn.

Изотопный состав углерода глинисто-карбонатных отложений такой же, как и в пещерных шпатах, тогда как значения $\delta^{18}\text{O}$ в ламинитах несколько выше, чем в кальцитах. Разница в изотопном составе кислорода может объясняться более низкой температурой кристаллизации карбоната ламинитов, либо присутствием в них тонких обломков вмещающих известняков, либо разным изотопным составом кислорода вод, из которых формировались эти отложения.

Таким образом, к настоящему моменту явных признаков поверхностного генезиса красноцветных отложений в изученных объектах не выявлено (зональность некоторых кристаллов кальцита свидетельствует о периодическом поступлении некарбонатного материала, но не позволяет утверждать, что он поставлялся с дневной поверхности), но автохтонный характер их тоже однозначно не доказан. Для удовлетворительного решения этой проблемы требуются специальные исследования (сопоставления с нерастворимым остатком известняков).

Выводы

Впервые получены изотопно-геохимические данные по отложениям в полостях палеокарста в верхнедевонско-нижнекаменноугольных известняках Першинского тектонического блока восточного склона Среднего Урала, которые позволили по-новому взглянуть на проблему генезиса древнего карста в этом районе.

Основной объём заполнения палеополостей в Першинском карьере представлен крупнокристаллическим кальцитом (фреатическим шпатом), большую роль играют известняковые брекчии (с цементом, также представленным крупнокристаллическим кальцитом), в подчинённом количестве присутствуют красноцветные слоистые глинисто-карбонатные отложения (пещерные ламиниты).

Спектры РЗЭ и изотопный состав углерода фреатических шпатов указывают на отсутствие или очень слабое влияние почвенных вод на карбонатную систему, т. е. последняя была в некотором смысле изолированной от дневной поверхности, но при этом оставалась насыщенной кислородом.

Красноцветные пещерные ламиниты, в составе которых преобладает карбонат, находятся в тесной ассоциации с кальцитом спелеотем. Для определения источника terra rossa (автохтонный или поверхностный) требуются дополнительные исследования.

Скорее всего, рассматриваемый палеокарст является гипогенным. В формировании кристаллических кальцитов участвовали подземные нагретые воды метеорного генезиса, длительное время циркулирующие

в осадочной толще. Вопрос о возрасте данного карста и его соотношениях с мезозойскими корами выветривания остаётся открытым.

Авторы признательны двум анонимным рецензентам, ценные замечания которых позволили усовершенствовать данную работу.

Исследования выполнены в рамках госзадания ИГГ УрО РАН по теме № АААА-А18-118053090044-1 с использованием оборудования ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН. 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.

Литература

1. Афанасиади Э. И., Грязнов О. Н., Дубейковский С. Г., Нещеткин О. Б. Карбонатный карст Восточно-Уральской области // Записки Горного института. 2003. Т. 153. С. 46–50.
2. Дубинин А. В. Геохимия редкоземельных элементов в океане // Литология и полезн. ископаемые. 2004. № 4. С. 339–358.
3. Дублянский Ю. В. Закономерности формирования и моделирование гидротермокарста. Новосибирск: Наука, 1990. 151 с.
4. Дублянский Ю. В., Климчук А. Б., Тимохина Е. И., Амеличев Г. Н., Шпётль К. Изменение изотопного состава пород в пристеночных зонах гипогенных карстовых каналов Предгорного Крыма // Спелеология и карстология. 2013. № 10. С. 58–75.
5. Климчук А. Б., Тимохина Е. И., Амеличев Г. Н., Дублянский Ю. В., Штаубвассер М. U/Th датирование спелеотем карстовых полостей юго-западной части Внутренней гряды Горного Крыма и определение возраста и динамики развития рельефа // Спелеология и карстология. 2011. № 7. С. 29–39.
6. Коровко А. В., Двоеглазов Д. А., Кузовков Г. Н., Смирнов В. Н., Пуртов В. А., Бурнатная Л. Н., Герасименко Б. Н., Глазырина Н. С., Сидорова М. Н., Ведерников В. В. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:200 000 (Издание второе. Серия Среднеуральская). Лист О-41-XXXII. Объяснительная записка / Ред. М. С. Рапопорт, В. В. Стефановский, К. П. Савельева. Верхняя Пышма, 2000. 274 с.
7. Кулешов В. Н. Эволюция изотопных углекислотно-водных систем в литогенезе. Сообщение 1. Седиментогенез и диагенез // Литология и полезные ископаемые. 2001. № 5. С. 491–508.
8. Мизенс Г. А., Кокшина Л. В. Палеокарст в нижнекаменноугольных известняках восточного склона Среднего Урала // Ежегодник-2008. Тр. ИГГ УрО РАН. Вып. 156. 2009. С. 162–165.
9. Мизенс Г. А., Бадида Л. В., Степанова Т. И., Кучева Н. А. Палеокарст на восточном склоне Среднего Урала и граница нижнего/среднего карбона // Литосфера. 2016. № 6. С. 56–59.
10. Мизенс Г. А., Кулешов В. Н., Степанова Т. И., Кучева Н. А. Отражение глобальных геологических событий фанменского и турнейского веков в разрезе изолированной карбонатной платформы на востоке Урала // Геология и геофизика. 2015. № 11. С. 1945–1960.
11. Петров Г. А., Жиганов А. А., Стефановский В. В., Шалагинов В. В., Петрова Т. А., Овчинников Р. А., Гертман Т. А. Государственная геологическая карта Российской Федерации.



Масштаб 1:1 000 000 (третье поколение). Серия Уральская. Лист О-41 — Екатеринбург. Объяснительная записка. СПб.: Картфабрика ВСЕГЕИ, 2011. 492 с.

12. *Постоялко М. В., Кучева Н. А., Степанова Т. И., Ширшова Д. И.* Фаунистическая характеристика отложений фаменского и турнейского ярусов в разрезе «Першино» // Проблемы стратиграфии и палеонтологии Урала. Екатеринбург: Минприроды РФ, Комприроды по Свердловской обл., ОАО «УГЭС», 1999. С. 114–136.

13. *Пронин А. А.* Карбон восточного склона Среднего Урала. М.; Л.: АН СССР, 1960. 231 с.

14. *Лучков В. Н.* Геология Урала и Приуралья (актуальные вопросы стратиграфии, тектоники, геодинамики и металлогении). Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 2010. 280 с.

15. *Садыхов С. А., Потапов С. С.* Изотопный состав углерода в карбонатных спелеотемах // Литосфера. 2011. № 5. С. 102–110.

16. *Сорока Е. И., Леонова Л. В., Притчин М. Е.* Карбонатные конкреции в карсте известняков Сафьяновского рудного поля (Средний Урал) // Металлогения древних и современных океанов – 2019. Миасс: ИМин УрО РАН, 2019. С. 275–277.

17. *Степанова Т.И., Кучева Н.А., Постоялко М.В.* Литолого-стратиграфическая характеристика нижневизейских карбонатных отложений бассейна р. Реж (мироновская свита) на восточном склоне Среднего Урала // Литосфера. 2008. № 5. С. 15–38.

18. *Тимофеев Д. А., Дублянский В. Н., Кикнадзе Т. З.* Терминология карста. М.: Наука, 1991. 259 с.

19. *Choquette P. W., James N. P.* Introduction // *Paleokarst* / Eds. N. P. James, P. W. Choquette. New York: Springer-Verlag, 1988. P. 1–21.

20. *Decker D. D., Polyak V. J., Asmerom Y.* Depth and timing of calcite spar and 'spar cave' genesis: Implications for landscape evolution studies // *Caves and karst across time* / Eds. J. M. Feinberg, Y. Gao Y., E. C. Alexander E.C. GSA Special Publication, 2016. Vol. 516. P. 103–111.

21. *Dickson J. A. D., Coleman M. L.* Changes in carbon and oxygen isotope composition during limestone diagenesis // *Sedimentology*. 1980. V. 27. P. 107–118.

22. *Durn G., Ottner F., Slovenec D.* Mineralogical and geochemical indicators of the polygenetic nature of terra rossa in Istria, Croatia // *Geoderma*. 1999. V. 91. P. 125–150.

23. *Frisia S., Borsato A.* Karst // *Carbonates in Continental Settings: Facies, Environments, and Processes* / Eds. A. M. Alonso-Zarza, L. H. Tanner. Developments in Sedimentology, Vol. 61. Amsterdam: Elsevier, 2010. P. 269–318.

24. *Grossman E. L., Joachimski M. M.* Oxygen isotope stratigraphy // *The Geologic Time Scale 2020* / Eds. F. M. Gradstein, J. G. Ogg, M. Schmitz, G. Ogg. Elsevier, 2020. V. 1. P. 279–307.

25. *Hill C. A., Forti P.* Cave Minerals of the World. Huntsville: National Speleological Society, 1986. 238 p.

26. *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.

27. *Klimchouk A. B.* Hypogene Speleogenesis: Hydrogeological and Morphogenetic Perspective. Carlsbad: National Cave and Karst Research Institute, 2007. 106 p.

28. *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.

29. *Lawrence M. G., Kamber B. S.* The behaviour of the rare earth elements during estuarine mixing — revisited // *Marine Chemistry*. 2006. V. 100. P. 147–161.

30. *Li D., Ji H., Wei X., Wang S.* Stable carbon and oxygen isotopes of terra rossa in Guizhou Province of China and their relationship to climate and ecology // *Environ. Earth Sci.* 2016. V. 75. 1061

31. *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.

32. *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.

33. *Lohmann K. C.* Geochemical patterns of meteoric diagenetic systems and their application to studies of paleokarst // *Paleokarst* / Eds. N.P. James, P.W. Choquette. New York: Springer-Verlag, 1988. P. 58–80.

34. *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.

35. *McLennan S. M.* Rare Earth Elements in Sedimentary Rocks Influence of Provenance and Sedimentary Process // *Review of Mineralogy*, 1989. V. 21. P. 169–200.

36. *Möller P., Dulski P., De Lucia M.* REY Patterns and Their Natural Anomalies in Waters and Brines: The Correlation of Gd and Y Anomalies // *Hydrology*. 2021. V. 8. 116.

37. *Otoničar B.* Speleogenesis and depositional history of paleokarst phreatic caves/cavities; Podgrad, SW Slovenia // *Acta carsologica*. 2021. V. 50. №1. P. 67–96.

38. *Pourret O., Davranche M., Gruau G., Dia A.* Competition between humic acid and carbonates for rare earth elements complexation // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2007. V. 305. №1. P. 25–31.

39. *Spötl C., Dublyansky Yu., Koltai G., Honiat C., Plan L., Angerer T.* Stable isotope imprint of hypogene speleogenesis: Lessons from Austrian caves // *Chemical Geology*. 2021. V. 572. 120209.

40. *Swart P.* The geochemistry of carbonate diagenesis: The past, present and future // *Sedimentology*. 2015. V. 62. P. 1233–1304.

41. *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.

42. *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.

43. *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.

References

1. Afanasiadi E. I., Gryaznov O. N., Dubeykovskiy S. G., Neshchetkin O. B. *Karbonatnyy karst Vostochno-Ural'skoy oblasti* (Carbonate karst of the East Uralian region). Journal of Mining Institute, 2003, V. 153, pp. 46–50.

2. Dubinin A. V. Geochemistry of rare earth elements in the ocean. *Lithol. Miner. Res. V.* 39, pp. 289–307.

3. Dublyansky Y. V. *Zakonomernosti formirovaniya i modelirovaniye gidrotermokarsta*. (Patterns of formation and modeling of hydrothermocarst). Novosibirsk: Nauka, 1990, 151 pp.



4. Dublyansky Y. V., Klimchouk A. B., Tymokhina E. I., Amelichev G. N., Spötl C. *Izmeneniye izotopnogo sostava porod v pristenochnykh zonakh gipogennykh karstovykh kanalov Predgornogo Kryma* (Alteration of isotopic composition of wall-rock of hypogene karst conduits in the Crimean Piedmont). *Speleology and Karstology*, 2013, No. 10, pp. 58–75.
5. Klimchouk A. B., Tymokhina E. I., Amelichev G. M., Dublyansky Yu. V., Staubwasser M. *U/Th datirovaniye speleotem karstovykh polostey yugo-zapadnoy chasti Vnutrenney gryady Gornogo Kryma i opredeleniye vozrasta i dinamiki razvitiya rel'yefa* (U/Th dating of speleothems of karst caves in the southwest part of the Inner Range of the Mountainous Crimea and determination of relief age and its development dynamics). *Speleology and karstology*, 2011, No. 7, pp. 29–39.
6. Korovko A. V., Dvoyeglazov D. A., Kuzovkov G. N., Smirnov V. N., Purtov V. A., Burnatnaya L. N., Gerasimenko B. N., Glazyrina N. S., Sidorova M. N., Vedernikov V. V. *Gosudarstvennaya geologicheskaya karta Rossiyskoy Federatsii* (State geological map of the Russian Federation). Scale 1:200 000 (second edition). Sheet O-41-XXXII. Explanatory letter. Eds. M.S. Rapoport, V.V. Stefanovsky, K.P. Savel'yeva. Verkhnyaya Pyshma, 2000, 274 p.
7. Kuleshov V. N. *Evolutsiya izotopnykh uglekislотно-vodnykh sistem v litogeneze. Soobshcheniye 1. Sedimentogenez i diagenез* (Evolution of isotopic carbon dioxide-water systems in lithogenesis. Message 1. Sedimentogenesis and diagenesis). *Litologiya i poleznyye iskopyayemye*, 2001, No. 5, pp. 491–508.
8. Mizens G. A., Kokshina L. V. *Paleokarst v nizhnokamen-nougol'nykh izvestnyakakh vostochnogo sklona Srednego Urala* (Paleokarst in the Lower Carboniferous limestones of the eastern slope of the Middle Urals). *Yezhegodnik-2008. Tr. IGG UrO RAN* (Yearbook-2008. Pr. IGG UB RAS), V. 156, 2009, pp. 162–165.
9. Mizens G. A., Badida L. V., Stepanova T. I., Kucheva N. A. *Paleokarst na vostochnom sklone Srednego Urala i granitsa nizhnego/srednego karbona* (Ancient karst at the eastern slope of the Middle Urals and the Early-Middle Carboniferous boundary). *Litosfera*, 2016, No. 6, pp. 56–59.
10. Mizens, G. A., Kuleshov, V. N., Stepanova, T. I., Kucheva, N. A. Evidence for global Famennian and Tournaisian geologic events in the section of an isolated carbonate platform in the eastern Urals. *Russian geology and geophysics*, 2015, V. 56, No. 11, pp. 1531–1543.
11. Petrov G. A., Zhiganov A. A., Stefanovsky V. V., Shalaginov V. V., Petrova T. A., Ovchinnikov R. A., Gertman T. A. *Gosudarstvennaya geologicheskaya karta Rossiyskoy Federatsii* (State geological map of the Russian Federation). Scale 1:1000000 (third generation). Ural series. Sheet O-41 — Yekaterinburg. Explanatory letter. St. Petersburg: Kartfabrika VSEGEI, 2011, 492 p.
12. Postoyalko M. V., Kucheva N. A. Stepanova T. I., Shirshova D. I. *Faunisticheskaya kharakteristika otlozheniy famenskogo i turneyskogo yarusov v razreze «Pershino»* (Faunistic characteristics of the Famennian and Tournaisian deposits in the «Pershino» section). *Problemy stratigrafii i paleontologii Urala* (Problems of stratigraphy and paleontology of the Urals). Yekaterinburg: Ministry of Natural Resources of the Russian Federation, OAO UGSE, 1999, pp. 114–136.
13. Pronin A. A. *Karbon vostochnogo sklona Srednego Urala* (Carboniferous of the eastern slope of the Middle Urals). Moscow-Leningrad: USSR AS, 1960, 231 pp.
14. Puchkov V. N. *Geologiya Urala i Priural'ya (aktual'nye voprosy stratigrafii, tektoniki, geodinamiki i metallogenii)* (Geology of the Urals and Cis-Urals (actual problems of stratigraphy, tectonics, geodynamics and metallogeny). Ufa: DesignPolygraph-Service, 2010, 280 pp.
15. Sadykov S. A., Potapov S. S. *Izotopnyy sostav ugleroda v karbonatnykh speleotemakh* (Carbon isotope composition of speleothemes). *Litosfera*. 2011, No. 5, pp. 102–110.
16. Soroka E. I., Leonova L. V., Pritchyn M. E. *Karbonatnyye konkretzii v karste izvestnyakov Safyanovskogo rudnogo polya (Sredniy Ural)* (Carbonate nodules in the limestone karst of the Safyanovskaya ore field (Middle Urals)). *Metallogeniya drevnikh i sovremennykh okeanov–2019* (Metallogeny of ancient and modern oceans–2019). Miass: Imin UB RAS, 2019, pp. 275–277.
17. Stepanova T. I., Kucheva N. A., Postoyalko M. V. *Litologo-stratigraficheskaya kharakteristika nizhnevizeyskikh karbonatnykh otlozheniy basseyna r. Rezh (mironovskaya svita) na vostochnom sklone Srednego Urala* (Lithological-stratigraphic features of Early Visean Rezh River basin carbonaceous deposits (Mironovian formation) in the Middle Urals eastern slope). *Lithosphaera*, 2008, No. 5, pp. 15–38.
18. Timofeev D. A., Dublyansky V. N., Kiknadze T. Z. *Terminologiya karsta* (Karst terminology). Moscow: Nauka, 1991, 259 pp.
19. Choquette P. W., James N. P. Introduction. *Paleokarst*. Eds. N. P. James, P. W. Choquette. New York: Springer-Verlag, 1988, pp. 1–21.
20. Decker D. D., Polyak V. J., Asmerom Y. Depth and timing of calcite spar and 'spar cave' genesis: Implications for landscape evolution studies. *Caves and karst across time*. Eds. J.M. Feinberg, Y. Gao Y., E. C. Alexander E. C. GSA Special Publication, 2016, V. 516, pp. 103–111.
21. Dickson J. A. D., Coleman M. L. Changes in carbon and oxygen isotope composition during limestone diagenesis. *Sedimentology*, 1980, V. 27, pp. 107–118.
22. Durn G., Ottner F., Slovenec D. Mineralogical and geochemical indicators of the polygenetic nature of terra rossa in Istria, Croatia. *Geoderma*, 1999, V. 91, pp. 125–150.
23. Frisia S., Borsato A. Karst. Carbonates in Continental Settings: Facies, Environments, and Processes. Eds. A. M. Alonso-Zarza, L. H. Tanner. *Developments in Sedimentology*, V. 61, Amsterdam: Elsevier, 2010, pp. 269–318.
24. Grossman E. L., Joachimski M. M. Oxygen isotope stratigraphy. *The Geologic Time Scale 2020*. Eds. F. M. Gradstein, J. G. Ogg, M. Schmitz, G. Ogg. Elsevier, 2020, V. 1, pp. 279–307.
25. Hill C. A., Forti P. *Cave Minerals of the World*. Huntsville: National Speleological Society, 1986, 238 p.
26. 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, pp. 743–747.
27. Klimchouk A. B. *Hypogene Speleogenesis: Hydrogeological and Morphogenetic Perspective*. Carlsbad: National Cave and Karst Research Institute, 2007, 106 p.
28. 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, No. 12, pp. 39–72.
29. Lawrence M. G., Kamber B.S. The behaviour of the rare earth elements during estuarine mixing — revisited. *Marine Chemistry*, 2006, V. 100, pp. 147–161.
30. Li D., Ji H., Wei X., Wang S. Stable carbon and oxygen isotopes of terra rossa in Guizhou Province of China and their relationship to climate and ecology. *Environ. Earth Sci.*, 2016, V. 75, 1061
31. 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, pp. 163–177.

32. 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, pp. 110–127.

33. Lohmann K. C. Geochemical patterns of meteoric diagenetic systems and their application to studies of paleokarst. *Paleokarst*. Eds. N.P. James, P.W. Choquette. New York: Springer-Verlag, 1988, pp. 58–80.

34. Nozaki Y., Zhang J., Amakawa H. The fractionation between Y and Ho in the marine environment. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1997, V. 148, pp. 329–340.

35. McLennan S. M. Rare Earth Elements in Sedimentary Rocks Influence of Provenance and Sedimentary Process. *Review of Mineralogy*, 1989, V. 21, pp. 169–200.

36. Möller P., Dulski P., De Lucia M. REY Patterns and Their Natural Anomalies in Waters and Brines: The Correlation of Gd and Y Anomalies. *Hydrology*, 2021, V. 8, 116 p.

37. Otoničar B. Speleogenesis and depositional history of paleokarst phreatic caves/cavities; Podgrad, SW Slovenia. *Acta carsologica*, 2021, V. 50, No. 1, pp. 67–96.

38. Pourret O., Davranche M., Gruau G., Dia A. Competition between humic acid and carbonates for rare earth elements complexation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, V. 305, No. 1, pp. 25–31.

39. Spötl C., Dublyansky Yu., Koltai G., Honiat C., Plan L., Angerer T. Stable isotope imprint of hypogene speleogenesis: Lessons from Austrian caves. *Chemical Geology*, 2021, V. 572, pp. 120–209.

40. Swart P. The geochemistry of carbonate diagenesis: The past, present and future. *Sedimentology*, 2015, V. 62, pp. 1233–1304.

41. 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, pp. 146–162.

42. 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, pp. 12–19.

43. Webb G. E., Kamber B. S. Rare earth elements in Holocene reefal microbialites: a new shallow seawater proxy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2000, V. 64, pp. 1557–1565.

Поступила в редакцию / Received 31.03.2022