Литология, палеогеография
Lithology, paleogeography

Научная статья
УДК 551.72:550.4:552.11:551.8

ВЕЛИЧИНЫ Fe_T/Al В ГЛИНИСТЫХ ПОРОДАХ ВЕРХНЕГО ДОКЕМБРИЯ ВОЛГО-УРАЛЬСКОЙ ОБЛАСТИ И ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ СТАТУС ВОД МЕЗО-НЕОПРОТЕРОЗОЙСКОГО ОКЕАНА

А. В. Маслов

Институт геологии — обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, г. Уфа, amas2004@mail.ru

Показано, что средняя величина Fe_T/Al в глинистых породах верхнего докембрия Волго-Уральской области составляет 0.50 ± 0.16. Это почти в точности равно значению указанного параметра в «среднем глинистом сланце» (0.54) и сопоставимо с величинами Fe/Al, полученными для карбонатно-глинистых и глинистых сланцев арланской подсвиты калтасинской свиты нижнего рифея [Sperling et al., 2014]. Последние, вместе с данными о величинах ряда других индикаторов окислительно-восстановительного статуса придонных вод, послужили основанием для вывода о накоплении исходных для них осадков в водной массе, содержавшей свободный кислород. Наши данные резко (более чем на порядок) расширяют временные рамки существования такого типа вод в позднедокембрийских бассейнах осадконакопления на востоке Восточно-Европейской платформы. Это ставит под сомнение широко распространенные в литературе представления о специфических (эвксинных, железистых и т. п.) океанах докембрия и мезо-неопротерозоя в частности.

Ключевые слова: рифей, венд, Камско-Бельский авлакоген, Шкаповско-Шиханская впадина, глинистые породы, окислительно-восстановительный статус водной толщи

Благодарности: Исследования выполнены в рамках темы государственного задания ИГ УФИЦ РАН (FMRS-2025-0015).

Для цитирования: *Маслов А. В.* Величины Fe_T/Al в глинистых породах верхнего докембрия Волго-Уральской области и окислительно-восстановительный статус вод мезо-неопротерозойского океана // Геологический вестник. 2025. №3. С. 74–79. DOI: 10.31084/2619-0087/2025-3-5

For citation: Maslov A. V. (2025) Fe_T/Al values in Upper Precambrian clay rocks of the Volga-Ural region and the redox-status of Meso-Neoproterozoic ocean waters. *Geologicheskii vestnik*. 2025. No. 3. P. 74–79. DOI: 10.31084/2619-0087/2025-3-5

Original article

Fe_T/Al VALUES IN UPPER PRECAMBRIAN CLAY ROCKS OF THE VOLGA-URAL REGION AND THE REDOX-STATUS OF MESO-NEOPROTEROZOIC OCEAN WATERS

A. V. Maslov

Institute of Geology — a separate structural division of the Federal State Budgetary Scientific Institution Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, Ufa, Russia, amas2004@mail.ru

It is shown that the average Fe_T/Al value in the Upper Precambrian clay rocks of the Volga-Ural region is 0.50 ± 0.16. This is almost exactly equal to the value of this parameter in the "average shale" (0.54) and is comparable with the Fe/Al values obtained for the carbonate-clay and clay rocks of the Arlan Subformation of the Lower Riphean Kaltasa Formation [Sperling et al., 2014]. The latter, together with data on the values of a number of other indicators of the redox-status of bottom waters, served as the basis for the conclusion about the accumulation of sediments original for them in a water mass containing free oxygen. Our data dramatically (by more than an order of magnitude) expand the time frame of the existence of this type of water in the Late Precambrian sedimentation basins in the east of the East European Platform. This calls into question the widely held literature ideas about the specific (euxinic, ferruginous, etc.) oceans of the Precambrian and Meso-Neoproterozoic in particular.

Keywords: Riphean, Vendian, Kama-Belsk aulacogen, Shkapovo-Shikhan depression, clay rocks, redox-status of the water column

Acknowledgments: The research was carried out within the framework of the state assignment topic of the Institute of Geology of the Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences (FMRS-2025-0015).

Введение

В 2014 г. в журнале Geobiology была опубликована статья коллектива авторов, посвященная реконструкции окислительно-восстановительных обстановок глубоких слоев мезопротерозойского океана [Sperling et al., 2014]. Она основывалась на результатах анализа данных о содержании и распределение в глинистых и карбонатно-глинистых породах арланской подсвиты калтасинской свиты (1427 ± 43…1414 ± 40 млн лет, Re-Os метод) нижнего рифея Волго-Уральской области таких индикаторов окислительно-восстановительных обстановок водной толщи, как Mo, V, Fe_{HR}/Fe_T, Fe_P/Fe_{HR}, Fe/Al[1], $d^{34}S$ и TOC. По мнению авторов указанной работы, все полученные ими геохимические характеристики тонкозернистых обломочных пород указывают на то, что исходные для них осадки отлагались из насыщенной кислородом водной массы. Это подтверждается и присутствием в них многочисленных эукариот. При интерпретации сказанного необходимо помнить, что, по общепринятым представлениям, глубокие слои воды морских и океанических бассейнов среднего протерозоя являлись бескислородными, либо эвксинными (сульфидный океан), либо железистыми (присутствие в воде свободного Fe^{2+}). Полученные авторами публикации [Sperling et al., 2014] для глинистых пород арланской подсвиты калтасинской свиты данные позволили считать, что, по крайней мере, в одном, «арланском бассейне», вода ниже поверхностного слоя была уже в начале мезопротерозоя насыщена кислородом. И, следовательно, структура распределения кислорода в океанах того времени могла быть более сложной, чем это традиционно предполагается.

Были ли установленные авторами работы [Sperling et al., 2014] для «арланского бассейна» геохимические характеристики глинистых пород уникальными? Ответ на этот вопрос можно получить как из литературы, так и при рассмотрении свойственных глинистым породам ниже- и вышележащих стратонов верхнего докембрия Волго-Уральской области значений разнообразных индикаторных отношений-показателей редокс-состояния водной массы бассейна седиментации.

[1] Этот параметр в работе [Sperling et al., 2014] рассчитывался как результат деления содержания общего железа в образце на содержание в нем Al_2O_3. Присутствие в породах карбоната способствовало снижению величины Fe/Al.

Результаты ранее проведенных исследований

В литературе можно найти несколько работ, посвященных рассматриваемому нами вопросу. Так, А. Г. Низамутдинов с соавторами [1993] для реконструкции окислительно-восстановительных обстановок рифея на юго-востоке Республики Татарстан использовали индикаторные отношения Fe_2O_3/FeO и V/Cr. В результате установлено, что восстановительные или слабовосстановительные условия существовали в раннем рифее во время накопления отложений прикамской и калтасинской свит, а в среднем рифее — акбердинского горизонта тукаевской свиты. Поздний рифей, напротив, характеризовался присутствием в придонном слое воды кислорода на всем своем протяжении.

В заметке [Маслов, 2008], исходя из свойственных глинистым породам рифея Волго-Уральской области величин Ni/Co, V/Cr, V/(V+Ni) и Mo/Mn, сделан вывод о том, что формирование их в подавляющем большинстве случаев имело место в хорошо аэрированных бассейнах и лишь в среднем рифее в придонных слоях воды в ряде мест могли кратковременно появляться дисокисные или близкие к бескислородным обстановки. На это указывает, по крайней мере, тот факт, что величина Mo/Mn в трех из четырех образцов тонкозернистых терригенных пород тукаевской свиты варьирует от 0.024 до 0.073 [Маслов и др., 2010].

К сожалению, эти публикации оказались вне поля зрения авторов работы [Sperling et al., 2014], хотя среди них были и коллеги из российских институтов. Но, может быть, использованные в них индикаторные отношения элементов-примесей как-либо скомпрометировали себя и сделанные с их помощью выводы не заслуживают внимания? В поисках ответа на вопрос — характерны ли бескислородные обстановки для других, кроме арланского, интервалов рифея и венда Волго-Уральской области попробуем использовать те же инструменты, что и авторы работы [Sperling et al., 2014], например, отношение Fe/Al (точнее — Fe_T/Al). Только будем рассчитывать его не путем деления полученного прямо из аналитической лаборатории содержания оксида трехвалентного железа на оксид алюминия, а несколько по-иному, а именно — вначале пересчитаем оксиды в элементные содержания и только потом разделим одно на другое (Fe_T/Al = [(Fe_2O_3*, мас. %)*0.70]/[(Al_2O_3, мас. %)*0.53] (см., например, [Kendall et al., 2009]). Получаемые в результате значения Fe_T/Al в 1.3 раза больше, чем Fe/Al.

Фактический материал

Обратимся к аналитическим данным по валовому химическому составу тонкозернистых обломочных пород рифея и венда Волго-Уральской области, использованным в работах [Маслов и др., 2006, 2010], тем более, что образцы в названных публикациях привязаны к сводному вертикальному разрезу верхнего докембрия и это позволяет в самом общем виде проследить одновременно и тренд изменения параметра Fe_T/Al снизу-вверх по всему осадочному выполнению Камско-Бельского авлакогена и Шкаповско-Шиханской впадины. Наша выборка объединяет 49 образцов из коллекции М. В. Ишерской, отобранных из скважин Мензелино-Актаныш 203, Сулли 20007, Арлан 7000, Кабаково 62, Северо-Кушкуль 1, Шкапово 740, Кипчак 1 и Ахмерово 6.

Среднее содержание SiO_2 для указанной выборки составляет 59.86 ± 3.51 мас. % (минимум — 51.55, максимум — 65.47 мас. %). Величина $Al_2O_{3среднее}$ равна 17.21 ± 1.71 мас. % (минимум — 14.35, максимум — 21.09 мас. %). Среднее содержание суммарного железа в виде Fe_2O_3 (далее — Fe_2O_3*) составляет 6.41 ± 1.84 мас. %, при этом максимальное содержание Fe_2O_3* превышает минимальное более чем в 5 раз. Среднее содержание оксидов магния и кальция в целом невелико (2.86 ± 0.80 и 0.61 ± 0.78 мас. % соответственно). Гидролизатный модуль варьирует от 0.31 до 0.60 (среднее — 0.41 ± 0.06). Приведенные параметры подтверждают, что вся исследованная выборка в соответствии с критериями, указанными в публикациях [Юдович, Кетрис, 2000; Юдович и др., 2020], представлена именно глинистыми породами.

Обсуждение фактического материала и выводы

Средняя величина параметра Fe_T/Al для указанной выборки составляет 0.50 ± 0.16 (минимум — 0.23, максимум — 1.16), что вполне сопоставимо со значениями Fe/Al, полученными авторами работы [Sperling et al., 2014] для карбонатно-глинистых и глинистых пород арланской подсвиты калтасинской свиты. Такой референтный геохимический объект, как «средний глинистый сланец» [Wedepohl, 1971] обладает значением Fe_T/Al = 0.54. Распределение величин Fe_T/Al в сводном разрезе рифея и венда Камско-Бельского авлакогена и Шкаповско-Шиханской впадины показы-

вает (рис. 1), что за исключением 1 (!!) образца глинистых пород тукаевской свиты все остальные характеризуются значениями Fe_T/Al <1. Почти все образцы глинистых сланцев и аргиллитов рифея обладают величинами Fe_T/Al меньше 0.54, что свойственно «среднему глинистому сланцу Ведеполя». Только глинистые породы венда имеют несколько большие значения данного параметра, но и они, как правило, не превышают 0.8.

Все это демонстрирует, что окислительно-восстановительные характеристики водных масс и рифейских и вендских бассейнов осадконакопления, существовавших в Волго-Уральской области, нельзя рассматривать ни как эвксинные, ни как железистые; как и в арланское время они обладали, по всей видимости, тем или иным количеством свободного кислорода. Сказанное не вписывается в традиционное понимание мезопротерозойских океанов как океанов преимущественно бескислородных (ряд авторов считает, что поверхностный слой их мог обладать некоторым количеством свободного O_2, но принципиально картину это не меняет). Несмотря на предполагаемый для мезопротерозоя и большей части неопротерозоя общий бескислородный характер океана, а также на формирование осадочных последовательностей рифея Камско-Бельского авлакогена в обстановках «микрорифтов», осложненных разнообразными прогибами, грабенами, ложбинами и т. п. структурами [Масагутов, 2002], скорее всего, способствовавших возникновению застойных явлений в условиях слабой/ограниченной циркуляции/перемешивания водных масс, геохимические особенности не только карбонатно-глинистых и глинистых пород арланской подсвиты калтасинской свиты нижнего рифея, но и многих других литостратиграфических единиц верхнего докембрия Волго-Уральской области обладают сходством с теми, что указывают на присутствие в толще морской воды свободного кислорода. Это ставит под сомнение ранее широко распространенные в литературе представления о специфических океанах докембрия и мезопротерозоя в частности, и подтверждает мнение авторов работы [Sperling et al., 2014] о существенно более сложной структуре распределения свободного кислорода в морской/океанической воде названного интервала времени, значительно расширяя его рамки. В последние годы такие представления находят все больше аргументов в свою пользу [Liu et al., 2020; Wang et al., 2022; Sun et al., 2025; и др.].

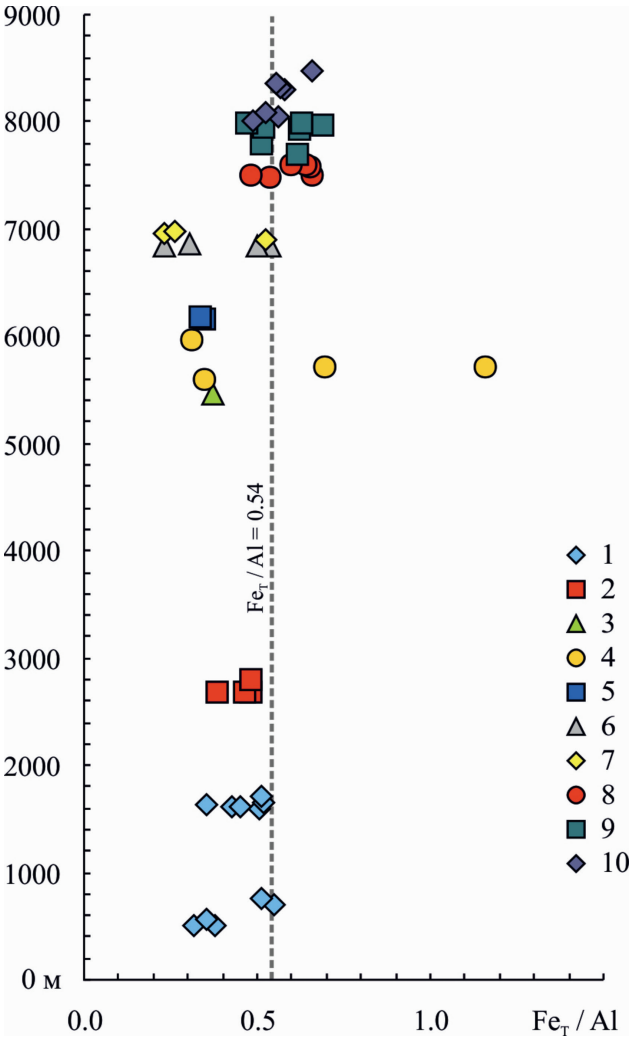

Рис. 1. Вариации Fe_T/Al в глинистых породах сводного разреза рифея и венда Волго-Уральской области

Условные обозначения: Свиты: 1 — прикамская; 2 — калтасинская (арланская подсвита); 3 — надеждинская; 4 — тукаевская; 5 — ольховская; 6 — усинская; 7 — приютовская; 8 — старопетровская; 9 — салиховская; 10 — карлинская.
Серая штрих-пунктирная линия — величина Fe_T/Al в “среднем сланце Ведеполя”.

Fig. 1. Variations in Fe_T/Al values in clay rocks of the combined Riphean and Vendian section of the Volga-Ural region

Legen: Formations: 1 — Prikamsk; 2 — Kaltasa (Arlan Subformation); 3 — Nadezhdino; 4 — Tukaevo; 5 — Olkhovo; 6 — Usinsk; 7 — Priyutovo; 8 — Staropetrovo; 9 — Salikhovo; 10 — Karlin.
The gray dashed-dotted line is the Fe_T/Al value in the “Wedepohl’s average shale”.

Список литературы

Масагутов Р.Х. Литолого-стратиграфическая характеристика и палеогеография позднего докембрия Башкирского Приуралья. М.: Недра, 2002. 224 с.

Маслов А.В. Редокс-обстановки в рифее Волго-Уральской области (новые данные) // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти П.Н. Чирвинского. Вып. 11. Пермь: Издательство Пермского университета, 2008. С. 81–87.

Маслов А.В., Ишерская М.В., Крупенин М.Т., Петрищева В.Г., Гуляева Т.Я., Горбунова Н.П. Литогеохимические особенности тонкозернистых терригенных пород рифея Камско-Бельского авлакогена и условия их формирования // Литология и полезные ископаемые. 2010. №2. С. 172–200.

Маслов А.В., Ишерская М.В., Ронкин Ю.Л., Крупенин М.Т., Горбунова Н.П., Гуляева Т.Я., Лепихина О.П., Попова О.Ю., Ятлук Г.М. Условия формирования вендских отложений Шкаповско-Шиханской впадины по данным изучения литогеохимических особенностей аргиллитов // Литология и полезные ископаемые. 2006. №3. С. 279–300.

Низамутдинов А.Г., Муслимов Р.Х., Изотов В.Г. Углерод в верхнедокембрийских отложениях Татарстана. Казань: Издательство Казанского госуниверситета, 1993. 63 с.

Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Основы литохимии. СПб.: Наука, 2000. 479 с.

Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Рыбина Н.В. Геохимия фосфора. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2020. 512 с.

Liu A., Tang D., Shi X., Zhou X., Zhou L., Shang M., Li Y., Fang H. Mesoproterozoic oxygenated deep seawater recorded by early diagenetic carbonate concretions from the Member IV of the Xiamaling Formation, North China // Precambrian Research, 2020. V. 341, 105667. https://doi.org/10.1016/j. precamres. 2020.105667

Kendall B., Creaser R.A., Gordon G.W., Anbar A.D. Re — Os and Mo isotope systematics of black shales from the Middle Proterozoic Velkerri and Wollogorang Formations, McArthur Basin, northern Australia // Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009. V. 73. P. 2534–2558. doi:10.1016/j. gca. 2009.02.013

Sperling E.A., Rooney A.D., Hays L., Sergeev V.N., Vorob'eva N. G., Sergeeva N.D., Selby D., Johnston D.T., Knoll A.H. Redox heterogeneity of subsurface waters in the Mesoproterozoic ocean // Geobiology. 2014. V. 12. No. 5. P. 373–86. Doi: 10.1111/gbi. 12091

Sun L., Shi X., Zhou X., Zhou L., Huang K., Xu L., Xie B., Wang X., Tang D. Dynamic redox conditions in Mesoproterozoic shallow seawater: Constraints from carbonate fabrics and geochemistry // Geological Society of America Bulletin. 2025. V. 137. No. 1–2. P. 190–202. https://doi.org/10.1130/B37544.1

Wang C., Lechte M.A., Reinhard C.T., Asael D., Cole D.B., Halverson G.P., Porter S.M., Galili N., Halevy I., Rainbird R.H., Lyons T.W., Planavsky N.J. Strong evidence for a weakly oxygenated ocean — atmosphere system during the Proterozoic // Proceedings of National Academy of Sciences, 2022. V. 119. No. 6. e2116101119. https://doi.org/10.1073/pnas. 2116101119

Wedepohl K.H. Environmental influences on the chemical composition of shales and clays // Physics and Chemistry of the Earth, V. 8/(Eds) L.H. Ahrens, F. Press, S.K. Runcorn, H.C. Urey. Oxford: Pergamon, 1971. P. 305–333. https://doi.org/10.1016/0079–1946 (71) 90020–6

References

Masagutov R.Kh. (2002) Lithological and stratigraphic characteristics and paleogeography of the late Precambrian of the Bashkir Cis-Urals. Moscow: Nedra Publ. 224 p. (In Russian).

Maslov A.V. (2008) Redox environments in the Riphean of the Volga-Ural region (new data). *Problems of mineralogy, petrography and metallogeny.* Scientific readings in memory of P.N. Chirvinsky. Perm: Perm University Publ. (11), 81–87. (In Russian).

Maslov A.V., Isherskaya M.V., Krupenin M.T., Petrishcheva V.G., Gulyaeva T.Ya., Gorbunova N.P. (2010) Lithogeochemical features of fine-grained terrigenous rocks of the Riphean Kama-Belsk aulacogen and conditions of their formation. Lithology and mineral resources. (2), 172–200. (In Russian).

Maslov A.V., Isherskaya M.V., Ronkin Yu.L., Krupenin M.T., Gorbunova N.P., Gulyaeva T.Ya., Lepikhina O.P., Popova O.Yu., Yatluk G.M. (2006) Conditions for the formation of Vendian deposits of the Shkapov-Shikhan depression according to the study of lithogeochemical features of mudstones. Lithology and mineral resources. (3), 279–300. (In Russian).

Nizamutdinov A.G., Muslimov R.Kh., Izotov V.G. (1993) Carbon in the Upper Precambrian Deposits of Tatarstan. Kazan: Kazan State University Publ. 63 p. (In Russian).

Yudovich Ya.E., Ketris M.P. (2000) Fundamentals of lithochemistry. St. Petersburg: Nauka Publ. 479 p. (In Russian).

Yudovich Ya.E., Ketris M.P., Rybina N.V. (2020) Geochemistry of phosphorus. Syktyvkar: Institute of Geology, Komi Scientific Center, Ural Branch of RAS. 512 p. (In Russian).

Liu A., Tang D., Shi X., Zhou X., Zhou L., Shang M., Li Y., Fang H. (2020) Mesoproterozoic oxygenated deep seawater recorded by early diagenetic carbonate concretions from the Member IV of the Xiamaling Formation, North China. Precambrian Research. **341**, 105667. https://doi.org/10.1016/j. precamres. 2020.105667

Kendall B., Creaser R.A., Gordon G.W., Anbar A.D. (2009) Re — Os and Mo isotope systematics of black shales from the Middle Proterozoic Velkerri and Wollogorang Formations, McArthur Basin, northern Australia. Geochimica et Cosmochimica Acta. **73**, 2534–2558. doi:10.1016/j. gca. 2009.02.013

Sperling E.A., Rooney A.D., Hays L., Sergeev V.N., Vorob'eva N. G., Sergeeva N.D., Selby D., Johnston D.T., Knoll A.H. (2014) Redox heterogeneity of subsurface waters in the Mesoproterozoic ocean. Geobiology. **12** (5), 373–86. Doi: 10.1111/gbi. 12091

Sun L., Shi X., Zhou X., Zhou L., Huang K., Xu L., Xie B., Wang X., Tang D. (2025) Dynamic redox conditions in

Mesoproterozoic shallow seawater: Constraints from carbonate fabrics and geochemistry. Geological Society of America Bulletin. **137** (1–2), 190–202. https://doi.org/10.1130/B37544.1

Wang C., Lechte M. A., Reinhard C. T., Asael D., Cole D. B., Halverson G. P., Porter S. M., Galili N., Halevy I., Rainbird R. H., Lyons T. W., Planavsky N. J. (2022) Strong evidence for a weakly oxygenated ocean — atmosphere system during the Proterozoic. Proceedings of National Academy of Sciences. **119** (6), e2116101119. https://doi.org/10.1073/pnas.2116101119

Wedepohl K. H. (1971) Environmental influences on the chemical composition of shales and clays. Physics and Chemistry of the Earth. **8**/(Eds) L. H. Ahrens, F. Press, S. K. Runcorn, H. C. Urey. Oxford: Pergamon. 305–333. https://doi.org/10.1016/0079–1946 (71) 90020–6

Сведения об авторе:

Маслов Андрей Викторович, доктор геол.-минерал. наук, Институт геологии — обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ИГ УФИЦ РАН), г. Уфа, Россия, amas2004@mail.ru, ORCID 0000-0003-4902-5789.

About the author:

Maslov Andrei Victorovich, Dr. Sci. (Geol., Mineral.), Institute of Geology — Subdivision of the Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences (IG UFRC RAS), Ufa, Russia, amas2004@mail.ru

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.
The author declares no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 18.07.2025; одобрена после рецензирования 30.09.2025; принята к публикации 15.10.2025

The article was submitted 18.07.2025; approved after reviewing 30.09.2025; accepted for publication 15.10.2025