

МЕТОД СТУПЕНЧАТОГО РАСТВОРЕНИЯ В ИЗУЧЕНИИ ИЗОТОПНОЙ ХЕМОСТРАТИГРАФИИ И ГЕОХРОНОЛОГИИ РИФЕЙСКИХ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД БАЙКИТСКОГО ПОДНЯТИЯ

© 2023 г. И. М. Горохов^a, *, И. М. Васильева^a, А. Б. Кузнецов^a,
Н. Г. Ризванова^a, Г. В. Константинова^a

^aИнститут геологии и геохронологии докембрия РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: igorokhov@inbox.ru

Поступила в редакцию 18.01.2023 г.

После доработки 27.02.2023 г.

Принята к публикации 02.03.2023 г.

На примере рифейских карбонатных пород камовской серии Байкинского поднятия (Восточная Сибирь) продемонстрированы возможности применения аналитических процедур ступенчатого растворения для получения хемотратиграфической и геохронологической информации. Предложена последовательность процедур для изучения Rb–Sr и U–Pb систем в карбонатных породах: (1) поиск образцов с наименьшими отношениями $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ на основе предварительного Rb–Sr изучения коллекции с использованием рутинной процедуры однократного выщелачивания в 0.1N CH_3COOH ; (2) детальное изучение Rb–Sr систематики в выбранных образцах с применением двухступенчатого растворения в 0.2N CH_3COOH и получение фракций $\text{L}(\text{Rb–Sr})_1$ и $\text{L}(\text{Rb–Sr})_2$; (3) контрольный анализ изотопного состава Pb в выбранных образцах для получения предварительного значения их возраста; (4) детальное изучение U–Pb систематики карбонатных пород с применением ступенчатого растворения в 0.5N HBr, приводящего к получению шести растворенных фракций $\text{L}(\text{U–Pb})_1\text{–L}(\text{U–Pb})_6$ для каждого из избранных образцов; (5) заключительное вычисление Pb–Pb возраста изучаемых пород на основании результатов, полученных по фракциям ступенчатого растворения, с исключением из расчета начальных фракций этого растворения, содержащих эпигенетически измененный карбонатный материал. Полученные с применением ступенчатого растворения величины первичных отношений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ во фракциях $\text{L}(\text{Rb–Sr})_2$ для карбонатных пород камовской серии таковы: известняк мадринской свиты – 0.70490, доломиты юрубченской свиты – 0.70495–0.70503, доломиты куюмбинской и вингольдинской свит – соответственно 0.70580 и 0.70521. Эти значения характеризуют наименее измененный карбонатный материал, отвечают отношениям $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в раннерифейском океане и могут использоваться при хемотратиграфических построениях. С учетом данных Rb–Sr систем, вычисление возраста карбонатных пород юрубченской свиты камовской серии в рамках U–Pb систематики осуществлялось с использованием фракций шестиступенчатого растворения, начиная с $\text{L}(\text{U–Pb})_3$. Наклон результирующей изохроны в координатах $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ – $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ отвечает возрасту 1501 ± 23 млн лет, подтверждая вывод об формировании карбонатных пород нижней части камовской серии Байкинского поднятия в раннем рифее.

Ключевые слова: Байкинское поднятие, рифей, карбонатные породы, ступенчатое растворение, Rb–Sr и U–Pb систематика, Pb–Pb возраст, хемотратиграфия

DOI: 10.31857/S0016752523070038, EDN: TJOKSD

ВВЕДЕНИЕ

Хемотратиграфические карбонатные породы являются важным источником геохронологической и хемотратиграфической информации о глобальных и региональных событиях в геологической истории этих пород, т.к. их материал способен при определенных условиях отражать возраст и первичные изотопные характеристики среды седиментации.

Главным фактором, нарушающим эти характеристики, является воздействие низкотемпературных диа- и эпигенетических флюидов, которые

формируются за счет преобразования рассеянного органического вещества и алюмосиликатных минералов, присутствующих в ассоциированных силикокластических и карбонатно-глинистых породах. В результате карбонатные породы обогащаются Mn, Fe и радиогенным ^{87}Sr и обедняются ^{18}O относительно содержания этих компонентов в первичных карбонатных осадках (Drever, 1982; Veizer, 1983; Chaudhuri, Clauer, 1993; Knoll et al., 1995; Горохов, 1996; Сочава и др., 1996) и в породах формируются генерации карбонатов с соб-

ственными изотопно-геохимическими характеристиками, смещенными в сторону тех, что существовали в эпигенетических флюидах.

Предварительная оценка сохранности образцов может осуществляться при помощи петрографического и катодолюминесцентного изучения, но в случае мелкозернистых карбонатов эти процедуры, как правило, полезны лишь для выявления явных изменений. При изучении же Rb—Sr и U—Pb систем в карбонатных породах крайне важно быть уверенным в том, что информация, полученная по валовым пробам, не вызвана позднедиагенетическими изменениями или загрязнением некарбонатными материалами. Поэтому для протерозойских неметаморфизованных известняков, состав которых мог быть нарушен в результате реакций со вторичными неморскими флюидами, отбраковка образцов проводится с помощью геохимических критериев — величин Mn/Sr, Fe/Sr, Mg/Ca и $\delta^{18}\text{O}$ (Kaufman et al., 1993; Горохов и др., 1995; Кузнецов и др., 1997, 2003; Семихатов и др., 2002, 2009; Thomas et al., 2004; Halverson et al., 2007), пороговые значения которых твердо установлены (Кузнецов и др., 2014). Для доломитов же геохимические подходы к получению надежных хеомстратиграфических и изотопно-геохронологических характеристик исходного осадочного материала до сих пор не найдены. Поэтому крайне важен поиск универсальных приемов подготовки образцов, способных минимизировать позднедиагенетическую (эпигенетическую) переработку первичных меток осадконакопления (Горохов и др., 2019, 2022).

Одним из таких приемов является химическая подготовка образцов перед изотопным анализом, в которую входят (1) обогащение анализируемых препаратов первичным или, по крайней мере, наименее измененным карбонатным материалом за счет удаления позднедиагенетических (эпигенетических) карбонатных фаз, образованных в поверхностных слоях карбонатных зерен, и (2) предохранение этих препаратов от загрязнения как адсорбированными и слабо связанными (преимущественно на поверхности и в межслоевых пространствах глинистых минералов) катионами рубидия, стронция, урана (уранила) и свинца, так и потенциально частично растворимым веществом других некарбонатных примесей. При этом в литературе предлагались различные методы селективного растворения, в том числе с использованием растворов ацетата аммония (Kupcz, Land, 1991; Горохов и др., 1995; Овчинникова и др., 1995; Montañez et al., 1996; Halverson et al., 2007; Kuznetsov et al., 2010), хлорида аммония (Ohde, Elderfield, 1992), соляной (Babinski et al., 2007; Melezhik et al., 2015) и бромистоводородной (Romero et al., 2013) кислот, а также буферированных смесей, включающих слабые кислоты (Shields, 1999).

Однако еще более эффективным способом выявления влияния диагенетических изменений и сохранения первичных геохимических и изотопных меток является ступенчатое растворение карбонатов, используемое при изучении стронциевой изотопной хеомстратиграфии (McArthur et al., 1993; Bailey et al., 2000; Ray et al., 2003; Li et al., 2011; Liu et al., 2013; Горохов и др., 2018, 2022; Bellefroid et al., 2018; Verdel et al., 2018; Chen et al., 2022) и U—Pb геохронологии (Овчинникова и др., 1998, 2000, 2001, 2007, 2012; Семихатов и др., 2000, 2003; Кузнецов и др., 2003, 2005, 2008, 2019; Kuznetsov et al., 2013; Горохов и др., 2022). Эта процедура основана на предпосылке, что в результате кислотной обработки адсорбированные ионы и некоторые постседиментационные фазы удаляются на ранних стадиях выщелачивания, оставляя карбонатный материал, который, растворяясь на последующих стадиях, позволяет зарегистрировать первичную геохимическую и изотопную информацию. В этом случае, если на разных ступенях используется кислота одного и того же химического состава и концентрации, остающийся нерастворенным карбонатный материал поддерживает сохранение высокого значения pH, минимизируя, таким образом, растворение загрязняющих некарбонатных примесей (McArthur et al., 1993). Следует отметить, что прогресс в использовании докембрийских доломитов в качестве геохронометров был достигнут именно благодаря методу ступенчатого растворения (Овчинникова и др., 2000, 2007; Горохов и др., 2022). Последний был успешно применен и при изотопно-геохронологическом изучении осадочных фосфоритов (Овчинникова и др., 2008, 2013). Важным обстоятельством, повышающим эффективность U—Pb геохронологических исследований при применении этой методики, является первичная неоднородность химического состава карбонатных пород (Babinski et al., 1999), часто в микромасштабе (Овчинникова и др., 2001, 2012), вследствие которой последовательные ступени растворения обеспечивают достаточный диапазон U/Pb отношений на изохронных диаграммах. Количество ступеней растворения, используемых разными авторами, варьирует в широком диапазоне (от 2 до 15) и зависит от задач исследования и технических возможностей лабораторий.

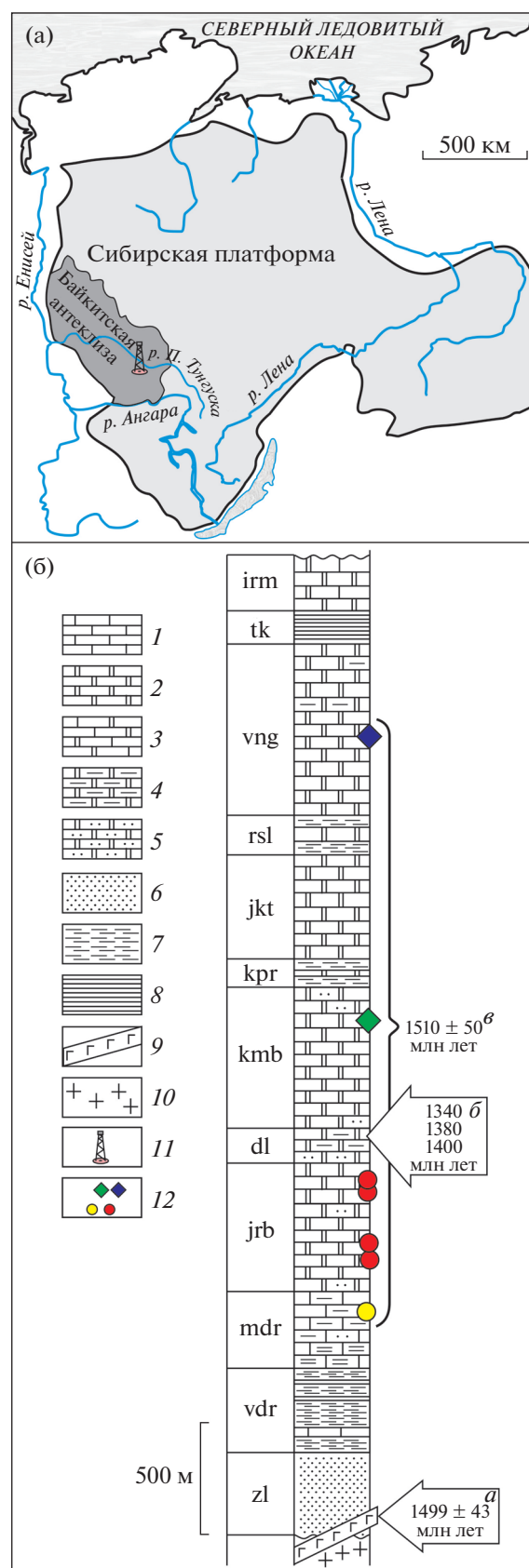
Целью предлагаемой работы является демонстрация возможностей ступенчатого растворения для получения информации о первичном составе карбонатного материала протерозойских доломитов, которая может служить основой их изотопно-хеомстратиграфических и геохронологических характеристик. В качестве объектов изучения выбраны рифейские карбонатные породы, слагающие нижние горизонты камовской серии Байкитского поднятия (Восточная Сибирь).

КРАТКИЙ ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

Рифейский разрез чехла Байkitского поднятия является крупнейшим и уникальным нефтегазо-геологическим объектом, существующим в докембрийских отложениях и не имеющим аналогов в мире. Он сложен мощными карбонатными толщами (200–600 м) преимущественно доломитового состава и несколькими терригенными пачками (100–200 м), объединенными в составе камовской серии. Строение серии основано на изучении десятков скважин и закреплено в региональной стратиграфической схеме (Краевский и др., 2018). В составе камовской серии выделены (снизу вверх) (Хоментовский, Наговицин, 1998; Хабаров и др., 2002; Хабаров, Вараксина, 2011): зелендуконская (zl), вздрешевская (vdr), мадринская (mdr), юрубченская (jrb), долгоктинская (dl), куюмбинская (kmb), копчерская (kpr), юктенская (jkt), рассолкинская (rsl), вингольдинская (vng), токурская (tk) и ирэмэкэнская (irm) свиты (рис. 1). Чистые, практически не содержащие силикостатических примесей карбонаты распространены в куюмбинской, юктенской и в некоторых интервалах юрубченской, мадринской, вингольдинской и ирэмэкэнской свит. Эти породы считаются отложенными в прибрежных и мелководных обстановках со строматолитовыми отложениями, разделенными в локальных депрессиях глинисто-карбонатными отложениями (Вараксина, Хабаров, 2000). Все толщи в предвентское время подверглись интенсивным вторичным преобразованиям: силицификации, доломитизации, цементации, перекристаллизации, стилолитизации и карстификации (Вараксина, Хабаров, 2000; Багринцева и др., 2015; Vasileva et al., 2020).

Находки в породах камовской серии микрофитолитов (Краевский и др., 1991) и акантоморфных акритарх *Tappania plana* (Nagovitsin, 2009; Наговицин и др., 2010) могут считаться не более чем указаниями на ее рифейский возраст. Серьезных оснований для возрастной привязки ее отложений с точностью до эратем рифея не существует. Много-

Рис. 1. Положение изученного района в Байkitской антеклизе (а) и строение разреза докембрийской камовской серии (б). Условные обозначения: 1 – известняки, 2 – доломиты, 3 – известковистые доломиты, 4 – глинистые доломиты, 5 – песчаные доломиты, 6 – песчаники, 7 – алевролиты, 8 – глинистые сланцы, 9 – интрузия долеритов, 10 – породы фундамента, 11 – положение изученного района, 12 – изученные образцы. Указанные на рисунке датировки: а – $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ возраст долеритов, прорывающих гранито-гнейсы фундамента (Хабаров и др., 1999, 2002); б – модельные Rb–Sr возрасты глауконитов долгоктинской свиты, отвечающие времени эпигенеза камовских осадков (Зайцева и др., 2019); в – Pb–Pb возраст карбонатных пород нижних горизонтов камовской серии полученный по материалу их валовых карбонатных составляющих (Горохов и др., 2021).



численные работы, проведенные в этом районе (Пузанов, 1962; Кренцлер, Левченко, 1985; Пустыльников и др., 1991; Краевский и др., 1991; Трофимук, 1992; Нефтегазоносные..., 1994; Краевский, Пустыльников, 1995; Конторович и др., 1996; Хабаров и др., 1998, 1999, 2002; Виноградов и др., 1998; Мельников и др., 2005; Наговицин и др., 2010; Хабаров, Вараксина, 2011; Баженова и др., 2014; Болдушевская и др., 2021; Гутина, 2021), до сих пор не привели к неоспоримому пониманию его стратиграфического и геохронологического строения.

В попытках содействия оценке расчленения и возрастного положения верхнепротерозойских карбонатных толщ Байкитского поднятия за последние три десятка лет было опубликовано несколько работ, в которых исследовался изотопный состав углерода, кислорода и стронция в этих породах (Хабаров и др., 1996, 1998, 2002; Виноградов и др., 1998; Khabarov et al., 2002; Хабаров, Вараксина, 2011). Подавляющее большинство образцов, в которых изучались изотопные составы углерода и кислорода, характеризуется значениями $Mn/Sr < 10$ и $\delta^{18}O > -6.0\text{‰}$ PDB (Хабаров и др., 2002), которые считаются приемлемыми индикаторами пригодности карбонатных пород для C-изотопных хеомстратиграфических построений в позднем докембрии (Veizer, Hoefs, 1976; Ray et al., 2003). Значения $\delta^{13}C$ в наименее измененных образцах карбонатных пород Байкитского поднятия лежат в пределах от -2.0 до $+3.0\text{‰}$ PDB (Виноградов и др., 1998; Хабаров и др., 2002). Преобладают низкие положительные значения $\delta^{13}C$, обычно не превышающие $+2.0\text{‰}$ PDB, которые в верхней части разреза повышаются до $+2.8\text{‰}$ PDB. При этом положительные значения периодически сменяются отрицательными. В свете современных данных о глобальных вариациях величины $\delta^{13}C$ в рифейском океане это согласуется с представлениями, что изученные упомянутыми авторами байкитские отложения, вероятно, относятся к нижнему рифею или к нижней части среднего рифея (Семихатов и др., 2009).

Наиболее масштабное изучение Rb—Sr систематики карбонатных пород камовской серии, в которых большую часть представляют доломиты, провели Е.М. Хабаров и его коллеги (Khabarov et al., 2002). Они использовали для отбраковки измененных образцов нестандартные значения геохимических критериев, применили оригинальную методику ступенчатого растворения карбонатов в HCl и, проанализировав около сотни образцов, опубликовали первичные отношения $^{87}Sr/^{86}Sr$ в наименее измененных образцах (Khabarov et al., 2002; Хабаров, Вараксина, 2011). Диапазон вариаций значений первичных отношений $^{87}Sr/^{86}Sr$ в рифейских породах, проанализированных этими авторами, составляет $0.70404\text{--}0.70576$ и так же,

как указанный выше интервал вариаций $\delta^{13}C$, позволяет относить отложения камовской серии к нижнему-среднему рифею, поскольку значения $^{87}Sr/^{86}Sr$ в морской воде нижнего и среднего рифея колеблются соответственно в диапазонах $0.70460\text{--}0.70494$ и $0.70490\text{--}0.70611$ (Кузнецов и др., 2014).

Существующие результаты изотопно-геохронологического изучения рифейских пород Байкитского поднятия немногочисленны и в подавляющем большинстве не отвечают современным требованиям. Приемлемыми изотопно-геохронологическими данными для чехла Байкитского поднятия можно признать только $^{40}Ar/^{39}Ar$ возрасты долеритовых силлов (1499 ± 43 млн лет) на осложненной разломом границе между раннепротерозойскими гранито-гнейсами фундамента и рифейскими осадочными отложениями (Хабаров и др., 1999, 2002), а также недавно полученный модельный Rb—Sr возраст глауконитов долгоктинской свиты, предполагающий, что время раннего диагенеза осадков нижней части камовской серии древнее $1340\text{--}1400$ млн лет (Зайцева и др., 2019). Однако возрасты силлов из-за недостаточной определенности геологического положения последних в лучшем случае дают лишь максимальную оценку возраста пород камовской серии, а возраст долгоктинских глауконитов, напротив, уверенно считается авторами “омоложенным” из-за нарушения структуры изученных минералов, доказанного методом мессбауэровской спектроскопии.

В итоге, часть исследователей считает камовскую серию средне- и верхнерифейской или даже исключительно верхнерифейской (Краевский и др., 1991; Мельников и др., 2005; Болдушевская и др., 2021; Гутина, 2021), другие — преимущественно нижне- и среднерифейской (Наговицин и др., 2010; Хабаров, Вараксина, 2011; Харахинов, Шленкин, 2011). Очевидно, что имеющаяся для камовской серии геохронологическая информация недостаточна и требует уточнения. Исходным материалом для нашей работы явилась коллекция образцов карбонатных пород, отобранная из скважин на площади Камовского свода и представляющая 4 рифейские свиты, слагающие нижние горизонты камовской серии (мадринскую, юрубченскую, куюмбинскую и вингольдинскую). Часть полученных данных была недавно опубликована (Горохов и др., 2021).

АНАЛИТИЧЕСКАЯ МЕТОДИКА

Отбор материала, способного достоверно отражать хеомстратиграфические параметры и возраст, для карбонатных пород всегда является критической проблемой, поскольку на постседиментационных этапах протерозойские карбонаты,

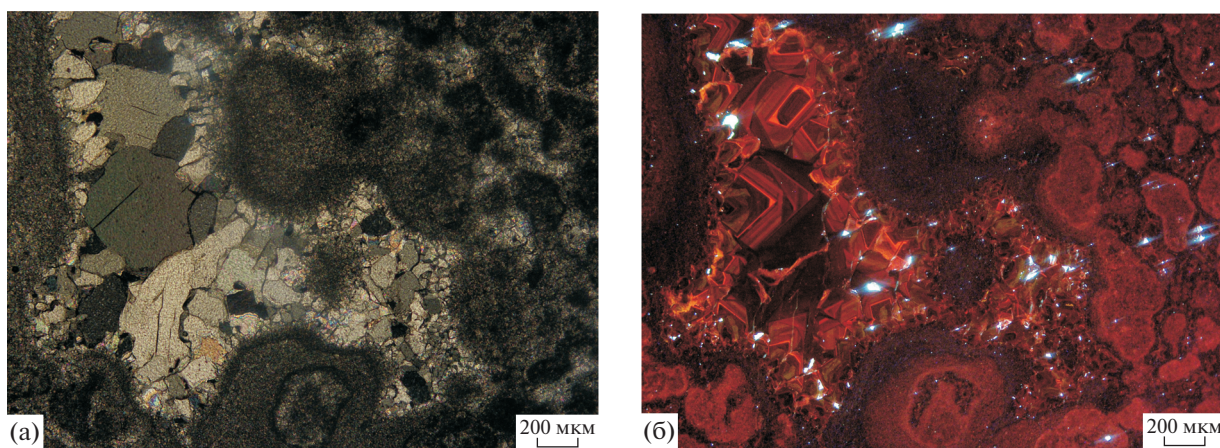


Рис. 2. Фото доломита (обр. K215-2613) в проходящем свете (а) и в катодолуминесцентном свечении (б). Первичный доломикрит состоит из оолитов и мелких пеллоидов (до 0.2 мм), непрозрачный в проходящем свете и темно-красный в КЛ-свечении. Реликты цемента доломикроспарита имеют бордовое незональное КЛ-свечение. Эпигенетический кристаллический (до 0.4 мм) доломит заполняет фенестры (около 20% породы) и пустоты выщелачивания, характеризуется зональным КЛ-свечением — от красного до желтого и зеленого цветов.

как правило, в той или иной мере подвергаются изменениям под действием растворов с различными от осадочных Rb—Sr и U—Pb характеристиками. Для пород камовской серии приходилось учитывать и то обстоятельство, что лишь несколько образцов из нижней части мадринской свиты представляли собой известняки, а подавляющая часть доступных для изучения образцов была сложена доломитами. Поскольку для последних не существует геохимических критериев, служащих индикаторами перераспределения малых элементов в процессе постседиментационной перекристаллизации, подготовка образцов карбонатных пород для хемотратиграфического и изотопно-геохронологического изучения была довольно сложной и многоступенчатой.

На первом этапе из имеющейся коллекции исключались трещиноватые породы и образцы, содержащие прослойки глинистого вещества. Проводилось петрографическое изучение с целью обнаружения образцов, сохранивших первичные осадочные текстуры на микроуровне и без признаков вторичной перекристаллизации. Некоторая их часть изучалась катодолуминесцентным (КЛ) методом с использованием оборудования Ресурсного центра микроскопии и микроанализа (Научный парк СПбГУ, Санкт-Петербург). Петрографические и катодолуминесцентные наблюдения подтвердили высокую степень вторичной перекристаллизации карбонатных пород камовской серии. Во многих образцах отмечено увеличение размерности кристаллов доломита, образование стилолитовых швов, секущих крупные диагенетические кристаллы доломита. В пределах отдельных кристаллов наблюдались поверхности растворения и вторичного обрастания, указывающие на неоднократные процессы перераспреде-

ления карбонатного вещества в трещинах. В отраженном свете в кристаллах доломита и на их границах отмечены тонкодисперсные примазки гематита. Встречаются участки окремнения, развивающегося по строматолитовым доломитам и после образования трещинного доломита. Кристаллы эпигенетического доломита характеризуются желтым, красным и темно-бордовым КЛ-свечением (рис. 2). Преобладают кристаллы доломита с отчетливой тонкой зональностью при катодолуминесцентном свете. Яркие КЛ-цвета и выраженная зональность карбонатных генераций свидетельствуют об интенсивной перекристаллизации доломитов при участии значительных объемов эпигенетических растворов. В кровле рифейских пачек отдельные пустоты и тонкие трещины заполнены ангидритом.

Результатом первичной отбраковки явилось удаление из имеющейся коллекции явно бесперспективных образцов. На втором этапе в карбонатную составляющую образцов, прошедших первичную отбраковку, после растворения в 0.5N HNO₃ в Ресурсном центре Методы анализа состава вещества (МАСВ, Научный парк СПбГУ, Санкт-Петербург) с помощью атомно-эмиссионного спектрометра ICPE-9000 определяли концентрации Ca, Mg, Mn, Fe и Sr. Силикатный остаток отделялся посредством фильтрации. Определение концентраций проводилось в 0.1N HNO₃ в аликвоте 1/10 от исходного раствора. Точность анализа составляла 5—10% в зависимости от концентрации элементов.

Все последующие аналитические процедуры выполнены авторами в Лаборатории хемотратиграфии и геохронологии осадочных пород ИГГД РАН. В 23 образцах, сохранивших первичные осадочные текстуры на микроуровне, Rb—Sr системати-

ка изучалась с применением рутинной процедуры однократного выщелачивания (McArthur, 1994; Горохов и др., 1995; Montañez et al., 1996; Halverson et al., 2007). Растертые образцы первоначально обрабатывали 0.1N раствором CH_3COOH с ультразвуковым воздействием в течение 15 минут при комнатной температуре. Вытяжку и остаток разделяли центрифугированием, после чего остаток, обогащенный первичным карбонатным материалом, обрабатывали 0.5N HCl в течение суток при температуре 60°C . Полученный раствор использовался для определения содержаний Rb и Sr и изотопного состава Sr методом изотопного разбавления.

Указанная методика позволила найти среди имевшихся образцы с наименьшими отношениями $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, значительно сократив тем самым список перспективных образцов в имеющейся коллекции, и провести на третьем этапе их Rb–Sr изучение с применением двухступенчатого растворения. В ходе этого детального изучения, послужившего основой для получения Sr-изотопных характеристик, пригодных для хеомстратиграфических построений, измельченные образцы карбонатных пород обрабатывали 0.2N CH_3COOH в объемах, вычисленных таким образом, чтобы последовательно растворить около одной трети, образовав фракцию $\text{L}(\text{Rb}–\text{Sr})_1$, и затем еще одну треть с образованием фракции $\text{L}(\text{Rb}–\text{Sr})_2$ карбонатного материала. Оптимальное количественное соотношение этих долей базировалось как на собственном опыте изучения карбонатных пород (Овчинникова и др., 2000, 2012; Горохов и др., 2018, 2022), так и на рассмотрении доступных литературных данных (Li et al., 2011; Tostevin et al., 2016; Paula-Santos et al., 2017, 2018, 2020). Rb и Sr, извлеченные в ходе этих двух ступеней растворения, очищались, как и на стадии однократного выщелачивания, на колонках с ионообменной смолой Dowex AG50W $\times$ 8 (200–400 меш) и 2.5N HCl в качестве элюента. Изотопный состав Sr и содержания Rb и Sr определяли в аликвотных частях фракций $\text{L}(\text{Rb}–\text{Sr})_1$ и $\text{L}(\text{Rb}–\text{Sr})_2$. Использовался масс-спектрометрический метод изотопного разбавления с применением смешанного индикатора $^{87}\text{Rb} + ^{84}\text{Sr}$. Таким образом, на стадии двухступенчатого растворения для каждого изученного образца выполнялись химическое выделение и изотопный анализ двух Rb-содержащих и четырех Sr-содержащих фракций. Изотопные составы Rb и Sr измеряли на масс-спектрометрах Finnigan MAT 261 и Triton TI в режиме одновременной регистрации ионных токов всех изотопов. Уровень лабораторных загрязнений, определявший их холстыми опытами, для Sr в процедуре, включавшей только измерение его изотопного состава, не превышал 0.5 нг. При определении концентраций методом изотопного разбавления уровень ла-

бораторных загрязнений был выше и составлял для Rb ~ 0.3 нг, а для Sr ~ 3 нг. Средние значения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в стандартных образцах NIST SRM 987 и USGS EN-1, нормированные к $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0.1194$, составляли на этой стадии исследований соответственно 0.710324 ± 8 ($2\sigma_{\text{ср}}$, $n = 39$) и 0.709239 ± 6 ($2\sigma_{\text{ср}}$, $n = 18$).

Семь образцов рифейских карбонатных пород камовской серии, прошедших стадию двухступенчатого Rb–Sr растворения, считались пригодными для хеомстратиграфических построений и использовались на четвертом этапе для U–Pb ($\text{Pb}–\text{Pb}$) датирования. $\text{Pb}–\text{Pb}$ метод в настоящее время можно считать одним из ведущих способов получения стратиграфически значимых возрастов формирования древних осадочных пород (Moorbath et al., 1987; Jahn et al., 1990; Smith et al., 1994; Babinski et al., 1995, 2007; Russell et al., 1996; Овчинникова и др., 1998, 2000, 2007, 2012; Семихатов и др., 2000, 2003; Bolhar et al., 2002; Кузнецов и др., 2003, 2008; Sarangi et al., 2004; Каурова и др., 2010; Kuznetsov et al., 2013; Romero et al., 2013; Горохов и др., 2019, 2021, 2022).

Методика изучения U–Pb систематики карбонатных пород, примененная в настоящей работе, была недавно опубликована и включает два варианта, в одном из которых (Горохов и др., 2019) в качестве материала для исследования используются валовые карбонатные составляющие пород (BCC – bulk carbonate constituent), а в другом (Горохов и др., 2022; Васильева, 2022) – карбонатные фракции этих пород (L – leachates), полученные методом ступенчатого растворения в 0.5N HBr .

В первом варианте методики измельченные образцы обрабатывали 0.5N HBr при комнатной температуре до полного растворения карбонатного материала и анализировали полученные растворы. Во втором варианте – исследовали U–Pb систематику фракций, полученных шестиступенчатым растворением карбонатной составляющей пород. К порошкообразным навескам (около 1 г) изучаемых образцов последовательно добавляли по 6–8 мл 0.5N HBr при комнатной температуре. Каждая порция бромистоводородной кислоты предназначалась для растворения 15–20% карбонатного материала. Процедуру ступенчатого растворения, приводившую к получению растворенных фракций $\text{L}(\text{U}–\text{Pb})_n$, заканчивали по достижению полного перехода карбонатной составляющей образца в раствор. Растворы, отвечающие индивидуальным фракциям, центрифугировали и переносили в бюксы. Остатки трижды промывали ультрачистой H_2O (с центрифугированием), высушивали в течение четырех часов при температуре 70°C , затем взвешивали вместе с посудой не раньше, чем через сутки после высушивания. После получения последней фракции ступенчатого растворения нерастворенный в 0.5N HBr сили-

катный остаток взвешивали и его вес вычитали из общей навески пробы.

Первый вариант методики предусматривал определение в полученных растворах содержаний U и Pb и изотопного состава Pb, второй — определение только изотопного состава Pb (Frei et al., 1997; Овчинникова и др., 1998, 2000, 2012; Каурова и др., 2010). Для анализа ВСС каждый раствор делили на две аликвоты, одна из которых предназначалась для измерения изотопного состава Pb, а другая — для определения содержаний U и Pb с использованием смешанного индикатора $^{235}\text{U} + ^{208}\text{Pb}$. Для выделения U использовали экстракционную смолу UTEVA SPEC, а для выделения Pb (как в ВСС, так и во фракциях ступенчатого растворения) — ионообменную смолу Bio-Rad 1 × 8 (100–200 меш) в 0.5N HBr (Manhes et al., 1978; Овчинникова и др., 1998, 2012).

Изотопные составы U и Pb измеряли на многоколлекторном масс-спектрометре Triton TI в режиме одновременной регистрации ионных токов всех изотопов. Измеренные изотопные отношения Pb были исправлены на коэффициент фракционирования, установленный путем многократного измерения изотопного состава Pb в стандарте NIST SRM 982 и равный 0.13% на единицу массы. Уровень лабораторных загрязнений, определявший холостыми опытами, не превышал для U 0.01 нг, а для Pb 0.08 нг. Обработку первичных изотопных данных проводили с использованием программы (Мельников, 2010), а вычисление параметров изохрон — с использованием программы ISOPLOT (Ludwig, 2003). Погрешности вычисленных значений возраста всюду в этой статье даны на уровне $\pm 2\sigma$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав карбонатных пород

Химический состав изученных карбонатных пород камовской серии приведен в табл. 1. Содержания Ca и Mg в образцах представлены в весовых %, а концентрации Mn, Fe и Sr — в мкг/г. Большая часть образцов представлена доломитами, небольшое количество известняков с примесью Mg (2–4%) присутствует лишь в мадринской свите. Доля некарбонатной составляющей (терригенной примеси — кварца и глинистых минералов) в карбонатных породах варьирует от 0 до 20%.

Содержания Mn и Fe в известняках мадринской свиты колеблются в интервалах 170–610 мкг/г и 2150–4190 мкг/г соответственно. В доломите этой свиты содержание Mn составляет 330 мкг/г, а Fe — 5700 мкг/г. В остальных изученных свитах камовской серии, сложенных исключительно доломитами, концентрации Mn составляют: в юрубченской — 69–210 мкг/г, в куюмбинской — 51–160 мкг/г и в вингольдинской — 125–220 мкг/г. Концентрации

Fe в этих же свитах составляют: в юрубченской — 1070–2640 мкг/г, в куюмбинской — 850–2370 мкг/г и в вингольдинской — 890–2010 мкг/г.

Содержание Sr в известняках мадринской свиты варьирует в интервале 79–154 мкг/г, в доломите оно составляет 98 мкг/г. В доломитах остальных свит камовской серии содержания Sr ниже его содержаний в мадринском доломите и близки между собой, варьируя в интервале 28–58 мкг/г.

Полученные концентрации согласуются с содержаниями Mn, Fe и Sr в карбонатных породах осадочного происхождения в разрезах рифея Сибирской платформы (Горохов и др., 1995, 2019, 2021, 2022; Семихатов и др., 2002; Кузнецов и др., 2019).

Rb–Sr систематика в карбонатных породах

Отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, полученные с помощью методики однократного выщелачивания, варьируют в байкитских известняках — от 0.70533 до 0.70806, в доломитах — от 0.70550 до 0.71019 (табл. 1). Эти диапазоны значительно шире свойственных морской воде раннерифейского океана (0.7046–0.7051, Кузнецов и др., 2014) и свидетельствуют о том, что исходный изотопный состав Sr карбонатных осадков значительно изменился в ходе процессов эпигенеза.

Очевидно, что рутинная методика химической подготовки образцов для масс-спектрометрического изотопного анализа (McArthur, 1994; Горохов и др., 1995; Montañez et al., 1996; Halverson et al., 2007; Chen et al., 2022) в случае образцов карбонатных пород камовской серии оказалась недостаточной для получения первичного карбонатного материала, пригодного для применения в Sr-изотопных хеомостратиграфических исследованиях. Однако именно она позволила значительно сократить список перспективных образцов в имеющейся коллекции, и начать их детальное Rb–Sr изучение с применением двухступенчатого растворения.

Методика двухступенчатого растворения образцов (Li et al., 2011; Горохов и др., 2018, 2022), несмотря на ее сравнительно высокую трудоемкость, оказалась значительно более эффективной для изучения Rb–Sr систематики карбонатных пород и, как будет показано ниже, позволила реально выделить для исследования материал, отражающий исходные Sr-хеомостратиграфические характеристики карбонатных осадков камовской серии Байкитского поднятия. Тем не менее, еще раз подчеркнем — результаты, полученные на первом этапе исследований с применением методики однократного выщелачивания, были очень важны, так как они способствовали серьезному сокращению объема последующей работы за счет использования в этом последующем изучении только

Таблица 1. Химический состав и результаты предварительной оценки изотопного состава стронция в карбонатных породах камовской серии

Номер образца	Порода*	НС**, %	Ca, %	Mg, %	Mn, мкг/г	Fe, мкг/г	Sr, мкг/г	Mn/Sr	Fe/Sr	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ измер.
Вингольдинская свита										
K211-2500	Д	0.9	21.1	12.7	220	1550	56	4.0	27.6	0.70550
K211-2640	Д	0.9	21.5	12.8	125	890	40	3.1	22.0	0.70668
K229-2708	Д	1.2	20.4	11.1	220	1470	42	5.4	35.3	0.70740
КД2-2519	Д	2.8	24.2	14.8	200	1660	58	3.4	28.5	0.70615
КД2-2563	Д	7.0	21.9	13.4	170	1820	56	3.1	32.5	0.70655
КД2-2571	Д	4.2	22.0	13.6	185	2010	46	4.0	43.3	0.70655
КД2-2704	Д	2.0	23.0	14.0	205	1270	54	3.8	23.6	0.70641
Куюмбинская свита										
K214-2451	Д	1.0	21.6	12.9	65	850	35	1.9	24.1	0.70634
K214-2573	Д	1.2	20.3	11.8	51	1170	35	1.5	33.3	0.70840
K220-2363	Д	0.4	22.3	13.8	110	1840	37	2.9	49.4	0.71019
K220-2422	Д	0.2	22.7	13.8	115	2370	28	4.1	84.4	0.70906
K237-2621	Д	2.6	21.6	12.7	125	2090	41	3.0	51.1	0.70911
K237-3010	Д	0.0	20.4	12.1	160	2150	33	4.9	66.2	0.70818
Юрубченская свита										
K215-2592	Д	0.5	20.6	12.1	145	1070	40	3.6	26.9	0.70562
K215-2613	Д	0.9	20.4	11.9	155	1730	39	3.9	43.9	0.70596
K215-2680	Д	0.9	20.6	12.5	110	1250	44	2.5	28.4	0.70617
K215-2795	Д	0.9	18.6	11.1	69	1140	34	2.1	33.9	0.70692
K215-2800	Д	0.9	22.8	14.1	210	2640	44	4.8	60.1	0.70618
Мадринская свита										
K205-2542	Д	0.6	20.6	12.3	330	5700	98	3.4	58.1	0.71175
K237-3353	И	2.2	36.5	2.9	390	4190	79	4.9	52.7	0.70670
K237-3432	И	20.0	30.1	2.1	170	2150	81	2.1	26.5	0.70806
K305-2454	И	10.7	42.4	2.0	610	2870	134	4.5	21.4	0.70743
K305-2466	И	2.0	48.1	2.4	300	3090	154	2.0	20.0	0.70533

* И — известняк, Д — доломит. **НС — некарбонатная составляющая (нерастворимый остаток, вес. %). Курсивом выделены результаты для образцов с минимальными значениями отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, признанных перспективными для последующего изучения методом ступенчатого растворения.

наиболее перспективных образцов рифейских известняков и доломитов с минимальными значениями измеренного отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в каждой исследуемой свите.

Такие образцы с низкими измеренными отношениями $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ обнаружены в ходе однократного выщелачивания на предварительном этапе изучения Rb—Sr изотопной систематики в мадринской (0.70533), юрубченской (0.70562, 0.70596, 0.70617 и 0.70618), куюмбинской (0.70634) и вингольдинской (0.70550) свитах (табл. 1). Всего в изученных рифейских свитах найдено 7 таких образцов (табл. 2). Следует отметить, что большая часть образцов с минимальными значениями $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ характеризуется сохранными первично-

осадочными текстурами и выделяется среди прочих образцов соответствующих карбонатных пачек небольшой долей силикатной примеси и сравнительно низкими (кроме обр. K215-2800) отношениями Mn/Sr и Fe/Sr.

При использовании методики двухступенчатого растворения доли карбонатного материала, переходящего в раствор во фракциях L(Rb—Sr)_1 и L(Rb—Sr)_2 (на первой и второй ступенях обработки 0.2N CH_3COOH), составляют 28.8–34.0 и 33.0–40.9% соответственно (табл. 2). Обращает на себя внимание систематическое различие содержания Sr во фракциях ступенчатого растворения, причем для всех изученных образцов доломитов эти содержания в L(Rb—Sr)_2 меньше, чем в L(Rb—Sr)_1 .

Таблица 2. Rb–Sr аналитические данные для карбонатных пород Байкитского поднятия

Номер образца	Свита	Фракция	Доля фракции, %	Rb, мкг/г	Sr, мкг/г	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ измер.	$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$
K211-2500	Вингольдинская	L(Rb–Sr) ₁	28.8	0.142	47.8	0.0265	0.70606	0.70548
		L(Rb–Sr) ₂	34.9	0.162	41.7	0.0112	0.70521	<i>0.70497</i>
K214-2451	Куюмбинская	L(Rb–Sr) ₁	30.6	0.181	21.4	0.0245	0.70712	0.70659
		L(Rb–Sr) ₂	33.0	0.122	19.1	0.0185	0.70580	<i>0.70540</i>
K215-2592	Юрубченская	L(Rb–Sr) ₁	31.2	0.151	32.2	0.0136	0.70614	0.70585
		L(Rb–Sr) ₂	35.9	0.187	24.7	0.0219	0.70503	<i>0.70456</i>
K215-2613	Юрубченская	L(Rb–Sr) ₁	32.0	0.116	29.6	0.0113	0.70729	0.70704
		L(Rb–Sr) ₂	38.4	0.083	22.4	0.0107	0.70501	<i>0.70478</i>
K215-2680	Юрубченская	L(Rb–Sr) ₁	31.6	0.200	35.8	0.0161	0.70821	0.70786
		L(Rb–Sr) ₂	36.6	0.205	27.0	0.0219	0.70495	<i>0.70448</i>
K215-2800	Юрубченская	L(Rb–Sr) ₁	29.9	0.197	34.1	0.0167	0.70914	0.70878
		L(Rb–Sr) ₂	37.4	0.123	24.6	0.0144	0.70625	<i>0.70594</i>
		L(Rb–Sr) ₁	30.5	0.226	42.2	0.0155	0.70929	0.70896
		L(Rb–Sr) ₂	40.9	0.138	26.4	0.0151	0.70629	<i>0.70596</i>
K305-2466	Мадринская	L(Rb–Sr) ₁	34.0	0.350	148	0.0068	0.70581	0.70567
		L(Rb–Sr) ₂	37.5	0.311	147	0.0061	0.70490	<i>0.70477</i>

Примечания. Столбец “Доля фракции, %” содержит долю растворенного карбонатного вещества, перешедшего во фракцию в ходе двухступенчатого растворения. Первичное отношение $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$ для всех образцов вычислено в предположении их возраста 1500 млн лет. Курсивом выделены значения первичных отношений, признанные пригодными для хемотратиграфических реконструкций. Все образцы в таблице – доломиты за исключением обр. K305-2466, представляющего известняк.

Упомянутое различие, впрочем, невелико, не превышает 30% и не коррелировано с различиями содержаний Rb и отношений Rb/Sr во фракциях L(Rb–Sr)₁ и L(Rb–Sr)₂. Однако такая зональность позволяет предполагать разную геохимическую историю поверхностных и глубинных слоев карбонатных зерен доломитов, представленных веществом первой – L(Rb–Sr)₁ и второй – L(Rb–Sr)₂ ступеней растворения. Это предположение находит свое подтверждение в том, что для всех образцов карбонатных пород камовской серии, изученных методом двухступенчатого растворения, измеренные отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ во фракциях L(Rb–Sr)₂ значительно ниже, чем во фракциях L(Rb–Sr)₁, фиксирующих изменение исходного изотопного состава Sr карбонатных осадков в ходе процессов эпигенеза (рис. 3).

Все величины $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ во фракциях L(Rb–Sr)₂ меньше и по сравнению с результатами однократного выщелачивания (рис. 3): для известняка мадринской свиты значение отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ во фракции L(Rb–Sr)₂ составляет 0.70490 (результат однократного выщелачивания – 0.70533), для доломитов юрубченской свиты получены значения 0.70495–0.70503 (однократное выщелачивание 0.70562–0.70617), куюмбинской –

0.70580 (0.70634) и вингольдинской – 0.70521 (0.70550). Эти значения характеризуют наименее измененный карбонатный материал, близки к опубликованным результатам для карбонатных пород камовской серии (Хабаров, Варакина, 2011) и к величинам в раннерифейском океане (Кузнецов и др., 2014). Однако в контексте настоящей статьи очень важно, что процедура ступенчатого растворения способствовала главной цели предпринятого исследования – выбору из имеющейся коллекции наименее измененных образцов, перспективных для успешного U–Pb датирования.

U–Pb систематика и Pb–Pb возраст карбонатных пород

Результаты изучения U–Pb изотопной систематики для валовых карбонатных составляющих (BCC – bulk carbonate constituent) семи образцов камовской серии: мадринской (обр. K305-2466), юрубченской (обр. K215-2592, K215-2613, K215-2680, K215-2800), куюмбинской (обр. K214-2451) и вингольдинской (обр. K211-2500) свит, выбранных для изотопного датирования, приведены в табл. 3, а для фракций шестиступенчатого растворения образцов доломитов юрубченской (обр. K215-2592 и K215-2613) свиты – в табл. 4.

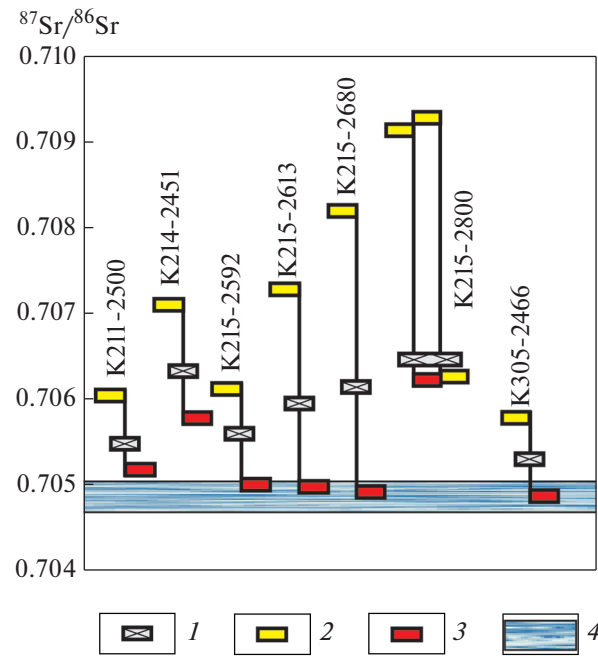


Рис. 3. Вариации отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ во фракциях ступенчатого растворения и валовых карбонатных составляющих доломитов из нижних горизонтов камовской серии (мадринская, юрубченская, куюмбинская и вингольдинская свиты). 1 – валовая карбонатная составляющая (ВСС) доломитов, 2 – эпигенетическая фракция $\text{L}(\text{Rb}-\text{Sr})_1$, 3 – обогащенная первичная фракция $\text{L}(\text{Rb}-\text{Sr})_2$, 4 – морская вода раннего рифея (Кузнецов и др., 2014).

На графике в координатах $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ – $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (рис. 4) фигуративные точки, представляющие валовые карбонатные составляющие упомянутых семи образцов, располагаются вдоль прямой линии, наклон которой отвечает Pb–Pb возрасту 1510 ± 50 млн лет (Горохов и др., 2021). Величина среднего квадрата взвешенных отклонений (СКВО = 2.0) для этой зависимости показывает, что разброс точек относительно прямой линии не превышает размер аналитических погрешностей и предоставляет возможность счи-

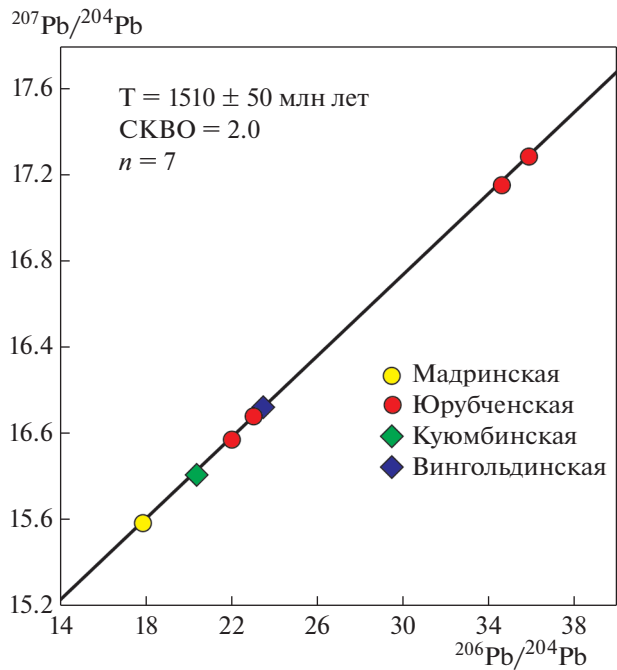


Рис. 4. Pb–Pb изохрона для нижних горизонтов камовской серии (мадринская, юрубченская, куюмбинская и вингольдинская свиты), построенная по точкам валовых карбонатных составляющих изученных пород (Горохов и др., 2021).

тать эту линейную последовательность изохроной, датирующей время раннего диагенеза карбонатных осадков (Jahn, Cuvellier, 1994). Однако результаты проведенного изучения Rb–Sr систематики карбонатной составляющей образцов, использованных в данном случае для изотопного датирования, не позволяют безапелляционно принять такое решение в связи с тем, что каждый из этих образцов составлен двумя фазами, различными по химическому составу и, возможно, по возрасту формирования. Поэтому для того, чтобы определение возраста было по возможности корректным, его следует проводить, отбросив

Таблица 3. U–Pb аналитические данные для валовых карбонатных составляющих в изученных образцах камовской серии

Номер образца	Свита	U, мкг/г	Pb, мкг/г	$^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
K211-2500	Вингольдинская	0.111	0.500	15.26	23.423	16.109	38.957
K214-2451	Куюмбинская	0.023	0.463	3.29	20.441	15.825	39.014
K215-2592	Юрубченская	0.200	0.255	61.6	34.569	17.150	38.219
K215-2613	Юрубченская	0.104	0.368	19.13	23.195	16.097	37.811
K215-2680	Юрубченская	0.171	0.834	13.65	22.039	15.991	38.075
K215-2800	Юрубченская	0.296	0.436	54.2	35.731	17.296	38.613
K305-2466	Мадринская	0.020	0.743	1.67	17.898	15.617	38.325

Примечания. Все образцы в таблице – доломиты за исключением обр. K305-2466, представляющего известняк.

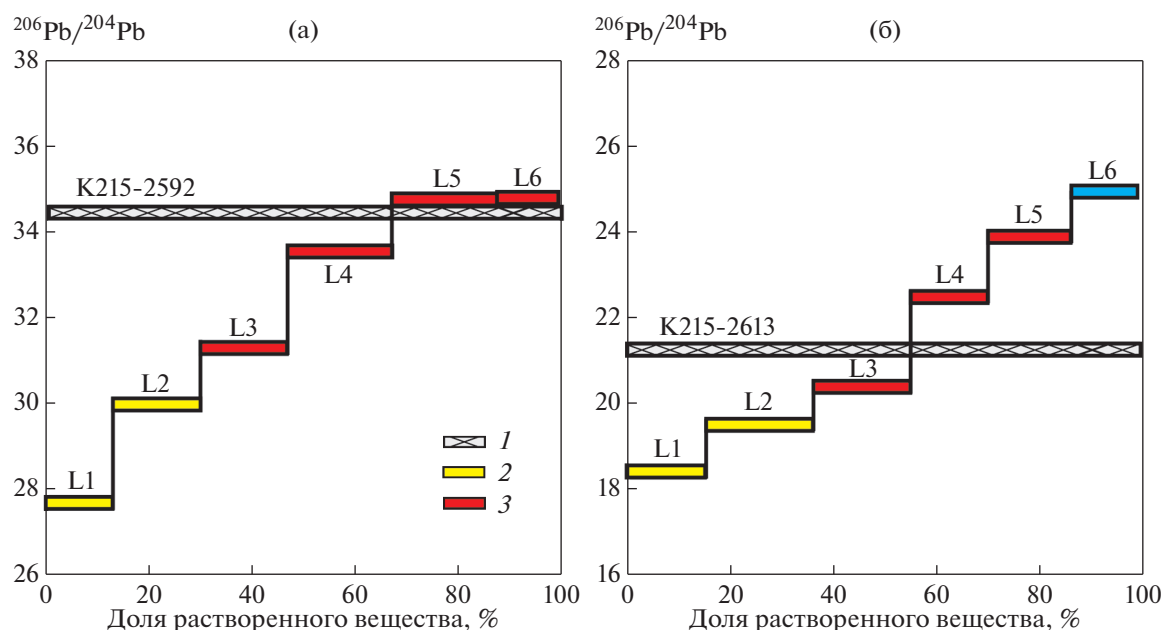


Рис. 5. Вариации отношения $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ во фракциях ступенчатого растворения (с L1 по L6) доломитов юрубченской свиты в зависимости от доли растворенного вещества. (а) – обр. K215-2592, (б) – обр. K215-2613. 1 – валовая карбонатная составляющая (ВСС) доломитов; 2 – вторичные (эпигенетические) фракции; 3 – обогащенные первичные фракции.

измененный материал и принимая во внимание только результаты, полученные методом ступенчатого растворения для первичного материала карбонатных пород.

На рис. 5, где показаны результаты ступенчатого растворения доломитов юрубченской свиты (обр. K215-2592 и K215-2613) в 0.5N HBr, прежде

всего, обращают на себя внимание не слишком большие, но однонаправленные вариации отношения $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ в карбонатном материале образцов, растворяющемся в последовательных порциях бромистоводородной кислоты одной и той же концентрации. Очевидно, это вызвано различием растворимости карбонатных фаз в пределах поверхност-

Таблица 4. Содержания и изотопные составы свинца во фракциях доломитов юрубченской свиты, полученных методом ступенчатого растворения

Номер образца	Фракция	Доля фракции, %	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
K215-2613	L(U–Pb) ₁	15	18.427	15.630	38.177
	L(U–Pb) ₂	21	19.490	15.738	38.155
	L(U–Pb) ₃	19	20.390	15.828	37.893
	L(U–Pb) ₄	15	22.501	16.031	37.864
	L(U–Pb) ₅	16	23.889	16.178	37.704
	L(U–Pb) ₆	13	24.971	16.304	37.750
K215-2592	L(U–Pb) ₁	13	27.689	16.524	38.749
	L(U–Pb) ₂	17	29.976	16.737	38.685
	L(U–Pb) ₃	17	31.292	16.844	38.502
	L(U–Pb) ₄	20	33.526	17.058	38.429
	L(U–Pb) ₅	20	34.729	17.182	38.273
	L(U–Pb) ₆	13	34.750	17.188	38.021

Примечания. Столбец “Доля фракции, %” содержит долю растворенного карбонатного вещества, перешедшего во фракцию в ходе шестиступенчатого растворения.

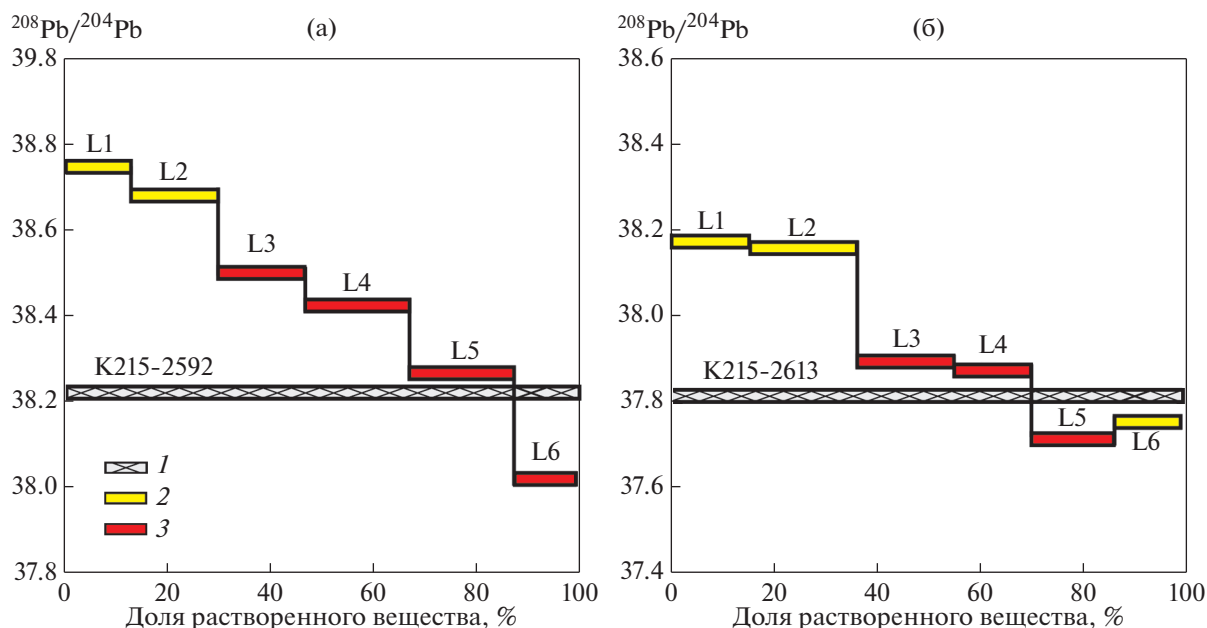


Рис. 6. Вариации отношения $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ во фракциях ступенчатого растворения (с L1 по L6) доломитов юрубченской свиты в зависимости от доли растворенного вещества. (а) – обр. K215-2592, (б) – обр. K215-2613. 1 – валовая карбонатная составляющая (ВСС) доломитов; 2 – вторичные (эпигенетические) фракции; 3 – обогащенные первичные фракции.

ных слоев одного и того же образца из-за различия их химического состава и/или зональностью минеральных зерен (в направлении от поверхности к их глубинным частям) в результате постседиментационного контакта карбонатных пород с варьирующими по составу эпигенетическими флюидами.

Интересной особенностью образцов доломитов K215-2592 и K215-2613 является едва заметное, но устойчивое изменение отношения $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ в последовательных фракциях ступенчатого растворения обоих рассматриваемых образцов (рис. 6), для объяснения которого требуется значительно больше информации, чем существует для изучаемых пород в настоящее время. Одной из причин этого изменения могло бы быть, например, различие отношений Th/Pb в первичном материале карбонатных осадков и доломитизирующих (или эпигенетических) флюидах, а другой – просто неодинаковый изотопный состав Pb в тех и других.

Доля измененного материала, в принятом варианте изучения Rb–Sr систематики методом двухступенчатого растворения, составляет около одной трети массы каждого из изученных образцов и отвечает фракциям $\text{L}(\text{Rb}-\text{Sr})_1$. В рамках шестиступенчатого растворения, примененного в настоящей работе для изучения U–Pb систематики, этот материал содержится во фракциях $\text{L}(\text{U}-\text{Pb})_1$ – $\text{L}(\text{U}-\text{Pb})_2$. Таким образом, для вычисления возраста карбонатных пород юрубченской свиты представляется целесообразным использо-

вать фракции ступенчатого растворения, начиная с $\text{L}(\text{U}-\text{Pb})_3$. Однако нанесение соответствующих точек для образцов K215-2592 и K215-2613 на график в координатах $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ – $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (рис. 7) показывает, что точка фракции $\text{L}(\text{U}-\text{Pb})_6$ обр. K215-2613 значительно отклоняется от прямой линии. Такие отклонения точек последних фракций при анализе карбонатных пород неоднократно фиксировались в литературе (Овчинникова и др., 2000, 2012) и обычно связываются с контаминацией этих фракций в результате частичного растворения остатка, сложенного некарбонатной составляющей изучаемых пород. Исключив эту точку из рассмотрения и используя для вычисления Pb–Pb изохронного возраста фракции $\text{L}(\text{U}-\text{Pb})_3$ – $\text{L}(\text{U}-\text{Pb})_6$ и $\text{L}(\text{U}-\text{Pb})_3$ – $\text{L}(\text{U}-\text{Pb})_5$ образцов K215-2592 и K215-2613 соответственно, получаем для юрубченской свиты камовской серии значение 1501 ± 23 млн лет ($\text{СКВО} = 1.4$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описанная выше последовательность процедур для изучения Rb–Sr и U–Pb систем в карбонатных породах камовской серии включала: 1) поиск образцов с наименьшими отношениями $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ на основе предварительного Rb–Sr изучения имеющейся коллекции с использованием рутинной процедуры однократного выщелачивания в 0.1N CH_3COOH ; 2) детальное изучение Rb–Sr систематики в выбранных образцах с применением

двухступенчатого растворения в 0.2N CH_3COOH и получение фракций L(Rb-Sr)_1 и L(Rb-Sr)_2 ; 3) контрольный анализ изотопного состава Pb в этих образцах для получения предварительного значения их возраста и 4) детальное изучение U–Pb систематики карбонатных пород с применением шестиступенчатого растворения в 0.5N HBr, приводящего к получению шести растворенных фракций L(U-Pb)_1 – L(U-Pb)_6 для каждого из избранных образцов. Важно отметить, что только две из перечисленных процедур (2 и 4) позволяют получить для изучаемых пород качественно новую хеомстратиграфическую и геохронологическую информацию. Две другие процедуры (1 и 3) являются лишь вспомогательными, способствующими выбору перспективных образцов для последующего их изучения методом ступенчатого растворения.

В итоге, проведенная работа наряду с получением данных, пригодных для осуществления Sr-хеомстратиграфических построений, позволила выполнить прямое Pb–Pb датирование избранных горизонтов камовской серии, сложенных доломитами, пополнив серию предшествующих исследований подобных докембрийских пород (Овчинникова и др., 2000, 2007; Горохов и др., 2022). Существенной особенностью изученных пород являются их интенсивные вторичные преобразования: силицификация, доломитизация, цементация, перекристаллизация, стилолитизация и карстификация (Вараксина, Хабаров, 2000; Багринцева и др., 2015; Vasileva et al., 2020). Возможно, что установленная Rb–Sr методом ступенчатого растворения геохимическая двухфазность этих пород полностью или частично связана с этими преобразованиями. Так или иначе, вследствие этой двухфазности, причину и время появления которой еще предстоит выяснить, U–Pb анализ изученных образцов породы в целом (валовых проб карбонатных пород) с представлением полученных результатов на графике в координатах $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ – $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (Горохов и др., 2021) не вполне достаточен для датирования камовских карбонатных отложений. Завершающий (в рамках предложенной методики) результат определения возраста получается путем нанесения на этот график фигуративных точек, представляющих фракции, полученные шестиступенчатым растворением образцов карбонатных пород, с исключением из расчета двух первых фракций этого растворения, содержащих эпигенетически измененный карбонатный материал.

Таким образом, предложенный вариант методики ступенчатого растворения позволяет достичь намеченной цели — определить возраст рифейских доломитов чехла Байкитского поднятия. Тем не менее, этот вариант включает два довольно очевидных уязвимых момента.

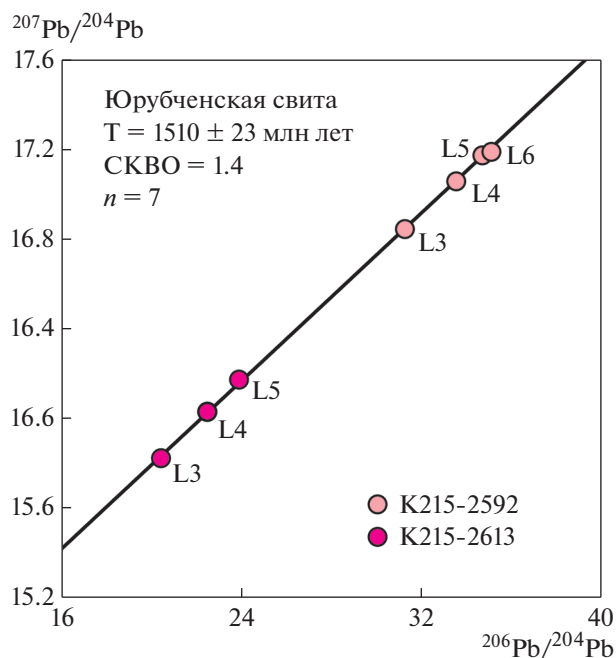


Рис. 7. Pb–Pb изохрона для фракций ступенчатого растворения доломитов юрубченской свиты (обр. K215-2592 и K215-2613) построена по фигуративным точкам обогащенных первичных карбонатных фракций. В обозначениях фракций оставлены только их номера, обозначения систем и номера образцов отсутствуют.

Первый из них заключается в том, что использованная методика по умолчанию подразумевает, что результат ступенчатого растворения определяется только количественным соотношением растворенного и нерастворенного материалов, но не зависит от химического состава воздействующего агента. Между тем, механизм растворения (выщелачивания) карбонатов пока не исследован, и применение при изучении Rb–Sr систематики уксусной кислоты, а при изучении U–Pb систематики — бромистоводородной кислоты может вызвать вопросы. В нашем случае выбор растворяющих кислот определялся в известной мере лабораторной традицией, вызванной необходимостью достижения чистоты реактивов и соответствующими лабораторными возможностями. Однако эта проблема несомненно заслуживает отдельного изучения.

Второй момент связан с количеством и соотношением ступеней растворения. При изучении Rb–Sr систематики и двухступенчатом растворении такое соотношение однозначно определяет выбор и тем самым качество и пригодность материала для дальнейших исследований. При изучении U–Pb систематики и многоступенчатом растворении этот аспект методики сохраняется и к нему в связи с микронеоднородностью карбонатного материала добавляется возможность уточне-

ния получаемого значения Pb—Pb возраста за счет увеличения количества ступеней растворения. В настоящей работе выбор количества и соотношения ступеней растворения при изучении Rb—Sr и U—Pb систематики, хотя и определялся опытом авторов и других исследователей, но фактически был в значительной степени произвольным, особенно при двухступенчатом растворении. Здесь увеличение количества ступеней растворения несомненно улучшило бы качество карбонатного материала, признаваемого «первичным», но привело бы и к значительному росту трудоемкости исследований. В конкретном случае для карбонатных пород камовской серии это могло бы уменьшить наблюдаемые небольшие и не систематические расхождения первичных отношений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ между данными, полученными в настоящей работе, и данными предыдущих исследователей (Khabarov et al., 2002; Хабаров, Вараксина, 2011).

Как бы то ни было, проведенное прямое изотопное датирование нижних карбонатных свит камовской серии Байкитского поднятия с использованием процедур ступенчатого растворения приводит к Pb—Pb возрасту 1501 ± 23 млн лет, уточняя ранее полученное (Горохов и др., 2021) значение и подтверждая вывод об отложении изученных свит в раннем рифее.

Авторы благодарят А.Ю. Крамчанинова, выполнившего часть масс-спектрометрических изотопных анализов, и К.Ю. Васильеву за катодолуменесцентный анализ образцов. Авторы благодарят М.В. Шалдыбина, Б.Б. Кочнева и Н.И. Ветрову за плодотворное обсуждение рукописи, и научного редактора за его работу.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 20-05-00137).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Багринцева Л.Н., Красильникова Н.Б., Сауткин Р.С. (2015) Условия формирования и свойства карбонатных коллекторов рифея Юрубчено-Тохомского месторождения. *Геология нефти и газа*. (1), 24–40.
- Баженова Т.К., Шапиро А.И., Васильева В.Ф., Вишневская Н.Б., Климова Л.И., Кунаева Н.Т., Туренкова Г.В., Богословский С.А., Рогозина Н.А. (2014) Масштабы нефтегазообразования и нефтегазоаккумуляции на юго-западе Сибирской платформы *Разведка и охрана недр*. (10), 12–17.
- Болдушевская Л.Н., Красильникова Н.Б., Рудая Г.Ю., Фадеева С.В., Самойленко В.В., Трушков П.В., Галиаскаров В.А., Наумов С.В. (2021) Углеродистая пачка в разрезе ирэмэкэнской толщи верхнего рифея Байкитской антеклизы. *Стратиграфия верхнего докембрия: проблемы и пути решения. Материалы VII Российской конференции по проблемам геологии докембрия (Санкт-Петербург, 21–24 сентября 2021 г)*. Санкт-Петербург: Свое издательство, 25–27.
- Вараксина И.М., Хабаров Е.М. (2000) Обстановки седиментации и постседиментационные изменения рифейских карбонатных отложений Курумбинского месторождения. *Геология нефти и газа*. (1), 28–36.
- Васильева И.М., Горохов И.М., Кузнецов А.Б., Ризванова Н.Г. (2022) Применение метода ступенчатого растворения для уточнения Pb—Pb возраста карбонатных пород камовской серии (Байкитская антеклиза Сибирской платформы). *Возраст и корреляция магматических, метаморфических, осадочных и рудообразующих процессов. Материалы VIII Российской конференции по изотопной геохронологии (Санкт-Петербург, 7–10 июня 2022 г)*. СПб.: Картфабрика ВСЕГЕИ, 30–32.
- Виноградов В.И., Корж М.В., Сорокина И.Э., Буякайте М.И., Кулешов В.Н., Постельников Е.С., Пустыльников А.М. (1998) Изотопные признаки эпигенетических преобразований довендских отложений осадочного чехла Байкитского поднятия, Сибирская платформа. *Литология и полезные ископаемые*. (3), 268–279.
- Горохов И.М. (1996) Диагенез карбонатных осадков: геохимия рассеянных элементов и изотопов стронция. *Литология и палеогеография*. СПб.: Изд-во Санкт-Петербургского Университета. (4), 141–164.
- Горохов И.М., Семихатов М.А., Баскаков А.В., Кутявин Э.П., Мельников Н.Н., Сочава А.В., Турченко Т.Л. (1995) Изотопный состав стронция в карбонатных породах рифея, венда и нижнего кембрия Сибири. *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. 3(1), 3–33.
- Горохов И.М., Кузнецов А.Б., Константинова Г.В., Липенков Г.В., Дубинина Е.О., Бигун И.В. (2018) Карбонатные породы пограничных рифей-вендских отложений Анабарского поднятия: изотопная ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) систематика и хемотратиграфические следствия *ДАН*. 482(4), 434–438.)
- Горохов И.М., Кузнецов А.Б., Семихатов М.А., Васильева И.М., Ризванова Н.Г., Липенков Г.В., Дубинина Е.О. (2019) Раннерифейская билляхская серия Анабарского поднятия, Северная Сибирь: изотопная C—O геохимия и Pb—Pb возраст доломитов. *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. 27(5), 19–35.
- Горохов И.М., Кузнецов А.Б., Васильева И.М., Крамчанинов А.Ю., Ризванова Н.Г., Константинова Г.В. (2021) Pb—Pb-возраст карбонатных пород камовской серии, Байкитская антеклиза Сибирской платформы. *ДАН. Науки о Земле*. 500(1), 12–17.
- Горохов И.М., Кузнецов А.Б., Васильева И.М., Константинова Г.В., Дубинина Е.О., Липенков Г.В., Ризванова Н.Г. (2022) Изотопные составы Sr и Pb в доломитах нижнерифейской билляхской серии Анабарского поднятия: метод ступенчатого растворения в хемотратиграфии и геохронологии. *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. 30(4), 22–51.
- Гутина О.В. (2021) Макет региональной стратиграфической схемы рифейских отложений юго-западной части Сибирской платформы (в пределах Красноярского края). *Стратиграфия верхнего докембрия: проблемы и пути решения. Материалы VII Российской конференции по проблемам геологии докембрия (Санкт-Петербург,*

21–24 сентября 2021 г.). Санкт-Петербург: Свое издательство, 50–52.

Зайцева Т.С., Кузнецов А.Б., Иванова Н.А., Масленников М.А., Пустыльников В.В., Турченко Т.Л., Наговицин К.Е. (2019) Rb–Sr-возраст рифейских глаукоцитов камовской серии, Байкитская антеклиз Сибирской платформы. *ДАН*. **488**(1), 52–57.

Каурова О.К., Овчинникова Г.В., Горохов И.М. (2010) U–Th–Pb систематика докембрийских карбонатных пород: определение возраста формирования и преобразования карбонатных осадков. *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. **18**(3), 27–44.

Конторович А.Э., Изосимова А.Н., Конторович А.А., Хабаров Е.М., Тимошина И.Д. (1996) Геологическое строение и условия формирования гигантской Юрубчено-Тохомской зоны нефтегазоаккумуляции в верхнем протерозое Сибирской платформы. *Геология и геофизика*. **37**(8), 166–195.

Краевский Б.Г., Пустыльников А.М. (1995) Седиментационная модель рифейских отложений Юрубчено-Тохомской зоны как основа корреляции. *Результаты работ по программе “Поиск” за 1992–1993 гг.* Новосибирск. Изд-во СНИИГГиМС, 87–90.

Краевский Б.Г., Пустыльников А.М., Кринин В.А., Краевская М.К., Леднева Е.А. (1991) Новые данные по стратиграфии рифейских отложений Байкитской антеклизы. *Геология и геофизика*. (6), 103–110.

Краевский Б.Г., Якшин М.С., Наговицин К.Е. (2018) Региональная стратиграфическая схема рифейских отложений западной части Сибирской платформы. *Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири*. (5), 4–14.

Кренцлер Б.Б., Левченко И.Г. (1985) Рифейские отложения Байкитской антеклизы и Катангской седловины. *Региональная стратиграфия нефтегазоносных провинций Сибири*. Новосибирск. Изд-во СНИИГГиМС, 42–49.

Кузнецов А.Б., Горохов И.М., Семихатов М.А., Мельников Н.Н., Козлов В.И. (1997) Изотопный состав стронция в известняках инзерской свиты стратотипа верхнего рифея, Южный Урал. *ДАН*. **353**(2), 249–254.

Кузнецов А.Б., Овчинникова Г.В., Горохов И.М., Каурова О.К., Крупенин М.Т., Маслов А.В. (2003) Sr-изотопная характеристика и Pb–Pb возраст известняков бакальской свиты (типовой разрез нижнего рифея, Южный Урал) *ДАН*. **391**(6), 794–798.

Кузнецов А.Б., Овчинникова Г.В., Крупенин М.Т., Горохов И.М., Маслов А.В., Каурова О.К., Эльмис Р. (2005) Формирование и преобразование карбонатных пород и сидеритовых руд бакальской свиты нижнего рифея (Южный Урал): Sr-изотопная характеристика и Pb–Pb возраст. *Литология и полезные ископаемые*. (3), 227–249.

Кузнецов А.Б., Овчинникова Г.В., Семихатов М.А., Горохов И.М., Каурова О.К., Крупенин М.Т., Васильева И.М., Гороховский Б.М., Маслов А.В. (2008) Sr изотопная характеристика и Pb–Pb возраст карбонатных пород саткинской свиты, нижнерифейская бурзянская серия Южного Урала. *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. **16**(2), 16–34.

Кузнецов А.Б., Семихатов М.А., Горохов И.М. (2014) Возможности стронциевой изотопной хемотратиграфии в решении проблем стратиграфии верхнего протерозоя (рифей и венда). *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. **22**(6), 3–25.

Кузнецов А.Б., Кочнев Б.Б., Васильева И.М., Овчинникова Г.В. (2019) Верхний рифей Енисейского кряжа: Sr-хемотратиграфия и Pb–Pb возраст известняков тунгусикской и широкинской серий. *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. **27**(5), 46–62.

Мельников Н.В., Якшин М.С., Шишкин Б.Б., Ефимов А.О., Карлова Г.А., Килина Л.И., Константинова Л.Н., Кочнев Б.Б., Краевский Б.Г., Мельников П.Н., Наговицин К.Е., Постников А.А., Рябкова Л.В., Терлеев А.А., Хабаров Е.М. (2005) Стратиграфия нефтегазоносных бассейнов Сибири. Рифей и венд Сибирской платформы и ее складчатого обрамления. Новосибирск: Академич. изд-во “Гео”, 428 с.

Мельников Н.Н. (2010) Эффективность метода двойного изотопного разбавления при масс-спектрометрическом анализе свинца для геохронологии. *Геохимия*. (8), 876–886.

Mel’nikov N.N. (2010) Efficiency of the Double Spiking Technique in Pb Mass Spectrometric Analysis for Geochronology. *Geochem. Int.* **48**(8), 825–834.

Наговицин К.Е., Станевич А.М., Корнилова Т.А. (2010) Стратиграфическое положение и возраст высокоорганизованных биот с *Tarpania* в Сибири. *Геология и геофизика*. **51**(11), 1531–1538.

Нефтегазоносные бассейны и регионы Сибири (1994). (Под ред. Конторовича А.Э.). Новосибирск. Изд-во СНИИГГиМС. (6), 53 с.

Овчинникова Г.В., Семихатов М.А., Горохов И.М., Беляцкий Б.В., Васильева И.М., Левский Л.К. (1995) U–Pb систематика докембрийских карбонатов: рифейская сухотунгусинская свита Туруханского поднятия Сибири. *Литология и полезные ископаемые*. (5), 525–536.

Овчинникова Г.В., Васильева И.М., Семихатов М.А., Кузнецов А.Б., Горохов И.М., Гороховский Б.М., Левский Л.К. (1998) U–Pb систематика карбонатных пород протерозоя: инзерская свита стратотипа верхнего рифея (Южный Урал). *Стратиграфия. Геологическая Корреляция*. **6**(4), 20–31.

Овчинникова Г.В., Васильева И.М., Семихатов М.А., Горохов И.М., Кузнецов А.Б., Гороховский Б.М., Левский Л.К. (2000) Возможности Pb–Pb датирования карбонатных пород с открытыми U–Pb системами: миньярская свита стратотипа верхнего рифея, Южный Урал. *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. **8** (6), 3–19.

Овчинникова Г.В., Семихатов М.А., Васильева И.М., Горохов И.М., Каурова О.К., Подковыров В.Н., Гороховский Б.М. (2001) Pb–Pb возраст известняков среднерифейской малгинской свиты, Учуро-Майский регион Восточной Сибири. *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. **9**(6), 3–16.

Овчинникова Г.В., Кузнецов А.Б., Мележик В.А., Горохов И.М., Васильева И.М., Гороховский Б.М. (2007) Pb–Pb возраст ятулийских карбонатных пород: туло-

- мозерская свита Юго-Восточной Карелии. *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. **15**(4), 20–33.
- Овчинникова Г.В., Кузнецов А.Б., Васильева И.М., Горохов И.М., Крупенин М.Т., Турченко Т.Л. (2008) Pb–Pb возраст преобразования осадочных фосфоритов в нижнерифейских карбонатных отложениях, саткинская свита Южный Урал. *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. **16**(2), 35–40.
- Овчинникова Г.В., Кузнецов А.Б., Васильева И.М., Горохов И.М., Летникова Е.Ф., Гороховский Б.М. (2012) U–Pb возраст и Sr-изотопная характеристика надтиллитовых известняков неопротерозойской цаганомской свиты, бассейн р. Дзабхан, Западная Монголия. *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. **20**(6), 28–40.
- Овчинникова Г.В., Кузнецов А.Б., Васильева И.М., Горохов И.М., Крупенин М.Т., Гороховский Б.М., Маслов А.В. (2013) Pb–Pb возраст и Sr-изотопная характеристика среднерифейских фосфоритовых конкреций: зигазино-комаровская свита Южного Урала. *ДАН*. **451**(4), 430–434.
- Пузанов Л.С. (1962) О характере сочленения Енисейского кряжа с прилежащими структурами Сибирской платформы. *Советская геология*. (5), 135–139.
- Пустыльников А.М., Краевский Б.Г., Вотивцев А.Н., Ларичев А.И. (1991) Стратиграфия, литолого-петрографические особенности и нефтегазоносность рифейских отложений ЮТЗ. *Строение резервуаров в карбонатных отложениях Сибирской платформы*. Новосибирск. Изд-во СНИИГГиМС, 120–128.
- Семихатов М.А., Овчинникова Г.В., Горохов И.М., Кузнецов А.Б., Васильева И.М., Гороховский Б.М., Подковыров В.Н. (2000) Изотопный возраст границы среднего и верхнего рифея: Pb–Pb геохронология карбонатных пород лахандинской серии, Восточная Сибирь. *ДАН*. **372**(2), 216–221.
- Семихатов М.А., Кузнецов А.Б., Горохов И.М., Константинова Г.В., Мельников Н.Н., Подковыров В.Н., Кутявин Э.П. (2002) Низкое отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в гренавильском и постгренавильском палеоокеане: определяющие факторы. *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. **10**(1), 3–46.
- Семихатов М.А., Овчинникова Г.В., Горохов И.М., Кузнецов А.Б., Каурова О.К., Петров П.Ю. (2003) Pb–Pb изохронный возраст и Sr-изотопная характеристика верхнеюдомских карбонатных отложений (венд Юдомо-Майского прогиба, Восточная Сибирь). *ДАН*. **393**(1), 83–87.
- Семихатов М.А., Кузнецов А.Б., Маслов А.В., Горохов И.М., Овчинникова Г.В. (2009) Стратотип нижнего рифея – бурзянская серия Южного Урала: литостратиграфия, палеонтология, геохронология, Sr- и C-изотопные характеристики карбонатных пород. *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. **17**(6), 17–45.
- Сочава А.В., Подковыров В.Н., Виноградов Д.П. (1996) Вариации изотопного состава углерода и кислорода в карбонатных породах венда-нижнего кембрия Уринского антиклинария (юг Сибирской платформы). *Литология и полезные ископаемые*. (3), 279–289.
- Трофимук А.А. (1992) *Куюмбо-Юрубчено-Тайгинское газонефтяное месторождение – супергигант Красноярского края*. Новосибирск: ОИГГМ СО РАН, 60 с.
- Хабаров Е.М., Вараксина И.В. (2011) Строение и обстановки формирования мезопротерозойских нефтегазоносных карбонатных комплексов запада Сибирского крата. *Геология и геофизика*. **52** (8), 1173–1198.
- Хабаров Е.М., Морозова И.П., Пономарчук В.А., Травин А.Н., Нехаев А.Ю. (1998) Корреляция и возраст нефтегазоносных рифейских отложений Байkitской антеклизы Сибирской платформы по изотопно-геохимическим данным. *ДАН*. **358**(3), 378–380.
- Хабаров Е.М., Пономарчук В.А., Морозова И.П., Травин А.Н. (1999) Изотопы углерода в рифейских карбонатных породах Енисейского кряжа. *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. **7**(6), 20–40.
- Хабаров Е.М., Пономарчук В.А., Морозова И.П., Вараксина И.В., Сараев С.В. (2002) Вариации уровня моря и изотопного состава карбонатного углерода в рифейском бассейне западной окраины Сибирского крата (Байkitская антеклиза). *Геология и геофизика*. **43**(3), 211–239.
- Харахинов В.В., Шленкин С.И. (2011) Нефтегазоносность докембрийских толщ Восточной Сибири на примере Куюмбинско-Юрубчено-Тохомского ареала нефтегазоаккумуляции. М.: Научный мир, 420 с.
- Хоментовский В.В., Наговицин К.Е. (1998) Неопротерозой запада Сибирской платформы *Геология и геофизика*. **39**(10), 1365–1376.
- Babinski M., Chemale F., Jr., Van Schmus W.R. (1995) The Pb/Pb age of the Minas Supergroup carbonate rocks, Quadrilatero Ferrifero, Brazil. *Precambrian Res.* **72**(3–4), 235–245.
- Babinski M., Van Schmus W.R., Chemale F., Jr. (1999) Pb–Pb dating and Pb isotope geochemistry of Neoproterozoic carbonate rocks from the São Francisco basin, Brazil: implications for the mobility of Pb isotopes during tectonism and metamorphism. *Chem. Geol.* **160**(3), 175–199.
- Babinski M., Vieira L.C., Trindade R.I.F. (2007) Direct dating of the Sete Lagoas cap carbonate (Bambuì Group, Brazil) and implications for the Neoproterozoic glacial events. *Terra Nova*. **19**(6), 401–406.
- Bailey T.R., McArthur J.M., Prince H., Thirwall M.F. (2000) Dissolution methods for strontium isotope stratigraphy: wholerock analysis. *Chem. Geol.* **167**(3–4), 313–319.
- Bellefroid E.J., Planavsky N.J., Miller N.R., Brand U., Wang C. (2018) Case studies on the utility of sequential carbonate leaching for radiogenic strontium isotope analysis. *Chem. Geol.* **497**, 88–99.
- Bolhar R., Hofmann A., Woodhead J., Hergt J., Dirks P. (2002) Pb- and Nd-isotope systematics of stromatolitic limestones from the 2.7 Ga Ngezi Group of the Belingwe Greenstone Belt: constraints on timing of deposition and provenance. *Precambrian Res.* **114**(3–4), 277–294.
- Chaudhuri S., Clauer N. (1993) Strontium isotope compositions and potassium and rubidium contents of formation waters in sedimentary basins: Clues to the origin of the solutes. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **57**(3), 429–437.

- Chen X., Zhou Y., Shields G.A. (2022) Progress towards an improved Precambrian seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ curve. *Earth-Science Reviews*. **224**, 103869.
- Drever J.I. (1982) *The geochemistry of natural water*. Cambridge. Prentice Hall, 388 p.
- Frei R., Villa I.M., Nagler Th.F., Kramers J.D., Przybyłowicz V.J., Prozesky V.M., Hoffman B.A., Kamber B.S. (1997) Single mineral dating by the Pb-Pb step-leaching method: Assessing the mechanisms. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **61**(2), 393-414.
- Halverson G.P., Dudas F.O., Maloof A.C., Bowring S.A. (2007) Evolution of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ composition of Neoproterozoic seawater. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. **256**(3-4), 103-129.
- Jahn B.-M., Bertrand-Sarfati J., Morin N., Mace J. (1990) Direct dating of stromatolitic carbonates from the Schmidtsdrif Formation (Transvaal Dolomite), South Africa, with implications on the age of the Ventersdorp Supergroup. *Geology*. **18**(12), 1211-1214.
- Jahn B.-M., H. Cuvellier. (1994) Pb-Pb and U-Pb geochronology of carbonate rocks: an assessment. *Chem. Geol. (Isot. Geosci. Sect.)*. **115**(1-2), 125-151.
- Kaufman A.J., Jacobsen S.B., Knoll A.H. (1993) The Vendian record of Sr and C isotopic variations in seawater: implications for tectonics and paleoclimate. *Earth Planet. Sci. Lett.* **120**(3-4), 409-430.
- Khabarov E.M., Ponomarchuk V.A., Morozova I.P. (2002) Strontium isotopic evidence for supercontinental breakup and formation in the Riphean: Western margin of the Siberian craton. *Russian J. Earth Sciences*. **4**(4), 259-269.
- Knoll A.H., Kaufman A.J., Semikhatov M.A. (1995) The carbon-isotopic composition of Proterozoic carbonates: Riphean succession from Northwestern Siberia (Anabar massif, Turukhansk uplift). *Amer. J. Sci.* **295**(7), 823-850.
- Kupez J.A., Land L.S. (1991) Late-stage dolomitization of the Lower Ordovician Ellenburger Group, West Texas. *J. Sediment. Petrol.* **61**(4), 551-574.
- Kuznetsov A.B., Melezhik V.A., Gorokhov I.M., Melnikov N.N., Konstantinova G.V., Kutyavin E.P., Turchenko T.L. (2010) Sr isotopic composition of Paleoproterozoic ^{13}C -rich carbonate rocks: the Tulomozero Formation, SE Fennoscandian Shield. *Precambrian Research*. **182**(4), 300-312.
- Kuznetsov A.B., Ovchinnikova G.V., Gorokhov I.M., Letnikova E.F., Kaurova O.K., Konstantinova G.V. (2013) Age constraints on the Neoproterozoic Baikal Group from combined Sr isotopes and Pb-Pb dating of carbonates from the Baikal type section, southeastern Siberia. *J. Asian Earth Sci.* **62**, 51-66.
- Li D., Shields-Zhou G.A., Ling H.-F., Thirlwall M. (2011) Dissolution methods for strontium isotope stratigraphy: guidelines for the use of bulk carbonate and phosphorite rocks. *Chem. Geol.* **290**(3-4), 133-144.
- Liu C., Wang Z., Raub T.D. (2013) Geochemical constraints on the origin of Marinoan cap dolostones from Nuccaleena Formation, South Australia. *Chem. Geol.* **351**, 95-104.
- Ludwig K.R. (2003) User's manual for Isoplot/Ex, version 3.00, a geochronological toolkit for Microsoft Excel. Berkeley Geochronology Center Spec. Publ. **4**, 72 p.
- Manhes G., Minster J.E., Allegre C.J. (1978) Comparative uranium-thorium-lead and rubidium-strontium study of the Severin amphibolite: consequences for Early Solar System chronology. *Earth Planet. Sci. Lett.* **39**(1), 14-24.
- McArthur J.M. (1994) Recent trends in strontium isotope stratigraphy. *Terra Nova*. **6**(4), 331-358.
- McArthur J.M., Thirlwall M.F., Gale A.S., Kennedy W.J., Burnett J.A., Mathey D., Lord A.R. (1993) Strontium isotope stratigraphy for the Late Cretaceous: a new curve, based on the English Chalk. In: High Resolution Stratigraphy, (ed. by E. Hailwood and R. Kid). *Spec. Publ. Geol. Soc. London*. **70**, 195-209.
- Melezhik V.A., Ihlen P.M., Kuznetsov A.B., Gjelle S., Solli A., Gorokhov I.M., Fallick A.E., Sandstad J.S., Bjerkgaard T. (2015) Pre-Sturtian (800-730 Ma) depositional age of carbonates in sedimentary sequences hosting stratiform iron ores in the Uppermost Allochthon of the Norwegian Caledonides: a chemostratigraphic approach. *Precambrian Research*. **261**, 272-299.
- Montañez I.P., Banner J.L., Osleger D.A., Borg, L.E., Bosserman P.J. (1996) Integrated Sr isotope variation and sea-level history of Middle to Upper Cambrian platform carbonates: implications for the evolution of Cambrian seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. *Geology*. **24**(10), 917-920.
- Moorbath S., Taylor P.N., Orpen J.L., Treloar P., Wilson J.F. (1987) First direct radiometric dating of Archaean stromatolitic limestone. *Nature*. **326**(6116), 865-867.
- Nagovitsin K. (2009) *Tappania*-bearing association of the Siberian platform: Biodiversity, stratigraphic position and geochronological constraints. *Precamb. Res.* **173**(1-4), 137-145.
- Ohde S., Elderfield H. (1992) Strontium isotope stratigraphy of Kita-daito-jima Atoll, North Phillipines Sea: implications for Neogene sea level change and tectonic history. *Earth Planet. Sci. Lett.* **113**, 473-486.
- Paula-Santos G.M., Caetano-Filho S., Babinski M., Trindade R.I.F., Guacaneme C. (2017) Tracking connection and restriction of West Gondwana São Francisco Basin through isotope chemostratigraphy. *Gondwana Res.* **42**, 280-305.
- Paula-Santos G.M., Caetano-Filho S., Babinski M., Enzweiler J. (2018) Rare earth elements of carbonate rocks from the Bambuí Group, southern São Francisco Basin, Brazil, and their significance as paleoenvironmental proxies. *Precambrian Res.* **305**, 327-340.
- Paula-Santos G.M., Caetano-Filho S., Enzweiler J., Navarro M.S., Babinski M., Guacaneme C., Kuchenbecker M., Reis H., Trindade R.I.F. (2020) Rare earth elements in the terminal Ediacaran Bambuí Group carbonate rocks (Brazil): evidence for high seawater alkalinity during rise of early animals. *Precambrian Res.* **336**, 105506.
- Ray J.S., Veizer J., Davis W.J. (2003) C, O, Sr and Pb isotope systematics of carbonate sequences of the Vindhyan Supergroup, India: age, diagenesis, correlations and implications for global events. *Precambrian Res.* **121**(1-2), 103-140.

- Romero J.A.S., Lafon J.M., Nogueira A.C.R., Soares J.L. (2013) Sr isotope geochemistry and Pb–Pb geochronology of the Neoproterozoic cap carbonates, Tangará da Serra, Brazil. *Int. Geol. Rev.* **55**(2), 185–203.
- Russell J., Chadwick B., Krishna Rao B., Vasudev V.N. (1996) Whole-rock Pb/Pb ages of late-Archean limestones, Karnataka, India. *Precambrian Res.* **78**(4), 261–272.
- Sarangi S., Gopalan K., Kumar S. (2004) Pb–Pb age of earliest megascopic, eukaryotic alga bearing Rohtas Formation, Vindhyan Supergroup, India: implications for Precambrian atmospheric oxygen evolution. *Precambrian Res.* **132**(1–2), 107–121.
- Shields G. (1999) Working towards a new stratigraphic calibration scheme for the Neoproterozoic–Cambrian. *Ecol. geol. Helv.* **92**, 221–233.
- Smith P.E., Brand U., Farquhar R.M. (1994) U–Pb systematics and alteration trends of Pennsylvanian-aged aragonite and calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **58**(1), 313–322.
- Thomas C.W., Graham C.M., Ellam R.B., Fallick A.E. (2004) Chemostratigraphy of Neoproterozoic Dalradian limestones of Scotland and Ireland: constraints on depositional ages and time scales. *J. Geol. Soc. London.* **161**(2), 229–242.
- Tostevin R., Shields G.A., Tarbuck G.M., He T., Clarkson M.O., Wood R.A. (2016) Effective use of cerium as redox proxy in carbonate-dominated marine settings. *Chem. Geol.* **438**, 146–162.
- Vasileva K.Y., Ershova V.B., Khudoley A.K., Khusnitdinov R.R., Kuznetsov A.B., Prokofiev V.Y., Bekker A. (2020) Diagenetic history of the proterozoic carbonates and its role in the oil field development in the Baikit Anticline, Southwestern Siberia. *Precambrian Res.* **342**, 105690.
- Veizer J. (1983) Trace elements and isotopes in sedimentary carbonates. *Carbonates: Mineralogy and Chemistry*. (Ed. R.J. Reeder). *Reviews in Mineralogy (Mineral. Soc. Amer.)* **11**, 265–299. Русский перевод: Карбонаты. Минералогия и химия. М.: Мир, 1987. С. 329–370.
- Verdel C., Phelps B., Welsh K. (2018) Rare earth element and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ step-leaching geochemistry of central Australian Neoproterozoic carbonate. *Precambrian Res.* **310**, 229–242.