УДК 551

# ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОБСТАНОВКИ СЕДИМЕНТАЦИИ ДОКЕМБРИЯ

© 2020 г. В. Г. Кузнецов\*

Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Ленинский проспект, 65, корп. 1, Москва, 119991 Россия \*e-mail: vgkuz@yandex.ru Поступила в редакцию 21.04.2018 г.

После доработки 08.06.2018 г. Принята к публикации 22.07.2019 г.

Рассмотрено распределение в докембрийском разрезе карбонатных пород разного состава. Показано, что в архее—начале раннего протерозоя преобладали карбонаты кальция, и в составе железисто-кремнистых формаций — карбонаты железа. В протерозое более были распространены доломиты и магнезиты. Подобное распределение позволяет предполагать кислую восстановительную геохимическую обстановку архея — начала протерозоя, которая определила соответствующий характер континентального выветривания: появление растворенных форм железа и кремнезема, которые попадали в древние океаны и осаждались, образуя железисто-кремнистые породы — джеспилиты. Массовое и практически взрывное развитие фотосинтезирующих цианобактерий на границе архей—протерозой обусловило, во-первых, утилизацию углекислого газа и, соответственно, смену кислых сред на щелочные, что привело к формированию магнезиальных карбонатов; во-вторых — к появлению свободного кислорода.

*Ключевые слова:* карбонатные породы, докембрий, кислотно-щелочные условия, железистые кварциты.

**DOI:** 10.31857/S0024497X20010036

## ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

Осадочный процесс происходит в условиях земной поверхности и зависит от температуры, влажности и их изменений; от присутствия, количества и вида живых организмов и от ряда других факторов. В целом эти показатели во многом, если не целиком, определяют основные геохимические условия зоны осадкообразования и осадконакопления, и, в частности, окислительновосстановительный потенциал и кислотно-щелочные обстановки среды. Реконструкция этих обстановок как на стадии седиментации, так и диагенеза древних эпох основана на выявлении и исследовании минералов-индикаторов, образующихся в тех или иных условиях.

Подобные работы для докембрия осложнены значительной катагенетической переработкой отложений, однако появление кислорода и, соответственно, смена восстановительной обстановки на окислительную, фиксируются по наличию или отсутствию тех или иных минералов. Важное значение при этом имеет исследование изотопных соотношений. Достаточно подробный анализ подобных исследований проведен недавно А.В. Масловым и В.Н. Подковыровым [2016, 2018].

В значительно меньшей степени исследуются и реконструируются кислотно-щелочные свой-

ства среды и их изменения в течение геологической истории, особенно для докембрийского этапа, охватывающего не менее 7/8 всей геологической истории. Восстановление этих показателей в значительной мере основано на распространении тех или иных карбонатных минералов и пород, поскольку они через геохимический цикл кальция и магния определяются жизнедеятельностью бактерий [Заварзин, 2002].

Попытка подобной реконструкции для докембрийского этапа предпринята в настоящем сообщении.

#### ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ И СПОСОБ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ

Основой для решения поставленной задачи послужили карбонатные породы разного состава, которые формировались в различных геохимических условиях.

Химия карбонатов является крупным и сложным разделом химии в целом, поскольку зависит от многих факторов [Риббе и др., 1987]. Однако в результате обобщения и некоторого существенного упрощения можно прийти к следующим заключениям: карбонаты кальция (кальцит как минерал и известняк как порода) осаждаются в сла-

бощелочной или близкой к нейтральной средах; карбонаты железа (сидерит) – в кислой и слабо кислой, а карбонаты магния (магнезит и доломит) – в шелочных средах. Эта картина в целом подтверждается и в природных условиях. Например, так формируются известковые осадки мелководных участков современных океанов в тропической и субтропической климатических зонах. Современные магнезиальные карбонаты накапливаются в относительно более шелочных условиях, в частности, в лагуне Куронг в Южной Австралии. Отложение магнезиальных карбонатов здесь происходит при повышенной щелочности (pH 8.2-8.4) и пониженной солености [Von der Borch, Lock, 1979]. В прилегающих к этой лагуне озерах гидромагнезит также образуется в шелочных условиях (рН 8.2-9.9). Соленость этих водоемов различна и изменяется в пределах 0.8-15.0% [Walter et al., 1973]. Таким образом, абсолютные значения солености не принципиальны.

Последнее следует подчеркнуть, так как традиционно считается, что доломитообразование – хемогенный процесс, который связан с водоемами повышенной солености. В лагуне Куронг, которая является своего рода эталоном обстановки современного доломитообразования, возрастание pH синхронизируется с периодами бурного развития водной растительности, которая поглощает и утилизирует растворенный в воде углекислый газ. что повышает шелочность среды. Имеются и другие доказательства того, что магнезиальные карбонаты генерируются и осаждаются в щелочных условиях седименто- и диагенеза, обусловленных жизнедеятельностью организмов [Burns et al., 2000; Mazzullo, 2000; Teal et al., 2000; Vasconcelos et al., 1995 и др.]. Другой показательный пример – формирование гидромагнезитовых строматолитов пресноводного озера Салда-Гёлю в Турции. В данном случае осаждению магнезитов способствовало также поступление значительных количеств магния, высвободившегося при выветривании ультраосновных магматических пород [Braithwaite, Zedef, 1996].

Что касается сидерита, то имеется ряд обоснованных примеров его формирования в относительно кислых геохимических обстановках. Так, было показано, что при микробиальном диагенетическом образовании сидерита, в терригенной толще нижнего карбона на Полярном Урале генерировались  $CO_2$  и  $H_2S$ , то есть создавались кислые среды [Антошкина и др., 2017]. За счет образования в диагенезе больших масс  $CO_2$ , в осадках юрского бассейна Дагестана обстановка была слабокислой, что обусловило формирование сидерита [Гаврилов, 2005]. Для этих же юрских отложений В.Т. Фролов отметил, что "... распределение максимумов сидеритонакопления показывает их отчетливую связь с угленосной толщей"

[Фролов, 1985, с. 1997] — то есть толщей, обстановки образования и диагенеза которой, благодаря присутствию органических кислот, характеризовались именно кислыми средами. Один из ведущих специалистов по литологии конкреций, А.В. Македонов четко сформулировал следующее положение: "... сидеритовые конкреции — показатели фации болотных почв и зарастающих полузастойных мелких водоемов" [Македонов, 1973, стр. 7], то есть образуются в кислых средах. П.В. Зарицкий отметил антагонизм кальциевых и железистых карбонатов, или, иначе говоря, разные геохимические обстановки их формирования [Зарицкий, 1973].

Таким образом, исследование распределения карбонатных пород и карбонатных образований в целом — это возможность реконструкции геохимических, и прежде всего, кислотно-щелочных обстановок геологического прошлого.

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД РАЗНОГО СОСТАВА В АРХЕЕ И ПРОТЕРОЗОЕ

Для разрезов фанерозоя и верхней части докембрия имеются количественные данные о распределении двух главных типов карбонатных пород — известняков и доломитов, в частности, подробные данные по отдельным подразделениям стратиграфической шкалы содержатся в капитальном исследовании А.Б. Ронова [1993]. Для докембрия количественные оценки отсутствуют, и анализ возможен только на качественном, причем очень приблизительном уровне, и только в отношении наиболее крупных подразделений.

Подобный качественный анализ распределения известняков и доломитов для архея и протерозоя, с подразделением последнего на нижний и средний—верхний, был проведен ранее [Кузнецов, 2005, 2010, 2016]. Не повторяя опубликованных материалов, отметим, что в архее и, вероятно, в раннем протерозое, в существенных, а возможно и в преобладающих количествах формировались кальциевые карбонаты (в настоящее время глубоко метаморфизованные породы — кальцифиры и мраморы).

Существенно меняется состав карбонатных пород в протерозое, особенно в среднем и верхнем (рифей отечественной шкалы), свидетельствуя о преобладании условий, благоприятных для формирования доломитов.

В целях настоящего исследования важно рассмотреть распределение менее широко распространенных, но тоже важных пород — магнезитов и сидеритов, краткий обзор размещения которых приводится ниже (рис. 1).

По-видимому, наиболее древними являются магнезиты горанской свиты Юго-Западного Па-

## ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОБСТАНОВКИ СЕДИМЕНТАЦИИ ДОКЕМБРИЯ

	HOE	Эра	Периол	A6c. Bo3pacī	Известняк	и Доломиты	Магнезиты	Сидериты	ph	Eh
	Ph	Pz							<7>	_0+
	Протерозой	Неопротерозой	Эдиа- карий	- 600						
			рио-	- 700						
			X 5	- 800				>		
			Тоний <sup>2</sup>	- 900						
				- 1000						
		Мезопротерозой	Стени	- 1100						
			кстатий (	- 1200						
				- 1300						
			E L	- 1400						
			Калил мий	- 1500						
		Палеопротерозой	рий рий	- 1600						
				- 1700						
			ă.	- 1800					$\left\{ \right\}$	
			Орозири	- 1900						
				- 2000						
			Рясиан	- 2100						ļ
				- 2200			1			
			ий	- 2300						
			идер	- 2400						i
	Архей			- 2500						
				- 2600						
				- 2700				~		
				- 2800				N I		I
				- 2900				/		
				- 3000				-		
		$\sim$	m	- 3100	i					

Рис. 1. Схема распределения карбонатных пород разного состава в разрезе архея и протерозоя и изменение кислотнощелочных и окислительно-восстановительных обстановок этого времени.

мира, с абсолютным возрастом более 2 млрд лет, а также магнезиты Онотского грабена Восточных Саян (в т. ч. крупнейшее в России Савинское месторождение), которые датируются нижним протерозоем.

Месторождения магнезита Присаянской группы (Савинское, Онотское и др.) связаны с нижнепротерозойской камчадальскй свитой, точнее с ее средней доломитовой частью. Пласты осадочного магнезита в ассоциации с доломитом обнаружены в литорально-озерных отложениях туломозерской формации нижнего протерозоя в Карелии. Наряду с кристаллическим магнезитом, в составе этих отложений присутствуют сложенные магнезитом строматолиты [Melezhic et al., 2001].

В Северо-Восточном Китае, в провинциях Ляонин и Шаньдунь, в нижнепротерозойских до-

ломитах серий Ляохэ (формация Дашицяо) и Фэнжишань, а также в верхнепротерозойских формациях Чангэн и Дэншин открыто более 30 месторождений кристаллических магнезитов. Мощность протерозойских карбонатных отложений составляет около 1400 м, причем на долю доломитов приходится примерно 75%, магнезитов – 12%, кальцитовых мраморов – 3% и прослои кристаллических сланцев – 10% [Урасина и др., 1993; Шевелев и др., 2003; Nishihara, 1956].

Более широко распространены магнезиты среднего и верхнего протерозоя. Среди них ранее отмеченные магнезиты формаций Чангэн и Дэншин.

Важная и хорошо изученная группа магнезитовых месторождений располагается в пределах Западного склона Южного Урала, материалы по ней обобщены недавно в капитальной сводке А.В. Маслова с соавторами [Маслов и др., 2001]. Магнезиты здесь приурочены к отдельным стратиграфическим интервалам нижнего и среднего рифея отечественной шкалы, или мезопротерозоя международной (рис. 2).

В нижнем рифее магнезиты развиты на двух уровнях, соответствующих саткинской и бакальской свитам и их стратиграфическим аналогам, завершающим разрез нижнего рифея. Третий уровень распространения магнезитов приурочен к авзянской свите кровли среднего рифея. Во всех случаях пласты и пачки магнезитов локализованы внутри стратиграфически выдержанных доломитовых горизонтов, причем, в ряде случаев доломитов строматолитовых. Слоистые текстуры этих магнезитов морфологически очень близки текстурам микробиальных матов, или, точнее, слоистых микробиальных образований.

В ряде случаев в разрезах наряду с доломитом и магнезитом присутствует брусит, в том числе в виде достаточно мощных пластов и пачек бруситового мрамора.

Средне-позднерифейская Удерейская группа месторождений (Киргитейское, Тальское, Верхнетуровское, Удоронгское, Рыбинское, Кардаканское и др.) расположена в пределах Ангаро-Питского синклинория Енисейского кряжа. Магнезиты локализованы в отложениях аладьинской свиты сухопитской серии среднего рифея и в джурской свите тунгуситской серии верхнего рифея.

В Забайкалье в Ларгинско-Кактолгинском районе магнезиты развиты в кактолгинской свите верхнего протерозоя. Магнезиты мелко- и крупнозернистые, практически не отличаются по внешнему виду от вмещающих доломитов и устанавливаются только по результатам опробования. При этом имеются как резкие, так и постепенные переходы между доломитами и магнезитами. В средневерхнерифейских отложениях Юрубчено-Тохомской зоны Сибирской платформы установлена своеобразная магнезит-кальцитовая ассоциация, причем примерно в трети случаев породы имеют строматолитовое строение, и почти столько же — микробиально-сгустковое [Кузнецов и др., 2003].

На Дальнем Востоке, в пределах Малого Хингана, открыта серия магнезитовых месторождений (Сафонихинское, Овчинниковское, Самарское, Луковское и др.) в нижней и верхней частях мурандавской свиты, возраст которой определен как синийский [Ходак, Чеботарев, 1961] или как вендский [Решения ..., 1983]. Важно отметить присутствие во вмещающих доломитах строматолитов, а также оолитов и сгустков, образование которых в последние годы связывают с жизнедеятельностью цианобактерий. Наряду с магнезитами присутствует брусит, который считается продуктом метаморфизации магнезита [Шевелев и др., 2003].

В верхах докембрия, в вендских отложениях Непско-Ботуобинской антеклизы Сибирской платформы, магнезит обнаружен в нижнеиктехской подсвите и ее возрастном аналоге - тирской свите [Ивлев, Пустыльников, 1982; Ивлев и др., 1985]. Магнезиты связаны с сульфатно-карбонатными отложениями, причем установленная по керну мощность магнезитовой пачки колеблется от первых метров до 10-25 м. Эта пачка протягивается широкой (120-250 км) полосой более чем на 700 км. Магнезиты нередко ассоциируют со строматолитовыми доломитами. В ряде пунктов в магнезитовой пачке установлены отчетливые "... водорослевые образования в виде проблематичных форм, имеющих тонкозернистую структуру в общей пелитоморфной или микрозернистой массе" [Ивлев, Пустыльников, 1982, стр. 138]. Выделены также магнезитовые строматолиты, для которых характерна максимальная концентрация этого минерала по сравнению с другими типами магнезитовых руд [Крупенин и др., 2008].

В литературе известны описания и других магнезитовых месторождений, возраст которых определяется как позднедокембрийский или протерозойский.

В Гималаях, в штате Уттар-Прадеш в районах Гархаваль, Кумаон и Питхарогар, в протерозойской формации Ганголихат, сложенной массивными и строматолитовыми доломитами и доломитовыми известняками, известна серия месторождений Алморской магнезитовой провинции, с мощностью магнезитовых залежей 5–25 м. Полоса этих месторождений протягивается на восток в пределы Западного Непала. Магнезиты в основном связаны с пачкой строматолитовых доломитов формации Ганголихат; встречаются

## ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОБСТАНОВКИ СЕДИМЕНТАЦИИ ДОКЕМБРИЯ



Рис. 2. Распределение магнезитов и сидеритов в разрезе среднего и верхнего протерозоя Урала. Эталонный разрез рифея Северной Евразии – по [Маслов и др., 2001]; абсолютный возраст – по [Семихатов и др., 2015]. 1 – конгломераты и гравелиты, 2 – песчаники, 3 – алевролиты, 4 – глинистые сланцы и аргиллиты, 5 – низкоуглеродистые глинистые сланцы, 6 – известняки, 7 – глинистые известняки, 8 – строматолитовые известняки, 9 – струйчатые известняки, 10 – известняки с микрофитолитами, 11 – доломиты, 12 – строматолитовые доломиты, 13 – плоскообломочные карбонатные седиментационные брекчии, 14 – основные магматические породы.

строматолиты магнезитового состава [Valdiya, 1968].

В США магнезитовые месторождения округа Стивенс штата Вашингтон связаны с доломитами формации Стенсгар, входящей в серию Дир-Трайл верхнего докембрия. Формация Стенгсар – это плотные светлоокрашенные доломиты, местами интенсивно перекристаллизованные. Магнезит образует в этих доломитах тела неправильной формы разного размера, не всегда залегающие согласно слоистости. По окраске магнезиты изменяются от белых до черных, через различные оттенки серого и красного цветов; зернистость их меняется от тонкой до грубой [Бейтс, 1965].

Месторождения кристаллического магнезита были открыты также в докембрийских доломитах Бразилии (комплекс Брумаду), в Корее (намдечонский комплекс), в доломитах нижнего кембрия провинции Британская Колумбия в Канаде.

Обобщая краткий обзор распространения магнезитов, следует отметить ряд важных моментов. Наиболее древние магнезиты датируются второй половиной палеопротерозоя, но наиболее широкое распространение они получили в среднем и верхнем палеозое, захватив местами венд (эдиакарий) и даже низы кембрия. Все залежи магнезитов располагаются в пределах доломитовых пачек, причем в последних, а нередко и в самих магнезитах, установлены строматолитовые, онколитовые и другие микробиальные структуры. Развитие жизни в бассейнах магнезитообразования нередко подтверждается присутствием, в том числе в существенных количествах, рассеянного, в настоящее время метаморфизованного органического вещества.

К сожалению, в большинстве случаев не удается установить точное положение магнезитов в разрезе протерозоя, поэтому на рис. 1 показано развитие этих пород по всему разрезу, что является крайне обобщенной картиной, поскольку собственно магнезиты распространены на значительно более узких интервалах.

Вторая группа "факультативных" карбонатных пород докембрия — карбонаты железа: сидерит и сидероплезит, которые присутствуют в двух типах формаций, существенно различных по возрасту и характеру проявления.

Наиболее широко распространены карбонаты железа в кремнистых железорудных формациях – джеспилитах, которые в англоязычной литературе называются полосчатой железистой формацией – banded iron formation (BIF). Их характеристике, с точки зрения состава, строения, геологического положения и условий образования, посвящена обширная и разнообразная, в том числе отечественная, литература. В частности, краткая, но достаточно полная характеристика, например, дана И.А. Бергманом [2013], В.Н. Холодовым [1987, 2006] и др., поэтому ограничимся очень краткими сведениями.

Джеспилиты или железистые кварциты, представляют собой сложную породу, состоящую из тонкого (от первых миллиметров до первых сантиметров, редко больше) переслаивания кварцитов и слойков с железосодержащими минералами: гематитом и, в меньшей степени, магнетитом, сидеритом и сидероплезитом, иногда с примесью глинистых, марганцевых и других минералов.

Выделяется две группы железистых кварцитов: типа Алгола архейского возраста, весьма тесно ассоциирующие с вулканитами основного состава, и более широко распространенная и более крупная серия формаций типа Супериор, или озера Верхнего.

Стратиграфически все железистые кварциты типа Супериор приурочены к границе архея и протерозоя и датировались обычно верхами архея ([Fralic, Pufahl, 2006] и др.), но сейчас они отнесены к основанию нижнего протерозоя, причем благодаря их присутствию было дано название "сидерий" для этого периода.

Все железисто-кремнистые толщи этого типа располагаются на древних платформах, в тектонически стабильных условиях щитов, выступов и их склонов, и характеризуются огромными площадями распространения. Эти толщи известны в пределах практически всех древних платформ: Восточно-Европейской (Курская магнитная аномалия, Кривой Рог, Костомукша), Северо-Американской (окрестности оз. Верхнего, п-ов Лабрадор), Южно-Американской (Минас Жераис, Бразилия), Африканской (Трасвааль-Грикватаум, Куруман, ЮАР), Австралийской (Хаммерсли), Индийской (штаты Бихар, Орисса, Майсур и Мадрас, Индия).

Как правило, в том числе и среди геологов, не связанных с рудной геологией, существует мнение о преимущественном, почти исключительном развитии в джеспилитах минералов окисных форм железа — магнетита и гематита, содержание железа в которых выше, чем в карбонатах.

Вместе с тем, в джеспилитах практически всегда присутствуют карбонатные минералы железа – сидериты и сидероплезиты. Карбонаты железа распространены как в протерозойских, так и в архейских толщах возрастом более 3 млрд лет [Тісе, Lowe, 2004]. И.А. Бергман полагает, что все руды первоначально были карбонатными, а настоящие оксидные руды железа – продукт метаморфизма [Бергман, 2012; Бергман, Колесов, 2012].

Третий, после архея и начала раннего протерозоя, стратиграфический уровень распространения сидеритов и сидероплезитов соответствует бакальской свите кровли нижнего рифея Южного Урала, в пределах которой известны промышленные месторождения сидеритов. Общие сведения об их строении и происхождении приведены в работах сотрудников Уральского отделения РАН [Крупенин, 1999; Кузнецов и др., 2005; Маслов и др., 2001] и используются в настоящем сообщении. Основные залежи сидеритов локализованы в пяти горизонтах бакальской свиты, а небольшие залежи — в нижнебуранской подсвите зигазинокомаровской свиты юрматинской серии среднего рифея.

Сидеритовые залежи характеризуются строматолитовыми структурами, образуют секущие контакты со слоистостью и не зависят от фациальной природы вмещающих отложений.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Достаточно контрастное обособление в разрезах докембрия карбонатных пород разного состава — известняков и сидеритов в архее и нижнем протерозое (точнее, в его основании), а доломитов и магнезитов — в среднем и верхнем протерозое, позволяет предполагать существенные различия кислотно-щелочных обстановок во время образования этих интервалов — в основном кислых в архее—раннем протерозое и щелочных в среднем—позднем протерозое.

Это предположение соответствует современным теоретическим представлениям о том, что кислые среды типичны для архея — начала протерозоя, поскольку атмосфера состояла преимущественно из углекислого газа и, частично, SO<sub>2</sub>, HCl, и CH<sub>4</sub>, при отсутствии кислорода. Подобный состав атмосферы и гидросферы частично подтверждается и результатами анализов конкретных объектов. Так, например, Ю.П. Казанский исследовал газово-жидкие включения в кремнистых породах разного возраста. В составе этих включений в архейских и нижнепротерозойских образованиях, по его данным, преобладает углекислый газ — 44.2%, кислые дымы ( $H_2S$ ,  $SO_2$ , HCl, HF) и аммиак (NH<sub>3</sub>) составляют 31.3%, кислород – 5.5%, азот и редкие газы – 19.0%. Состав газов во включениях среднего и верхнего протерозоя оказался принципиально иным — здесь также присутствует углекислый газ, но в меньших количествах (31.8-24.5%), а преобладают азот и редкие газы (51.8-56.3%); характерно полное отсутствие кислых газов [Казанский, 1973]. Другими словами, с точки зрения геохимии, существовала кислая, хотя, видимо, и не столь кислая как в архее – раннем протерозое, обстановка.

В среднем и позднем протерозое геохимическая обстановка кардинально изменилась и это, по-видимому, было связано с развитием организмов, в частности цианобактерий.

Первые вероятные цианобактерии и первые карбонатные микростроматолиты появились

примерно 2.9–3.0 млрд лет тому назад [Сергеев и др., 2002]. Более древние подобные образования чаще кремнистые по составу, и их биогенная природа не очень ясна [Сергеев и др., 2007]. Первые "несомненные цианобактерии" и микробиолиты ганфлинтского типа отмечены в верхней части нижнего протерозоя примерно на уровне 1.9–2.0 млрд лет [Сергеев и др., 2002]. По другим данным, первый массовый расцвет строматолитов – по разнообразию формальных родов и видов, а также их распространенности – приходится на середину раннего протерозоя в интервале 2.0–2.3 млрд лет [Семихатов, Раабен, 1993, 1996].

Подобное "взрывное" и массовое развитие цианофитов вызвало утилизацию огромных масс  $CO_2$  и, как следствие, резкое снижение кислотности и повышение щелочности, что привело к преимущественному осаждению магнезиальных карбонатов.

Как правило, основное внимание при обсуждении этого события основное внимание уделяется генерации кислорода, появлению его "избытка" в свободной форме, становлению общей окислительной обстановки и связанным с нею процессам. Появился даже специальный термин великое окислительное событие (Great Oxidation Event – GOE).

Другим, не менее значимым изменением геохимических обстановок было становление щелочных условий в бассейнах, что, в свою очередь, обусловило смену формирования кальциевых и железистых карбонатов магнезиальными карбонатами — доломитами и магнезитами.

В этой связи интересно подробнее рассмотреть условия, пограничные между кислыми обстановками архея — начала протерозоя и щелочными обстановками основной части протерозоя, и более конкретно — условия формирования железисто-кремнистых формаций.

Как было показано выше, для них характерны два типа железных руд — карбонатные с сидеритом и сидероплезитом, и оксидные с гематитом и магнетитом.

И.А. Бергман изучил и в серии обстоятельных статей [Бергман, 2005, 2012, 2013, 2015; Бергман, Колесов, 2012 и др.] показал особенности распределения целой серии элементов, прежде всего сорбантов (P, B, U, To, Sc, As, Sb, V, Cr, Co, N), а также литий-магниевого отношения в карбонатных породах, оксидных железных рудах и железистых кварцитах, и пришел к однозначному выводу: "... железистые кварциты докембрия являются полными геохимическими аналогами карбонатных пород, и к моменту метаморфизма рудное вещество железистых кварцитов находилось исключительно в карбонатной форме (сидероплезит, сидерит)" [Бергман, Колесов, 2011, стр. 400–401]. Важность этого положения для исследователя очевидна, и оно повторяется в его работах неоднократно: "... к моменту метаморфизма рудное вещество находилось исключительно в карбонатной форме" [Бергман, 2012, стр. 26].

Присутствие сидерита позволяет предполагать кислые условия в водоеме и, скорее всего, такие же, а может быть и более кислые субаэральные геохимические обстановки.

В этой связи следует рассмотреть второй, не железистый компонент джеспилитов, а именно кварц.

По-видимому, в условиях кислых сред на относительно стабильных участках платформ происходило химическое разложение пород суши. При этом, как и в позднейшие времена, магматические породы основного состава обеспечивали поставку в раствор кремнезема и железа, которые способны к миграции именно в кислых средах. Полобные процессы возможны только в восстановительных условиях. Важно подчеркнуть, что восстановительные обстановки в это время действительно существовали, о чем свидетельствуют, например, данные по минеральному составу россыпей золото-уранового месторождения Витватерсранд в Южной Африке. Здесь среди обломочных компонентов встречаются пирит и уранинит  $(UO_2)$  – минералы, которые могли сохраняться, не разрушаясь при переносе, только в восстановительной обстановке при отсутствии кислорода. Об обломочном аллотигенном происхождении зерен уранинита, кроме структурных показателей, свидетельствует также и более раннее образование этих зерен (3.03 млрд лет) по сравнению с образованием вмещающего их осадочного комплекса (2.84-2.9 млрд лет) [Frimmel, 2005]. Это обстоятельство объясняется отсутствием в архее свободного кислорода и восстановительной в целом геохимической обстановкой. Позднее, при появлении свободного кислорода, эти минералы окислялись и в обломочной форме в более молодых отложениях не встречаются.

Какова была роль биоты в древних процессах разложения основных и ультраосновных магматических пород, оценить трудно, но скорее всего она не была значительной. При отсутствии в атмосфере кислорода, а, следовательно, и озонового экрана, "жесткое" ультрафиолетовое излучение, по-видимому, практически исключало возможность субаэральной жизни на земной поверхности. Примитивная биота могла присутствовать в наземных озерах и, возможно, внутри механически раздробленных, дезинтегрированных магматических массивов – своеобразных почвах, но отнюдь не аналогичной почвам современным и даже фанерозойским. Однако эффективность воздействия такой биоты (если она присутствовала) на коренные породы вряд ли была существенной. Основная роль в преобразовании

исходных пород, скорее всего, принадлежала атмосферным агентам: например, углекислоте, а возможно и другим кислым дымам. Другими словами, выветривание как процесс разложения коренных пород было абиогенным, полностью или в значительной мере химическим.

Если это так, то должны существовать следы таких процессов в виде остаточных продуктов, обедненных кремнеземом. К ним могут быть отнесены появившиеся уже в архее и раннем протерозое кварцевые песчаники, а также другие остаточные продукты, обогащенные оксидами алюминия. В этой связи следует отметить, что в докембрии широко распространены метаморфогенные высокоглиноземистые сланцы высоких степеней метаморфизма, с минералами группы шпинели; кристаллические сланцы; дистеновые и силлиманитовые гнейсы. В целом исследование стратиграфических, пространственных и генетических взаимоотношений подобных образований с железистыми кварцитами - это отдельная и специальная задача. В качестве показательного примера можно указать надсерию Трансвааль, которая включает железорудную формацию Курумар и глинистые алюминиевые сланцы с диаспором в гамахаанской осадочной толще Южной Африки [Дэна и др., 1951, стр. 241].

Следующий вопрос касается механизмов осаждения поступающего в океан материала. Скорее всего, наземные растворы были, по сравнению с морской водой, более кислыми, и при их смешивании привнесенные в океан кремнезем и железо выпадали в осадок. Подобный, полностью химический способ осаждения считается обычно если не единственным, то, по крайней мере, абсолютно преобладающим. Однако не исключено, что в океане, под слоем воды, эффект ультрафиолетового излучения был уже не столь мощным, и здесь существовала жизнь, которая в какой-то мере способствовала осаждению железа.

Подобное предположение подтверждается целым рядом фактов.

Практически во всех железорудных формациях в том или ином количестве обнаружены остатки бактериальной биоты.

Так, в рудах Восточно-Европейской платформы обнаружены и описаны остатки сине-зеленых водорослей (по современной терминологии — цианобактерий), микрофитолиты и другие водорослевые (точнее, микробиальные) структуры, в том числе с железистыми чехлами [Железисто-кремнистые ..., 1990а, б]. Позднее эти следы жизнедеятельности были описаны более подробно: в виде микробиальных остатков — железобактерий рода Marioprofundus в форме спирально закрученных железистых стебельков, а также в виде других, менее определенных форм и биомаркеров [Дубинина, Сорокина, 2014]. Все это позволяет говорить

не только о хемогенном, но и о биохемогенном, и лаже полностью биогенном способах осаждения рудного вещества. В целом, вероятно, могли реализовываться два независимых процесса. Во-первых, в анаэробных условиях и слабокислых средах химически осаждались карбонаты железа. Дополнительным, хотя и косвенным показателем подобных условий и процессов может быть установленный в ряде случаев антагонизм сидерита и доломита [Юрк, 1956], поскольку последний осаждается в более щелочных средах. Однако не исключено, что образование сидерита определенным образом связано с влиянием бактерий. Экспериментально показано, что термофильные железоредуцирующие бактерии при высоком парциальном давлении углекислоты и недостатке гидроокиси железа образуют сидерит [Заварзина, 2004]. Другими словами, формирование сидерита в железистых кварцитах, возможно, не было исключительно хемогенным, а происходило в результате биохемогенных процессов. Во-вторых, было показано также, что диссимиляторными бактериями биогенным способом генерируется магнетит (!) [Заварзина, 2004].

Один из важных вопросов в проблеме образования железисто-кремнистых формаций — одновременное присутствие как восстановленных, так и окисленных форм рудных элементов.

Обычно предполагается, что оксиды железа – это результат метаморфизма, в частности, такую гипотезу отстаивает И.А. Бергман. Как было отмечено выше, этот исследователь провел сравнение содержания ряда элементов в карбонатных и оксидных рудах докембрия и фанерозоя, и показал, что оксидные руды железистых кварцитов и сидеритов идентичны по этому показателю, но резко отличаются от оксидных руд фанерозоя.

К данному предположению можно сделать несколько замечаний. Прежде всего, методических. Так, сравнение содержаний всех элементов было проведено для двух типов руд, различающихся не только по минеральному составу, но и, что крайне важно, по своим сорбционным способностям. Фанерозойские руды сложены гидрооксидами железа (упрощенно – лимонитом), шамозитом и другими минералами, обладающими, в том числе за счет своей тонкой дисперсности и особенностей кристаллохимической структуры, высокими сорбционными свойствами. В то же время, докембрийские руды сложены магнетитом и гематитом, которые, также как кальцит, сидерит и доломит, подобными свойствами не обладают. Поэтому различия в содержаниях сорбируемых элементов в гидроксидных рудах фанернозоя и карбонатных и оксидных протерозоя не являются критерием именно карбонатной формы первичного рудного вещества, поскольку карбонаты железа в отличие от гидроокидов не являются сорбентами.

Далее, неясно, каков был источник кислорода для формирования при метаморфизме оксидных рудах, в которых содержание кислорода выше, чем в карбонатных рудах. И, наконец, почему при региональном метаморфизме окисление оказалось избирательным и захватило только часть железорудной формации.

Не исключено, что в фотической зоне мелководных обстановок могли существовать (обитать) фототрофные железоокисляющие прокариоты, которые осаждали железо непосредственно в форме оксидов, без присоединения гидроксильной группы. Например, в железистых кварцитах Лебединского месторождения КМА установлен биогенный магнезит, который является в них первичным минералом [Бортников и др., 2017]. Присутствие цианобактерий было установлено как в виде минерализованных остатков, так и в виде биомаркеров, соответствующих изотопных соотношений и др. и показано в ряде работ, в которых одновременно обсуждаются роль и значение бактерий в осаждении и диагенетическом преобразовании полосчатых железных руд [Дубинина, Сорокина, 2014; Croal et al., 2009; Fralick, Pafahl, 2006; Kappler et al., 2004, 2005; Konchauser et al., 2005, 2011; Li et al., 2011; Miot et al., 2009; Posch et al., 2013 и др.]. При этом нельзя исключить и непосредственного влияния бактерий, поскольку, как было показано, в фотической зоне автотрофные железобактерии, в частности Thiobacillum ferrooxidans или Gallionella ferruginea, в кислой среде преврашают закисные формы железа в окисные [Widdel et al., 1993].

В этом случае можно предполагать существование водоема с относительно расчлененным рельефом дна и разными глубинами, в пределах которого в мелководных условиях при наличии солнечного света существовала подобная бактериальная биота, и формировались первичные оксидные минералы – магнетит и гематита, тогда как в более глубоких афотических водах образовывались и осаждались сидериты. В этой связи можно привести, например, данные Д. Самнера, который отмечает более мелководные условия формирования оксидных железных руд по сравнению с карбонатными [Sumner, 1997]. В.Н. Холодов [1987] со ссылкой на Р.Г. Шмидта указывает, что в формации Троммальд Северной Америки оксидно-карбонатно-силикатные тонкослоистые отложения являются более глубоководными по сравнению с грубослоистыми оксидно-силикатными.

Важно отметить, что именно на это время – начало протерозоя – приходится великое окислительное событие (Great Oxidation Event – GOE) [Bekker et al., 2004 и др.]. В связи с этим следует напомнить указание В.И. Вернадского о том, что микробиолог С.Н. Виноградский в 1888 г. показал, что железобактерии являются автотрофами, поскольку "берут нужную для жизни энергию химическим путем, окисляя закись железа в окись, и развиваются, строят свои тела вне зависимости от других организмов" [Вернадский, 1965, стр. 232]. К этому В.И. Вернадский добавляет: "Этот вывод должен быть распространен не только на организмы, богатые железом, но еще более на организмы, богатые марганцем, который всегда заключается и в железобактериях и который дает в условиях биосферы большую гамму кислородных соединений, чем железо" [Вернадский, 1965, стр. 232].

Не исключено и еще одно обстоятельство, возможно, объясняющее различия минерального состава рудных компонентов в зонах с разной глубиной моря. Преобразование закисных форм железа сидеритов в окисное железо гематитовмагнетитов, возможно, происходило уже в раннем диагенезе. При этом также вероятно определенное влияние примитивной биоты.

Было показано (см. например, [Хаттори и др., 1985]), что кислород в морской воде появился раньше, чем в атмосфере. Он мог обусловить окисление железа до трехвалентной формы. Генерация этого "первичного" кислорода могла быть обусловлена жизнедеятельностью автотрофов, обитавших на мелководье в фотической зоне, и отсутствовать в более глубоководных условиях. Расслоение водной толщи по содержанию кислорода ("редокс-потенциал") подробно рассмотрено в статье А.В. Маслова и В.Н. Подковырова [2018]. Естественно, что на относительно больших глубинах формировались закисные формы железа.

Интересно еще одно, хотя и косвенное, свидетельство развития, или, скорее, активизации развития морской биоты в период образования железистых кварцитов. С. Джонс с соавторами смоделировали изменения в содержании кальция, магния и фосфора в океанической воде в интервале времени 3.5-1.5 млрд лет [Jones et al., 2015]. При этом установлено последовательное повышение концентрации магния и одновременное снижение содержания кальция (рис. 3). Несмотря на то, что полученная картина является результатом моделирования, она, в общих чертах, не противоречит фактической описанной выше картине докембрийского карбонатонакопления, когда в архее-раннем протерозое преимущественно осаждались карбонаты кальция, а в среднем-позднем протерозое возросло осаждение карбонатов магния. На этом фоне в интервале примерно 2.7-2.2 млрд лет, то есть во время образования железистых кварцитов, содержание фосфора – необходимого для жизни (биофильного) элемента, в

океанических водах достигло максимума, и одновременно проявился локальный, но отчетливый минимум в содержании магния. Не исключено, что поступление фосфора в определенной степени активизировало развитие биоты, жизнедеятельность которой и определила осаждение железа. Следует также отметить, что значительно раньше И.А. Бергман и Е.Н. Савинова [1978] показали, что содержание фосфора является максимальным в сидеритах и несколько более низким в сидероплезитах, по сравнению с содержанием этого элемента в известняках и доломитах. Не исключено, что обогащение фосфором карбонатов железа – одно из следствий их биогенной природы. Одновременно, некоторое снижение содержаний магния в морской воде могло быть связано с вхождением его в состав сидероплезитов.

Тесная ассоциация с вулканитами второй, менее широко распространенной группы железистых кварцитов формации типа Алгола, практически сразу породила предположение о возможной поставке соответствующих компонентов за счет вулканизма. При этом доказательств в пользу этого, как правило, не приводится, а формы и механизмы миграции железа и кремнезема подробно не обсуждаются. Поэтому неясно, могли ли эти компоненты быть продуктами эксгаляций, или являлись также и результатом абиотического выветривания. Поскольку формации типа Алгола, как правило, связаны с мобильными блоками земной коры, существовавшими во время, когда только начиналось становление платформ, вулканизм в пределах этих блоков был, по-видимому, достаточно активным, однако вопрос о том, был ли он непосредственной причиной формирования железистых кварцитов, то есть поставлял ли кремнезем и железо – остается открытым.

На фоне последовательной смены кислых геохимических обстановок архейских бассейнов, щелочными обстановками, господствовавшими в бассейнах протерозоя, среди магнезитов и доломитов рифея отчетливо выделяются сидериты бакальской и саткинской свит Урала. Имеются достаточно убедительные доказательства наложенного гидротермально-метасоматического происхождения этих сидеритов, причем такие процессы связываются с тектоно-термальной активизацией на рубеже среднего и позднего рифея, а образование рудоносных растворов – с катагенетическими процессами изменения более древних глинистых толщ [Крупенин 1999, 2004; Крупенин и др., 2013; Маслов и др., 2001].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

В докембрийском разрезе отчетливо обособляются две ассоциации карбонатных пород. В архее – начале протерозоя преобладали карбонаты кальция и железа, последние в виде сидерита и



**Рис. 3.** Схема изменения концентраций магния, кальция (а) и фосфора (б) в водах докембрийского океана (по [Jones et al., 2015] с упрощением).

mM- миллимоль,  $\mu M-$  микромоль.

сидероплезита присутствуют в железисто-кремнистых формациях. Протерозой характеризовался существенным накоплением магнезиальных карбонатов – доломитов и магнезитов. Подобное разделение типов карбонатных пород позволяет говорить об относительно кислых геохимических обстановках на первом этапе и щелочных – на втором.

В субаэральных условиях в кислой водной среде происходило химическое разложение магматических пород, что привело к образованию кварцевых песчаников и высокоглиноземистых пород, в настоящее время в разной степени метаморфизованных, а также к появлению растворенных форм железа и кремнезема. Последние при поступлении в водоемы с менее кислой обстановкой осаждались, формируя главные минералы железисто-кремнистой формации. В мелководных фотических обстановках в результате микробиальной деятельности происходило окисление двухвалентного железа до трехвалентного с образованием седиментогенного или раннедиагенетического магнетита.

Появление и "взрывное" развитие фототрофных цианобактерий в начале протерозоя, утилизация ими углекислого газа и генерация кислорода кардинально изменили глобальную геохимическую обстановку, которая стала шелочной, что и обусловило накопление карбонатов существенно магнезиального состава. Одновременно, это вызвало окисление железа в определенных фациях раннепротерозойских бассейнов — Великое окислительное событие, а после исчерпания резервов двухвалентного железа — появление свободного кислорода.

Эти изменения геохимических обстановок произошли довольно быстро, что, в частности, фиксируется сменой железистых кварцитов основания протерозоя, образовавшихся в интервале 2.3—2.5 млрд лет, нижнепротерозойскими магнезитами Памира и Восточных Саян.

Появление и развитие жизни обусловило изменение геохимических условий на земной поверхности, и, в частности, эволюцию континентального выветривания. В архее — раннем протерозое существенно преобладало, а возможно полностью доминировало химическое разложение силикатов угольной кислотой. В конце девона — начале карбона, в связи с появлением наземной растительности в прибрежных участках моря, биогенное разложение алюмосиликатов привело к образованию тонштейнов и каолинитовых глин. В конце мела-кайнозое, с появлением тропических лесов с их огромной биологической продуктивностью, начало формироваться латеритное выветривание.

Можно предполагать, что намеченные изменения кислотно-щелочных сред отражают общую тенденцию. По-видимому, также как при изменении окислительно-восстановительного потенциала, на фоне общей тенденции существовали определенные флуктуации, которые нашли свое выражение, например, в появлении джеспилитов в позднем протерозое и, возможно, даже в кембрии.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор считает своей приятной обязанностью выразить А.В. Маслову искреннюю благодарность за глубокий анализ рукописи, ценные замечания и предложения, учет которых в немалой степени способствовал повышению качества настоящей статьи.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Антошкина А И., Рябинкина Н.Н., Валяева О.В. Генезис сидеритовых конкреций из терригенной толщи нижнего карбона на Полярном Урале // Литология и полез. ископаемые. 2017. № 2. С. 130–149.

*Бейтс Р*. Геология неметаллических полезных ископаемых. М.: Мир, 1965. 546 с.

Бергман И.А. Литий-магниевое отношение как критерий карбонатной природы рудного вещества железисто-кремнистых формаций // ДАН. 2005. Т. 400. № 6. С. 782–784.

*Бергман И.А.* Индикаторные возможности скандия в реконструкции природы рудного вещества железисто-кремнистой формации Кривого Рога // Разведка и охрана недр. 2012. № 1. С. 22–26.

*Бергман И.А.* Железисто-кремнистый рудогенез раннего докембрия // Минеральное сырье. 2013. № 28. 323 с.

*Бергман И.А.* Железисто-кремнистые формации раннего докембрия и проблема кислорода // Разведка и охрана недр. 2015. № 1. С. 14–19.

*Бергман И.А., Колесов Г.М.* Редкоземельные элементы в моделях железисто-кремнистого рудогенеза раннего докембрия // Геохимия. 2011. № 4. С. 394–410.

*Бергман И.А., Колесов Г.М.* Мышьяк, сурьма и висмут как индикаторы генезиса рудного вещества железистых кварцитов раннего докембрия // Геохимия. 2012. № 12. С. 909–927.

Бергман И.А., Савинова Е.Н. К геохимии фосфора и бора в породах криворожской серии в связи с решением проблемы генезиса докембрийских железистых формаций // Геохимия. 1978. № 8. С. 1188–1197.

Бортников Н.С., Новиков В.М., Боева Н.М. и др. Биогенный наномагнетит в Лебединском месторождении: свидетельство биохимических процессов в образовании железистых кварцитов Курской магнитной аномалии // ДАН. 2017. Т. 477. № 2. С. 211–215.

*Вернадский В.И.* Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. М.: Наука, 1965. 374 с.

Гаврилов Ю.О. Динамика формирования юрского терригенного комплекса Большого Кавказа. М.: ГЕОС, 2005. 302 с.

Дубинина Г.А., Сорокина А.Ю. Нейтрофильные литотрофные железоокисляющие прокариоты и их участие в биогеохимических процессах железа // Микробиология. 2014. Т. 83. № 2. С. 127–142.

Дэна Дж.Д., Дэна Э.С., Пэлач Ч. и др. Система минералогии. Т. 1. Полутом 2. М.: ИЛ, 1951. 420 с. Железисто-кремнистые формации докембрия европейской части СССР. Стратиграфия. Киев: Наукова думка, 1990а. 191 с.

Железисто-кремнистые формации докембрия европейской части СССР. Генезис железных руд. Киев: Наукова думка, 1990б. 216 с.

Заварзин Г.А. Микробный геохимический цикл кальция // Микробиология. 2002. Т. 71. № 1. С. 5–22.

Заварзина Д.Г. Образование магнетита и сидерита термофильными железоредуцирующими бактериями // Палеонтологический журнал. 2004. № 6. С. 3–8.

Зарицкий П.В. Минералогия и геохимия конкреционных образований угленосных отложений // Конкреции и конкреционный анализ // Всесоюз. научная конференция 27–28 ноября 1973 г. Тезисы докл. / Под ред. П.В. Заварицкого, А.В. Македонова. Харьков: Министерство ВССО УССР, Харьковский гос. университет им. А.М. Горького, Комиссия по осадочным породам при ОГГГ АН СССР, Комиссия по осадочным породам при ОНЗ и КАН УССР, 1973. С. 8–16.

Ивлев Н.Ф., Пустыльников А.М. Магнезит в вендсконижнекембрийских соленосных отложениях юга Сибирской платформы // Геология и геофизика. 1982. № 1. С. 136–141.

Ивлев Н.Ф., Пустыльников А.М., Чеканов В.И. О региональном распространении магнезитов в отложениях соленосной формации юга Сибирской платформы // Геология и геофизика. 1985. № 11. С. 16–24.

*Казанский Ю.П.* О связи состава атмосферы с развитием жизни в докембрии и палеозое // Среда и жизнь в геологическом прошлом (поздний докембрий и палеозой Сибири) / Отв. ред. О.А. Бетехтина, И.Т. Журавлева. Новосибирск: Наука, 1973. С. 32–35.

*Крупенин М.Т.* Условия формирования сидеритоносной бакальской свиты нижнего рифея (Южный Урал). Екатеринбург: УрО РАН, 1999. 256 с.

*Крупенин М.Т.* Минерагеническое и геодинамическое значение среднерифейского времени на западном склоне Южного Урала // ДАН. 2004. Т. 399. № 4. С 503–505.

Крупенин М.Т., Котляров В.А., Гуляева Т.Я., Петрищева В.Г. Стадийность магнезиального метасоматоза в различных типах магнезитовых месторождений Южно-Уральской провинции (по данным микроанализа) // Литосфера. 2008. № 3. С. 50–75.

Крупенин М. Т., Гараева А.А., Клюкин Ю.И. и др. Флюидный режим магнезитового метасоматоза на Саткинских месторождениях Южно-Уральской провинции (термокриометрия флюидных включений) // Литосфера. 2013. № 2. С. 120–134.

*Кузнецов В.Г.* Эволюция доломитообразования и ее возможные причины // Бюлл. МОИП. Отд. геол. 2005. Т. 80. Вып. 4. С. 49–66.

*Кузнецов В.Г.* Карбонатные отложения докембрия М.: И.П. Матушкина, 2010. 151 с.

*Кузнецов В.Г.* Эволюция осадочного породообразования в истории Земли. М.: Научный мир, 2016. 212 с.

Кузнецов В.Г., Беляков М.А., Скобелева Н.М., Соколова Т.Ф. Магнезит и кальцит в рифейских отложениях Юрубчен-Тохомской зоны, Сибирская платформа // ДАН. 2003. Т. 392. № 1. С. 89–91. Македонов А.И. Конкреционные комплексы угленосных формаций // Конкреции и конкреционный анализ // Всесоюз. научная конференция 27–28 ноября 1973 г. Тезисы докл. / Под ред. П.В. Заварицкого, А.В. Македонова. Харьков: Министерство ВССО УССР, Харьковский гос. университет им. А.М. Горького, Комиссия по осадочным породам при ОГГГ АН СССР, Комиссия по осадочным породам при ОНЗ и КАН УССР, 1973. С. 1–8.

Маслов А.В., Крупенин М.Т., Гареев Э.З., Анфимов Л.В. Рифей Западного склона Южного Урала. Т. 1. Екатеринбург: Институт геологии, 2001. 352 с.

Маслов А.В., Подковыров В.Н. Эволюция окислительно-восстановительных обстановок позднего археяпротерозоя: современные представления // Осадочные комплексы Урала и прилегающих регионов и их минерагения // Материалы 11-го Уральского литологического совещания. Екатеринбург: ИГиГ УрО РАН, 2016. С. 165–168.

*Маслов А.В., Подковыров В.Н.* Редокс-статус океана 2500–500 млн лет назад: современные представления // Литология и полез. ископаемые. 2018. № 3. С. 207–230.

Решения Всесоюзного стратиграфического совещания по докембрию, палеозою и четвертичной системе Средней Сибири. Ч. 1. Новосибирск, 1983. 214 с.

Риббе П.Х., Ридер Р.Дж., Голдсмит Дж.Р. и др. Карбонаты: Минералогия и химия. М.: Мир, 1987. 496 с.

*Ронов А.Б.* Стратисфера, или осадочная оболочка Земли (количественное исследование). М.: Наука, 1993. 144 с.

Семихатов М.А., Кузнецов А.Б., Чумаков Н.М. Изотопный возраст границ общих стратиграфических подразделений верхнего протерозоя (рифея и венда) России: эволюция взглядов и современная оценка // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2015. Т. 23. № 6. С. 16–27.

Семихатов М.А., Раабен М.Е. Динамика систематического разнообразия рифейских и вендских строматолитов Северной Евразии // Стратиграфия. Геол. корреляция. 1993. Т. 1. № 2. С. 3–12.

Семихатов М.А., Раабен М.Е. Динамика глобального разнообразия строматолитов протерозоя. Статья 2. Африка, Австралия, Северная Америка и общий синтез // Стратиграфия. Геол. корреляция. 1996. Т. 4. № 1. С. 6–20.

Сергеев В.Н., Герасименко Л.М., Заварзин Г.А. Протерозойская история цианобактерий и их современное состояние // Микробиология. 2002. Т. 71. № 6. С. 725– 740.

Сергеев В.Н., Семихатов М.А., Федонкин М.А. и др. Основные этапы развития докембрийского органического мира: Сообщение 1. Архей и ранний протерозой // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2007. Т. 15. № 2. С. 25–46.

Урасина Л.П., Другалева Т.А., Смолин П.П. Главнейшие магнезитовые месторождения. М.: Недра, 1993. 157 с.

Шевелев А.И., Зуев Л.В., Федоров В.П. Минерально-сырьевая база магнезита и брусита России. Казань: Новое знание, 2003. 162 с.

Фролов В.Т. Фациальные условия образования карбонатных конкреций среднеюрских и верхней части нижнеюрских отложений Дагестана // Докл. АН СССР. 1985. Т. 122. № 6. С. 1094–1097. Хаттори К., Кемпбелл Ф.А., Кроуз Х.Р. Распространенность изотопов серы в осадочных породах в связи с эволюцией докембрийской атмосферы // Геохимия. 1985. № 6. С. 834–849.

Ходак Ю.А., Чеботарев М.В. К генезису синийских магнезитовых пород Малого Хингана // Докл. АН СССР. 1961. Т. 138. № 1. С. 184–187.

*Холодов В.Н.* Эволюция кремненакопления в истории Земли. // Происхождение и практическое использование кремнистых пород. М.: Наука, 1987. С. 6–43.

*Холодов В.Н.* Геохимия осадочного процесса. М.: ГЕОС, 2006. 608 с.

*Юрк Ю.Ю.* Об осадочных карбонатах верхнего отдела криворожской серии // Докл. АН СССР. 1956. Т. 107. № 3. С. 459–462.

*Bekker A., Holland H.D., Waqng P.-L. et al.* Dating the rise of atmospheric oxygen // Nature. 2004. V. 427. P. 117–120.

*Braithwaite C.J.R., Zedef V.* Hydromagnesite stromatolites and sediments in an alkaline lake, Salda Golu, Turkey // J. Sediment. Res. 1996. V. 66(5). P. 991–1002.

*Burns St.J., McKenzie J.A., Vasconcelos Cr.* Dolomite formation and biogeochemical cycles in the Phanerozoic // Sedimentology. 2000. V. 47(Suppl. 1). P. 49–61.

Croal L.R., Jiao Y., Newman D.K. Phototrophic Fe (II) oxidation in an atmosphere of  $H_2$ : implications for Archean banded iron formations // Geobiology. 2009. V. 7(1). P. 21–24.

*Fralick Ph., Pafahl P.K.* Iron formation in Neoarchean deltaic succession and the microbially mediated deposition of transgressive systems tracts // J. Sediment. Res. 2006. V. 76(9). P. 1057–1066.

*Frimmel H.E.* Archean atmospheric evolution: evidence from the Witwatersrand gold fields, South Africa // Earth-Sci. Rev. 2005. V. 70(1-2). P. 1-46.

Jones C., Nomosatryo S., Crowe S.F., Bjerrum C.J. Canfield. Iron oxides, divalent cations, silica, and the early earth phosphorous crisis // Geology. 2015. V. 43(2). P. 135–138.

*Kappler A., Newman D.K.* Formation of Fe (III) minerals by Fe (II) oxidizing photoautotrophic bacteria // Geochim. Cosmochim. Acta. 2004. V. 68. № 6. P. 1217–1226.

*Kappler A., Pasquero C., Konhauser K. O., Newman D.K.* Deposition of banded iron formations by anoxigenic phototrophic Fe(II)-oxidizing bacteria // Geology. 2005. V. 33(11). P. 865–868.

*Konchauser K., Hamade T., Raiswell R. et al.* Could bacteria have formed the Precambrian banded iron formations? // Geology. 2002. V. 30(12). P. 1079–1082.

*Li J.L., Konchauser K.O., Cole D.R., Phelps T.J.* Mineral ecophysicological data provide growing evidence for microbial activity in banded iron-formations // Geology. 2011. V. 39(8). P. 707–710.

*Mazzullo S.J.* Organogenic dolomitization in peritidal to deep-sea sediments // J. Sediment. Res. 2000. V. 70(1). P. 10–23.

*Melezhnik V.A., Fallik A.E., Medvedev P.V., Makarikhin V.V.* Paleoproterozoic magnesite: lithological and isotopic evidence for playa/sabkha environments // Sedimentology. 2001. V. 48. № 2. P. 379–398.

*Miot J., Bencerara K., Morin G. et al.* Iron biomineralization by anaerobic neutrophic iron-oxiding bacteria // Geochim. Cosmochim. Acta. 2009. V. 73. № 3. P. 696–711.

Nishihara H. Origin of the bedded magnesite deposits of Manchuria // Econ. Geol. / 1956. V. 51. № 7. P. 698–711. Posch N.R., Konhauser K.O., Kappler A. Microbiological

processes in banded iron formation deposition // Sedimentology. 2013. V. 60. № 7. P. 1733–1744.

*Sumner D.Y.* Carbonate precipitation and oxygen stratification in Late Archean seawater as deduced from facies and Stratigraphy of the Gamohaan and Frisco formations, Transvaal supergroup, South Africa // Am. J. Sci. 1997. V. 297. № 5. P. 455–487.

*Teal Ch.S., Mazzullo S.J., Bischoff W.D.* Dolomitization of Holocene shallow-marine deposits mediated by sulfate reduction and methanogenesis in normal-salinity seawater, northern Belize // J. Sediment. Res. 2000. V. 70(3). P. 649–663.

*Tice M.M., Lowe D.R.* Photosynthetic microbial mats in the 3.416-Myr-old ocean // Nature. 2004. V. 431. P. 549–552.

*Valdija K.S.* Origin of the Magnesite Deposits of Southern Pithoragarh, Kumaun Himalaya, India // Econ. Geol. 1968. V. 63. № 8. P. 924–934.

*Vasconcelos Cr., McKenzie Ju., Brnasconi St. et al.* Microbial mediation as a possible mechanism for dolomite formation at low temperatures // Nature. 1995. V. 377. № 6546. P. 220–222.

*Von der Borch, Lock D.* Geological significance of Coorong dolomites // Sedimentology. 1979. V. 26. № 6. P. 913–824.

*Walter M.R., Golubic S., Preiss W.V.* Recent stromatolites from hydromagnesite and aragonite depositing lakes near the Coorong lagoon, South Australia // J. Sediment. Petrol. 1973. V. 43.  $\mathbb{N}$  4. P. 1021–1030.

*Widdel F, Schnell S., Heising S. et al.* Ferrous iron oxidation by anoxigenic phototrophic bacteria // Nature. 1993. V. 362.  $\mathbb{N}$  6423. P. 834–836.

# **Geochemical Environment of Precambrian Sedimentation**

## V. G. Kuznetsov<sup>#</sup>

Gubkin Russian State University of Oil and Gas, Leninskii prospect, 65/1, Moscow, 119991 Russia #e-mail: vgkuz@vandex.ru

Received April 21, 2018; revised June 08, 2018; accepted July 22, 2019

The article reviews the distribution of carbonate sediments of different composition in Precambrian section. It shows that carbonates of calcium prevailed in Archean – Early Proterozoic, and carbonates of iron prevailed in the composition of banded iron formations. In the Proterozoic dolomites and magnesites were more widespread. Such distribution allows to suggest acid reductive geochemical environment in Archean and beginning of Proterozoic, which determined the corresponding character of continental weathering: appearance of dissolved forms of iron and silica got to the ancient oceans and were deposited to create banded iron formations – jaspilites. Mass and nearly explosive development of photosynthesizing cyanobacteria on the border of Archean-Proterozoic stipulated first the utilization of carbon dioxide and, correspondingly, the change of acid environments into alkaline (the fact led to the formation of magnesian carbonates); and second – the appearance of free oxygen.

Keywords: carbonate rocks, Precambrian, acid-base conditions, banded iron formations.