

Изотопно-геохимические особенности кембрийских фосфоритов Каратауского бассейна (Южный Казахстан)

И. А. Вишневская^{1, 2}, В. И. Малов^{1, 2}, Н. Г. Солошенко³,
А. Ф. Летникова⁴, В. Ю. Киселева¹, А. В. Иванов^{1, 4}

¹ Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН,
Российская Федерация, 630090, Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 3

² Новосибирский государственный университет,
Российская Федерация, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2

³ Институт геологии и геохимии им. А. Н. Заварицкого,
Российская Федерация, 620016, Екатеринбург, ул. Академика Вонсовского, 15

⁴ Иркутский государственный университет,
Российская Федерация, 664003, Иркутск, ул. Карла Маркса, 1

Для цитирования: Вишневская И. А., Малов В. И., Солошенко Н. Г., Летникова А. Ф., Киселева В. Ю., Иванов А. В. Изотопно-геохимические особенности кембрийских фосфоритов Каратауского бассейна (Южный Казахстан) // Вестник Санкт-Петербургского университета. Науки о Земле. 2018. Т. 63. Вып. 3. С. 267–290. <https://doi.org/10.21638/spbu07.2018.302>

Статья посвящена изучению изотопно-геохимических характеристик фосфоритов и вмещающих их карбонатов Каратауского месторождения Р. В результате проведенной работы были выявлены наименее измененные породы и установлен первичный изотопный состав Sr, С и О в воде Каратауского бассейна, а также изотопный состав Nd фосфоритов. Карбонаты кыршабактинской свиты, подстилающие фосфатоносные породы, характеризуются соотношением $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,70839$, значение $\delta^{13}\text{C}$ изменяется от 0,2 до 0,6 ‰. В породах фосфатоносной чулактауской свиты первичный изотопный состав Sr варьирует от 0,70877 до 0,70905, а изотопный состав С изменяется от –3,1 до 0,8‰. На основе этих данных установлен интервал их седиментации. Фосфатонакопление в пределах Каратауского бассейна проходило в раннем кембрии, вероятно, 520–509 млн лет назад, в результате биогенного осаждения Р из океанической воды на шельфе пассивной окраины континента.

Ключевые слова: хемотратиграфия, Sr, Nd, реконструкция осадочного бассейна.

1. Введение

Граница протерозоя и палеозоя — одна из важнейших эпох в развитии органического мира нашей планеты. Именно в это время произошел так называемый биологический взрыв, результатом которого стало увеличение биоразнообразия и обретение животными твердого скелета. Кроме того, эта эпоха ознаменовалась формированием фосфоритоносных бассейнов: Каратауского, Хубсугульского, Алтае-Саянского, Южно-Китайского, Удско-Шантарского и Пакистанского

в Евразии, Джорджина в Австралии, Вольта и Бенин в Африке, Минас Жераис-Байя в Южной Америке (Kolodny and Luz, 1992; Kholodov and Nedumov, 2009).

Известно, что Р, как важный нутриент, играет особую роль в поддержании биологической продуктивности. Существует мнение (Bengtson, 1994; Kirschvink, et al., 2000), что именно высокая концентрация Р (в виде фосфат-иона) в водах венд-кембрийского океана привела к росту биоразнообразия. Однако до сих пор неясно, происходил ли этот рост одновременно во всем мировом океане или дискретно в разных его частях. В пользу синхронности процесса говорят уже проведенные исследования осадочных фосфоритов Хубсугульского бассейна (Vishnevskaya and Letnikova, 2013) и сорнинского рудопоявления (Ovchinnikova, et al., 2011), которые доказали раннекембрийский возраст фосфоритов. В данной статье показаны результаты изучения изотопных характеристик фосфоритов и вмещающих их пород бассейна Малого Каратау, что позволило нам установить время формирования этих отложений.

2. Геологическое строение

Малокаратауская структурно-фациальная зона выделяется в северо-восточном блоке хребта Каратау Южного Казахстана, который, в свою очередь, представляет собой продолжение структур Срединного Тянь-Шаня (Геология..., 1986). Эта зона отделяется от юго-западной Кокжотской зоны Большакаройским разломом, а на северо-востоке она граничит с Чу-Сайрысуйской впадиной (рис. 1).

Фосфатоносные отложения бассейна Малого Каратау изучаются более полувека (Еганов и Советов, 1979; Еганов и др., 1984; Геология..., 1986). Они приурочены к венд-раннепалеозойским породам тамдинской серии, которая подразделяется на кыршабактинскую предположительно вендскую, кембрийскую чулактаускую и ордовикскую шабактинскую свиты (Еганов и др., 1984). В основании кыршабактинской свиты установлен горизонт пород ледникового генезиса, которые, по мнению авторов работы (Meert, et al., 2011) относятся к событию Марино (примерно 635 млн лет назад). Породы тамдинской серии несогласно налегают на подфосфоритовый каройский комплекс.

Повышенная фосфатность осадков установлена уже на уровне кыршабактинской свиты и подтверждается тонкими слоями фосфоритов, их обломками и общим повышением содержания Р в породах (Еганов и др., 1984). Некоторые исследователи не выделяют ее из состава чулактауской свиты (Геология..., 1986), в которой проявлен основной этап фосфоритонакопления в пределах этой структуры. Чулактауская свита состоит из пяти горизонтов различного облика и состава (рис. 2). Начинается разрез с горизонта «нижних доломитов» (НД), его мощность не превышает 10–15 м. Нижняя часть горизонта сложена строматолитовыми доломитами, на него налегает маломощный (до 2,5 м) слой глинистых и песчаных доломитов с линзами кварцевого песка. Верхняя часть этого горизонта представлена серыми массивными столбчато-строматолитовыми доломитами с линзами и нодулями кремней и фосфоритов (Еганов и др., 1984). Здесь обнаружен комплекс мелкораконной фауны *Protohertzina anabarica* (Еганов и Советов, 1979; Попов, et al., 2009). Далее идет кремневый горизонт (Кр) мощностью от 5 до 35 м. Породы горизонта слоисты и состоят их халцедоно-кварцевой массы, в которой часто рассеяны зерна

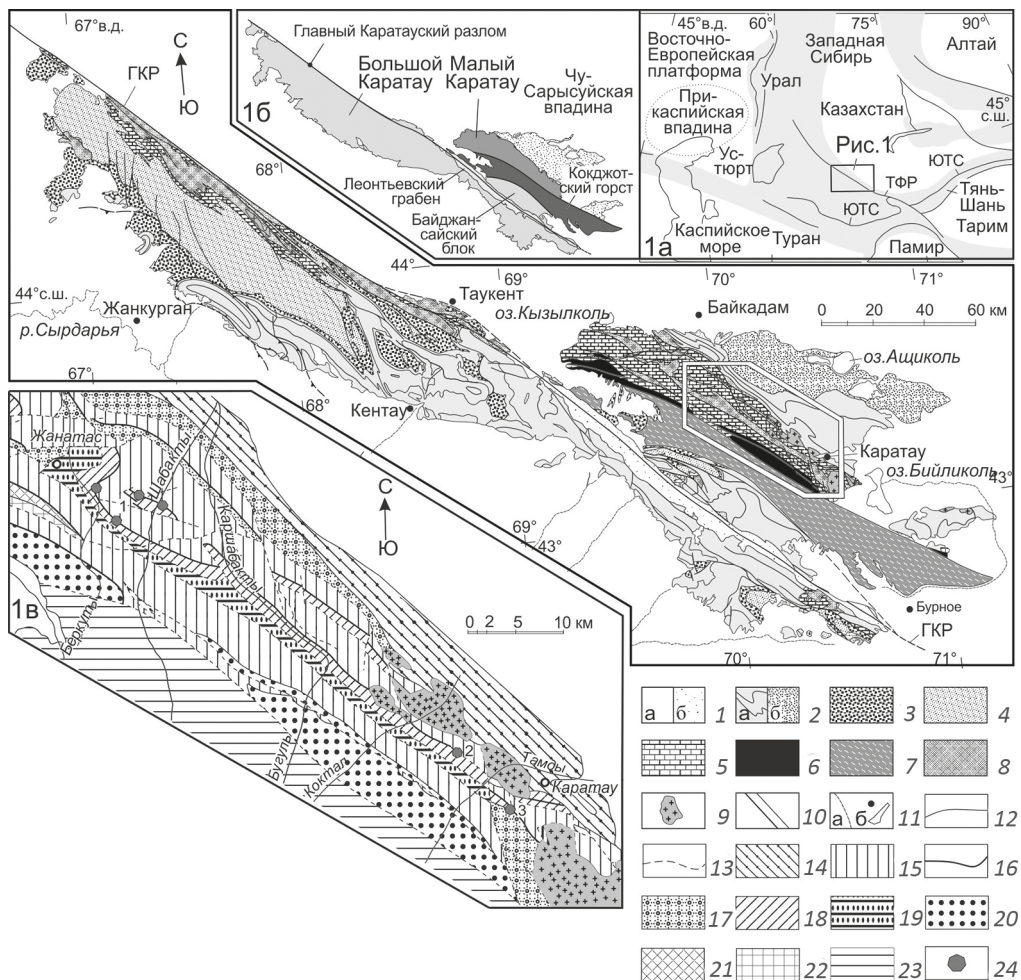


Рис. 1. Геологическая карта хребта Каратау по (Alexeiev, et al., 2009) с изменениями

На врезках: 1а — положение хр. Каратау в структуре Урало-Монгольского пояса, 1б — схема районирования Каратау, 1в — карта района работ, положение участка показано рамкой на основной карте

1 — отложения мела и кайнозоя (а) и юры (б); 2 — отложения от фамена до башкирского яруса (а), и от среднего карбона до верхней перми (б); 3 — красноцветы среднего и верхнего девона; 4 — песчаники среднего и верхнего ордовика; 5 — карбонаты и сланцы кембрия — среднего ордовика; 6–8 — терригенные породы докембрия: 6 — большекарройская свита, 7 — кожджотская серия, 8 — другие; 9 — интрузии гранитов; 10 — разломы крупные и второстепенные; 11 — реки и русла (а), населенные пункты (б); 12 — границы между стратиграфическими подразделениями; 13 — некоторые основные разломы; 14 — девонско-каменноугольные отложения; 15 — шабактинская свита; 16 — чулактауская свита; 17 — малокарройская и коксуйская нерасчлененные серии; 18 — актугайская, чичканская и курганская свиты; 19 — коксуйская серия; 20 — большекарройская свита; 21 — тогузбайская свита; 22 — шошкабулакская свита; 23 — кожджотская серия; 24 — место отбора проб: 1 — естественные обнажения бассейна р. Шабакты, 2 — карьер месторождения Чийлибулак, 3 — отвалы карьера Чулактауский

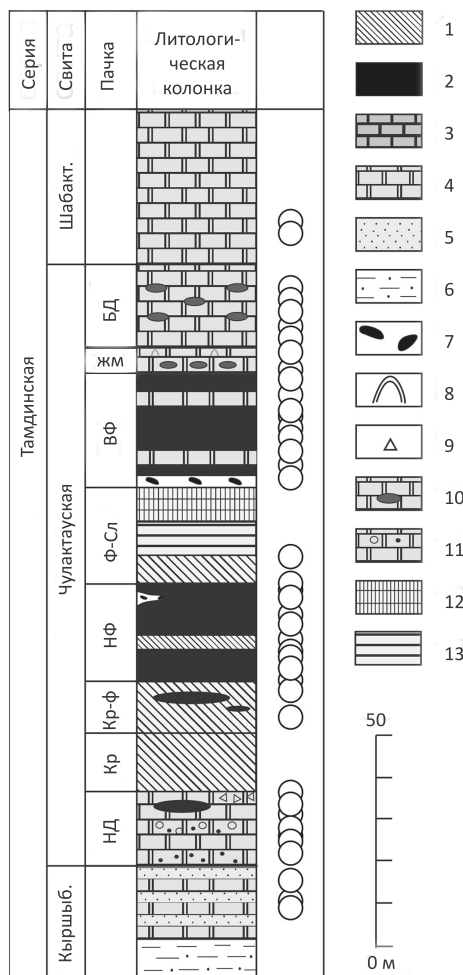


Рис. 2. Стратиграфическая колонка пород тамдинской серии ((Еганов и др., 1984) с упрощениями) и горизонта (кружки) отбора проб по разрезу

1 — кремнистые породы; 2 — фосфориты; 3 — карбонаты; 4 — доломиты; 5 — песчаники; 6 — алевроиты; 7 — фосфоритовые гравелиты; 8 — строматолиты; 9 — брекчированные доломиты; 10 — кремнистые доломиты; 11 — густоквевые пятнистые доломиты; 12 — фосфориты кремнистые; 13 — кремнистые и глинисто-кремнистые сланцы. Сокращения свиты: кыршыб. — кыршыбыктинская, шабакт. — шабактинская; пачки: НД — нижний доломит, Кр — кремнистая, Кр-А — кремнисто-фосфатная, НФ — нижний фосфорит, Ф-Сл — фосфатно-сланцевый, ВФ — верхний фосфорит, ЖМ — железо-марганцевый, БД — бурый доломит

карбоната и глинистое вещество. Выдержанный характер пород и их крепость — хорошие признаки, позволяющие считать горизонт их залегания маркирующим. Кремневый горизонт постепенно переходит в фосфоритовый. Последний делится на три пачки:

- 1) нижнюю фосфоритовую,
- 2) фосфато-сланцевую,
- 3) верхнюю фосфоритовую.

Нижняя фосфоритовая пачка достигает по мощности 10 м и сложена в различной мере кремнистыми неяснозернистыми и зернистыми фосфоритами, часто с прослоями доломитов. Постепенно она сменяется породами фосфатно-сланцевой пачки, которая представлена тонким чередованием фосфатонесных глинисто-алевролитовых и кремнисто-глинистых сланцев, а также зернистых фосфоритов. Верхняя (главная, продуктивная) фосфоритовая пачка сложена сплошными фосфоритовыми пластами. Встречаются и зернистые, оолитовые с карбонатным, кремнистым или фосфоритовым матриксом фосфориты, и афонитовые фосфориты. В объеме этой пачки выделен комплекс мелкораконинной фауны *Pseudorthotheca costata*, которую относят к томмотскому ярусу кембрия (Meert, et al., 2011). Мощность пачки варьирует от центра бассейна (до 15 м) к периферии (не более 0,5 м). Практически повсеместно на фосфоритовый горизонт налегает маломощный (0,1–3,0 м) горизонт строматолитовых и онколитовых доломитов. Они обильно обогащены оксидами Mn и Fe и выделяются бурой, черной и красной окраской на выветрелой поверхности. Разрез этой свиты заканчивается горизонтом «бурых» доломитов (мощностью 1–10 м). Это фосфатные и кремнистые доломиты, которые содержат нодулы и выделения неправильной формы кремня (Еганов и др., 1984). В данной пачке обнаружен комплекс мелкораконинной фауны *Rhombocomiculum cancellatum* и *Bercutia cristata* атдабан-

ского яруса кембрия (Meert, et al., 2011). Выше породы чулактауской свиты сменяются карбонатами шабактинской свиты. Последняя сложена массивными серыми доломитами с кремнистыми конкрециями, которые переслаиваются с плитчатыми доломитами, а в верхней части свиты — с желтоватыми, зеленоватыми доломитами и мергелями. В объеме свиты выделены остатки трилобитов *Hebediscus orientalis*, *Ushbaspis limbata*, *Redlichia-chinensis* и *Kootenia gimmerlfarbi* (Meert, et al., 2011), которые соответствуют ботомско-амгинскому ярусу кембрия (Geyer and Shergold, 2000). Согласно схеме корреляции глобальных стратиграфических подразделений и сибирских региональных ярусов (Peng, et al., 2012) формирование пород чулактауской свиты происходило 530–516 млн лет назад, а шабактинской свиты — 516–505 млн лет назад. Представленная работа направлена на установление времени формирования столь хорошо палеонтологически изученных пород иным методом — изотопно-хемостратиграфическим.

3. Методы исследования

Комплекс исследований, позволяющий выявить породы, подвергшиеся минимальному вторичному изменению, предваряется изучением изотопного состава карбонатных и фосфатных пород. Для визуального отбора проб без видимых признаков вторичных постседиментационных изменений — жил, зон перекристаллизация, ожелезнения и т.п. — было проведено петрографическое изучение образцов, в том числе на сканирующем электронном микроскопе LEO 1430VP с энергодисперсионным спектрометром. В дальнейшем по образцам карбонатных пород чулактауской свиты без видимых вторичных преобразований было изучено распределение примесных компонентов в карбонатной (для вмещающих карбонатных пород) и фосфатной (для фосфоритов) фракциях пород, а также доли и состава некарбонатной примеси. Каждый образец после петрографического исследования подвергался частичному растворению, в ходе которого в изучаемый далее раствор уходила только карбонатная (и/или фосфатная) часть породы. Подробнее методика изложена в работе (Vishnevskaya and Letnikova, 2013). Некарбонатный нерастворимый остаток отбирали, высушивали и взвешивали. Таким образом была выявлена доля алюмосиликатной примеси. Далее в этом остатке были определены минеральные фазы методом рентгенофазового анализа на порошковом дифрактометре ДРОН-3 (ЦКП МИИ СО РАН, Новосибирск). Содержания Fe, Mg, Mn, Ca, Sr в полученной карбонатно-фосфатной вытяжке были измерены атомно-абсорбционным методом на приборе Thermo Scientific SOLAAR AA Spectrometer (ЦКП МИИ СО РАН, Новосибирск). Применение ковариационных диаграмм соотношений Mn, Sr, Fe, Mg, Ca, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ позволило выявить наименее измененные породы с минимально нарушенными Rb—Sr- и C—O-изотопными системами.

Изотопный состав Sr в наименее измененных карбонатных породах было изучен по следующей методике. Предварительно карбонатный (фосфатный) порошок обработали 0,01N раствором HCl, чтобы удалить вторичные легкорастворимые карбонатные фазы. Оставшийся материал растворили, добавив последовательно 0,1N раствор HCl, а затем 1N раствор HCl, в количестве, необходимом для разложения карбонатов и фосфатов. Пробирки с пробами поместили в ультразвуковую ванну на 15 мин, чтобы ускорить растворение. Нерастворимый остаток удаляли

путем центрифугирования. В полученный раствор, согласно уравнению учета ошибок, добавляли точное количество индикаторов ^{85}Rb и ^{84}Sr . Пробы тщательно перемешивали и высушивали. Для выделения Rb и Sr использовали метод ионообменной хроматографии на кварцевых колонках с катионитом Dowex AG W50x8 (размер зерен 200–400 меш) и элюентом 2N HCl.

Содержания Rb и Sr измеряли на многоколлекторном масс-спектрометре МИ 1201АТ в двухленточном режиме (ЦКП МИИ СО РАН, Новосибирск). Изотопный состав Sr определяли на многоколлекторном приборе Triton Plus (ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН, Екатеринбург) в одноленточном режиме с активатором TaO. Интенсивность ионного пучка для ^{88}Sr была 2–5 В, этот же показатель для ^{85}Rb был менее 1 мВ. В общем случае Rb полностью выжигали на стадии нагревания лент, контролируя процесс по сигналу ^{85}Rb , но при наличии Rb, требующего поправки наложения ^{87}Rb на массу ^{87}Sr , использовали приборную коррекцию по соотношению $^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb} = 0,385041$.

Для оценки инструментальной стабильности во время измерений использовали международный стандарт NIST SRM 987. За период работы среднее измеренное соотношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в SRM 987 составило $0,710257 \pm 18$ (2 SD, N=8). Ошибка внутри опыта не превышала 0,000015 (2 SD). Фракционирование масс корректировали путем нормализации по экспоненциальному закону по соотношению $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 8,3752$. Для получения первичного значения все изотопные соотношения Sr были пересчитаны на возраст 520 млн лет.

Подготовка проб к изучению изотопного состава Sm и Nd происходила следующим образом. Предварительно выбирали пробы, состоящие только из апатита, кварца и карбонатов. Навеску порошка породы в 25 мг растворяли первоначально в 6N растворе HCl в течение суток для извлечения кальциевых фаз. Затем полученный раствор отбирали в отдельный бюкс, а нерастворимый остаток разлагался в смеси кислот HF: HNO₃ = 5:1 при температуре 140°C в течение 3 сут. Далее раствор выпаривали и переводили в солянокислую форму путем добавления концентрированной HCl, полученный раствор соединяли с частью из бюкса. Подобная процедура позволяет разложить и насыщенную Ca карбонатно-фосфатную часть породы, и силикатную часть, которую невозможно растворить в HCl. Из конечного раствора выделяли сумму редкоземельных элементов (РЗЭ) стандартным способом, а из нее — Sm и Nd по методике, описанной в работе (Revyako, et al., 2012). Изотопные составы последних измеряли на многоколлекторном масс-спектрометре Triton Plus (ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН, Екатеринбург) в двухленточном режиме. Интенсивность ионного пучка была для ^{149}Sm в диапазоне 0,2–0,5 В, для ^{144}Nd — в диапазоне 1–3 В. Nd и Sm наносили на рениевую ленту в 3%-ном растворе HNO₃, измеряли в статическом режиме, регистрируя 90 и 60 циклов соответственно. Фракционирование масс корректировали по соотношениям $^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0,241578$ и $^{148}\text{Sm}/^{154}\text{Sm} = 0,49419$.

Правильность измерения контролировали, измеряя стандарт USGS базальта BHVO-2 в каждой партии образцов. Соотношение $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ в стандарте во время работы составило $0,512972 \pm 0,000009$ (2 SD), что согласуется со значением из базы данных независимых лабораторий GeoReM¹: $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0,512979 \pm 0,000014$ (1 SD).

¹ См. <http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/> (дата обращения: 17.11.2017).

Воспроизводимость и правильность измерений изотопного состава Nd контролировали, повторно измеряя международный стандарт JNdi-1, среднее значение соотношения составило $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0,512132 \pm 0,000007$ (2 SD, N=6).

Для анализа изотопного состава кислорода и углерода в карбонатном веществе использовался приборный комплекс, состоящий из масс-спектрометра Finnigan MAT-253 и линии пробоподготовки — Gas Bench II (ЦКП МИИ СО РАН, Новосибирск). Изотопный состав С и О измеряли методом проточной масс-спектрометрии в постоянном потоке гелия. Точность измерений контролировали по международному стандарту NBS19 ($\delta^{13}\text{C} = 1,9\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = 28,6\text{‰}$, n = 7). Она составляла 0,1 ‰ для значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$. Все значения приводятся в промилле (‰), $\delta^{13}\text{C}$ — относительно стандарта PDB (Pee Dee Belemnite), $\delta^{18}\text{O}$ — относительно стандарта SMOW (Standard Model Ocean Water).

4. Результаты

Проведенные нами исследования состава и строения изученных образцов были направлены на выявление постседиментационных изменений в фосфоритах и карбонатных породах и определение форм осажденного Р. Горизонт нижних доломитов представлен в основном массивными мелко- и среднезернистыми карбонатами с афонитовой структурой. В вышележащем горизонте кремнистых пород в достаточно большом количестве отмечены пеллеты (рис. 3, б), на которых фосфатное вещество образует микрокристаллы (рис. 4). При этом в кремнистых породах отмечено образование вторичного доломита (рис. 3, а), что указывает на перекристаллизацию на постседиментационных стадиях. Фосфоритовый горизонт, как уже было отмечено выше, имеет трехчленное строение. Нижняя фосфоритовая пачка представляет собой псаммитовые фосфориты, которые часто содержат достаточное количество карбонатного материала в виде цемента. Большую часть пород составляют зернисто-пеллетные и зернисто-оолитовые фосфориты (рис. 5). Количество органического материала соответствует высокой биопродуктивности этого бассейна. Проведенные петрографические исследования позволили выявить фосфориты с явными проявлениями постседиментационных процессов. Это перекристаллизация первичноосадочного цемента, в данном случае крустификационного. Образцы с таким типом цемента были в дальнейшем исключены из геохимических и изотопных исследований.

Изучение онколитов на сканирующем микроскопе показало, что центральная часть зерна может состоять из следующих компонентов: детритовых зерен кварца или обломков фосфоритов (одного или нескольких). Центральные части обросли пленками, которые на данный момент состоят почти целиком из апатита.

Карбонатная часть пород чулактауской свиты представлена в основном доломитом (Mg/Ca ~ 0,55, доля алюмосиликатной примеси 2–3 %). Содержания Mn варьируют в широких пределах: от низких (40 мкг/г) до ультравысоких (8900 мкг/г). При этом вариации содержания Fe не столь обширные: от 280 до 4000 мкг/г (табл. 1). Содержание Sr низкое: 50–110 мкг/г. Отмечается увеличение содержания Sr с понижением магнезиальности карбоната. При интерпретации О-изотопных характеристик древних карбонатов значения $\delta^{18}\text{O}$ менее 20,5‰ предполагают значительную эпигенетическую перекристаллизацию (Veizer, 1983; Kaufman and Knoll, 1995).

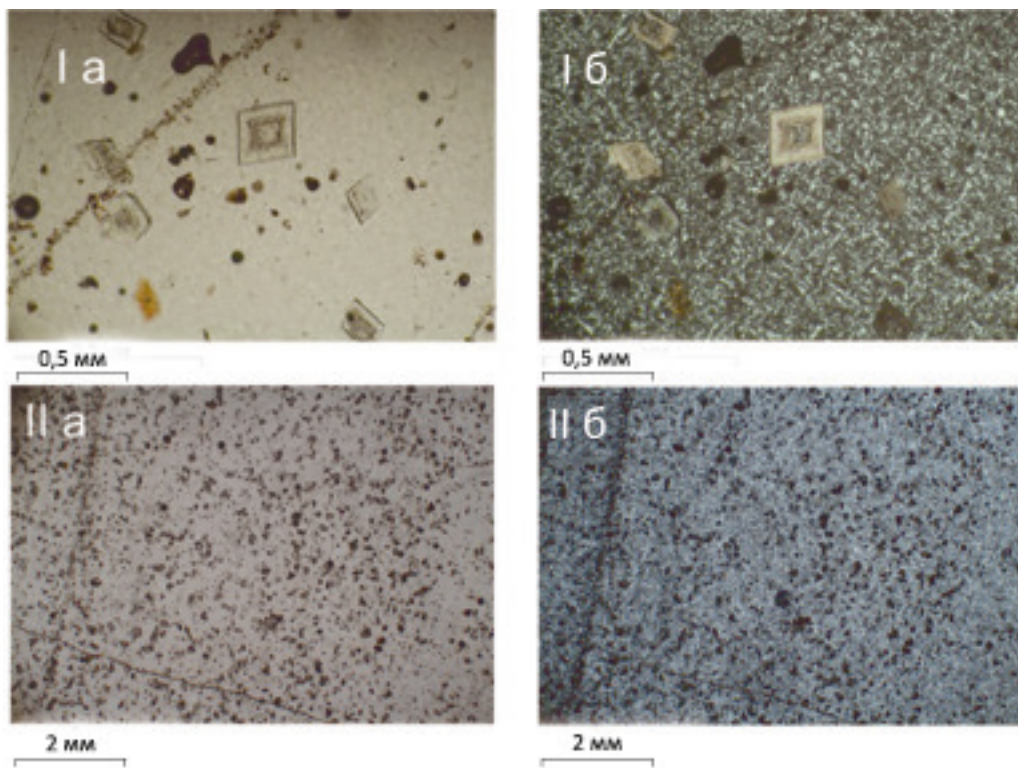


Рис. 3. Часто встречаемые частицы в породах кремнистого горизонта

I — кристаллы доломита, II — оолиты и пеллеты фосфата, а — николи параллельно, б — николи скрещены

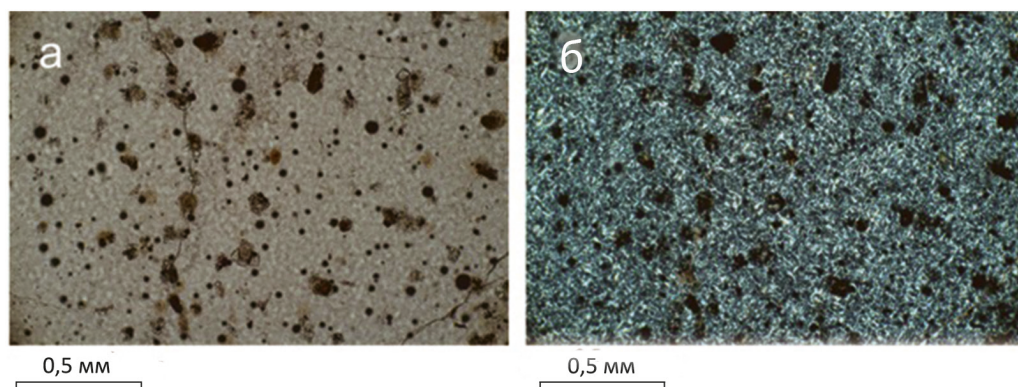


Рис. 4. Микрочастицы на оолитах и пеллетах фосфата в породах кремнистого горизонта

а — николи параллельны, б — николи скрещены

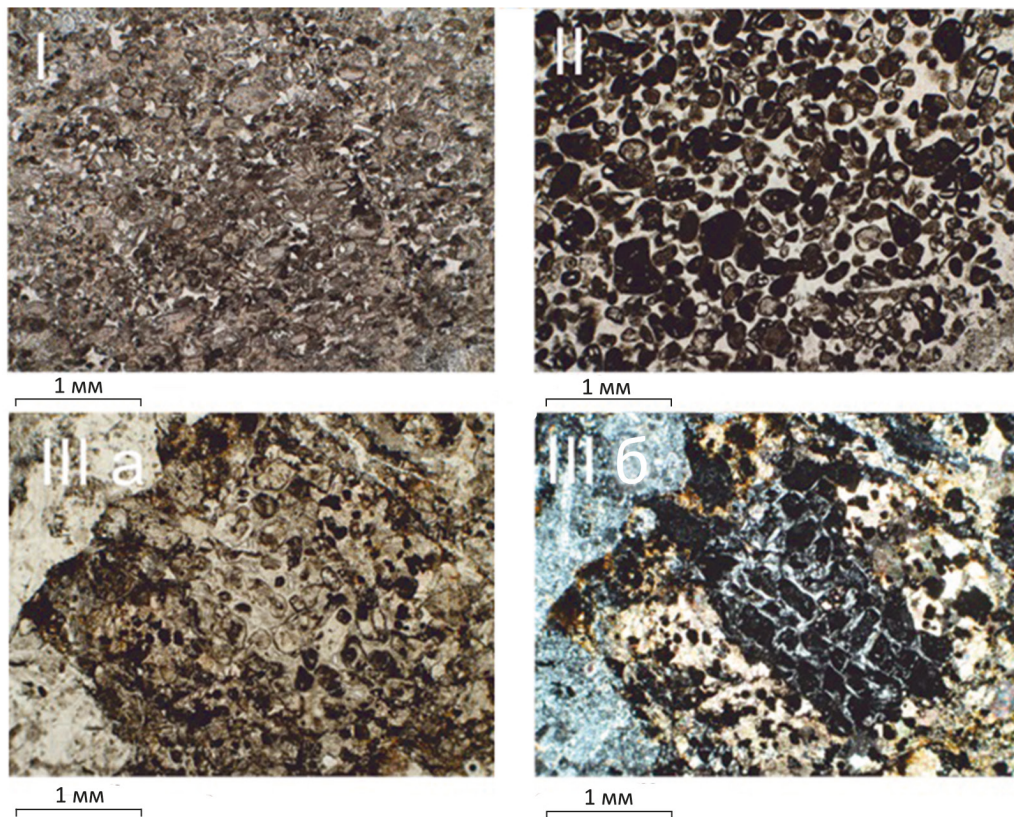


Рис. 5. Породы верхней фосфоритовой пачки (I и II), зернисто-пеллетные и зернисто-оолитовые фосфориты; (III) грубокластические фосфориты, в обломках виден обломок пеллетового фосфорита с кристификационным цементом

а — николи параллельны, б — николи скрещены

Значение $\delta^{18}\text{O}$ в доломитах варьирует от 21,1 до 26,6 ‰, что указывает на отсутствие преобразования С—О-изотопной системы. Фосфоритовая часть представлена смесью доломита, апатита и кремнистого вещества, причем доля некарбонатного материала может достигать 50%. Эти породы отличает общее повышение содержаний Fe, Mn и Sr: так содержание Fe варьирует от 1630 до 4420 мкг/г, Mn — от 1280 до 6210 мкг/г, а Sr — от 270 до 1130 мкг/г. Анализ ковариационных диаграмм позволил проследить сильную зависимость между содержаниями Fe и Mn (рис. 6) и слабую зависимость между содержаниями Fe и Al. Пара Fe и Mn отвечает за показатель постседиментационных преобразований. Однако выше было отмечено, что вмещающие карбонатные породы не были существенно изменены. Следовательно, такая сильная зависимость является следствием общего накопления примесных элементов фосфоритами. Пара Fe и Al может дать представление о загрязнении пробы некарбонатно-фосфатным материалом, захватываемым при частичном разложении образца. Здесь мы также встречаем противоречие в плане полного отсутствия зависимости между долей алюмосиликатного остатка с одной стороны и содержанием Fe и Al, с другой. В этом несогласии, видимо, также отражается обогащение органогенного фосфатного материала довольно широким спектром элементов.

Таблица 1. Содержание основных и примесных элементов в породах гамдинской серии

Номер пробы	Расстояние от подошвы чулактауской свиты, м	Доля карбонатного вещества, %	Содержание, мкг/г							Содержание % масс.				
			Mn	Fe	Sr	Rb	Mg	Ca	Al	Fe/Sr	Mn/Sr	Mg/Ca	SiO ₂	P ₂ O ₅
Карьер Чулактауский														
К 204/16	117	50,1	1 280	1 630	840		6 900	343 600	240	1,94	1,52	0,020	2,68	33,08
К 206/16	115	50,5	3 430	3 940	270		94 100	215 600	1580	15	13	0,436	0,81	5,51
К 210/16	111	84,2	40	3 390	100		100	314 00	660	34	0,40	0,003	0,33	2,94
К 212/16	103	99,9	940	360	101	0,038	121 900	203 100	110	5	13	0,600	0,03	0,04
Карьер Шибилек														
К 219/16	0	99,6	120	460	60		120 200	200 300	180	8	2,0	0,600	0,04	0,03
К 220/16	2	99,0	5 020	1 150	80		115 200	200 900	170	14	63	0,573	0,03	0,05
К 222/16	4	97,6	2 860	280	70		118 600	202 800	260	4	41	0,585	0,05	0,02
К 223/16	6	99,1	530	630	86,8	0,089	125 400	210 800	220	9	8	0,595	0,04	0,02
К 224/16	8	62,6	2 990	3 540	660		30 500	315 100	1230	5	5	0,097	0,75	28,76
К 225/16	9	88,4	810	1 130	70		119 800	203 700	250	16	12	0,588	0,07	0,07
К 226/16	10	82,6	2 530	3 080	1540	4,537	16 000	317 700	3310	3	2,5	0,050	1,32	31,27
К 227/16	12	79,2	3 050	4420	1535	2,735	25 800	322 500	1 880	4	2,7	0,080	2,64	30,56
К 228/16	13	62,1	6 210	1910	430		62 500	269 300	1 550	4	14	0,232	0,54	17,77
К 229/16	14	97,4	6 240	720	80		117 400	202 800	160	9	78	0,579	0,03	0,06
К 230/16	15	93,4	680	710	70		117 700	200 100	280	10	10	0,588	0,07	0,04
К 231/16	16	81,7	2 160	2 270	813	0,973	25 900	311 400	1 630	4	4	0,083	0,68	30,07
К 232/16	17	64,5	1 790	2 180	600		29 800	318 800	360	4	3	0,093	0,34	27,21
К 233/16	18	95,4	7 820	1 660	80		112 400	203 900	210	21	98	0,551	0,05	0,25
К 234/16	19	94,9	7 620	1 200	110		109 900	200 400	150	11	69	0,548	0,03	0,05
К 235/16	20	97,4	600	470	60		117 900	199 800	210	8	10	0,590	0,05	0,04

Разрезы в бассейне р. Шабакты													
МК15-01	-3	96,1	840	600	70	127 000	226 000		8,6	12	0,562		
МК15-02	-8	93,9	1 530	840	70	121 000	215 000		12	22	0,563		
МК15-03	-10	97,3	3 820	940	102,9	0,312	111 210	203 600	13	55	0,546		
МК15-04	50	5,9			827,4	13,16						91,12	2,67
МК15-05	49	10,6	1 140	35 710	620		3 450	477 600	58	1,8	0,007		
МК15-17	48	97,9	2 070	1 190	70	109 110	204 800		17	30	0,533		
МК15-18	59	84,3	8 960	1 680	60	106 780	209 000		28	149	0,511		
МК15-26	35	45,2	370	2 330	740	960	362 600		3,1	0,5	0,003		
МК15-27	41	6,2	1 320	57 200	2010	5 600	326 000		28	0,66	0,017		
МК15-28	43	2,4	4 080	141 640	390	13 860	236 700		363	10	0,059	95,51	0,47
МК15-30	53	95,6	2 710	750	111,8	0,100	114 600	207 500	9	34	0,552		
МК15-31	52,5	65,9	7 320	2340	80	106 220	209 400		29	92	0,507		
МК15-32	52	86,0	1 390	1080	80	104 970	209 700		14	17	0,501	0,62	0,02
МК15-33	49	97,0	1 770	850	111,1	0,200	104 940	209 900	11	22	0,500	2,50	0,06
МК15-34	59	97,3	480	940	50	110 490	214 100		19	10	0,516		
МК15-35	58	97,1	760	590	60	107 880	201 500		10	13	0,535		
МК15-36	60	96,0	90	420	70	100 500	188 500		6	1,3	0,533	0,62	0,05
МК15-37	61	98,8	50	450	50	112 400	210 600		9	1,00	0,534		
МК15-38	64	97,0	120	385	106,9	0,146	122 000	227 200	3,6	1,1	0,537	2,26	0,02
МК15-39	66	97,7	80	2 500	100	113 400	202 000		25	0,80	0,561		
МК15-41	68	96,2	80	700	121,4	0,047	112 000	207 500	9	1,00	0,540		
МК15-42	70	45,5	150	6 500	100	108 200	215 400		65	1,5	0,502		
МК15-43	72	94,4	60	500	124,2	0,244	106 600	201 700	5,6	0,67	0,529	4,52	0,01
МК15-48	102	1,25	5 640	553 300	2 250	10 500	165 800		246	2,5	0,063	97,39	0,18
МК15-49	103	1,7	3 090	215 000	1 320	18 200	270 400		163	2,3	0,067		
МК15-50	105	11,7			1 654,5	7,918						81,66	5,11

Примечание. Измерение элементного состава проводилось атомно-абсорбционным методом, оксиды измерялись рентгенофлуоресцентным методом, жирным выделены значения, полученные методом изотопного разбавления.

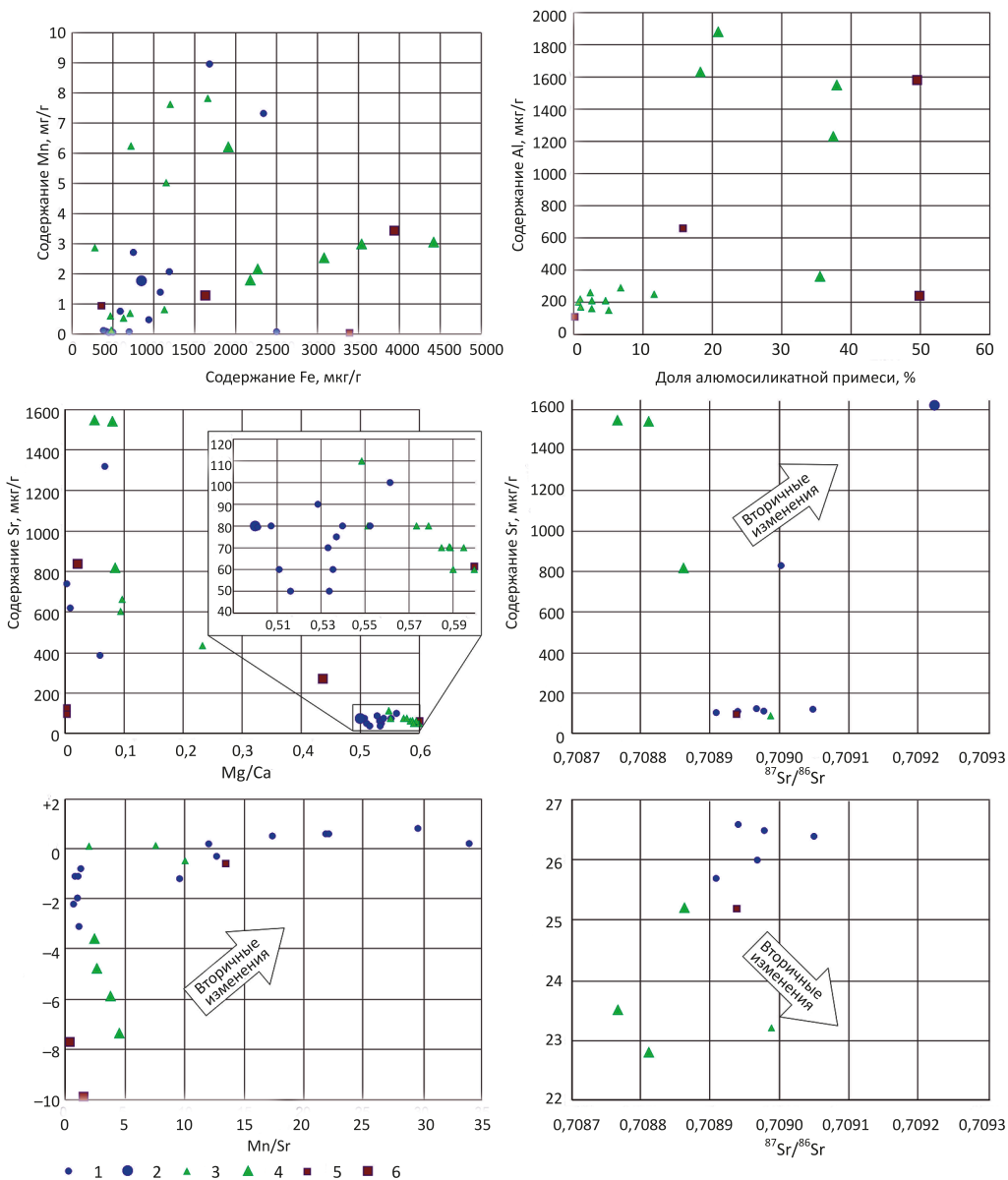


Рис. 6. Ковариационные диаграммы для пород чулактауской свиты

1 — карбонатные породы из точки отбора № 1 (см. рис. 1, в); 2 — фосфориты из точки отбора №1 с рис. 1в; 3 — карбонатные породы, отобранные на карьере месторождения Чийлибулак; 4 — фосфориты, отобранные на карьере месторождения Чийлибулак; 5 — карбонатные породы, отобранные на отвале карьера Чулактауский; 6 — фосфориты, отобранные на отвале карьера Чулактауский

По химическому составу фосфориты отличаются от вмещающих их пород концентрациями Sr, собственно P, а также большей долей кремнистой составляющей.

Породы горизонта «бурых» доломитов не подходят для изотопных исследований, так как высокое содержание Fe и Mn в этих породах указывает на процессы, которые, скорее всего, вызвали изменение первичного изотопного состава.

Породы верхней части кыршабактинской свиты, подстилающей чулактаускую, также сложены доломитом с небольшой примесью алюмосиликатного материала (доля примеси не более 6%). Здесь содержание Mn от 840 до 3820 мкг/г, это еще выше, чем в доломитах чулактауской свиты, а содержание Fe, наоборот, ниже — от 600 до 940 мкг/г (табл. 1). Однако концентрация Sr также невелика — 60–70 мкг/г. Отсутствие прямой корреляции между содержаниями Fe и Mn, Fe и количеством алюмосиликатной примеси, а также значение $\delta^{18}\text{O}$ около 25‰ (рис. 6) позволяют считать, что изученные пробы наименее изменены вторичными процессами. Вероятно, исследованный в них изотопный состав Sr также будет отражать эту характеристику бассейна седиментации. Далее мы увидим, что для этих пород получено самое низкое значение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$.

Нерастворимый остаток изученных образцов из этих двух стратиграфических подразделений представлен в основном кварцем, очень редко встречаются небольшие примеси калиевого полевого шпата и смектита.

Изучение изотопного состава углерода показало следующее. Кривая изменения значения $\delta^{13}\text{C}$ находится в низкой положительной области (0,2–0,6‰) в разрезе кыршабактинской свиты и постепенно смещается в отрицательную область вверх по разрезу от 0,8 до –3,1‰ (табл. 2). Причем была установлена следующая зависимость: с увеличением доли фосфатного вещества значение $\delta^{13}\text{C}$ сильно падает, вплоть до –9,9‰ (рис. 7). Также подмечено, что положительные значения $\delta^{13}\text{C}$ в образцах, отобранных в естественных обнажениях бассейна р. Шабакты, характерны для пород с высоким соотношением Mn/Sr (рис. 6). Наименьшее соотношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ наблюдается в образце доломита кыршабактинской свиты и составляет 0,70839. Первичный изотопный состав Sr образцов чулактауской свиты находится в интервале от 0,70877 до 0,70905 (табл. 2). Изотопные составы Sr фосфоритов и вмещающих их карбонатов не сильно различаются. Замечено, что более известковистые разности характеризуются значением $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} < 0,7089$, а у доломитовых значение этого соотношения больше. Для наиболее обогащенных примесными элементами окремненных разностей оно повышенное ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,70922$).

Изотопный состав Nd фосфоритов чулактауской свиты, пересчитанный на отметку 520 млн лет назад, составил 0,51153–0,51156; соответственно, значение $\epsilon_{\text{Nd}}(520)$ меняется от –8,5 до –9,1.

5. Обсуждение результатов

Хемогенные породы образуются непосредственно из раствора или коллоида на морском/озерном дне, и при этом в их составе сохраняется изотопный состав воды бассейна седиментации. То же самое происходит и при накоплении органогенно-осадочных пород, поскольку живые организмы строят свои скелеты из веществ, растворенных в воде и придонном слое осадка. При накоплении такого осадка, например карбонатов, в кристаллическую решетку в позицию Ca легко входит Sr.

Таблица 2. Rb—Sr- и C—O-изотопные характеристики пород тамдинской серии

Номер пробы	Содержание, мкг/г		$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	Измеренное отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Первичное отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\pm 2\text{SD}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$, ‰	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$, ‰
	Sr	Rb						
Карьер Чулактауский								
К 204/16							-9,9	21,1
К 210/16							-7,7	21,9
К 212/16	101	0,038	0,00109	0,708946	0,708938	0,000022	-0,6	25,2
Карьер Шиблилик								
К 219/16							0,1	23,6
К 220/16							-0,6	23,1
К 223/16	86,8	0,089	0,00297	0,709009	0,708988	0,000017	0,1	23,2
К 224/16							-7,4	25,4
К 226/16	1540	4,540	0,00853	0,708828	0,708767	0,000017	-3,6	23,5
К 227/16	1535	2,740	0,00516	0,708848	0,708811	0,000004	-4,8	22,8
К 231/16	813	0,973	0,00346	0,708887	0,708862	0,000008	-5,9	25,2
К 233/16							-0,6	22,1
К 235/16							-0,5	25,2
Разрезы в бассейне р. Шабакты								
МК15-01							0,2	26,0
МК15-02							0,6	26,5
МК15-03	102,9	0,312	0,00877	0,708456	0,708391	0,000011	0,4	26,1

МК15-04	827,4	13,16	0,04601	0,709343	0,709002	0,000013		
МК15-17							0,8	26,6
МК15-18							-1,1	26,9
МК15-30	111,8	0,100	0,00258	0,708996	0,708977	0,000012	0,2	26,5
МК15-32							0,5	26,1
МК15-33	111,1	0,200	0,00521	0,708978	0,708939	0,000012	0,6	26,6
МК15-34							-1,2	25,2
МК15-35							-0,3	25,7
МК15-36							-0,8	26,0
МК15-37							-1,1	26,5
МК15-38	106,9	0,146	0,00396	0,708937	0,708908	0,000009	-3,1	25,7
МК15-39							-1,1	25,8
МК15-41	121,4	0,047	0,00112	0,709056	0,709048	0,000011	-2,0	26,4
МК15-43	124,2	0,244	0,00568	0,709009	0,708967	0,000009	-2,2	26,0
МК15-50	1654,5	7,920	0,01385	0,709324	0,709221	0,000009		

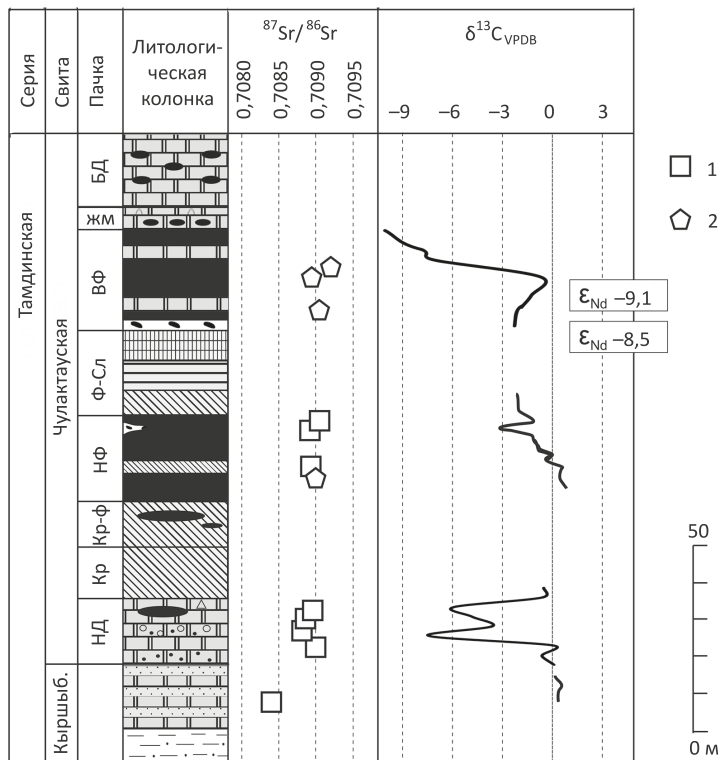


Рис. 7. Распределение изотопных характеристик по разрезу тамдинской серии

Наименее измененные породы, пригодные для целей изотопной стратиграфии: 1 — карбонаты; 2 — фосфориты; остальные знаки см. рис. 2

При этом фиксируется изотопный состав Sr среды седиментации, причем последний в водах Мирового океана (в том числе и континентальных морях, связанных с океаном) одинаков в каждый момент геологического времени (Kuznetsov, et al., 2003, 2014; Banner, 2004). Однако он изменяется во времени в результате вариаций соотношения масс двух главных потоков вещества — мантийного, содержащего Sr, обедненный ^{87}Sr изотопом, и континентального, в различной мере обогащенного ^{87}Sr . Первый из этих потоков формируется за счет взаимодействия морской воды с мантийными породами, а второй — за счет сноса поверхностными и подземными водами продуктов выветривания пород континентальной коры. Также следует помнить о Sr, поступающем при разрушении и перекристаллизации карбонатных отложений, образовавшихся в недалеком прошлом и находящихся до сих пор в пределах морских бассейнов. Изотопные составы Sr в таком потоке отличается от такового в воде Мирового океана лишь в четвертом знаке после запятой, но объем его тоже значительный. Время пребывания Sr в морской воде примерно на 3 порядка больше, чем время полного перемешивания воды в океане, поэтому происходит гомогенизация изотопного состава Sr в воде до момента его фиксации в осадке. На сегодняшний день существует достаточно обширная база данных (Kuznetsov, et al., 2003, 2014; Halverson, et al., 2005, 2010; Sawaki, et al., 2008; Xiao, et al., 2012), на основе

которой построена кривая вариации изотопного состава Sr в палеоокеане. За ее основу взяты осадочные карбонатные последовательности, имеющие геохронологическую привязку.

Сравнение изотопных характеристик пород Малого Каратау с кривыми вариаций изотопного состава C и Sr типовых разрезов показало следующее. Наименьшее значение изотопного состава Sr в породах кыршабактинской свиты (0,70839) соответствует таковому и в средне-, и в раннекембрийских разрезах. Изотопный состав C в начале кембрийского времени характеризуется отчетливыми отрицательными значениями $\delta^{13}\text{C}$ (Brasier, et al., 1990, 1996; Ishikawa, et al., 2008; Maloof, et al., 2010), а в том же кембрии на отметке 520 млн лет назад значения $\delta^{13}\text{C}$ находятся возле нуля, при этом соотношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ варьирует в интервале 0,7083–0,7084, что полностью соответствует значениям для пород кыршабактинской свиты.

Кембрийские отложения, изученные в районе Кепинг (Keping) Таримского блока в Китае (Wang, et al., 2011), имеют изотопный состав Sr, схожий с таковым, полученным для пород чулакtausкой свиты. Здесь кембрийский уровень представлен 500-метровым разрезом, сложенным переслаиванием равномернозернистых доломитов и известняков с редкими прослоями ангидрита, в основании разреза выявлены пластовые фосфориты и сланцы. Эти породы хорошо охарактеризованы палеонтологическими остатками и, таким образом, хорошо привязаны к геохронологической шкале. Соотношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ изменяется в широких пределах — от 0,708729 до 0,709947, как и значение $\delta^{13}\text{C}$, варьирующееся от –4 до 4‰. Причем для свиты Вусонгер (Wusongger Formation) средней части кембрия изотопный состав Sr меняется в интервале 0,70889–0,70901, а в перекрывающей ее свите Шайлик (Shayilik Formation) падает до 0,70873. Значение $\delta^{13}\text{C}$ плавно уменьшается от подошвы свиты Вусонгер к средней части свиты Шайлик от 3 до –4‰. Такие значения характерны и для пород чулакtausкой свиты (рис. 8). Авторы (Wang, et al., 2011) на основе палеонтологических и хемотратиграфических корреляций показывают, что время накопления пород свит Вусонгер (Wusongger Formation) и Шайлик (Shayilik Formation) находится в пределах стадий 4 и 5 на границе серий 2 и 3 кембрия (по Международной хроностратиграфической таблице), что соответствует интервалу 514–504 млн лет назад.

На основе изучения карбонатных последовательностей Скалистых гор и Великого бассейна США построены детальные кривые вариаций изотопного состава Sr и C кембрия (Montañez, et al., 2000). Сопоставление с ними кривых вариаций, полученных для пород чулакtausкой свиты, показывает, что последние формировались ранее 509 млн лет назад. В рамках Международной программы по геонаукам «Революционные изменения среды от раннего к среднему палеозою» (International Geoscience Programme (IGCP) 591) при обосновании международной стратиграфической схемы были построены обобщенные кривые изменения изотопного состава Sr и C вод кембрийского океана (Babcock, et al., 2015; Saltzman and Thomas, 2012). Сопоставление кривых вариаций этого показателя, полученных для наименее измененных карбонатных пород чулакtausкой свиты Малого Каратау, с обобщенной кривой его вариаций в кембрийском океане показало, что они могли формироваться с середины кембрия (514–500 млн лет назад, см. рис. 8). Эскурсы в поле отрицательных значений $\delta^{13}\text{C}$, а также приведенные выше сравнения позволяют сузить временной отрезок, в течение которого формировались эти породы, до интервала 520–509 млн лет назад.

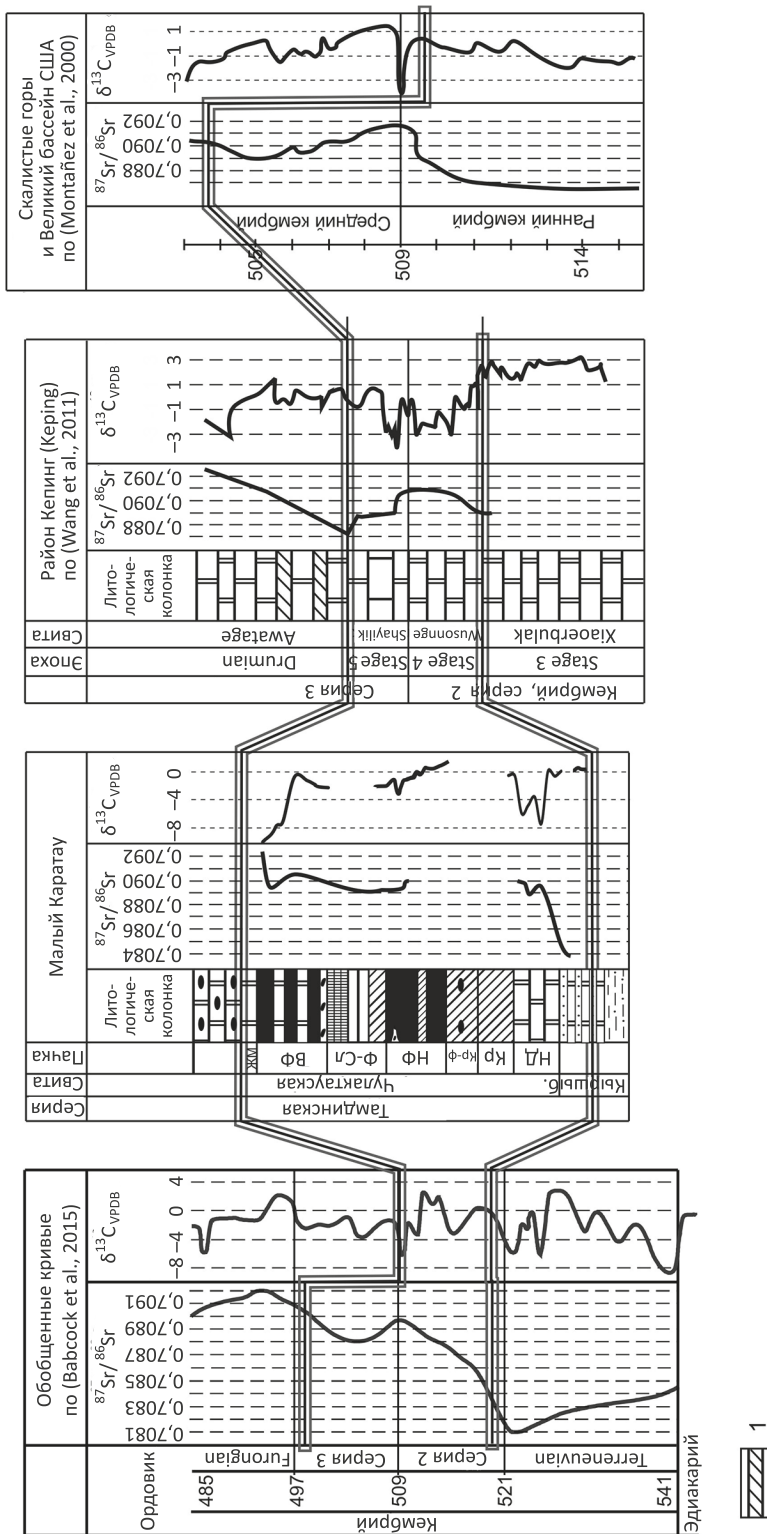


Рис. 8. Сопоставление изотопных характеристик типовых геохронологически обоснованных разрезов кембрия и обобщенных кривых Sr- и C-изотопных вариаций с кривыми измерения этих же характеристик в тамдинском бассейне
1 — гипс; остальные обозначения см. рис. 2

Обнаруженные нами резкие экскурсы изотопного состава С до $-9,9\text{‰}$ приурочены к образцам пород с высоким содержанием Р (в P_2O_5), равным 17–33% масс. Известно, что значение $\delta^{13}\text{C}$ уменьшается в том числе за счет того, что живые организмы поглощают легкий изотоп ^{12}C . О высокой биопродуктивности изученных пород говорит также их повышенная фосфатность, поскольку микроорганизмы способны накапливать в себе элемент-нутриент Р. Вероятно, попадание продуктов окисления органического вещества в эти породы привело к локальному понижению значения $\delta^{13}\text{C}$ в образце. В таком случае резкие изменения изотопного состава С можно считать местными аномалиями и не следует сопоставлять их с глобальными событиями.

Осадочные фосфориты способны концентрировать редкоземельные элементы, и в частности Nd, из придонных вод. Среднее значение ϵ_{Nd} вод морей тектонически пассивных окраин в кембрии изменялось от -10 до -5 (Shaw and Wasserburg, 1985). Значение ϵ_{Nd} чулактауских фосфоритов находится около -9 , т.е. они формировались в бассейне на окраине блока с тектонически пассивным режимом. Также в пользу пассивного режима шельфа свидетельствует обилие захороненных органических остатков, которые в свое время, вероятно, послужили концентраторами Р.

6. Заключение

Кембрийские отложения Малого Каратау накапливались в пассивном тектоническом режиме в пределах шельфового моря и на сегодняшний день представляют собой протяженные последовательности северо-западного простирания. Изученные фосфатные породы и вмещающие их карбонаты по петрографическим и геохимическим признакам претерпели небольшие вторичные изменения, поэтому полученные по ним данные хорошо отражают изотопный состав седиментированной воды. В породах кыршабактинской свиты минимальное соотношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,70839$, а изотопный состав С варьирует от $0,2$ до $0,6\text{‰}$, что соответствует изотопному составу воды нижнего кембрия. Изотопный состав Sr фосфатоносной чулактауской свиты изменяется от $0,70877$ до $0,70905$, значение $\delta^{13}\text{C}$ изменяется от $-3,1$ до $0,8\text{‰}$. При сопоставлении с кривыми вариаций, полученных для кембрийских разрезов, было установлено, что фосфоритонакопление в пределах бассейна Малого Каратау происходило 520–509 млн лет назад.

Полученные данные и результаты их анализа указывают на то, что месторождения Р формировались дискретно по времени. Можно назвать как минимум два периода их формирования в течение кембрия: ранне- (520 млн лет назад) и среднекембрийский (510 млн лет назад), как раз к последнему относится Каратауское месторождение.

Авторы выражают искреннюю благодарность А. С. Гибшеру и Д. В. Алексееву за предоставление информации о местоположении продуктивных горизонтов и помощь в проведении экспедиционных работ. Авторы признательны Г. А. Докукиной и О. А. Спичак за обеспечение точности изотопных исследований. Также авторы благодарны Борису Глебовичу Покровскому за критические замечания и ценные

указания по улучшению качества работы. Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ №15-05-04344 и Минобрнауки РФ № 5.2324.2017/ПЧ.

Литература

- Геология, 1986 / Абдулин, А. А., Чимбулатов, М. А., Ергалиев, Г. Х. (под ред.), Наука, Алма-Ата.
- Еганов, Э. А., Розанов, А. Ю., Жегалло, Е. А., 1999. Хубсугульский фосфоритоносный бассейн (ХФБ), Монголия, Россия, в: Природа фосфатных зерен и фосфоритов крупнейших бассейнов мира. Дальнаука, Владивосток, 32–40.
- Еганов, Э. А., Советов, Ю. К., 1979. Каратау — модель региона фосфоритонакопления. Наука, Новосибирск.
- Еганов, Э. А., Ергалиев, Г. Х., Ильин, А. В., Краснов, А. А., 1984. Казахстан. Каратауский фосфоритоносный бассейн. Путеводитель экскурсии 045, в: 27-й международный геологический конгресс. Наука, Москва.
- Alexeiev, D. V., Cook, H. E., Buvtyshkin, V. M., Golub, L. Ya., 2009. Structural evolution of the Ural—Tian Shan junction: A view from Karatau ridge, South Kazakhstan. *Comptes Rendus Geoscience* 341, 287–297. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2008.12.004>.
- Babcock, L. E., Peng, S.-C., Brett, C. E., Zhu, M.-Y., Ahlberg, P., Bevis, M., Robison, R. A., 2015. Global climate, sea level cycles, and biotic events in the Cambrian Period. *Palaeoworld* 24, Is. 1–2, 5–15. <http://dx.doi.org/10.1016/j.palwor.2015.03.005>.
- Banner, J. L., 2004. Radiogenic isotopes: systematics and applications to earth surface processes and chemical stratigraphy. *Earth-Science Reviews* 65, 141–194. [https://doi.org/10.1016/S0012-8252\(03\)00086-2](https://doi.org/10.1016/S0012-8252(03)00086-2).
- Bengtson, S., 1994. The advent of animal skeletons, in: Bengtson, S. (Ed.), *Early Life on Earth*. Nobel Symposium 84, 412–425.
- Brasier, M. D., Shields, G., Kuleshov, V. N., Zhegallo, E. A., 1996. Integrated chemo- and biostratigraphic calibration of early animal evolution: Neoproterozoic-early Cambrian of southwest Mongolia. *Geological Magazine* 133, 4, 445–485.
- Brasier, M. D., Magaritz, M., Corfield, R., Hulin, L., Xiche, W., Lin, O., Zhiwen, J., Hamdi, B., Tinggui, H., Fraser, A. G., 1990. The carbon- and oxygen-isotope record of the Precambrian-Cambrian boundary interval in China and Iran and their correlation. *Geological Magazine* 127, 4, 319–332.
- Geyer, G., Shergold, J., 2000. The quest for internationally recognized divisions of Cambrian time. *Episodes* 23, 188–195.
- Halverson, G. P., Hoffman, P. F., Schrag, D. P., Maloof, A. C., Rice, A. H. N., 2005. Toward a Neoproterozoic composite carbon-isotope record. *GSA Bulletin* 117, 9/10, 1181–1207.
- Halverson, G. P., Wade, B. P., Hurtgen, M. T., Barovich, K. M., 2010. Neoproterozoic chemostratigraphy. *Precambrian Research* 182(4), 337–350. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2010.04.007>.
- Ishikawa, T., Ueno, Y., Komiya, T., Sawaki, Y., Han, J., Shu, D., Li, Y., Maruyama, S., Yoshida, N., 2008. Carbon isotope chemostratigraphy of a Precambrian/Cambrian boundary section in the Three Gorge area, South China: prominent global-scale isotope excursions just before the Cambrian explosion. *Gondwana Research* 14, 193–208. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2007.10.008>.
- Kaufman, A. J., Knoll, A. H., 1995. Neoproterozoic variations in the C-isotopic composition of seawater: stratigraphic and biogeochemical implications. *Precambrian Research* 73(1–4), 27–49.
- Kholodov, V. N., Nedumov, R. I., 2009. Association of manganese ore and phosphorite-bearing facies in sedimentary sequences: communication 2. Co-occurrence and paragenesis of P and Mn in Lower Paleozoic and Precambrian sediments. *Lithology and Mineral Resources* 44(2), 152–173.
- Kirschvink, J. L., Hagadorn, J. W., 2000. Grand unified theory of biomineralization, in: Bäuerlein, E. (Ed.), *The Biomineralisation of Nano- and Micro-structures*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 139–150.
- Kolodny, Y., Luz, B., 1992. Isotope signatures in phosphate deposits: formation and diagenetic history, in: Clauer, N., Chaidhuri, S. (Eds.), *Isotopic signatures and sedimentary records*. Springer-Verlag.
- Kuznetsov, A. B., Gorokhov, I. M., Mel'nikov, N. N., Konstantinova, G. V., Kutyavin, E. P., Semikhatov, M. A., 2003. Sr isotope composition in carbonates of the Karatau Group, southern Urals, and standard curve of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variations in the Late Riphean Ocean. *Stratigraphy and Geological Correlation* 11(5), 415–449.
- Kuznetsov, A. B., Gorokhov, I. M., Semikhatov, M. A., 2014. The Sr isotope chemostratigraphy as a tool for solving stratigraphic problems of the Upper Proterozoic (Riphean and Vendian). *Stratigraphy and Geological Correlation* 22(6), 553–575.

- Maloof, A. C., Porter, S. M., Moore, J. L., Dudás, F. Ö., Bowring, S. A., Higgins, J. A., Fike, D. A., Eddy, M. P., 2010. The earliest Cambrian record of animals and ocean geochemical change. *Geological Society of America Bulletin* 122, 1731–1774. <https://doi.org/10.1130/B30346.1>.
- Meert, J. G., Gibsher, A. S., Levashova, N. M., Grice, W. C., Kamenov, G. D., Ryabinin, A. B., 2011. Glaciation and ~770 Ma Ediacara (?) fossils from the Lesser Karatau microcontinent, Kazakhstan. *Gondwana Research* 19, 867–880. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2010.11.008>.
- Montañez, I. P., Banner, J. L., Mack, L. E., Musgrove, M., Osleger, D. A., 2000. Evolution of the Sr and C isotope composition of Cambrian oceans. *GSA Today* 10, 1–7.
- Ovchinnikova, G. V., Kuznetsov, A. B., Gorokhov, I. M., Letnikova, E. F., Kaurova, O. K., Gorokhovskii, B. M., 2011. U-Pb age and Sr-chemostratigraphy of limestone from the Sorna Formation, Azyr-Tal Range, Kuznetsk Alatau. *Doklady Earth Sciences* 437(1), 331–334.
- Peng, S., Babcock, L. E., Cooper, R. A., 2012. The Cambrian Period, in: Gradstein, F. M., Ogg, J. G., Schmitz, M., Ogg, G. (Eds.), *The Geologic Time Scale*, Elsevier, Boston, 437–488. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59425-9.00019-6>
- Popov, L. E., Bassett, M. G., Zhemchuzhnikov, V. G., Holmer, L. E., Klishevich, I. A., 2009. Gondwanan faunal signatures from early Paleozoic terranes of Kazakhstan and Central Asia: evidence and tectonic implications, in: Bassett, M. G. (Ed.), *Early Paleozoic Peri-Gondwana Terranes: New Insights from Tectonics and Biogeography*: Geological Society of London, Special Publications, 325, 23–64.
- Revyako, N. M., Kostitsyn, Y. A., Bychkova, Y. V., 2012. Interaction between a mafic melt and host rocks during formation of the Kivakka layered intrusion, North Karelia. *Petrology* 20(2), 101–119.
- Saltzman, M. R., Thomas, E., 2012. Carbon isotope stratigraphy, in: Gradstein, F. M., Ogg, J. G., Schmitz, M., Ogg, G. (Eds.), *The Geologic Time Scale*. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-59425-9.00011-1>.
- Sawaki, Y., Ohno, T., Fukushi, Y., Komiya, T., Ishikawa, T., Hirata, T., Maruyama, S., 2008. Sr isotope excursion across the Precambrian — Cambrian boundary in the Three Gorges area, South China. *Gondwana Research*, 14, 134–147. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2007.11.002>.
- Shaw, H. F., Wasserburg, G. J., 1985. Sm—Nd in marine carbonates and phosphates: implications for Nd isotopes in seawater and crustal ages. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 503–518.
- Weiser, J., 1983. Trace elements and isotopes in sedimentary carbonate. *Carbonates: mineralogy and chemistry. Reviews in Mineralogy* 11(2), 260–299.
- Vishnevskaya, I. A., Letnikova, E. F., 2013. Chemostratigraphy of the Vendian-Cambrian carbonate sedimentary cover of the Tuva-Mongolian microcontinent. *Russian Geology and Geophysics* 54, 567–586. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rgg.2013.04.008>.
- Wang, X., Hu, W., Yao, S., Chen, Q., Xie, X., 2011. Carbon and strontium isotopes and global correlation of Cambrian Series 2 — Series 3 carbonate rocks in the Keping area of the northwestern Tarim Basin, NW China. *Marine and Petroleum Geology* 28, 992–1002. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2011.01.006>
- Xiao, S., McFadden, K. A., Peek, S., Kaufman, A. J., Zhou, C., Jiang, G., Hu, J., 2012. Integrated chemostratigraphy of the Doushantuo Formation at the northern Xiaofenghe section (Yangtze Gorges, South China) and its implication for Ediacaran stratigraphic correlation and ocean redox models. *Precambrian Research* 192–195, 125–141. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2011.10.021>
- Zhu, R., Li, X., Hou, X., Pan, Y., Wang, F., Deng, C., He, H., 2009. SIMS U—Pb zircon age of a tuff layer in the Meishucun section Yunnan, southwest China: constraint on the age of the Precambrian — Cambrian boundary. *Sci China Ser. D: Earth Science* 52, 1385–1392.

Статья поступила в редакцию 22 февраля 2018 г.

Статья рекомендована в печать 4 июля 2018 г.

Контактная информация:

Вишневская Ирина Андреевна — vishia@igm.nsc.ru

Малов Виктор Игоревич — tillitomer@gmail.com

Солошенко Наталья Геннадьевна — nats_igg@mail.ru

Летникова Анна Феликсовна — leto-y@mail.ru

Киселева Валентина Юрьевна — tina@igm.nsc.ru

Иванов Александр Владимирович — ivanov-tunguska@mail.ru

Isotopic and geochemical characteristics of Cambrian phosphorites of Karatau Basin (Southern Kazakhstan)

I. A. Vishnevskaya^{1,2}, V. I. Malov^{1,2}, N. G. Soloshenko³,
A. F. Letnikova⁴, V. Yu. Kiseleva¹, A. V. Ivanov^{1,4}

¹ Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Russian Academy of Sciences, Siberian Branch, 3, Koptyug Pr. Novosibirsk, 630090, Russian Federation

² Novosibirsk State University, 2, ul. Pirogova, Novosibirsk, 630090, Russian Federation

³ Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, Russian Academy of Sciences, Ural Branch, 15, Vonsovskii str., Yekaterinburg, 620016, Russian Federation

⁴ Irkutsk State University, 1, K. Marksa str. Irkutsk, 664003, Russian Federation

For citation: Vishnevskaya I. A., Malov V. I., Soloshenko N. G., Letnikova A. F., Kiseleva V. Yu., Ivanov A. V. Isotopic and geochemical characteristics of Cambrian phosphorites of Karatau Basin (Southern Kazakhstan). *Vestnik of Saint Petersburg University. Earth Sciences*, 2018, vol. 63, issue 3, pp. 267–290. <https://doi.org/10.21638/spbu07.2018.302> (In Russian)

The article is devoted to studying of isotope-geochemical characteristics of phosphorite and the enclosing carbonate Karatau Phosphorus deposit. As a result of the work on the identification of the least altered rocks, the primary isotopic composition of Sr, C and O in the water of the Karatau basin was established, as well as the isotopic composition of Nd phosphorites. Kyrshabakty Formation underlying phosphorite characterized $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio 0.70839, $\delta^{13}\text{C}$ value ranges from +0.2 to 0.6 ‰. The primary Sr isotopic composition of the phosphate-bearing Chulaktau Formation, varies from 0.70877 to 0.70905, and the carbon isotope composition ranges from –3.1 to 0.8 ‰. Based on these data, the sedimentation interval of these rocks was established. Phosphate accumulation within the Karatau basin occurred in the range of 520–509 million years ago as a result of biogenic precipitation of the phosphorus of ocean water on the shelf of the passive margin of the continent.

Keywords: chemostratigraphy, strontium, neodymium, reconstruction of sedimentary basin.

References

- Alexeiev, D. V., Cook, H. E., Buvtyshkin, V. M., Golub, L. Ya., 2009. Structural evolution of the Ural — Tian Shan junction: A view from Karatau ridge, South Kazakhstan. *Comptes Rendus Geoscience* 341, 287–297. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2008.12.004>.
- Babcock, L. E., Peng, S.-C., Brett, C. E., Zhu, M.-Y., Ahlberg, P., Bevis, M., Robison, R. A., 2015. Global climate, sea level cycles, and biotic events in the Cambrian Period. *Palaeoworld* 24, Is.1–2, 5–15. <http://dx.doi.org/10.1016/j.palwor.2015.03.005>.
- Banner, J. L., 2004. Radiogenic isotopes: systematics and applications to earth surface processes and chemical stratigraphy. *Earth-Science Reviews* 65, 141–194. [https://doi.org/10.1016/S0012-8252\(03\)00086-2](https://doi.org/10.1016/S0012-8252(03)00086-2)
- Bengtson, S., 1994. The advent of animal skeletons, in: Bengtson, S. (Ed.), *Early Life on Earth*. Nobel Symposium 84, 412–425.
- Brasier, M. D., Magaritz, M., Corfield, R., Hulin, L., Xiche, W., Lin, O., Zhiwen, J., Hamdi, B., Tinggui, H., Fraser, A. G., 1990. The carbon- and oxygen-isotope record of the Precambrian-Cambrian boundary interval in China and Iran and their correlation. *Geological Magazine* 127, 4, 319–332.
- Brasier, M. D., Shields, G., Kuleshov, V. N., Zhegallo, E. A., 1996. Integrated chemo- and biostratigraphic calibration of early animal evolution: Neoproterozoic-early Cambrian of southwest Mongolia. *Geological Magazine* 133, 4, 445–485.
- Eganov, E. A., Rozanov, A. Yu., Zhegallo, E. A., 1999. Khubsugul'skii fosforitonasnyi bassein (KhFB), Mongoliia, Rossiia [The Hubsugul phosphorite basin (HFB), Mongolia, Russia], in: *Priroda fosfatnykh zeren i fosforitov krupneishikh basseinov mira* [Nature of phosphate grains and phosphorites of the world's largest basins]. *Dal'nauka, Vladivostok*, 32–40. (In Russian)

- Eganov, E. A., Sovetov, Y. K., 1979. Karatau — model' regiona fosforitonakopeniia [Karatau — a model for phosphorite deposition]. Nauka, Novosibirsk. (In Russian)
- Eganov, E. A., Ergaliev, G. Kh., Ilyin, A. V., Krasnov, A. A., 1984. Kazakhstan. Karatauskii fosforitonosnyi bassein. Putevoditel' ekskursii 045 [Kazakhstan. Karatau phosphorite basin. Excursion guide 045]. 27-i mezhdunarodnyi geologicheskii kongress, Nauka, Moscow. (In Russian)
- Geologia [Geology], 1986. Abdulin, A. A., Chimbulatov, M. A., Ergaliev, G. Kh. (Eds.). Nauka, Alma-Ata. (In Russian)
- Geyer, G., Shergold, J., 2000. The quest for internationally recognized divisions of Cambrian time. *Episodes* 23, 188–195.
- Halverson, G. P., Hoffman, P. F., Schrag, D. P., Maloof, A. C., Rice, A. H. N., 2005. Toward a Neoproterozoic composite carbon-isotope record. *GSA Bulletin* 117, 9/10, 1181–1207.
- Halverson, G. P., Wade, B. P., Hurtgen, M. T., Barovich, K. M., 2010. Neoproterozoic chemostratigraphy. *Precambrian Research* 182(4), 337–350. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2010.04.007>
- Ishikawa, T., Ueno, Y., Komiya, T., Sawaki, Y., Han, J., Shu, D., Li, Y., Maruyama, S., Yoshida, N., 2008. Carbon isotope chemostratigraphy of a Precambrian/Cambrian boundary section in the Three Gorge area, South China: prominent global-scale isotope excursions just before the Cambrian explosion. *Gondwana Research* 14, 193–208. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2007.10.008>.
- Kaufman, A. J., Knoll, A. H., 1995. Neoproterozoic variations in the C-isotopic composition of seawater: stratigraphic and biogeochemical implications. *Precambrian Research* 73(1–4), 27–49.
- Kholodov, V. N., Nedumov, R. I., 2009. Association of manganese ore and phosphorite-bearing facies in sedimentary sequences: communication 2. Co-occurrence and paragenesis of P and Mn in Lower Paleozoic and Precambrian sediments. *Lithology and Mineral Resources* 44(2), 152–173.
- Kirschvink, J. L., Hagadorn, J. W., 2000. Grand unified theory of biomineralization, in: Bäuerlein, E. (Ed.), *The Biomineralisation of Nano- and Micro-structures*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 139–150.
- Kolodny, Y., Luz, B., 1992. Isotope signatures in phosphate deposits: formation and diagenetic history, in: Clauer, N., Chaidhuri, S. (Eds.) *Isotopic signatures and sedimentary records*. Springer-Verlag.
- Kuznetsov, A. B., Gorokhov, I. M., Mel'nikov, N. N., Konstantinova, G. V., Kutyavin, E. P., Semikhatov, M. A., 2003. Sr isotope composition in carbonates of the Karatau Group, southern Urals, and standard curve of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variations in the Late Riphean Ocean. *Stratigraphy and Geological Correlation* 11(5), 415–449.
- Kuznetsov, A. B., Gorokhov, I. M., Semikhatov, M. A., 2014. The Sr isotope chemostratigraphy as a tool for solving stratigraphic problems of the Upper Proterozoic (Riphean and Vendian). *Stratigraphy and Geological Correlation* 22(6), 553–575.
- Maloof, A. C., Porter, S. M., Moore, J. L., Dudás, F. Ö., Bowring, S. A., Higgins, J. A., Fike, D. A., Eddy, M. P., 2010. The earliest Cambrian record of animals and ocean geochemical change. *Geological Society of America Bulletin* 122, 1731–1774. <https://doi.org/10.1130/B30346.1>.
- Meert, J. G., Gibsher, A. S., Levashova, N. M., Grice, W. C., Kamenov, G. D., Ryabinin, A. B., 2011. Glaciation and ~770 Ma Ediacara (?) fossils from the Lesser Karatau microcontinent, Kazakhstan. *Gondwana Research* 19, 867–880. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2010.11.008>.
- Montañez, I. P., Banner, J. L., Mack, L. E., Musgrove, M., Osleger, D. A., 2000. Evolution of the Sr and C isotope composition of Cambrian oceans. *GSA Today*, 10, 1–7.
- Ovchinnikova, G. V., Kuznetsov, A. B., Gorokhov, I. M., Letnikova, E. F., Kaurova, O. K., Gorokhovskii, B. M., 2011. U-Pb age and Sr-chemostratigraphy of limestone from the Sorna Formation, Azyr-Tal Range, Kuznetsk Alatau. *Doklady Earth Sciences* 437(1), 331–334.
- Peng, S., Babcock, L. E., Cooper, R. A., 2012. The Cambrian Period, in: Gradstein, F. M., Ogg, J. G., Schmitz, M., Ogg, G. (Eds.), *The Geologic Time Scale*, Elsevier, Boston, 437–488. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59425-9.00019-6>.
- Popov, L. E., Bassett, M. G., Zhemchuzhnikov, V. G., Holmer, L. E., Klishevich, I. A., 2009. Gondwanan faunal signatures from early Paleozoic terranes of Kazakhstan and Central Asia: evidence and tectonic implications. In: Bassett, M. G. (Ed.), *Early Paleozoic Peri-Gondwana Terranes: New Insights from Tectonics and Biogeography*: Geological Society of London, Special Publications, 325, 23–64.
- Revyako, N. M., Kostitsyn, Y. A., Bychkova, Y. V., 2012. Interaction between a mafic melt and host rocks during formation of the Kivakka layered intrusion, North Karelia. *Petrology* 20(2), 101–119.
- Saltzman, M. R., Thomas, E., 2012. Carbon isotope stratigraphy, in: Gradstein, F. M., Ogg, J. G., Schmitz, M., Ogg, G. (Eds.), *The Geologic Time Scale*. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-59425-9.00011-1>.

- Sawaki, Y., Ohno, T., Fukushi, Y., Komiya, T., Ishikawa, T., Hirata, T., Maruyama, S., 2008. Sr isotope excursion across the Precambrian — Cambrian boundary in the Three Gorges area, South China. *Gondwana Research*, 14, 134–147. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2007.11.002>.
- Shaw, H.F., Wasserburg, G.J., 1985. Sm—Nd in marine carbonates and phosphates: implications for Nd isotopes in seawater and crustal ages. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 503– 518.
- Veiser, J., 1983. Trace elements and isotopes in sedimentary carbonate. *Carbonates: mineralogy and chemistry. Reviews in Mineralogy* 11(2), 260–299.
- Vishnevskaya, I. A., Letnikova, E. F., 2013. Chemostratigraphy of the Vendian-Cambrian carbonate sedimentary cover of the Tuva-Mongolian microcontinent. *Russian Geology and Geophysics* 54, 567–586. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rgg.2013.04.008>.
- Wang, X., Hu, W., Yao, S., Chen, Q., Xie, X., 2011. Carbon and strontium isotopes and global correlation of Cambrian Series 2 — Series 3 carbonate rocks in the Keping area of the northwestern Tarim Basin, NW China. *Marine and Petroleum Geology* 28, 992–1002. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2011.01.006>.
- Xiao, S., McFadden, K. A., Peek, S., Kaufman, A. J., Zhou, C., Jiang, G., Hu, J., 2012. Integrated chemostratigraphy of the Doushantuo Formation at the northern Xiaofenghe section (Yangtze Gorges, South China) and its implication for Ediacaran stratigraphic correlation and ocean redox models. *Precambrian Research* 192–195, 125–141. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2011.10.021>.
- Zhu, R., Li, X., Hou, X., Pan, Y., Wang, F., Deng, C., He, H., 2009. SIMS U—Pb zircon age of a tuff layer in the Meishucun section Yunnan, southwest China: constraint on the age of the Precambrian—Cambrian boundary. *Sci China Ser. D: Earth Science* 52, 1385–1392.

Received: February 22, 2018

Accepted: July 4, 2018

Author's information:

Irina A. Vishnevskaya — vishia@igm.nsc.ru

Viktor I. Malov — tillitomer@gmail.com

Natalia G. Soloshenko — nats_igg@mail.ru

Anna F. Letnikova — leto-y@mail.ru

Valentina Yu. Kiseleva — tina@igm.nsc.ru

Aleksander V. Ivanov — ivanov-tunguska@mail.ru