УДК: 550.422

АНОМАЛИИ РЕДКИХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВИЗЕЙСКИХ ТЕРРИГЕННЫХ И УГЛЕНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ МЕЛЕКЕССКОЙ ВПАДИНЫ (Камский угольный бассейн, Волго-Уральский субрегион): ФАЦИАЛЬНЫЙ И ИХНОФАЦИАЛЬНЫЙ КОНТРОЛЬ

***Уразаева М. Н.*[1], *Мифтахутдинова Д. Н.*[1, 2]**

[1] *ФГАОУ ВО Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань*
[2] *Филиал Казанского (Приволжского) федерального университета в городе Джизаке, г. Джизак*
E-mail: milyausha.urazaeva@kpfu.ru, Dinara.Miftakhutdinova@kpfu.ru

Исследование посвящено закономерностям распределения редких и редкоземельных элементов в визейских терригенных и угленосных отложениях и их связи с фациями и ихнофациями. Разрез изученной скважины отражает переход от континентальных угленосных обстановок к относительно мелководным морским условиям. Методы включали литолого-ихнологическое описание керна с оценкой степени биотурбации, рентгенофлуоресцентный анализ, масс-спектрометрию с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS), а также непараметрическую статистику и расчет показателей кратности и обогащения. Полученные результаты указывают на смену трех ихнофациальных зон разреза: верхняя – тонкослоистые алевролиты без биотурбации; средняя – преимущественно интенсивно биотурбированные алевролиты и песчаники; нижняя – доминирующие углефицированные породы с прослоями угля. Геохимические данные фиксируют два контрастных режима: (1) морской, относительно аэрированный, с повышенными Sr, Mo и ΣREE; (2) континентальный угленосный, обогащенный Li, Zr, Hf и ΣREE. Повышение ΣREE в биотурбированных слоях над угленосным интервалом связано с аутигенной оксидно-фосфатной фиксацией и редокс-улавливанием. Аккумуляция Li, Zr, Hf и ΣREE в континентальном угленосном интервале происходила в условиях пониженного Eh за счет сорбции и коосаждения в органо-сульфидных и Fe–Mn фазах, а также вследствие накопления тяжеломинерального детрита и фиксации Li в глинистых фазах. Практическая значимость работы состоит в том, что соотношения Sr–Mo и Zr–Hf–Li–ΣREE могут служить индикаторами фациальных и редокс-условий при реконструкции палеоэкологической обстановки визейских отложений Волго-Уральского субрегиона.

***Ключевые слова*: Камский угольный бассейн, Волго-Уральский субрегион, нижний карбон, визейский ярус, терригенные отложения, редкие и редкоземельные элементы, обстановки осадконакопления.**

DOI: 10.34078/1814-0998-2025-4-24-42

ВВЕДЕНИЕ

Камский угольный бассейн в пределах Волго-Уральского субрегиона характеризуется значительными прогнозными ресурсами каменного угля и высокой фациальной неоднородностью визейских отложений. Терригенные интервалы разреза формировались в относительно мелководных морских обстановках, связанных с кратковременными трансгрессивными этапами развития бассейна (Хисамов и др., 2009). Напротив, угленосные интервалы формировались в континентальных болотных условиях, возникавших на рассматриваемой территории в регрессивные эвстатические этапы (Силантьев и др., 2023). Наиболее мощные угленосные толщи сохранились в эрозионно-карстовых врезах поверхности изолированной карбонатной платформы турнейского яруса (Муслимов и др., 1999; Гафуров и др., 2000; Ларочкина, 2008; Хисамов и др., 2010). Сложная палеогеоморфология дна раннекаменноугольного бассейна южной части Мелекесской впадины определила разнообразие фациальных зон осадконакопления и их мозаичное распределение (Ларочкина, Мельников, 1984).

© Уразаева М. Н., Мифтахутдинова Д. Н., 2025
https://orcid.org/0000-0001-6265-346X
https://orcid.org/0000-0002-9115-1343

В настоящем исследовании рассматривается разрез скв. 1955 (Нижне-Нурлатская площадь, Мелекесская впадина), в котором (снизу вверх) фиксируется последовательная смена визейских угленосных отложений терригенными биотурбированными породами. Детальное описание выделенных интервалов сопровождается указанием интенсивности биотурбации пород, оценкой гидродинамики и содержания кислорода в осадке. Геохимические определения выполнены рентгенофлуоресцентным анализом (XRF) и масс-спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS). Такое сочетание признаков позволило напрямую сопоставить аномальные содержания редких и редкоземельных элементов (далее – RE и REE) с фациальными и ихнофациальными данными.

Цель статьи – увязка содержания химических элементов в конкретном разрезе визейских угленосных и терригенных отложений с фациями и ихнофациями, определение уровней с повышенным содержанием редких и редкоземельных элементов. При выполнении работы были решены следующие задачи: (1) прослежено распределение ключевых показателей (Li, Mo, Zr, Sr, ΣREE и др.) по разрезу; (2) проведено сравнение ключевых геохимических показателей угленосного и терригенного интервалов; (3) проведена оценка статистической значимости выявленных различий (U-критерий Манна–Уитни); (4) полученный геохимический профиль сопоставлен с опубликованными моделями седиментации визейских терригенных комплексов региона (Силантьев и др., 2023).

МАТЕРИАЛ

Материал исследований происходит из керна скважины 1955 (Нижне-Нурлатская), хранящегося в кернохранилище Института геологии и нефтегазовых технологий Казанского федерального университета. Скважина пробурена в пределах восточного склона Мелекесской впади-

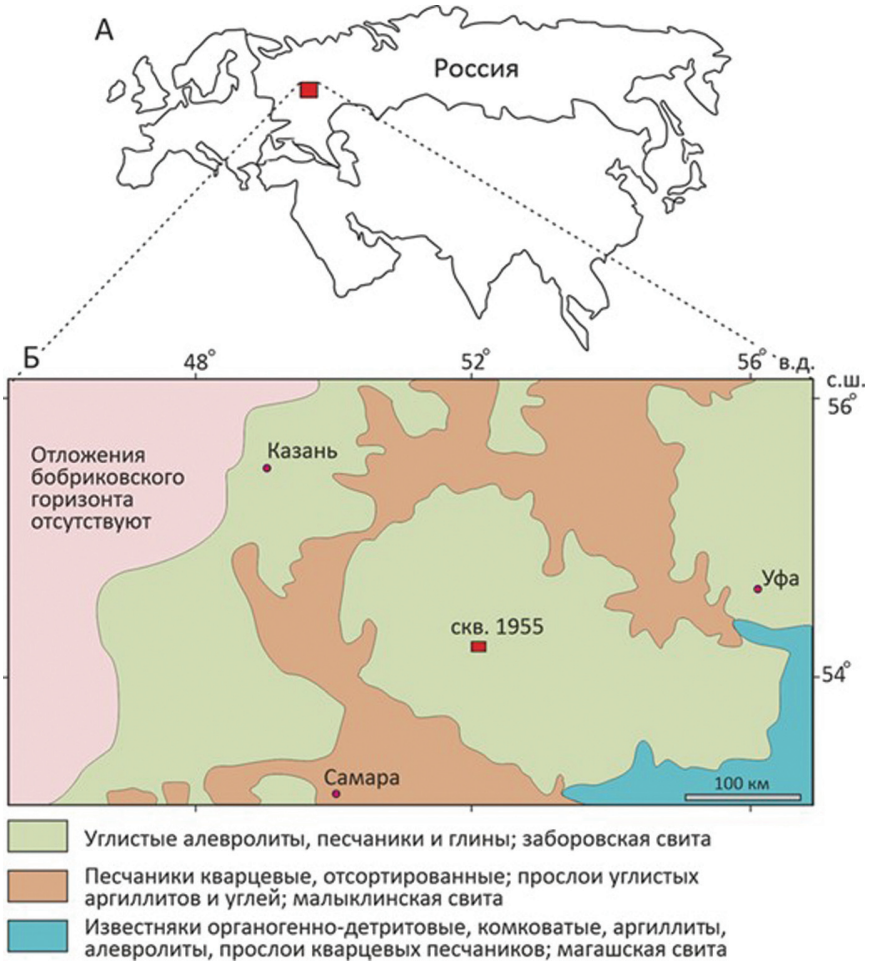


Рис. 1. Местоположение района исследований и изученной скважины на обзорной карте (А) и (Б) на литофациальной карте центральной части Волго-Уральского субрегиона (карта Б дана по Фортунатовой и др., 2023, с упрощением).

Fig. 1. The study area location and the studied well on the overview map (A), and on the lithofacies map (B) of the Volga-Ural Subregion central part (Map B is given according to Fortunatova et al., 2023, with simplification).

ны, расположенной в центральной части Волго-Уральского субрегиона (рис. 1). В тектоническом отношении Мелекесская впадина располагается в центре Волго-Уральской антеклизы, разделяя Токмовский и Татарский своды. Борта впадины сложены девонскими, каменноугольными и пермскими отложениями.

В скважине вскрыты бобриковский и тульский горизонты визейского яруса. Согласно фациальному районированию территория расположения скважины отвечает западной части Южно-Татарской структурно-фациальной зоны (Фортунатова и др., 2023). Бобриковские отложения здесь представлены заборовской свитой, сложенной переслаиванием углистых алевролитов, песчаников и глин (рис. 1, Б).

Суммарная мощность изученных отложений визейского яруса составляет примерно 25 м; при этом около 8 м интервала пройдено без отбора керна. Описание разреза скважины проведено послойно. Методом рентгенофлуоресцентного анализа (XRF) изучено 25 проб, методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) – 35 проб.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ СИТУАЦИЯ И ПАЛЕОГЕОГРАФИЯ

Разрез скважины 1955, расположенной на восточном борту Мелекесской впадины, отражает постепенный переход (снизу вверх) от угленосной толщи, представленной серыми углистыми алевролитами, аргиллитами и углями, к перекрывающим их интенсивно биотурбированным алевролитам и песчаникам. Биотурбированные породы, в свою очередь, сменяются серыми известковистыми алевролитами с пиритизацией. По керну фиксируется смена текстур, изменение показателей аэрации, различия в выраженности следов жизнедеятельности организмов. Изменения этих признаков отражают переходы от изолированных, бескислородных обстановок торфонакопления к мелководно-морским условиям с активным водообменом, хорошей аэрацией и повышенной гидродинамической энергией. Таким образом, данный стратиграфический интервал отражает смену осадочной среды и представляет естественную основу для сопоставления геохимических характеристик с фациальными и ихнофациальными данными в пределах одного геологического разреза.

В Мелекесской впадине угленосные толщи фациально приурочены к регрессивным этапам развития территории, а пространственно – преимущественно к отрицательным формам рельефа. Биотурбированные терригенные пачки, напротив, фиксируют фазы морских трансгрессий и распространены значительно шире. Такая пространственная организация геологического разреза согласуется с развитием эрозионно-карстовой поверхности турнейской карбонатной платформы (Ларочкина, Мельников, 1984; Ларочкина, 2008) и последующим заполнением палеопонижений визейскими угленосными осадками (Силантьев и др., 2023). Именно в этих участках формировались наиболее мощные угленосные толщи (Муслимов и др., 1999; Гафуров и др., 2000; Хисамов и др., 2010). В изученной скважине это выражается в устойчивой последовательности: угленосный интервал в основании – перекрывающие биотурбированные алевролиты и песчаники – алевролиты с пиритизацией, завершающие разрез.

В масштабе бассейна визейская терригенная седиментация интерпретируется как серия эпизодических морских трансгрессий на пассивную континентальную окраину Восточно-Европейской платформы. Кратковременные трансгрессивные импульсы чередовались с более продолжительными регрессивными фазами, когда в понижениях рельефа формировались болотные экосистемы и накапливались торфяники – будущие угленосные пласты. Пульсирующая динамика уровня моря и энергетики среды обусловила мозаичное распределение фаций и чередование бескислородных и кислородных обстановок осадконакопления, что находит отражение как в литологии и ихнофабриках (Силантьев и др., 2023), так и в геохимических индикаторах (Хисамов и др., 2009; Хасанов и др., 2010, 2014). В этом контексте разрез скв. 1955 является репрезентативным срезом двух контрастных состояний осадочной системы, что позволяет в последующих разделах статьи рассматривать вариации концентраций RE и REE в прямой связи с конкретными фациями и степенью биотурбации.

МЕТОДЫ

Первичное описание керна с выделением литотипов и интервалов их распространения сопровождалось фиксацией следующих признаков: литологический тип, цвет, текстура и структура породы, степень сортировки (отмученности) зерен, характер переслаивания и границ, а также наличие палеонтологических остатков. Особое внимание уделялось ихнологическим характеристикам – наличию следов жизнедеятельности и степени их развития.

Интенсивность биотурбации оценивалась с использованием ихнотекстурного индекса (ИИ) по методу оценки нарушения первичной слоистости осадка (Droser, Bottjer, 1986). Для каждого литотипа определялись визуальные признаки, отражающие степень аэрированности осадка и активность донных организмов. Относительное содержание кислорода и интенсивность гидродинамики реконструировались по комплексу биоседиментологических признаков (Микулаш, Дронов, 2006; Knaust, 2017).

Ихнофоссилии использовались в качестве индикаторов изменения кислородного режима в осадке и придонном слое воды. Организмы-сестонофаги, питающиеся растворенным органическим веществом, формировали интенсивную вертикальную переработку осадка и указывают на кислородные условия. Илоеды, питающиеся органическим веществом осадка, создавали поверхностную биотурбацию, характерную для дизоксических обстановок (Knaust, 2017).

Рентгено-флуоресцентный анализ (XRF). Содержание главных оксидов (включая SrO, Y2O2, ZrO2) определялось методом рентгено-флуоресцентного волно-дисперсионного анализа на спектрометре S8 Tiger (Bruker, Германия). Методика анализа соответствует протоколу Quant Express. Спектры обрабатывались методом фундаментальных параметров с учетом дифракционных и матричных эффектов; для неконтролируемых элементов использовались значения потерь при прокаливании (ППП).

Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS). Определение содержания Li, Ge, Mo, Y, REE и других микроэлементов выполнялось методом ICP-MS на установке iCAP Qc (Thermo Fisher Scientific, Германия) в ИИГиНГТ КФУ. Пробоподготовка проводилась в микроволновой печи Ethos Up (Milestone, Италия). Растворы анализировались на масс-спектрометре, откалиброванном по многоэлементным стандартам (1–100 ppb). Концентрации рассчитывались с учетом холостых проб, внутреннего стандарта и коэффициента разбавления.

Статистическая обработка данных. Для выявления закономерностей распределения химических элементов и проверки различий между литологическими группами использовались непараметрические статистические методы. Сравнение выборок (углистые и известковистые алевролиты) проводилось с использованием критерия Манна–Уитни (U-test). Статистическая значимость различий оценивалась при уровне $p < 0.05$ и $p < 0.01$. Для коррекции множественных сравнений применялась процедура FDR (False Discovery Rate) по Benjamini–Hochberg. Эффект различий оценивался с помощью коэффициента r_U, отражающего степень различия между медианами выборок. Обработка данных выполнена в Microsoft Excel.

Для проведения статистических исследований были использованы данные по следующим элементам: Li, Ge, Sr, Y, Zr, Mo, ΣREE.

Определение кратности к фациальному фону (Foldi(эл)) проводилось по формуле

$$\text{Foldi(эл)} = \frac{\text{Эл}_i}{\text{Med}_f(\text{эл})} \quad (1),$$

где Medf(эл) – медиана содержания конкретного элемента во всех пробах фации f. Полученные данные позволяют оценить превышение содержания элемента внутри фации: < 1.5 – фон; 1.5–2 – слабое превышение; 2–3 – умеренная аномалия; ≥ 3 – сильная аномалия; ≥ 5 – очень сильная аномалия.

Определение истинного обогащения без привноса терригенного материала (EFZr,i(эл)) проводилось по формуле

$$\text{EFZr,i(эл)} = \frac{(\frac{\text{Эл}}{\text{Zr}})_i}{\text{Med}(\frac{\text{Эл}}{\text{Zr}})_{\text{в фации f}}} \quad (2),$$

где $\text{Med}(\frac{\text{Эл}}{\text{Zr}})_i$ – медиана содержания конкретного элемента, поделенное на содержание Zr во всех пробах фации f.

В качестве «литогенного якоря» использовался Zr. Полученные данные позволяют оценить наличие дополнительного обогащения: > 1.5–2 – есть дополнительное обогащение; ≥ 3 – сильное нетипичное обогащение.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Характеристика разреза

Изученный разрез скв. 1955 сложен терригенными и углистыми породами (рис. 2). Описание разреза приведено поинтервально снизу вверх.

1507.0–1508.0 м: уголь клареновый, черный, достаточно хрупкий, полуматовый, с штриховато-полосчатой структурой и включениями пирита до 3 мм в диаметре. Излом угловатый, ступенчатый. Отдельные прослои более сажистые и пачкают руки.

1503.7–1507 м: аргиллиты сильно углистые, темно-серые, почти черные, визуально неслоистые, с пиритизацией и растительным детритом на плоскостях напластования.

1502.2–1503.7 м: переслаивание песчаника биотурбированного с алевролитом тонкослоистым и тонкими прослоями углистых аргиллитов. Песчаник по своим характеристикам (цвет, зернистость, сортировка, текстура и характер биотурбации) аналогичен вышележащим биотурбированным песчаникам. Алевролиты темно-серые, хорошо сортированные с горизонтальной и линзовидной слоистостью, с пиритизацией. Углистые аргиллиты почти черные, хорошей садки, визуально неслоистые, плотные.

1500.4–1502.2 м: алевролиты углистые, темно-серые, тонкослоистые, без видимой биотурбации. На поверхностях напластования – редкий растительный детрит.

1500–1500.4 м: переслаивание песчаника и алевролита. Песчаник желтовато-коричневый, мелкозернистый, биотурбированный. Отдельные ихнофоссилии и первичная слоистость неопределимы, ИИ 5. Алевролиты темно-серые, тонкослоистые, слоистость линзовидно-волнистая; присутствуют отдельные включения песчаника; биотурбация не фиксируется.

1499–1500 м: без выноса керна.

1497.2–1499 м: алевролиты с тонкими прослоями угля. Алевролиты темно-серые, хорошо сортированные, с линзовидной слоистостью, иногда

нарушенной слабой биотурбацией (ИИ 2); участками пиритизированы. Отдельные ихнофоссилии представлены горизонтальными ходами *Planolites*, заполненными песчаным материалом. Встречается детрит растений. Прослои угля хрупкие, сажистые, от полуматовых до полублестящих, с шелковистым блеском, с угловатым изломом. На поверхности углей видны редкие миоспоры.

1496.8–1497.2 м: глинисто-алевритовая темно-серая, почти черная, углефицированная порода, с очень тонкой линзовидной слоистостью. От смежных пород отличается большим удельным весом, что может указывать на присутствие большого количества терригенного материала. Палеонтологических признаков не зафиксировано, отдельные прослои с пиритизацией.

1496.3–1496.8 м: глина светло-серая, неслоистая (каолинит?) с включениями мелких (до 10 мм) уплощенных фрагментов углистой породы. Биотурбация отсутствует. Возможно, интервал представляет собой фрагмент палеопочвы.

Выше по разрезу происходит резкая смена состава пород.

1494.6–1496.3 м: песчаник нефтеносный желтовато-коричневый, мелкозернистый, биотурбированный. Биотурбация максимальная, горизонтальная и субгоризонтальная (ИИ 5, 100 % переработки); из ихнофоссилий определимы *Planolites*. На поверхностях напластования наблюдается дисперсный растительный детрит. В нижних 15 см интервала появляются прослои темно-серого алевролита, с линзовидной слоистостью. Биотурбация снижается (до 80 % переработки), по ходам фиксируется пиритизация.

1492.8–1494.6 м: алевролиты, характеризующиеся переслаиванием биотурбированных и слабо биотурбированных прослоев. Биотурбированные прослои сложены серыми алевролитами, слабо биотурбированные прослои – алевролитами темно-серыми, с тонкой линзовидно-волнистой слоистостью и линзовидными включениями серого алевролита. Первичная слоистость в биотурбированных интервалах плохо определима из-за интенсивной биотурбации. В породе преобладает горизонтальная переработка, ихнофоссилии близки к ихнотаксонам *Planolites* и *Zoophycos*, ИИ 4 (до 60 % переработки первичной слоистости).

1492.0–1492.8 м: алевролиты с прослоями мелкозернистого песчаника; алевролиты темно-серые, хорошо сортированные, с линзовидной слоистостью и слабой биотурбацией (до 10 % переработки). Песчанистые алевролиты характеризуются увеличением интенсивности биотурбации. Максимальная биотурбация зафиксирована в песчаных прослоях (ихнотекстурный индекс, ИИ 4). Ихнофоссилии в песчаниках и песчанистых алевролитах представлены горизонтальными ходами *Planolites* и *Zoophycos*. В песчаных прослоях фиксируются следы нефти, проявляющиеся в цвете и запахе породы.

1487.9–1488.4 м: алевролиты, аналогичные вышележащим; включают мелкий детрит растений; переслаиваются с маломощными прослоями известняков серых, биотурбированных, с биокластами брахиопод и карбонатными стяжениями.

1481.9–1487.9 м: алевролиты темно-серые, хорошо сортированные, с тонкой линзовидной слоистостью, без фауны и биотурбации, глинистые, пиритизированные; вниз по интервалу глинистость снижается и растет известковистость.

По комплексу преобладающих биоседиментологических характеристик в разрезе можно выделить три интервала (на рис. 2 эти части разреза выделены полосами разного цвета). Верхняя часть разреза (1481.9–1488.4 м) сложена тонкослоистыми алевролитами без биотурбации (ИИ = 1), включающими прослои карбонатных пород микробиального облика. В средней части разреза (1492.0–1499.0 м) алевролиты и песчаники преимущественно интенсивно биотурбированы (ИИ = 3–5), но вниз по разрезу начинают переслаиваться с углефицированными прослоями без признаков биотурбации. В нижней части разреза (1500.0–1508 м) преобладают углефицированные породы (ИИ = 1), а алевролиты и песчаники с биотурбацией имеют подчиненное значение; завершает эту часть разреза пласт угля мощностью около 1 м.

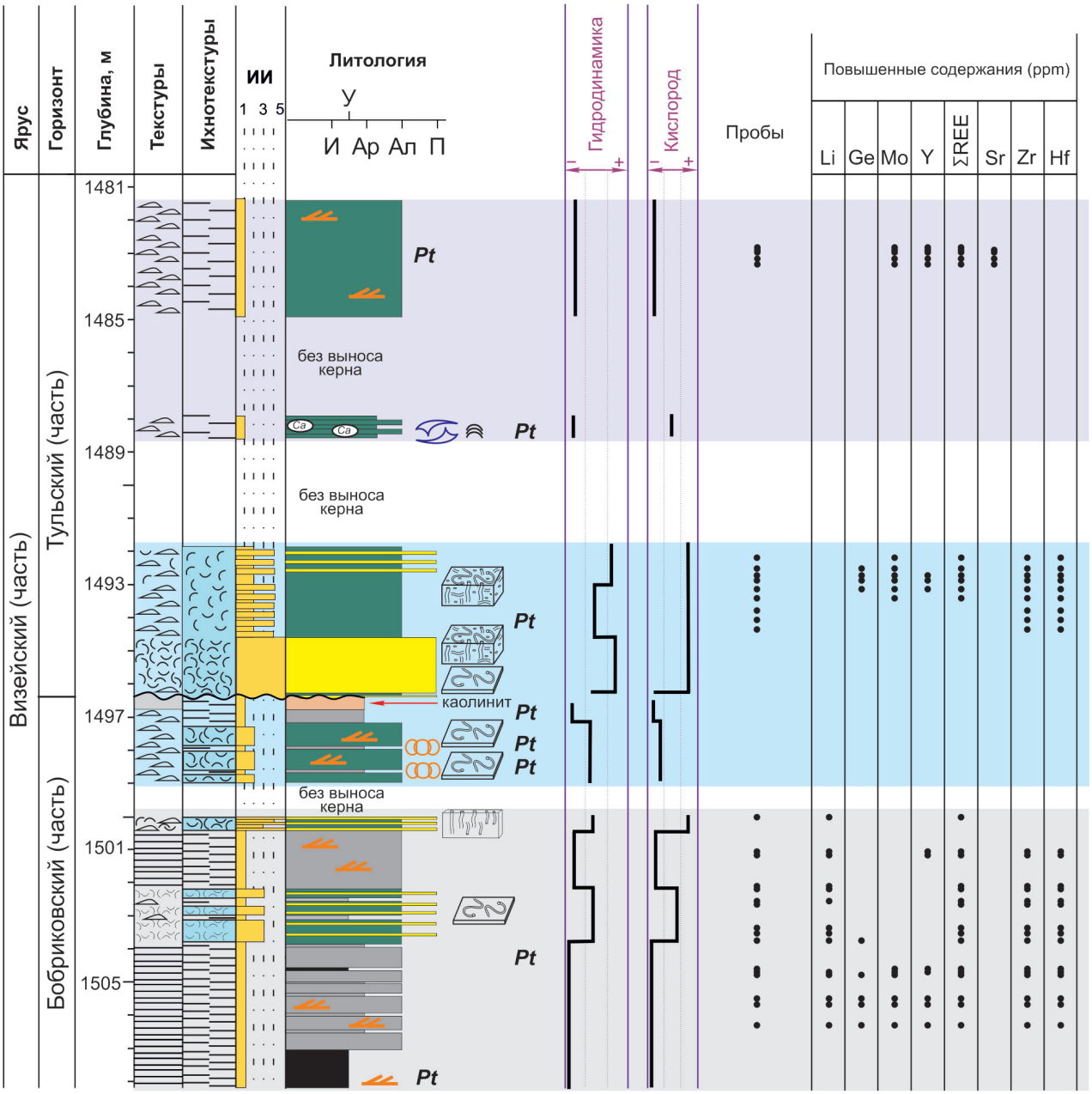
Геохимическая характеристика

Изученный разрез скважины 1955 показывает последовательную смену интервалов (рис. 2), отражающую переход от относительно глубоководных морских обстановок к мелководно-морским и далее к континентальным угленосным условиям. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа (табл. 1) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (табл. 2) демонстрируют выраженную вертикальную зональность химического состава пород, согласующуюся с литолого-

→

Рис. 2. Литолого-седиментологический разрез изученного интервала скв. 1955 (Нижне-Нурлатская) с указанием мест отбора проб на геохимические исследования. ИИ – ихнотекстурный индекс, И – известняк, У – уголь, Ар – аргиллит, Ал – алевролит, П – песчаник. Повышенные содержания (ppm) химических элементов определены относительно их кларков в осадочных горных породах (Григорьев, 2002; Grigoriev, 2003).

Fig. 2. Lithological and sedimentological section of the well 1955 (Nizhne-Nurlatskaya) studied interval, with the geochemical study sampling locations indicated. II – ichnotexture index, I – limestone, U – coal, Ar – mudstone, Al – siltstone, P – sandstone. Higher contents (ppm) of chemical elements are determined relative to their clarkes in sedimentary rocks (Grigoriev, 2002; Grigoriev, 2003).



ЛЕГЕНДА

Шкала пород

- песчаник мелкозернистый
- алевролит
- алевролит углистый
- аргиллит
- аргиллит углистый
- каолинит (палеопочва?)
- уголь

Ихнотекстуры и ихнофоссилии

- отсутствие биотурбации, слоистость горизонтальная или линзовидная
- биотурбация осадка, ходы горизонтальные и вертикальные
- ходы горизонтальные и вертикальные
- ходы вертикальные
- ходы горизонтальные

Текстура и индикативные признаки

- мелкая линзовидная субгоризонтальная
- горизонтальная
- нарушенная биотурбацией
- неслоистая
- карбонатные включения микробиальные

Органические остатки

- обломки раковин замковых брахиопод
- остатки растений плохой сохранности
- мегаспоры и миоспоры

Минеральные включения

- Pt — пиритизация
- Ca — карбонатизация, карбонатные стяжения
- выделенные интервалы

Таблица 1. **Содержание главных оксидов в изученных образцах, полученное методом рентгенофлуоресцентного анализа**

Table 1. **Content of main oxides in the studied samples, obtained by the X-ray fluorescence analysis**

Глубина, м	1482.8	1482.85	1482.95	1483	1483.1	1483.2	1492.15	1492.45	1492.7	1492.85	1493.1a	1493.16	1493.3	1493.8	1494.05	1494.3	15006	1500a	1501.15	1501.2	1501.2a	1501.26	1502.15	1502.5	1502.6	1503.45a	1503.456	1503.5	1503.7	1504.6	1504.7	1504.8	1505.5	1505.7	1506.3	Верхняя континентальная кора[1]	Североамериканские сланцы[2]
Основные оксиды	алеаролит	алеаролит	алевролит	алевролит с пиритом	алевролит	алевролит	песчаник нефтеносный	алевролит сидеритизированный	алевролит	алевролит	алевролит	алевролит	алевролит	алевролит	алевролит	алевролит	алевролит опесчаненный	алевролит опесчаненный	алевролит	алевролит	алевролит	алевролит	алевролит	глина	алевролит	алевролит	песчаник	алевролит	алевролит	уголь	алевролит	алевролит	алевролит	алевролит	алевролит		
SiO_2	9.88	11.02	36.53	9.75	13.50	17.93	64.59	56.43	21.91	46.17	58.16	57.22	23.46	75.16	75.25	81.34	63.53	47.93	48.54	36.82	49.03	62.17	48.87	49.60	78.62	27.9	51.6	49.6	50.9	1.80	23.05	45.58	19.22	20.67	43.25	66.6	64.8
TiO_2	0.13	0.16	0.30	0.10	0.18	0.24	0.32	0.41	0.28	0.67	0.76	0.70	0.32	1.32	0.40	0.75	1.34	1.72	1.78	1.66	2.76	2.03	3.12	1.79	0.67	2.03	2.71	3.00	3.04	0.09	1.35	1.67	1.39	1.33	1.27	0.64	0.7
Al_2O_3	1.45	1.61	3.64	1.18	2.45	1.89	6.85	11.65	2.55	7.8	10.3	8.3	2.56	7.8	6.8	4.7	14.7	20.6	27.2	34.1	27.8	21.8	29.1	29.6	11.32	23.1	29.8	27.6	26.2	1.52	21.6	32.2	17.7	18.6	24.9	15.4	16.9
Fe_2O_3	2.3	1.8	3.40	3.2	8.9	2.12	4.62	5.31	3.93	6.20	5.43	6.99	3.35	2.62	3.65	2.73	1.94	2.02	1.06	0.58	2.06	1.90	2.17	1.38	0.97	0.77	1.86	2.19	2.36	0.05	0.48	1.27	0.40	0.42	0.8	5.61	6.3
MnO	0.06	0.05	0.03	0.04	0.03	0.07	0.02	0.04	0.07	0.05	0.03	0.04	0.07	0.03	0.02	0.03	0.02	0.02			0.01	0.02	0.01		0.01	0.00	0.01	0.01	0.01						0.01	0.1	0.06
CaO	49.08	48.99	30.00	49.00	37.82	47.03	1.33	0.97	26.72	8.54	1.51	2.81	26.68	0.26	0.28	0.17	0.21	0.57	0.04	0.07	0.14	0.13	0.10	0.13	0.13	0.25	0.11	0.14	0.15	0.64	0.91	0.12	0.23	0.23	0.11	3.59	3.63
MgO	0.71	0.45	0.46	0.63	0.28	0.22	0.15	0.50	11.19	2.75	0.54	0.80	11.53						0.15	0.16				0.19	0.12					0.04	0.11	0.22	0.14	0.12	0.12	2.48	2.86
K_2O	1.07	1.26	2.84	0.97	1.82	1.52	6.79	10.07	1.63	4.80	6.79	5.17	1.62	4.52	1.31	3.12	0.38	0.46	0.43	0.38	0.77	0.50	0.84	0.48	0.16	0.32	0.78	0.83	0.82	0.03	0.20	0.51	0.24	0.24	0.30	2.80	3.97
Na_2O								0.27						0.23	0.52	0.02		0.02	0.34	0.35	0.50	0.23		0.57	0.24	0.18			0.44	0.57	0.61	0.50	0.70	0.58	0.39	3.27	1.14
P_2O_5	0.11	0.09		0.10	0.06	0.10			0.13	0.42	0.05	0.21	0.19						0.06	0.04				0.05	0.02						0.02	0.04	0.03	0.03	0.05	0.15	0.13
Σ	64.80	65.40	77.20	64.93	65.07	71.12	84.67	85.65	68.41	77.39	83.54	82.22	69.79	91.89	88.22	92.82	82.07	73.33	79.62	74.16	83.02	88.72	84.22	83.78	92.26	54.52	86.89	83.35	84.01	4.74	48.37	82.10	40.00	42.18	71.29	–	–
SiO_2/Al_2O_3	6.81	6.84	10.04	8.26	5.51	9.49	9.43	4.84	8.59	5.93	5.66	6.91	9.13	9.70	11.08	17.45	4.34	2.33	1.78	1.08	1.77	2.86	1.68	1.68	6.95	1.21	1.73	1.79	1.94	1.18	1.07	1.42	1.09	1.11	1.73	100.6	100.5
TiO_2/Al_2O_3	0.09	0.10	0.08	0.08	0.07	0.13	0.05	0.04	0.11	0.09	0.07	0.08	0.12	0.17	0.06	0.16	0.09	0.08	0.07	0.05	0.10	0.09	0.11	0.06	0.06	0.09	0.09	0.11	0.12	0.06	0.06	0.05	0.08	0.07	0.05	0.04	0.04
ППП (%)	33.30	33.00	19.09	32.82	28.07	27.04	9.26	8.00	27.98	14.16	8.57	9.11	27.20	4.68	5.87	4.50	14.03	22.12	17.81	24.02	14.26	8.89	13.67	13.64	6.21	40.01	11.15	14.14	13.45	88.71	45.36	15.48	53.76	51.97	24.93	25.93	26.93

Примечание. Все значения содержания оксидов указаны в весовых процентах. Средний химический состав: [1] – (Rudnick et al., 2014), [2] – (Gromet et al., 1984); светло-серым цветом обозначены повышенные значения, темно-серым – пониженные; значения, близкие к среднему содержанию, не окрашены.

Таблица 2. **Содержание микроэлементов (ppm) в изученных образцах, полученное методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS)**

Table 2. **Trace element content (ppm) in the studied samples, obtained by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)**

Глубина, м	1482.8	1482.85	1482.95	1483	1483.1	1483.2	1492.15	1492.45	1492.7	1492.85	1493.1a	1493.16	1493.3	1493.8	1494.0	1494.3	15006	1500a	1501.15	1501.2	1501.2a	1501.26	1502.15	1502.5	1502.6	1503.4	1503.45	1503.5	1503.7	1504.6	1504.7	1504.8	1505.5	1505.7	1506.3	Осадочные породы[1]	Континентальная кора, верхняя[2]	Кислые вулканические породы[3]	Угольная зола[4]
Химический элемент	алевролит	алевролит	алевролит	алевролит с пиритом	алевролит	алевролит	песчаник нефтеносный	алевролит сидеритизированный	алевролит	алевролит	алевролит	алевролит	алевролит	алевролит	алевролит	алевролит	алевролит песчанистый	алевролит песчанистый	алевролит	алевролит	алевролит	алевролит	алевролит	глина	алевролит	алевролит	песчаник	алевролит	алевролит	уголь	алевролит	алевролит	алевролит	алевролит	алевролит				
Li	5	5	10	3	7	5	33	39	13	22	29	25	13	13	33	6	59	112	195	371	157	95	162	161	43	242	161	167	150	57	236	215	296	332	268	33	24	26	66
Be	0.1	0.1	1.0	0.8	1.5	0.3	1.8	2.5	1.5	3.4	1.2	1.7	1.2	0.5	1.0	<ПО	1.0	2.7	2.8	2.0	1.5	1.0	1.7	1.3	0.9	3.0	1.0	2.4	1.5	1.7	1.7	2.2	2.7	1.9	3.8	1.9	–	4	9.4
Sc	2.2	3.6	8.8	2.3	4.0	4.2	5.4	9.9	4.8	10.3	10.3	12.5	4.5	13.5	5.8	7.2	12.5	18.3	27.4	31.1	16.6	16.4	14.2	27.5	13.2	6.3	10.1	21.3	17.5	21.0	25.1	28.0	22.5	33.4	32.0	9.6	14	4.2	23
V	62	76	103	51	63	77	56	50	22	50	60	60	22	45	31	29	44	65	88	113	71	52	81	79	53	80	82	86	81	39	82	88	86	94	108	91	97	60	155
Cr	35	42	56	33	47	44	52	60	32	72	76	84	35	68	34	37	80	120	154	173	118	77	124	136	61	121	126	139	130	43	131	138	154	159	193	58	92	8.5	100
Mn	332	231	133	239	239	316	143	249	411	288	226	307	381	132	123	121	83	70	77	31	51	58	52	78	119	10	47	62	72	27	30	66	27	29	127				
Co	3	3	5	3	6	2	8	9	3	6	7	9	3	3	4	2	5	13	10	12	8	4	10	8	3	7	11	11	11	5	6	13	7	8	11	14	17.3	4.8	32
Ni	34	40	64	30	57	33	39	37	14	43	46	60	13	16	19	12	23	44	57	91	40	21	46	49	25	64	52	49	45	42	65	64	68	75	75	37	47	8	76
Cu	9	10	14	9	12	8	12	11	5	11	19	21	6	13	20	12	21	27	21	32	13	11	14	26	20	21	13	14	14	29	36	30	38	40	51	31	28	15	92
Zn	11	11	12	10	15	12	10	24	11	15	14	15	12	6	8	4	42	46	77	50	93	53	38	75	9	31	45	47	42	8	25	49	51	59	100	43	67	35	140
Ga	13	12	14	12	15	14	9	14	10	25	21	27	9	15	7	8	23	34	47	59	32	25	33	41	21	29	33	37	35	39	45	42	53	55	59	12	17.5	26	33
Ge	7.7	6.7	7.7	7.5	9.7	7.3	2.5	4.5	4.7	13.5	10.1	13.6	4.3	5.9	3.3	4.0	6.8	7.2	10.6	8.2	7.2	6.3	6.7	9.0	8.8	3.9	6.2	7.4	7.6	33.2	15.8	8.7	11.0	12.6	14.5	1.4	–	1	15
As	11.9	12.6	49.2	12.5	34.6	12.7	29.9	20.9	19.7	35.4	25.6	35.1	12.0	8.5	10.4	3.3	3.2	5.0	6.1	5.0	3.5	3.6	3.1	4.8	5.3	2.5	3.0	4.3	4.2	5.9	9.8	4.6	6.5	8.1	9.0	7.6	–	4.3	47
Se	9.93	9.76	9.96	10.12	12.60	12.83	1.51	2.29	5.13	15.95	10.02	16.32	4.66	7.22	1.26	3.23	9.25	6.27	9.34	7.39	7.34	5.97	6.22	8.60	6.57	3.76	6.25	5.97	6.49	12.33	19.80	7.52	11.75	13.87	14.09	0.27	–	0.093	8.8
Rb	8	9	16	8	14	11	39	63	17	36	45	45	16	13	5	9	7	10	17	17	15	9	17	16	5	7	15	18	17	2	7	17	9	11	14	94	84	190	79
Sr	524	490	179	551	445	282	44	51	160	133	92	124	169	40	24	25	34	47	62	76	51	33	48	68	23	46	43	60	50	91	64	67	68	76	72	270	320	240	740
Y	43	42	46	44	46	51	7	11	23	76	56	76	27	26	8	14	26	30	42	42	28	25	23	39	26	14	15	31	28	67	58	33	50	58	57	29	21	24	51
Zr	43	65	164	41	80	84	88	135	160	334	374	387	165	792	205	465	512	535	1080	494	625	611	672	780	613	376	536	711	721	87	555	607	700	649	1086	170	193	110	210
Nb	2.1	2.5	5.6	2.0	3.8	3.6	10.6	12.2	5.0	12.6	15.8	16.2	5.7	26.8	9.2	13.4	23.9	32.6	75.0	74.9	58.5	36.6	65.2	59.5	21.7	54.6	60.0	70.0	66.0	11.7	53.3	61.8	56.4	61.0	65.8	7.6	12	26	20
Mo	20.4	26.4	65.0	16.5	26.4	21.8	8.8	11.8	16.5	27.5	28.0	34.2	11.2	6.4	18.9	4.8	1.4	1.9	2.4	3.0	0.9	0.7	0.7	2.5	2.6	0.9	0.7	0.8	0.8	4.1	2.4	2.4	3.0	3.5	3.9	1.5	–	3.4	14
Cd	0.1	0.2	0.4	0.1	0.3	0.3	0.1	0.2	0.0	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.3	0.3	0.3	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.5	0.1	0.2	0.3	0.4	0.4	0.8	0.09	0.3	1.2
Sn	0.5	0.5	1.2	0.5	1.1	0.6	2.0	2.5	0.7	1.9	2.7	3.0	0.8	2.9	1.9	1.6	5.6	10.7	5.6	5.8	4.1	2.9	4.0	4.2	2.6	3.6	4.9	4.7	4.8	28.1	3.9	4.3	6.4	7.3	6.7	2.9	2.1	3.5	6.4
Sb	1.2	1.5	5.3	1.2	3.3	1.5	1.6	1.3	0.8	1.7	2.0	2.4	0.7	0.7	0.9	0.5	0.4	0.4	0.3	0.1	0.5	0.4	0.5	0.3	0.2	0.5	0.5	0.5	0.5	<ПО	0.1	0.3	0.1	0.1	0.3	1.2	0.4	–	6.3
Cs	0.3	0.4	0.7	0.3	0.7	0.4	1.7	2.5	0.8	1.6	1.8	2.1	0.7	0.3	0.3	0.3	0.3	0.5	0.9	1.1	0.6	0.4	0.8	0.9	0.2	0.4	0.7	0.9	0.8	0.1	0.3	1.0	0.5	0.6	0.9	7.7	4.9	10	6.6
Ba	28	33	39	18	31	27	57	76	32	80	97	85	40	43	23	28	38	79	121	119	102	77	116	119	39	71	104	139	117	9	57	122	80	86	106	410	628	480	940
La	28	29	28	28	29	36	8	19	24	47	34	45	23	32	10	19	33	43	95	91	57	40	59	88	41	31	50	61	56	20	81	82	75	84	108	32	31	31	69
Ce	65	65	74	68	83	78	14	35	46	113	83	110	45	66	21	39	69	85	173	158	100	81	105	157	97	54	86	108	99	61	190	139	161	179	214	52	63	58	130
Pr	8.4	8.3	9.5	8.5	9.7	10.0	1.6	4.0	5.7	15.7	11.4	15.5	5.7	7.2	2.4	4.3	8.0	9.3	17.5	15.3	10.1	8.9	10.3	15.5	12.2	5.1	8.2	10.7	9.9	9.0	23.0	13.1	18.1	20.0	22.9	6.8	7.1	10	20
Nd	39	39	44	40	46	47	7	16	25	75	55	74	26	29	10	17	33	37	59	49	37	34	37	54	50	19	29	38	35	43	95	42	68	77	82	24	27	27	67
Sm	8.2	8.3	9.5	8.5	10.3	10.0	1.4	3.0	4.6	16.0	11.8	16.0	5.1	5.3	1.7	3.1	6.2	6.9	10.0	8.7	6.2	6.4	5.9	8.7	9.3	3.6	4.5	6.3	5.8	12.0	19.0	6.9	12.7	14.8	14.7	5.5	4.7	5.2	13
Eu	1.53	1.48	1.87	1.49	1.83	1.76	0.23	0.44	0.75	2.69	1.85	2.57	0.85	0.70	0.25	0.36	0.96	1.13	1.66	1.75	1.03	0.96	0.94	1.44	1.41	0.61	0.70	1.04	0.98	2.61	3.68	1.29	2.48	2.72	2.49	0.94	1	1.5	2.5
Gd	8	8	8	8	9	9	1	2	4	15	11	15	5	4	1	2	5	6	8	7	5	5	5	7	7	3	3	5	5	12	16	6	11	12	12	4	4	5	16
Tb	1.05	1.05	1.17	1.09	1.29	1.23	0.17	0.27	0.53	1.89	1.48	1.93	0.61	0.60	0.20	0.35	0.71	0.83	1.34	1.30	0.75	0.70	0.69	1.18	0.92	0.45	0.47	0.78	0.71	1.98	2.09	0.94	1.67	1.82	1.97	0.69	0.7	0.82	2.1
Dy	6.0	6.2	7.0	6.1	7.3	7.3	1.1	1.5	3.1	10.9	8.0	10.6	3.5	4.0	1.2	2.0	4.3	5.1	8.7	9.0	4.7	4.4	4.3	7.9	5.3	2.7	2.9	5.0	4.9	12.7	11.7	6.6	10.3	11.5	12.9	3.6	3.9	6	14
Ho	1.13	1.12	1.27	1.13	1.32	1.40	0.23	0.30	0.60	1.93	1.46	1.91	0.66	0.78	0.25	0.41	0.85	1.01	1.70	1.78	0.95	0.83	0.83	1.54	0.97	0.53	0.57	1.02	0.96	2.42	2.03	1.29	1.92	2.18	2.40	0.92	0.83	1.7	4
Er	2.9	2.9	3.4	2.9	3.3	3.6	0.7	0.9	1.6	4.8	3.7	4.9	1.8	2.4	0.7	1.3	2.5	3.0	4.9	5.3	2.8	2.5	2.4	4.6	2.9	1.5	1.6	3.1	2.8	6.7	5.5	4.0	5.3	5.9	6.9	1.7	2.3	3.6	5.5
Tm	0.37	0.37	0.43	0.37	0.40	0.47	0.10	0.14	0.21	0.59	0.47	0.58	0.23	0.38	0.12	0.20	0.36	0.45	0.76	0.84	0.41	0.39	0.36	0.70	0.43	0.19	0.23	0.47	0.43	0.90	0.77	0.63	0.76	0.88	1.02	0.78	0.3	1	2
Yb	2	2	3	2	2	3	1	1	1	3	3	4	2	3	1	2	2	3	6	6	3	3	2	5	3	1	2	3	3	6	5	4	5	6	7	2	1.96	2.5	6.2
Lu	0.31	0.32	0.39	0.34	0.33	0.43	0.10	0.13	0.21	0.49	0.42	0.51	0.22	0.44	0.13	0.22	0.34	0.43	0.81	0.86	0.42	0.39	0.36	0.73	0.52	0.17	0.23	0.48	0.41	0.78	0.74	0.65	0.72	0.83	1.03	0.44	0.31	0.55	1.2

Окончание таблицы 2

| Химический элемент | Глубина, м | | |

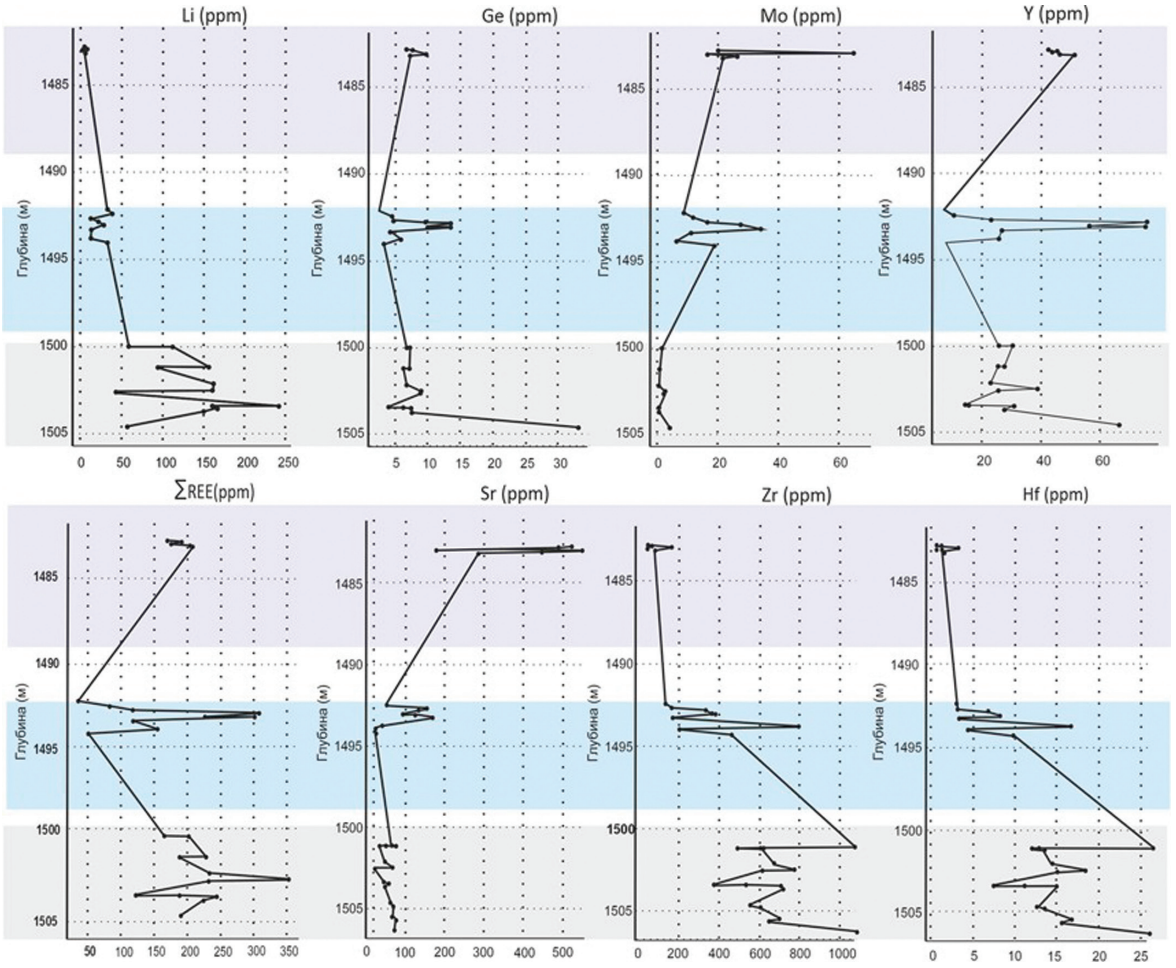


Рис. 3. Распределение некоторых индикаторных химических элементов по разрезу изученного интервала скв. 1955.

Fig. 3. Distribution of some indicator chemical elements in the section of the well 1955 studied interval.

370 ppm), Sc (18–33 ppm), Cr (120–190 ppm), Ni (до 90 ppm), Ga (30–60 ppm), Ge (10–15 ppm), Se (5–20 ppm), Zr (500–1000 ppm), Hf (10–25 ppm). При этом содержания Sr снижаются, а ΣREE увеличивается до ≈ 200–450 ppm с незначительным обогащением тяжелыми HREE (Gd–Lu). Совокупность этих признаков отражает бескислородные обстановки (в том числе обстановки торфонакопления) с активной пиритизацией и накоплением органического вещества.

Анализ распределений главных оксидов и RE/REE по разрезу (рис. 3, табл. 3) показывает, что геохимическая зональность тесно связана с изменением фациальных условий.

Вверх по разрезу фиксируется последовательное уменьшение содержания Fe, V, Mo и рост Si, Al, Zr и Ti, что отражает переход от восстановительных болотных и лагунных обстановок к более окислительным мелководно-морским. Максимумы Sr и Y приурочены к верхней части, что соответствует фазам морской трансгрессии. Средняя часть разреза, где биотурбация наиболее интенсивна, демонстрирует сочетание терригенных и морских сигналов, тогда как нижняя часть разреза – отражает стабильный восстановительный режим и накопление органического вещества. Геохимические данные подтверждают фациальный и редокс-контроль распределения элементов: содержания Si, Zr, Hf и Nb коррелируют с терригенными компонентами, тогда как Fe, V, Mo – с интенсивностью углефикации и степенью восстановления среды.

ОБСУЖДЕНИЕ

Постановка задачи статистического анализа

Для количественной оценки различий химического состава визейских отложений, вскрытых скв. 1955, проведено сравнение двух выборок алевролитов – преимущественно известковистых алевролитов из верхней половины разреза (инт. 1482.8–1494.3 м) и преимущественно углистых алевролитов из нижней половины разреза (1501.15–1506.3 м). Первая группа является сборной, т. к. отражает два типа морских обстановок: (1) относительно глубоководные, с пониженным содержанием кислорода и низкой гидродинамикой, и (2) относительно мел-

Таблица 3. **Сравнение трех частей разреза по геохимическим признакам**
Table 3. **Comparison of the three section parts by geochemical features**

Показатель	Верхняя часть (1481.9–1488.4 м)	Средняя часть (1492.0–1499.0 м)	Нижняя часть (1500.0–1508 м)
Литология и биотурбация (ИИ)	Алевролиты, микробиальные известняки; ИИ = 1	Алевролиты и песчаники, интенсивно биотурбированные; ИИ = 3–5	Углефицированные аргиллиты и уголь; ИИ = 1
Главные оксиды	SiO_2 10–18, до 35 %; Al_2O_3 1–3 %; Fe_2O_3 ≈ 2–9 %; CaO 30–50 %	SiO_2 20–80 %; Al_2O_3 2,5–12 %; Fe_2O_3 2–6 %; CaO ≤ 3 %	SiO_2 20–60 %; Al_2O_3 15–35 %; Fe_2O_3 0,4–2 %; TiO_2 до 3 %
Потери при прокаливании (ППП)	27–33 % (повышенное содержание органического и карбонатного вещества)	8–28 % (пониженное содержание органического и карбонатного вещества)	15–85 % (высокое содержание органического и карбонатного вещества)
Микроэлементы	Sr до 550 ppm Y ≈ 45 ppm Zr < 160 ppm	Zr до 790 ppm Hf ≈ 15 ppm Nb до 25 ppm Ba ≈ 25–90 ppm	Li ≈ 100–370 ppm Sc ≈ 18–33 ppm Cr ≈120–190 ppm Ni ≈ 75–90 ppm Ga ≈ 30–60 ppm Ge ≈ 10–15 ppm Se ≈ 5–20 ppm Zr ≈ 500–1000 ppm Hf ≈ 10–25 ppm
ΣREE	170–200 ppm; обогащение LREE	80–300 ppm; сглаженный спектр	200–450 ppm; обогащение HREE
Редокс-индикаторы	Пониженные V, Zr Повышенные Sr, Mo → слабо-восстановительная среда	Низкие V Повышенные Zr, Mo → переходный режим	Повышенные V, Zr Пониженные Mo → бескислородная восстановительная среда
Обстановка осадконакопления	Морская, относительно глубоководная, с пониженным содержанием кислорода и низкой гидродинамикой	Морская, относительно мелководная, с высоким содержанием кислорода и повышенной гидродинамикой	Континентальная, болотная, бескислородная, с низкой гидродинамикой

ководные, с высоким содержанием кислорода и повышенной гидродинамикой. Вторая группа включает породы, формировавшиеся в континентальных слабокислородных и частично восстановительных условиях. Основная задача заключалась в проверке гипотезы о том, что различия между этими группами по содержанию RE и REE являются статистически значимыми и обусловлены фациальным и редокс-контролем. Для анализа использовался непараметрический критерий Манна–Уитни (U-test) с уровнем значимости $p < 0.05$.

Результаты непараметрического статистического анализа

Результаты сравнения двух выборок приведены в таблице 4. Для большинства проанализированных элементов различия между группами статистически значимы ($p < 0.01$), что указывает на контрастные условия осадконакопления. Углистые алевролиты обогащены Zr, Hf, Mo и ΣREE, в то время как известковистые алевролиты характеризуются повышенными содержаниями Sr, отражающими влияние морской воды и биологическую продуктивность карбонатного материала.

Для оценки силы эффекта дополнительно рассчитаны значения q (FDR) и рангово-бисериального коэффициента эффекта r_U (табл. 5).

Как следует из таблиц 4 и 5, по показателям содержаний Sr, Zr, Mo, суммы REE, Hf и Li выявлены статистически значимые различия ($p < 0.01$) между группами известковистых и углистых алевролитов. Известковистые алевролиты характеризуются более высоким содержанием Sr и Mo, связанным с морскими и кислородными условиями осадконакопления. Углистые алевролиты обогащены Zr, Hf, Li и редкоземельными элементами, что отражает вклад органических и глинистых фаз и восстановительную среду осадконакопления. Таким образом, статистический анализ подтверждает ключевую роль фациальных условий и окислительно-восстановительных процессов в формировании

Таблица 4. **Сравнение медианных значений (Me) элементов между группами известковистых и углистых алевролитов**

Table 4. **Comparison of element median values (Me) between the groups of calcareous and carbonaceous siltstones**

Геохимические показатели	Me (1 и 3 процентили) известковистые алевролиты	Me (1 и 3 процентили) углистые алевролиты	Достоверность (по критерию Манна–Уитни)
Ge	7.3 (4.6; 8,7)	8.45 (7.1; 10.7)	$p > 0.05$
Sr	160 (71.5; 363.5)	61 (47.5; 68)	$p < 0.01$
Y	43 (24.5; 48.5)	32 (25.8; 44)	$p > 0.05$
Zr	164 (82; 354)	637 (594; 713.5)	$p < 0.01$
Mo	20.4 (14.2; 26,9)	2.4 (0.8; 2.7)	$p < 0.01$
ΣREE	173.04 (118.5; 206.9)	276.1 (228.2; 377.6)	$p < 0.01$
Hf	3.3 (1.6; 7.6)	14.6 (13.03; 16.03)	$p < 0.01$

Таблица 5. **Значения непараметрического критерия Манна–Уитни (*U*) с поправкой FDR и коэффициентом эффекта *r_U* при сравнении содержаний некоторых элементов между группами известковистых и углистых алевролитов**

Table 5. **Values of the nonparametric Mann–Whitney U test with FDR correction and the effect coefficient r_U when comparing the contents of some elements between the groups of calcareous and carbonaceous siltstones**

Элемент	*U*	*p*	*q* (*FDR*)	*r_U*	Медиана выше в	Интерпретация
Sr	163.5	0.0113	0.0217	0.56	известковистых алевролитах	морской карбонатный компонент
Zr	14.0	< 0.0001	0.0004	0.87	углистых алевролитах	литофильный сигнал, накопление детрита
Mo	210.0	< 0.0001	< 0.0001	1.00	известковистых алевролитах	повышенное накопление в биотурбированных слоях
ΣREE	27.0	0.0007	0.0025	0.74	углистых алевролитах	сорбция REE на органических и сульфидных фазах
Hf	19.0	0.0001	0.0009	0.85	углистых алевролитах	сопутствует Zr, тяжелый детрит
Li	0.0	< 0.0001	< 0.0001	1.00	углистых алевролитах	сорбция на органических и сульфидных фазах

геохимического профиля визейской толщи Мелекесской впадины.

Результаты расчета кратности к фациальному фону (Foldi(эл)) и определение истинного обогащения без привноса терригенного материала

Обработка статистических данных показала небольшое количество превышений содержания элементов внутри фации. В карбонатных алевролитах зафиксировано слабое превышение содержания следующих элементов относительно всех проб фации (табл. 6): Li (пробы 1493.1а; 1493.1б), Ge (пробы 1492.85; 1493.1б), Sr (проба 1483.2), Y (проба 1493.1), Mo (проба 1493.1б), ΣREE (пробы 1492.85; 1493.1б); умеренная аномалия содержания Sr (пробы 1482.8; 1482.85; 1483.1), Zr (пробы 1492.85; 1493.1б, 1494.3), Hf (пробы 1493.1а; 1493.1б); сильная аномалия Sr (проба 1483), Zr (проба 1493.8), очень сильная аномалия Hf (проба 1494.3).

В фации углистых алевролитов зафиксировано слабое превышение следующих элементов относительно всех проб фации (табл. 7): Li (проба 1501.2), Ge (пробы 1504.7; 1506.3), Y (пробы 1504.7; 1505.5; 1505.7; 1506.3), Mo (проба 1506.3), ΣREE (пробы 1504.7; 1505.7; 1506.3).

Определение истинного обогащения без привноса терригенного материала в фации карбонатных алевролитов: зафиксировано дополнительное обогащение следующими элементами (табл. 8): Li (пробы 1492.85; 1493.1а; 1493.1б; 1493.3; 1494), Ge (проба 1493.1б), Sr (проба 1483.1; 1483.2), Y (проба 1492.85), Zr (пробы 1493.1а; 1493.1б; 1494.3), ΣREE (пробы 1492.85; 1493.1б), Hf (пробы 1492.85; 1493.1а; 1493.1б); сильное нетипичное обогащение следующими элементами: Li (проба 1492.45), Sr (пробы 1482.8; 1482.85; 1483), Zr (проба 1493.8), Mo (проба 1492.85), Hf (пробы 1493.8; 1494.3).

В фации углистых алевролитов зафиксировано дополнительное обогащение следующими элементами (табл. 9): Li (пробы 1505.5; 1505.7), Ge (пробы 1504.7; 1506.3), Y (пробы 1504.7; 1505.5;

Таблица 6. **Расчет кратности к фациальному фону (Fold$_i$(эл)) химических элементов фации известковистых алевролитов**
Table 6. **Calculation of the multiplicity to the facies background (Foldi(el)) of the calcareous siltstone facies chemical elements**

Химический элемент	Медиана						Fold													
		Q1	Q3	IQR	выборс по IQR *1.5	выборс по IQR *3	1482.8	1482.85	1482.95	1483	1483.1	1483.2	1492.45	1492.7	1492.85	1493.1a	1493.16	1493.3	1493.8	1494	1494.3
Li	13.00	5.50	23.50	18.00	50.50	77.50	0.38	0.38	0.77	0.23	0.54	0.38	3.00	1.00	1.69	2.23	1.92	1.00	1.00	2.54	0.46
Ge	7.30	4.60	8.70	4.10	14.85	21.00	1.05	0.92	1.05	1.03	1.33	1.00	0.62	0.64	1.85	1.38	1.86	0.59	0.81	0.45	0.55
Sr	160.00	71.50	363.50	292.00	801.50	1239.50	3.28	3.06	1.12	3.44	2.78	1.76	0.32	1.00	0.83	0.58	0.78	1.06	0.25	0.15	0.16
Y	43.00	24.50	48.50	24.00	84.50	120.50	1.00	0.98	1.07	1.02	1.07	1.19	0.26	0.53	1.77	1.30	1.77	0.63	0.60	0.19	0.33
Zr	164.00	82.00	354.00	272.00	762.00	1170.00	0.26	0.40	1.00	0.25	0.49	0.51	0.82	0.98	2.04	2.28	2.36	1.01	4.83	1.25	2.84
Mo	20.40	14.15	26.95	12.80	46.15	65.35	1.00	1.29	3.19	0.81	1.29	1.07	0.58	0.81	1.35	1.37	1.68	0.55	0.31	0.93	0.24
ΣREE	173.04	118.49	206.98	88.50	339.72	472.47	0.99	1.00	1.11	1.02	1.18	1.21	0.48	0.68	1.78	1.31	1.75	0.69	0.90	0.29	0.53
Hf	3.30	1.55	7.55	6.00	16.55	25.55	0.21	0.36	1.00	0.21	0.45	0.48	0.97	1.00	2.12	2.52	2.45	1.06	5.03	1.33	3.00

Примечание: Светло-серый цвет указывает на слабую и умеренную аномалию; темно-серый – на сильную и очень сильную аномалию.

Таблица 7. **Расчет кратности к фациальному фону (Fold$_i$(эл)) химических элементов фации углистых алевролитов**
Table 7. **Calculation of the multiplicity to the facies background (Foldi(el)) of the carbonaceous siltstone facies chemical elements**

Химический элемент							Fold														
	Медиана	Q1	Q3	IQR	выброс по IQR *1.5	выброс по IQR *3	1501.15	1501.2	1501.2 а	1501.2 б	1502.15	1502.5	1502.6	1503.45а	1503.45б	1503.5	1503.7	1504.7	1504.8	1505.5	1505.7	1506.3
Li	181.00	160.00	248.50	88.50	381.25	514.00	1.08	2.05	0.87	0.52	0.90	0.89	0.24	1.34	0.89	0.92	0.83	1.30	1.19	1.64	1.83	1.48
Ge	8.45	7.08	10.70	3.63	16.14	21.58	1.25	0.97	0.85	0.75	0.79	1.07	1.04	0.46	0.73	0.88	0.90	1.87	1.03	1.30	1.49	1.72
Sr	61.00	47.50	68.00	20.50	98.75	129.50	1.02	1.25	0.84	0.54	0.79	1.11	0.38	0.75	0.70	0.98	0.82	1.05	1.10	1.11	1.25	1.18
Y	32.00	25.75	44.00	18.25	71.38	98.75	1.31	1.31	0.88	0.78	0.72	1.22	0.81	0.44	0.47	0.97	0.88	1.81	1.03	1.56	1.81	1.78
Zr	637.00	594.00	713.50	119.50	892.75	1072.00	1.70	0.78	0.98	0.96	1.05	1.22	0.96	0.59	0.84	1.12	1.13	0.87	0.95	1.10	1.02	1.70
Mo	2.40	0.80	2.70	1.90	5.55	8.40	1.00	1.25	0.38	0.29	0.29	1.04	1.08	0.38	0.29	0.33	0.33	1.00	1.00	1.25	1.46	1.63
ΣREE	276.15	228.24	377.56	149.31	601.52	825.49	1.41	1.29	0.83	0.68	0.85	1.28	0.84	0.44	0.69	0.88	0.81	1.65	1.12	1.35	1.52	1.77
Hf	14.60	13.03	16.03	3.00	20.53	25.03	1.82	0.82	0.93	0.90	0.99	1.26	1.03	0.52	0.77	1.03	1.01	0.88	0.94	1.16	1.08	1.79

Примечание: Светло-серый цвет указывает на слабую аномалию.

Таблица 8. **Расчет EF (истинного обогащения без привноса терригенного материала) в фации карбонатных алевролитов**
Table 8. **Calculation of EF (true enrichment without the terrigenous material introduction) in the carbonate siltstone facies**

Химический элемент	1482.8	1482.85	1482.95	1483	1483.1	1483.2	1492.45	1492.7	1492.85	1493.1a	1493.16	1493.3	1493.8	1494	1494.3
Li	0.38	0.38	0.77	0.23	0.54	0.38	3.00	1.00	1.69	2.23	1.92	1.00	1.00	2.54	0.46
Ge	1.05	0.92	1.05	1.03	1.33	1.00	0.62	0.64	1.85	1.38	1.86	0.59	0.81	0.45	0.55
Sr	3.28	3.06	1.12	3.44	2.78	1.76	0.32	1.00	0.83	0.58	0.78	1.06	0.25	0.15	0.16
Y	1.00	0.98	1.07	1.02	1.07	1.19	0.26	0.53	1.77	1.30	1.77	0.63	0.60	0.19	0.33
Zr	0.26	0.40	1.00	0.25	0.49	0.51	0.82	0.98	2.04	2.28	2.36	1.01	4.83	1.25	2.84
Mo	1.00	1.29	3.19	0.81	1.29	1.07	0.58	0.81	1.35	1.37	1.68	0.55	0.31	0.93	0.24
ΣREE	0.99	1.00	1.11	1.02	1.18	1.21	0.48	0.68	1.78	1.31	1.75	0.69	0.90	0.29	0.53
Hf	0.21	0.36	1.00	0.21	0.45	0.48	0.97	1.00	2.12	2.52	2.45	1.06	5.03	1.33	3.00

Примечание: Светло-серый цвет указывает на дополнительное обогащение; темно-серый – на сильное нетипичное обогащение.

Таблица 9. **Расчет EF (истинного обогащения без привноса терригенного материала) в фации углистых алевролитов**
Table 9. **Calculation of EF (true enrichment without the terrigenous material introduction)) in the carbonaceous siltstone facies**

Химический элемент	1501.15	1501.2	1501.2 а	1501.2 б	1502.15	1502.5	1502.6	1503.45а	1503.45б	1503.5	1503.7	1504.7	1504.8	1505.5	1505.7	1506.3
Li	1.08	2.05	0.87	0.52	0.90	0.89	0.24	1.34	0.89	0.92	0.83	1.30	1.19	1.64	1.83	1.48
Ge	1.25	0.97	0.85	0.75	0.79	1.07	1.04	0.46	0.73	0.88	0.90	1.87	1.03	1.30	1.49	1.72
Sr	1.02	1.25	0.84	0.54	0.79	1.11	0.38	0.75	0.70	0.98	0.82	1.05	1.10	1.11	1.25	1.18
Y	1.31	1.31	0.88	0.78	0.72	1.22	0.81	0.44	0.47	0.97	0.88	1.81	1.03	1.56	1.81	1.78
Zr	1.70	0.78	0.98	0.96	1.05	1.22	0.96	0.59	0.84	1.12	1.13	0.87	0.95	1.10	1.02	1.70
Mo	1.00	1.25	0.38	0.29	0.29	1.04	1.08	0.38	0.29	0.33	0.33	1.00	1.00	1.25	1.46	1.63
ΣREE	1.41	1.29	0.83	0.68	0.85	1.28	0.84	0.44	0.69	0.88	0.81	1.65	1.12	1.35	1.52	1.77
Hf	1.82	0.82	0.93	0.90	0.99	1.26	1.03	0.52	0.77	1.03	1.01	0.88	0.94	1.16	1.08	1.79

Примечание: Светло-серый цвет указывает на дополнительное обогащение; темно-серый – на сильное нетипичное обогащение.

1505.7; 1506.3), Zr (проба 1506.3), ΣREE (пробы 1504.7; 1505.7; 1506.3), Hf (пробы 1501.15; 1506.3); сильного нетипичного обогащения в данной фации не зафиксировано.

Геохимическая интерпретация и палеоэкологические выводы

Повышенные содержания стронция (Sr) в известковистых алевролитах ($p < 0.01$; $r_U = 0.56$; табл. 5) отражают участие морского карбонатного компонента и аутигенных фосфатов. Считается, что Sr изоморфно замещает Ca в микробиальных карбонатных минералах и апатите, формирующихся в аэрированных и биотурбированных фациях (Emsbo, 2015; Valetich et al., 2022).

Цирконий и гафний (Zr, Hf) достоверно выше в углистых алевролитах ($p < 0.01$; $r_U \approx 0.85$–0.87; табл. 5). Повышенное содержание этих элементов отражает привнос терригенного материала и накопление тяжелых минералов (циркон, монацит, ксенотим) в континентальных и слабокислородных обстановках (Weltje, Tjallingii, 2008; Wu et al., 2020; Croudace, Rothwell, 2015).

Молибден (Mo), хотя традиционно считается индикатором бескислородных условий, в данном разрезе достигает максимальных концентраций в биотурбированных слоях. Вероятно, это связано с фиксацией Mo на границе кислородных и слабокислородных обстановок в результате редокс-улавливания (т. е. улавливания и фиксации) элементов при изменении окислительно-восстановительных условий) Fe–Mn оксигидроксидами (German et al., 1990; Sholkovitz, 1994). Этот процесс мог поддерживаться биотурбационно индуцированными колебаниями Eh – локальными изменениями окислительно-восстановительных условий в осадке, вызванными деятельностью роющих организмов, создающих в осадке чередующиеся микроучастки окисления и восстановления, на границе которых Mo адсорбируется или осаждается с Fe-фазами (Aller, 1994).

Суммарное содержание редкоземельных элементов (ΣREE) статистически выше в углистых алевролитах ($p < 0.01$; $r_U = 0.74$). Повышенные концентрации обусловлены не глинистой фракцией, а сорбцией и соосаждением REE на аутигенных Fe–Mn оксигидроксидах, органосульфидных и фосфатных фазах. В восстановительных условиях осадконакопления эти фазы формировались в микроучастках временной аэрации, возникавших при колебаниях Eh и диффузии кислорода из вышележащего водного столба (German et al., 1990; Sholkovitz, 1994). Дополнительную роль играла ремобилизация фосфора и образование низкотемпературных фосфатов (Emsbo, 2015; Valetich et al., 2022), что способствовало фиксации REE даже при низком содержании Al_2O_3 и Li. Аналогичные закономерности отмечены в осадочных толщах (Ketris, Yudovich, 2009), Fe–Mn и фосфатные фазы являются ключевыми ловушками REE в морских и переходных фациях.

Литий (Li) демонстрирует максимальные значения в углистых алевролитах ($r_U = 1.00$), что соответствует его фиксации в глинистых минералах и органо-сульфидных матрицах (Starkey, 1982; Zhao et al., 2023). Это подтверждает, что углистые алевролиты формировались в бескислородных условиях, при дефиците кислорода в порах осадков, где шло активное восстановление железа и серы, образование пирита и сорбция REE на Fe–Mn и сульфидных фазах.

Результаты статистического анализа указывают на существование двух фациально и геохимически контрастных режимов осадконакопления. Морской, относительно более аэрированный режим характеризуется повышенными содержаниями Sr, Mo и ΣREE, связанными с карбонатно-фосфатной аутигенной фиксацией элементов и развитием биотурбации. Континентальный угленосный режим демонстрирует обогащение Zr, Hf и Li, отражающее усиление терригенного притока, накопление тяжелого минерального детрита и фиксацию Li в глинистых фазах. Повышение ΣREE в биотурбированных слоях над угленосным интервалом объясняется действием оксидно-фосфатного аутигенного механизма – редокс-улавливанием (redox scavenging, т. е. улавливанием и фиксацией элементов при изменении окислительно-восстановительных условий) на аутигенных Fe–Mn оксигидроксидах (ферригидрит, гетит, бирнессит) и фосфатных минералах (франколит, коллофан), которые действуют как сорбционные ловушки для REE и Sr при колебаниях окислительно-восстановительных условий. Эти процессы усиливались при кратковременных трансгрессиях и улучшении аэрации осадков.

Таким образом, вариации распределения микроэлементов и редкоземельных элементов отражают вариации окислительно-восстановительного режима и степень биотурбации визейских осадков восточного борта Мелекесской впадины.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение визейских терригенных и угленосных отложений восточного борта Мелекесской впадины (Камский угольный бассейн, Волго-Уральский субрегион) позволило выявить закономерности распределения редких и редкоземельных элементов (RE и REE), контролируемые литологическими и фациальными особенностями осадков. Разрез скв. 1955 отражает (сверху вниз) переход от относительно глубоководных морских условий к континентальным угленосным обстановкам, что сопровождается систем-

ным изменением элементного состава и редокс-режима осадконакопления.

Химические данные демонстрируют контрастные геохимические аномалии: повышенные концентрации Li, Zr, Hf и ΣREE характерны для углистых алевролитов нижней части разреза, где элементы аккумулировались в условиях пониженного Eh за счет сорбции и соосаждения в органо-сульфидных и Fe–Mn фазах. В биотурбированных и известковистых алевролитах верхней части разреза отмечаются аномально высокие содержания Sr и Mo, отражающие влияние морской воды, микробиальную активность и аутигенное закрепление элементов в карбонатно-фосфатных ассоциациях. Эти разнонаправленные аномалии свидетельствуют о фациально и редокс-контролируемом распределении RE и REE в визейской терригенной толще.

Статистический анализ (критерий Манна–Уитни, FDR, r_U) подтвердил достоверность различий между известковистыми и углистыми алевролитами ($p < 0.01$) и показал, что геохимическая зональность контролируется не только литологическими, но и биогенными факторами. Активная биотурбация формировала микроучастки аэрации и колебания Eh, способствовавшие локальной фиксации Mo и REE. Таким образом, элементные ассоциации Sr–Mo и Zr–Hf–Li–ΣREE отражают два геохимически контрастных фациальных режима: аэрированный, биотурбированный мелководно-морской и редуцированный, угленосный лагунно-болотный.

Визейские отложения Мелекесской впадины демонстрируют, что аномалии редких и редкоземельных элементов являются индикаторами смены фациальных и редокс-обстановок, а их пространственное распределение связано со степенью биотурбации и интенсивностью обмена поровых вод в осадочных толщах. Перспективы дальнейших исследований связаны с минералого-геохимическим уточнением носителей REE (Fe–Mn, фосфатные и сульфидные фазы), использованием изотопных и спектроскопических методов для разграничения диагенетических и аутигенных механизмов обогащения, а также с построением редокс-моделей осадконакопления визейских бассейнов Волго-Уральского региона. Полученные результаты имеют значение для прогноза зон обогащения редкими и редкоземельными элементами в визейских угленосных и терригенных толщах. Соотношения Sr–Mo и Zr–Hf–Li–ΣREE могут использоваться как геохимические индикаторы фациальных и редокс-условий осадконакопления, а выявленные закономерности – при реконструкции палеоэкологических обстановок и оценке элементного состава визейских отложений Волго-Уральского субрегиона.

Работа выполнена за счет гранта Академии наук Республики Татарстан, предоставленного молодым кандидатам наук (постдокторантам) с целью защиты докторской диссертации, выполнения научно-исследовательских работ, а также выполнения трудовых функций в научных и образовательных организациях Республики Татарстан в рамках Государственной программы Республики Татарстан «Научно-технологическое развитие Республики Татарстан» (соглашение № 44/2024-ПД).

ЛИТЕРАТУРА

Гафуров Ш. З., Ларочкина И. А., Тимофеев А. А., Хасанов Р. Р. Камский угольный бассейн // Угольная база России. Т. 1. Угольные бассейны и месторождения Европейской части России (Северный Кавказ, Восточный Донбасс, Подмосковный, Камский, Печорский бассейны, Урал). Москва: Геоинформмарк, 2000. С. 133–169.

Григорьев Н. А. О кларковом содержании химических элементов в верхней части континентальной коры // Литосфера. 2002. № 1. С. 61–71.

Ларочкина И. А. Геологические основы поисков и разведки нефтегазовых месторождений на территории Республики Татарстан. Казань: ПФ Гарт, 2008. 210 с.

Ларочкина И. А., Мельников С. Н. Палеогеоморфология юго-востока Татарии в раннекаменноугольное время // Геоморфология. 1984. № 3. С. 65–69.

Микулаш Р., Дронов А. В. Палеоихнология – введение в изучение ископаемых следов жизнедеятельности. Прага: Геологический институт Академии наук Чешской Республики, 2006. 122 с.

Муслимов Р. Х., Васясин Г. И., Шакиров А. Н., Чендарев В. В. Геология турнейского яруса Татарстана. Казань: Мониторинг, 1999. 186 с.

Силантьев В. В., Валидов М. Ф., Мифтахутдинова Д. Н., Нургалиева Н. Г., Королёв Э. А., Ганиев Б. Г., Лутфуллин А. А., Шуматбаев К. Д., Хабипов Р. М., Судаков В. А., Ахмадуллина Ю. А., Голод К. А., Леонтьев А. А., Шамсиев Р. Р., Никонорова Д. А., Крикун С. С., Нойкин М. В., Абдуллина Э. А. Визейские терригенные отложения Южно-Татарского свода (Волго-Уральская нефтегазоносная провинция) – разнофациальное заполнение закарстованной поверхности турнейской изолированной карбонатной платформы // Георесурсы. 2023. Т. 25. № 4. С. 3–28.

Фортунатова Н. К., Зайцева Е. Л., Бушуева М. А. Стратиграфия нижнего карбона Волго-Уральского субрегиона (материалы к актуализации стратиграфической схемы) / Под ред. Н. К. Фортунатовой. Москва: ВНИГНИ, 2023. 288 с.

Хасанов Р. Р., Гафуров Ш. З., Исламов А. Ф. Редкоземельные элементы в визейских угольных пластах Волго-Уральского региона // Ученые записки Казанского университета. Естественные науки. 2010. Т. 152. Кн. 4. С. 116–122.

Хасанов Р. Р., Исламов А. Ф., Богомолов А. Х. Редкоземельная минерализация в раннекарбоновых углях Волго-Уральского региона // Вестник Московского университета. 2014. Серия 4. Геология. № 4. С. 64–69.

Хисамов Р. С., Гатиятуллин Н. С., Гафуров Ш. З., Хасанов Р. Р. Геология и ресурсы Камского угольно-

го бассейна на территории республики Татарстан. Казань: ФЭН, 2009. 159 с.

Хисамов Р. С., Губайдуллин А. А., Базаревская В. Г., Юдинцев Е. А. Геология карбонатных сложно построенных коллекторов девона и карбона Татарстана. Казань: ФЭН, 2010. 283 с.

Aller R. C. Bioturbation and remineralization of sedimentary organic matter: Effects of redox oscillation // Chemical Geology. 1994. Vol. 114. Is. 3–4. P. 331–345.

Droser M. D., Bottjer D. J. A semiquantitative field classification of ichnofabric // Journal of Sedimentary Petrology. 1986. Vol. 56. Is. 4. P. 556–559. DOI: 10.1306/212F89C2-2B24-11D7-8648000102C1865D.

Emsbo P., McLaughlin P. I., Breit G. N., du Bray E. A., Koenig A. E. Rare earth elements in sedimentary phosphate deposits: Solution to the global REE crisis? // Gondwana Research. 2015. Vol. 27. Is. 2. P. 776–785. DOI: 10.1016/j.gr.2014.10.008.

German C. R., Klinkhammer G. P., Edmond J. M., Mura A., Elderfield H. Hydrothermal scavenging of rare-earth elements in the ocean // Nature. 1990. Vol. 345. P. 516–518. DOI: 10.1038/345516a0.

Grigoriev N. A. Average concentrations of chemical elements in rocks of the upper continental crust // Geochemistry International. 2003. Vol. 41. P. 711–718.

Gromet L. P., Haskin L. A., Korotev R. L., Dymek R. F. The “North American shale composite”: Its compilation, major and trace element characteristics // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1984. Vol. 48. P. 2469–2482.

Ketris M. P., Yudovich Y. E. Estimations of clarkes for carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals // International Journal of Coal Geology. 2009. Vol. 78. Is. 2. P. 135–148. DOI: 10.1016/j.coal.2009.01.002.

Knaust D. Atlas of trace fossils in well core: Appearance, taxonomy and interpretation. [S. l.]: Springer, 2017. 209 p. DOI: 10.1007/978-3-319-49837-9.

Micro-XRF Studies of sediment cores / Eds. I. W. Croudace, R. G. Rothwell. [S. l.]: Springer, 2015.

Rudnick R. L., Gao S. Composition of the continental crust // Treatise on Geochemistry / Eds. Holland H. D., Turekian K. K. Amsterdam: Elsevier, 2014. Vol. 3. P. 1–64.

Sholkovitz E. R. Ocean particle chemistry: The fractionation of rare earth elements between suspended particles and seawater // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1994. Vol. 58. Iss. 6. P. 1567–1579.

Starkey H. C. The role of clays in fixing lithium // U.S. Geological Survey Bulletin. 1982. Vol. 1278-F. DOI: 10.3133/b1278F.

Valetich M., Zivak D., Spandler C., Degeling H., Grigorescu M. REE enrichment of phosphorites: An example of the Georgina basin // Chemical Geology. 2022. Vol. 588. Art. 120654. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2021.120654.

Weltje G. J., Tjallingii R. Calibration of XRF core scanners for quantitative geochemical logging of sediment cores: Theory and application // Earth and Planetary Science Letters. 2008. Vol. 274. Is. 3–4. P. 423–438. DOI: 10.1016/j.epsl.2008.07.054.

Wu L., Wilson D. J., Wang R., Yin X., Chen Z., Xiao W., Huang M. Evaluating Zr/Rb ratio from XRF scanning as an indicator of grain-size variations of glaciomarine sediments in the Southern Ocean // Geochemistry, Geophysics, Geosystems. 2020. Vol. 21. Art. e2020GC009350. DOI: 10.1029/2020GC009350.

Zhao H., Wang Y., Cheng H. Recent advances in lithium extraction from lithium-bearing clays // Hydrometallurgy. 2023. Vol. 217. Art. 106025. DOI:10.1016/j.hydromet.2023.106025.

Поступила в редакцию 13.10.2025.
Поступила после доработки 23.10.2025.

FACIES AND ICHNOFACIES CONTROL OF TRACE-ELEMENT ANOMALIES IN THE VISEAN TERRIGENOUS AND CARBONACEOUS DEPOSITS OF THE MELEKESS DEPRESSION (Kama Coal Basin, Volga-Ural Subregion)

M. N. Urazaeva[1], D. N. Miftakhutdinova[1,2]

[1] Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan
[2] Branch of the Kazan (Volga Region) Federal University, Jizzakh

The study explores the distribution patterns of rare and rare-earth elements in Visean terrigenous and coal-bearing deposits and their relation to facies and ichnofacies. The cored interval records a transition from continental coal-bearing environments to relatively shallow marine settings. Methods comprised lithological and ichnological core description with bioturbation intensity assessment, X-ray fluorescence (XRF), inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP–MS), non-parametric statistics, and multiplicity and enrichment indices calculation. The results indicate three ichnofacies units: the upper unit of thinly bedded siltstones without bioturbation; the middle unit of predominantly intensely bioturbated siltstones and sandstones; and the lower unit dominated by coaliferous shales with coal interbeds. Geochemical data define two contrasting regimes: (1) the marine, relatively oxygenated regime with elevated Sr, Mo, and ΣREE; and (2) the continental coal-bearing regime enriched in Li, Zr, Hf, and ΣREE. The increase in ΣREE within bioturbated layers

above the coal-bearing interval is associated with the authigenic oxide–phosphate fixation and redox scavenging. Accumulation of Li, Zr, Hf, and ΣREE in the continental coal-bearing interval occurred under low Eh (reducing) conditions through sorption and co-sedimentation in organo-sulphide and Fe–Mn phases, and resulted from concentration of heavy-mineral detritus and fixation of Li in clay phases, as well. Practically, the Sr–Mo and Zr–Hf–Li–ΣREE ratios can be used as indicators of facies and redox conditions for reconstructing the palaeoenvironmental settings of Visean deposits in the Volga–Ural subregion.

***Keywords*: Kama Coal Basin, Volga–Ural subregion, Lower Carboniferous, Visean, terrigenous deposits, rare and rare-earth elements, sedimentation settings.**

REFERENCES

Aller, R. C., 1994. Bioturbation and Remineralization of Sedimentary Organic Matter: Effects of Redox Oscillation, *Chemical Geology*. 114 (3–4), 331–345.

Gafurov, Sh. Z., Larochkina, I. A., Timofeev, A. A., Khasanov, R. R., 2000. Kama Coal Basin, *Russia's Coal Base.* Vol 1. Coal Basins and Deposits in the European Part of Russia (Northern Caucasus, Eastern Donbass, Moscow Region, Kama Basin, Pechora Basin, Urals). Moscow, Geoinformmark [In Russian].

Grigoriev, N. A., 2002. On Clarke Contents of Chemical Elements in the Upper Part of the Continental Crust, *Litosphera*. 1, 61–71 [In Russian].

Grigoriev, N. A., 2003. Average Concentrations of Chemical Elements in Rocks of the Upper Continental Crust, *Geochemistry International*. 41, 711–718.

Droser, M. D., Bottjer, D. J., 1986. A Semiquantitative Field Classification of Ichnofabric, *Journal of Sedimentary Petrology*. 56 (4), 556–559. DOI:10.1306/212F89C2-2B24-11D7-8648000102C1865D.

Emsbo, P., McLaughlin, P. I., Breit, G. N., du Bray, E. A., Koenig, A. E., 2015. Rare Earth Elements in Sedimentary Phosphate Deposits: Solution to the Global REE Crisis?, *Gondwana Research*. 27 (2), 776–785. DOI:10.1016/j.gr.2014.10.008.

Fortunatova, N. K., Zaytseva, E. L., Bushuyeva, M. A., 2023. Lower Carboniferous Stratigraphy of the Volga-Ural Subregion: Materials for Updating the Stratigraphic Pattern). Ed. N. K. Fortunatova. Moscow, All-Russian Research Geological Oil Institute [In Russian].

German, C. R., Klinkhammer, G. P., Edmond, J. M., Mura, A., Elderfield, H., 1990. Hydrothermal Scavenging of Rare-Earth Elements in the Ocean, *Nature*. 345, 516–518. DOI:10.1038/345516a0.

Gromet, L. P., Haskin, L. A., Korotev, R. L., Dymek, R. F., 1984. The "North American Shale Composite": Its Compilation, Major and Trace Element Characteristics, *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 48, 2469–2482.

Ketris, M. P., Yudovich, Y. E.. 2009. Estimations of Clarkes for Carbonaceous Biolithes: World Averages for Trace Element Contents in Black Shales and Coals, *International Journal of Coal Geology*. 78 (2), 135–148. DOI:10.1016/j.coal.2009.01.002.

Khasanov, R. R., Gafurov, Sh. Z., Islamov, A. F., 2010. Rare-Earth Elements in the Visean Coal Layers of the Volga-Ural Region, *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*. 152 (4), 116–122 [In Russian].

Khasanov, R. R., Islamov, A. F., Bogomolov, A. Kh., 2014. Rare-Earth Mineralization in Early Carboniferous Coals of the Volga-Ural Region, *MSU Vestnik*. 69 (4), 251–257 [In Russian].

Khisamov, R. S., Gatiyatullin, N. S., Gafurov, Sh. Z., Khasanov, R. R., 2009. Geology and Resources of the Kama Coal Basin in the Republic of Tatarstan Territory. Kazan, FEN [In Russian].

Khisamov, R. S., Gubaydullin, A. A., Bazarevskaya, V. G., Yudintsev, E. A., 2010. Geology of Structurally Complex Carbonate Reservoirs of Tatarstan's Devonian and Carboniferous. Kazan, FEN [In Russian].

Knaust, D., 2017. Atlas of Trace Fossils in Well Core: Appearance, Taxonomy and Interpretation. Switzerland, Springer. DOI:https://doi.org/10.1007/978-3-319-49837-9.

Larochkina, I. A., 2008. Geological Foundations of Prospecting and Exploration of Oil and Gas Fields in the Republic of Tatarstan. Kazan, Gart [In Russian].

Larochkina, I. A., Melnikov, S. N., 1984. Palaeogeomorphology of Southeastern Tatarstan in the Early Carboniferous, *Geomorfologiya*. 3, 65–69 [In Russian].

Micro-XRF Studies of sediment cores, 2015. Eds. I. W. Croudace, R. G. Rothwell. [S. l.], Springer.

Mikulash, R., Dronov, A. V., 2006. Paleoichnology: An introduction to the Study of Fossil Traces of Vital Activity. Prague, Geological Institute of the Academy of Sciences of the Czech Republic [In Russian].

Muslimov, R. Kh., Vasyasin, G. I., Shakirov, A. N., Chendarev, V. V., 1999. Geology of the Tournaisian Stage in Tatarstan. Kazan, Monitoring [In Russian].

Rudnick, R. L., Gao, S., 2014. Composition of the Continental Crust, *Treatise on Geochemistry*. Eds. H. D. Holland, H. D., K. K Turekian. K. K. Amsterdam, Elsevier, 3, 1–64.

Sholkovitz, E. R., 1994. Ocean Particle Chemistry: The Fractionation of Rare Earth Elements between Suspended Particles and Seawater, *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 58 (6), 1567–1579.

Silantyev, V. V., Validov, M. F., Miftakhutdinova, D. N., Nourgaliyeva, N. G., Korolyov, E. A., Ganiyev, B. G., Lutfullin, A. A., Shumatbayev, K. D., Khabipov, R. M., Sudakov, V. A., Akhmadullina, Yu. A., Golod, K. A., Leontyev, A. A.,

Shamsiev, R. R., Nikonorova, D. A., Krikun, S. S., Noykin, M. V., Abdullina, E. A., 2023. Visean Terrigenous Deposits of the South Tatar Arch (Volga-Ural Oil- and Gas-Bearing Province): Multifacial Filling in the Karst Surface of an Isolated Tournaisian Carbonate Platform, *Georesursy*. 25 (4), 3–28 [In Russian].

Starkey, H. C., 1982. The Role of Clays in Fixing Lithium, *U. S. Geological Survey Bulletin*. 1278-F. DOI:10.3133/b1278F.

Valetich, M., Zivak, D., Spandler, C., Degeling, H., Grigorescu, M., 2022. REE Enrichment of Phosphorites: An Example of the Georgina Basin, *Chemical Geology*. 588, 120654. DOI:10.1016/j.chemgeo.2021.120654.

Weltje, G. J., Tjallingii, R., 2008. Calibration of XRF Core Scanners for Quantitative Geochemical Logging of Sediment Cores: Theory and Application, *Earth and Planetary Science Letters*. 274 (3–4), 423–438. DOI:10.1016/j.epsl.2008.07.054.

Wu, L., Wilson, D. J., Wang, R., Yin, X., Chen, Z., Xiao, W., Huang, M., 2020. Evaluating Zr/Rb Ratio from XRF Scanning as an Indicator of Grain-Size Variations of Glaciomarine Sediments in the Southern Ocean, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. 21, e2020GC009350. DOI:10.1029/2020GC009350.

Zhao, H., Wang, Y., Cheng, H., 2023. Recent Advances in Lithium Extraction from Lithium-Bearing Clays, *Hydrometallurgy.* 217, 106025. DOI:10.1016/j.hydromet.2023.106025.