

ХАЛЬКОФИЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ЧЕРНЫХ СЛАНЦАХ БАЖЕНОВСКОЙ СВИТЫ ЗАПАДНО-СИБИРСКОГО МОРСКОГО БАСЕЙНА

Ю.Н. Занин, А.Г. Замирайлова, В.Г. Эдер

*Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия*

Показана взаимосвязь содержания и распределения халькофильных элементов в черносланцевой баженовской свите верхней юры—низов нижнего мела Западно-Сибирского морского бассейна с составом пород, темпом седиментации, окислительно-восстановительными обстановками формирования отложений.

Устанавливается, что содержание суммы халькофильных элементов в глинисто-кремнистых породах и аргиллитах нормальных разрезов (1360.7 и 498.4 г/т соответственно) выше кларковых содержаний для черных сланцев подобного типа, а для аргиллитов алевритовых аномальных разрезов (186.7 г/т) — соответствует средним содержаниям для глин. При этом в глинисто-кремнистых породах в количествах, выше кларковых, содержатся Zn, Cu, As, Se, Cd, In, в околокларковых количествах — Pb, Ga, Ag, Hg, Te и ниже кларковых — Tl, Ge, Bi, Sn. В аргиллитах нормальных разрезов первая из этих групп включает Zn, As, Ga, вторая — Cu, Pb, Sb, Tl, Ge, Bi, третья — Se, Ag, In, Sn, Hg, Te. В аргиллитах алевритовых аномальных разрезов первая группа включает Ga, Ag, Ge, Bi, Te (?), вторая — Cu, As, Cd, Pb, In, третья — Zn, Se, Sb, Hg. Выявляется, что такие элементы, как S, Cu, Zn, As, Ge, Se, Ag, Cd, In, Sb, Hg связаны в свите с пиритом, а также с органическим веществом, тогда как Ga, Sn, Pb, Bi, Tl имеют главным образом терригенную природу, что для первых четырех элементов ранее было обосновано Я.Э. Юдовичем и М.П. Кетрис, и связаны с глинистым материалом.

Халькофильные элементы, черные сланцы, верхняя юра—нижний мел, баженовская свита.

CHALCOPHILE ELEMENTS IN BLACK SHALES OF THE BAZHENOV FORMATION, WEST SIBERIAN SEA BASIN

Yu.N. Zanin, A.G. Zamirailova, and V.G. Eder

The contents and distribution of chalcophile elements in the Upper Jurassic–lower Lower Cretaceous Bazhenov Formation (black shales), West Siberian sea basin, are related to the composition of rocks, sedimentation rate, and redox conditions of sedimentation.

The total content of chalcophile elements in the argillaceous–siliceous and argillaceous mudstones of normal sections (1360.7 and 498.4 ppm, respectively) is higher than the clarkes for black shales of this type, while that in the silty argillaceous mudstones of anomalous sections (186.7 ppm) corresponds to average contents for clays. On the other hand, the contents of Zn, Cu, As, Se, Cd, and In in the argillaceous–siliceous mudstones are above the clarkes, those of Pb, Ga, Ag, Hg, and Te are close to the clarkes, and the contents of Tl, Ge, Bi, and Sn are below the clarkes. In the argillaceous mudstones of normal sections, the first group of elements includes Zn, As, and Ga; the second, Cu, Pb, Sb, Tl, Ge, and Bi; and the third, Se, Ag, In, Sn, Hg, and Te. In the silty argillaceous mudstones of anomalous sections, the first group includes Ga, Ag, Ge, Bi, and Te(?); the second, Cu, As, Cd, Pb, and In; and the third, Zn, Se, Sb, and Hg. We have found that S, Cu, Zn, As, Ge, Se, Ag, Cd, In, Sb, and Hg are associated with pyrite and organic matter in the formation, whereas Ga, Sn, Pb, Bi, and Tl are mainly of terrigenous origin (which was earlier substantiated by Ya.E. Yudovich and M.P. Ketris for the first four elements) and are associated with clay material.

Chalcophile elements, black shales, Upper Jurassic–Lower Cretaceous, Bazhenov Formation

ВВЕДЕНИЕ

Изучение микроэлементного состава черносланцевых пород баженовской свиты проводилось рядом исследователей [Конторович, 1965, 1967; Ушатинский, Зарипов, 1978; Ушатинский, 1981, 1984; Гавшин, Бобров, 1982; Гавшин, Гурари, 1987; Ушатинский и др., 1988; Gavshin, Zakharov, 1996; Zanin et al., 2010; и др.], наиболее представительные материалы среди которых были приведены В.М. Гавшиным и В.А. Захаровым [Gavshin, Zakharov, 1996]. Наша работа, посвященную халькофильным элементам баженовской свиты (в соответствии с классификацией В.М. Гольдшмидта [Goldschmidt, 1937], включаю-

щей S, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Hg, Tl, Pb, Bi, Po), мы рассматриваем как продолжение исследования этих авторов, но если они имели целью проанализировать содержание элементов в баженовской свите в целом и выявить их взаимную корреляцию, то наша задача — показать распределение элементов по главным типам пород в зависимости от их состава, окислительно-восстановительных условий формирования, темпа седиментации слагающего их материала. Нами был расширен и круг определяемых халькофильных элементов: содержания таких элементов, как Tl, In, Sn, Ge, Te, Bi, для пород баженовской свиты приводятся впервые.

МЕТОДИКА РАБОТ

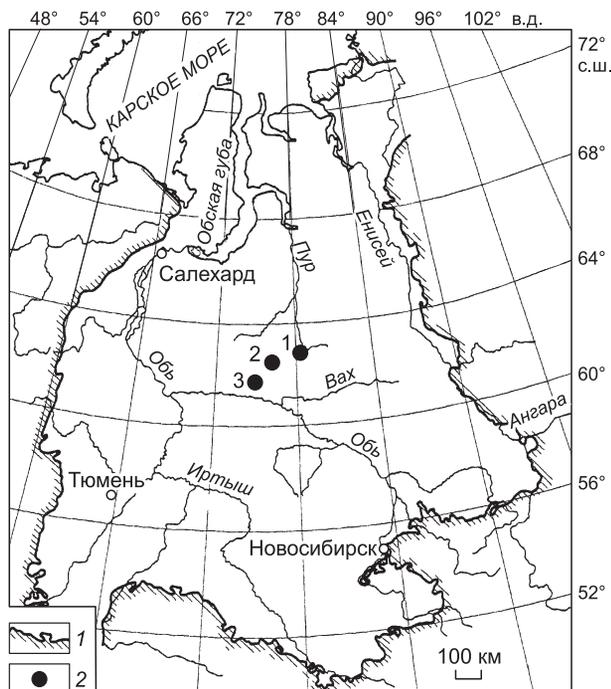
Исследованный материал отбирали по керну скважин, приуроченных к центральной части бассейна (рисунок). Методика работ включала детальное описание пород по керну, их петрографический и текстурный анализы, химический анализ методами «мокрой химии» и РФА с определением SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{общ}}$, Fe_2O , FeO (по части проб), MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 , CO_2 , $\text{C}_{\text{орг}}$, $\text{S}_{\text{с-д}}$ (сульфидная), $\text{S}_{\text{с-т}}$ (сульфатная), п.п.п., форм железа в солянокислых вытяжках, рентгеновский анализ глинистой фракции, анализ содержания халькофильных микроэлементов методами атомно-абсорбционным (Cu, Zn, Cd, Hg, Se, Tl, In, Te, Bi), рентгенофлуоресцентным с использованием синхротронного излучения (Ag, Sn, Pb, Ga, Ge), инструментальным нейтронно-активационным (As, Sb). Не определялось нами содержание полония.

Мы не характеризуем здесь элементы, которые, наряду с группой халькофилов, относятся также к литофилам и сидерофилам; они будут охарактеризованы при рассмотрении соответствующих групп. Исключение составляют лишь Ge и Sn, традиционно рассматриваемые в первую очередь как халькофилы.

Количественная оценка минерального состава пород свиты основана на пересчете результатов химических анализов по методике О.М. Розена и Ю.А. Нистратова [1984]. Окислительно-восстановительные условия формирования отложений определялись соотношением содержания форм пиритного железа и растворимого в солянокислой вытяжке с последующим расчетом степени пиритизации железа по методике Р. Райсвелла с соавторами [Raiswell et al., 1988]. Для детализации анализа связи рассматриваемых халькофильных элементов с факторными признаками (сера сульфидная, органический углерод, глина, степень пиритизации железа) был проведен корреляционный анализ методом парной корреляции с предварительной проверкой каждого элемента на нормальность распределения. Все анализы выполнялись в лабораториях Института минералогии и петрографии СО РАН.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИЗУЧЕННОГО МАТЕРИАЛА

Отложения (разрезы) баженовской свиты по характеру слагающих их пород принято подразделять на нормальные и аномальные [Гурари и др., 1988; и др.]. Позднее [Конторович и др., 1998; Занин и др., 1999] породы разрезов нормального типа были подразделены на две главные группы: глинисто-



кремнистые, переходящие в силициты, и аргиллиты; первые из них занимают ориентировочно 2/3 объема свиты, вторые — 1/3. Накопление материала глинисто-кремнистых пород осуществлялось, по представлениям авторов, в процессе медленной фоновой седиментации, тогда как материал аргиллитов отвечает более быстрому выпадению из турбидных потоков [Занин и др., 2005; Zanin et al., 2008]. Некоторое место в составе нормальных разрезов принадлежит карбонатным породам, главным образом доломиту, и совсем небольшое — фосфатсодержащим глинисто-кремнистым породам с содержанием карбонатапатита в количестве более 5%. Что же касается пород аномальных разрезов, более крупнозернистых по составу, чем породы нормальных разрезов, то они выпадали из по-

Расположение изученных скважин.

1 — контур Западно-Сибирского морского бассейна; 2 — площади расположения изученных скважин: 1 — Южно-Ярайнерская; 2 — Западно-Котухтинская; 3 — Северо-Нивагальская.

Таблица 1. Содержание (%) органического углерода, вещественных компонентов и значения степени пиритизации железа (СП) в основных типах пород баженовской свиты

Порода	С _{орг.}	Кварц	Глинистый материал	Пирит	Кальцит	Доломит	Апатит	Полевой шпат	СП
Породы нормальных разрезов									
Глинисто-кремнистые породы и силлициты, $n = 29$									
Среднее	15.08	38.19	19.95	9.34	9.04	2.54	0.55	6.18	0.91
Стандартное отклонение	7.04	10.74	5.41	2.84	11.01	3.85	0.35	2.65	0.04
Аргиллиты, $n = 15$									
Среднее	2.52	24.51	50.83	4.44	2.31	0.24	0.49	12.03	0.58
Стандартное отклонение	1.63	1.14	2.72	2.33	1.38	0.60	0.08	4.22	0.18
Доломит, $n = 1$	2.83	1.72	9.49	2.75	18.32	63.99	0.31	—	0.77
Фосфатсодержащая глинисто-кремнистая порода, $n = 1$	17.10	24.10	26.20	14.10	8.6	4.50	7.13	5.20	0.95
Породы аномальных разрезов									
Аргиллиты алевритовые, $n = 2$									
Среднее	0.56	23.40	49.07	0.49	0.95	1.77	0.60	18.18	0.10
Стандартное отклонение	0.08	9.19	3.03	0.69	1.34	9.50	0.01	7.42	0.14
Глинисто-алевритовые породы, $n = 5$									
Среднее	0.32	24.44	17.62	0.51	10.98	16.19	0.36	24.14	0.04
Стандартное отклонение	0.25	3.09	7.70	1.02	7.54	2.95	0.06	13.26	0.08

Примечание. Пересчет химических анализов на минералогический состав проведен по методике О.М. Розена и Ю.А. Нистратова [1984]. Среднеквадратичное отклонение дано как $x_{cp} \pm 1s_{x_{cp}}$. n — количество анализов.

токов, еще более быстрых, отвечающих, как можно думать, подводным дельтам [Гурари и др., 1988; Zanin et al., 2008]. Глинисто-кремнистые породы, отвечающие высоковосстановительным условиям формирования (до аноксических/эвксинских) [Занин и др., 2005; Zanin et al., 2008] (степень пиритизации 0.91, табл. 1) характеризуются и наиболее высокой концентрацией органического углерода.

Аргиллиты формировались в умеренно восстановительных условиях, которые в целом, следуя работе «Геохимические индикаторы литогенеза» [Юдович, Кетрис, 2011], могут быть определены как суб-окисические (степень пиритизации 0.58) и содержание органического углерода в них также понижено.

Породы аномальных разрезов, редких в составе свиты, представлены аргиллитами алевритовыми или имеют глинисто-алевритовый состав, местами с примесью мелкопесчаного материала. Они характеризуются минимальным содержанием органического вещества и геохимическими условиями формирования, переходными от восстановительных к окислительным (степень пиритизации 0.04—0.10).

Таким образом, мы имеем три группы пород, характеризующихся различным петрографическим составом, темпом седиментации слагающего их материала и геохимическими условиями формирования.

АНАЛИТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ И ЕГО ОБСУЖДЕНИЕ

Содержание рассматриваемых халькофильных элементов в баженовской свите по типам пород приведено в табл. 2. Практически все халькофильные элементы в баженовской свите, за исключением серы, являются микроэлементами, содержание которых лишь в редких случаях достигает десятых долей процента.

Систематическая характеристика содержания халькофильных элементов в баженовской свите

Сера (S) является единственным в баженовской свите элементом, содержание которого может быть выражено в процентах при абсолютном преобладании серы сульфидной. Первым на очень высокое содержание серы в породах марьяновской свиты, средняя и верхняя части которой позднее Ф.Г. Гурари были выделены в баженовскую свиту, указал А.Э. Конторович [1965]. В несколько более поздней работе [Конторович, 1967] было отмечено присутствие в марьяновской свите, наряду с сульфидной серой, также элементарной и органической [Конторович и др., 1971]. Содержание серы общей и сульфидной в нормальных разрезах, по нашим определениям, составляет 5.26 и 5.08 % соответственно для гли-

Таблица 2. Содержание халькофильных элементов в баженовской свите

Порода	Содержание																	
	%		г/т															
	S _{общ.}	S _{e-л}	Tl	Hg	Sn	Cu	Zn	Bi	Cd	Pb	As	Sb	Ag	Se	Ga	Ge	In	Te
Породы нормальных разрезов																		
Глинисто-кремнистые породы																		
<i>n</i>	29	29	26	25	25	29	29	14	29	29	29	28	25	14	25	25	14	14
Среднее	5.26	5.08	2.31	0.20	0.77	198.9	988	0.83	22.8	15.73	65.2	9.77	1.44	34.72	15.03	0.90	1.42	<1
Стандартное отклонение	1.46	1.42	1.02	0.15	0.30	46	498	0.52	7.72	3.91	22.4	3.39	0.64	17.17	2.58	0.63	0.57	—
Аргиллиты																		
<i>n</i>	15	15	11	10	10	15	15	10	14	11	14	14	12	13	11	11	9	11
Среднее	2.59	2.36	2.30	0.09	2.67	74.6	323.4	0.99	4.35	23.36	34.92	2.89	0.25	2.87	26.38	1.48	1.1	1.1
Стандартное отклонение	1.18	1.13	0.14	0.02	0.32	22.6	127.3	0.64	3.14	3.96	18.60	0.65	0.11	0.96	3.47	0.97	0.49	0.05
Доломит, <i>n</i> = 1	1.51	1.47	He обн.	0.013	0.3	40.00	16000	<0.2	2.00	4.30	30.00	4.30	0.5	19.2	4.70	He обн.	3.8	<1
Фосфатсодержащая глинисто-кремнистая порода, <i>n</i> = 1	8.15	7.88	»	0.16	1.0	220	810	0.86	12	13.70	127	24.1	0.70	79	16	»	<0.8	<1
Породы аномальных разрезов																		
Аргиллиты алевритовые																		
<i>n</i>	2	2	2	1	1	2	2	1	2	2	2	2	1	2	2	2	1	1
Среднее	0.35	0.31	—	0.086	3.5	47.95	67.25	1.3	0.28	21.9	11.3	0.76	0.4	0.54	26.7	2.19	<0.5	1
Стандартное отклонение	0.46	0.44	—	—	—	38.25	65.97	—	0.04	1.27	2.40	0.08	—	1.51	6.79	1.86	—	—
Глинисто-алевритовые породы																		
<i>n</i>	5	5	2	2	2	5	5	2	5	5	3	5	2	3	3	3	2	2
Среднее	0.38	0.2	—	0.03	1.40	18.48	52.38	0.26	0.31	10.42	4.75	0.56	0.20	0.41	15.83	1.47	0.6	<1
Стандартное отклонение	0.51	0.48	—	0.01	0.57	6.68	27.17	0.08	0.26	3.2	0.07	0.30	—	—	1.26	0.11	0.17	—

Примечание. Прочерк — нет данных. Среднеквадратичное отклонение во всех случаях дано как $x_{\text{ср}} \pm 1s_{x_{\text{ср}}}$.

нисто-кремнистых пород, 2.59 и 2.36 % для аргиллита, 1.51—1.47 % для доломита, и в аномальных разрезах — 0.38 и 0.20 % для глинисто-алевроитовых пород и 0.35 и 0.31 % для аргиллитов алевроитовых (см. табл. 2). По данным рентгеновского анализа [Занин и др., 2009], единственным сульфидным минералом в баженовской свите является пирит, за исключением минералов, образованных при его выветривании, и ниже, говоря о пирите, мы трансформируем в пирит содержание сульфидной серы. Следует подчеркнуть, что пирит является также концентратором многих других халькофильных элементов.

Цинк (Zn). По содержанию цинк лидирует среди халькофильных микроэлементов во всех типах пород баженовской свиты (см. табл. 2). Наиболее высокое его содержание (988 ± 498 г/т) отвечает глинисто-кремнистым породам, характеризуемым наиболее высоким содержанием сульфидной серы и, соответственно, пирита. В аргиллитах и доломитах нормальных разрезов содержание цинка существенно понижено (323 и 160 г/т соответственно), а в породах аномальных разрезов составляет 52.38 г/т для глинисто-алевроитовых пород и 67.3 г/т для аргиллитов алевроитовых. Таким образом, значения содержания цинка в породах нормальных разрезов баженовской свиты значительно выше, чем средние (табл. 3) для кремнистых (160 ± 30 г/т) и терригенных (140 ± 20 г/т) черных сланцев (здесь и далее для глинисто-кремнистых пород и аргиллитов мы используем средние значения по М.П. Кетрис и Я.Э. Юдовичу [Ketris, Yudovich, 2009] для кремнистых и терригенных черных сланцев и для глин по К.К. Тарекиану и К.Х. Ведеполу [Turekian, Wedepohl, 1961]. Корреляционный анализ (табл. 4) показал значимую положительную корреляцию цинка с органическим углеродом и высокую со степенью пиритизации железа на фоне отрицательной корреляции с глинистым материалом.

Медь (Cu). Распределение концентраций меди в породах нормальных разрезов таково же, что и цинка: в глинисто-кремнистых породах оно составляет 199 г/т, в аргиллитах 74.6 г/т и в доломите 40 г/т.

Таблица 3. Соотношение содержаний халькофильных элементов в главных типах пород баженовской свиты с их кларковыми содержаниями в одноименных черных сланцах

Нормальные разрезы								Аномальные разрезы			
Глинисто-кремнистая порода				Аргиллит				Алевроитовый аргиллит			
Элемент и содержание (S и S _{с-д} , %, другие элементы, г/т)				Элемент и содержание (S и S _{с-д} , %, другие элементы, г/т)				Элемент и содержание (S и S _{с-д} , %, другие элементы, г/т)			
Кларк ¹	Выше кларка	Около-кларковые	Ниже кларка	Кларк ²	Выше кларка	Около-кларковые	Ниже кларка	Кларк ³	Выше кларка	Около-кларковые	Ниже кларка
S _{общ.} ⁴	5.26 ⁵	—	—	S _{общ.} ⁴	2.59 ⁵	—	—	S _{общ.} ⁴	0.35	—	—
S _{с-д} ⁴	5.08 ⁵	—	—	S _{с-д} ⁴	2.36 ⁵	—	—	S _{с-д} ⁴	0.31	—	—
Микроэлементы, сумма, 367.4	1360.7	—	—	Микроэлементы, сумма, 351.4	498.4	—	—	Микроэлементы, сумма, 209.12	—	186.66	—
Zn, 160	988	—	—	Zn, 140	323	—	—	Zn, 95	—	—	67.25
Cu, 100	199	—	—	Cu, 100	74	—	—	Cu, 45	—	47.95	—
As, 30	67	—	—	As, 27	35	—	—	As, 13	—	11.3	—
Se, 12	34.7	—	—	Se, 6	—	—	2.87	Se, 6	—	—	1.54
Cd, 9	22.8	—	—	Cd, 5.3	—	4.35	—	Cd, 0.3	—	0.28	—
In, 0.01	1.42	—	—	In, 4.6	—	—	1.1	In, 0.1	—	< 0.5	—
Pb, 17	—	15.73	—	Pb, 29	—	23.36	—	Pb, 20	—	21.9	—
Ga, 14	—	15.03	—	Ga, 20	26.38	—	—	Ga, 19	26.7	—	—
Sb, 8.8	—	9.77	—	Sb, 3.6	—	2.89	—	Sb, 1.4	—	—	0.76
Ag, 1.2	—	1.44	—	Ag, 1.9	—	—	0.25	Ag, 0.007	0.4	—	—
Hg, 0.18	—	0.20	—	Hg, 0.22	—	—	0.09	Hg, 0.4	—	—	0.086
Te, 0.03	—	< 1	—	Te, 1.7	—	—	< 1	Te ⁴	< 1	—	—
Tl, 4.8	—	—	2.31	Tl, 2.6	—	2.30	—	Tl, 1.4	—	—	—
Tl, 4.8	—	—	2.31	Tl, 2.6	—	2.30	—	Tl, 1.4	—	—	—
Ge, 3.0	—	—	0.9	Ge, 1.8	—	1.48	—	Ge, 1.6	2.19	—	—
Bi, 3.4	—	—	0.83	Bi, 1.1	—	0.99	—	Bi ⁴	1.3 ⁵	—	—
Sn, 4.0	—	—	0.77	Sn, 6.6	—	—	2.67	Sn, 6	—	—	3.5

Примечание. ¹ Кларковое содержание в кремнистых черных сланцах [Ketris, Yudovich, 2009]; ² кларковое содержание в терригенных черных сланцах [Ketris, Yudovich, 2009]; ³ кларковое содержание в глинах [Turekian, Wedepohl, 1961]; ⁴ данные отсутствуют; ⁵ отнесение к данной группе по содержанию условно.

Таблица 4. Таблица корреляционного анализа методом парной корреляции глинисто-кремнистых пород и аргиллитов баженовской свиты

	S _{с-д}	C _{орг}	Гли-на	СП	TI	Hg	Sn	Cu	Zn	Bi	Cd	Pb	As	Sb	Ag	Se	Ga	Ge	In	Te
S _{с-д}	1.00																			
C _{орг}	0.80	1.00																		
Глина	-0.74	-0.85	1.00																	
СП	0.88	0.86	-0.78	1.00																
TI	0.30	0.38	-0.36	0.29	1.00															
Hg	0.17	0.26	0.01	0.25	-0.04	1.00														
Sn	-0.76	-0.95	0.81	-0.81	-0.40	-0.33	1.00													
Cu	0.68	0.92	-0.76	0.78	0.41	0.39	-0.90	1.00												
Zn	0.36	0.71	-0.49	0.59	0.27	0.39	-0.70	0.79	1.00											
Bi	0.42	-0.09	0.07	0.19	-0.03	-0.23	0.20	-0.15	-0.28	1.00										
Cd	0.61	0.90	-0.78	0.78	0.32	0.40	-0.89	0.93	0.84	20	1.00									
Pb	-0.47	-0.66	0.57	-0.51	-0.03	-0.10	0.69	-0.58	-0.62	0.23	-0.58	1.00								
As	0.84	0.57	-0.65	0.67	0.33	-0.21	-0.54	0.44	0.13	0.55	0.42	-0.37	1.00							
Sb	0.59	0.88	-0.72	0.75	0.35	0.41	-0.87	0.95	0.89	-0.22	0.97	-0.62	0.36	1.00						
Ag	0.62	0.88	-0.70	0.76	0.32	0.42	-0.87	0.98	0.85	-0.16	0.94	-0.59	0.37	0.97	1.00					
Se	0.69	0.80	-0.61	0.68	0.23	0.26	-0.80	0.61	0.57	0.02	0.71	-0.45	0.48	0.62	0.60	1.00				
Ga	-0.79	-0.83	0.76	-0.73	-0.08	-0.30	0.82	-0.72	-0.49	0.08	-0.69	0.73	-0.57	-0.68	-0.68	-0.66	1.00			
Ge	0.79	0.98	-0.85	0.86	0.38	0.33	-0.97	0.94	0.72	-0.14	0.92	-0.65	0.55	0.90	0.91	0.78	-0.85	1.00		
In	0.15	0.28	-0.45	0.17	-0.16	-0.07	-0.25	0.12	0.22	-0.26	0.16	-0.63	0.03	0.18	0.11	0.15	-0.38	0.22	1.00	
Te	0.24	0.19	-0.21	0.12	0.16	0.10	-0.25	-0.26	0.20	-0.07	0.25	-0.19	0.18	0.25	0.23	0.20	-0.24	0.27	0.06	1.00

Примечание. СП — степень пиритизации железа. Коэффициенты корреляции, отвечающие доверительной вероятности > 0.95, выделены жирным шрифтом.

Среднее содержание меди в фосфатсодержащей породе (220 г/т) оказалось близко к содержанию его в глинисто-кремнистых породах. Все эти цифры выше, чем средние в черных сланцах. Корреляционный анализ (см. табл. 4) показал значимую положительную корреляцию меди с органическим углеродом, серой сульфидной и степенью пиритизации железа на фоне высокой отрицательной корреляции с глинистым материалом. Величины корреляции меди с пиритом и органическим углеродом близки при некотором преобладании первой из них.

Мышьяк (As). Наиболее высокое содержание мышьяка отмечается в фосфатсодержащей глинисто-кремнистой породе (127 г/т), что в два раза выше по сравнению с «рядовой» глинисто-кремнистой породой, где оно составляет в среднем 67.4 г/т; в аргиллите содержание мышьяка (34.9 г/т) понижено в два раза (см. табл. 2). В аномальных породах содержание мышьяка в алевритовых аргиллитах и в глинисто-алевритовых породах составляет соответственно 11.3 и 4.75 г/т. В глинисто-кремнистой породе и аргиллите содержание мышьяка выше кларка, в породе аномального разреза — отвечает кларку (см. табл. 3). Корреляционный анализ (см. табл. 4) показал значимую положительную корреляцию мышьяка с серой сульфидной, органическим углеродом и степенью пиритизации железа на фоне значимой отрицательной с глинистым материалом. Как указывают Я.Э. Юдович и М.П. Кетрис [1994], в черных сланцах достоверно установлена связь мышьяка лишь с пиритом; на подобную связь указывают также Н.А. Созинов [2008], М.Т. Крупенин с соавторами [2013]. Наши материалы показывают связь мышьяка и с органическим веществом, хотя, судя по величине коэффициента корреляции, несколько более слабую, чем с пиритом. Имеются указания [Jarvis et al., 1994] о возможности замещения фосфат-иона PO_4^{3-} в карбонатапатите на AsO_4^{3-} . Это может объяснить тот факт, что наиболее высокое содержание мышьяка в баженовской свите (127 г/т) отвечает именно фосфатсодержащей породе.

Селен (Se). В глинисто-кремнистых породах среднее содержание селена составило 34.70 г/т, достигая по отдельным пробам величины 50—70 г/т. В аргиллитах среднее содержание селена снижается более чем в 10 раз, составив лишь 2.87 г/т. В аномальных породах селен выявлен в обоих пробах аргиллитов алевритовых (среднее 1.54 г/т) и лишь в одной из трех проанализированных проб глинисто-кремнистых пород, показавшей его содержание 0.41 г/т. При этом, если в глинисто-кремнистой породе содержание селена существенно выше кларка, в аргиллите и породе аномального разреза оно значительно ниже (см. табл. 2, 3). Корреляционный анализ показал значимую положительную корреляцию селена с

серой сульфидной, органическим углеродом, степенью пиритизации железа и значимую отрицательную — с глинистым материалом (см. табл. 4).

Кадмий (Cd). В нормальных разрезах среднее содержание кадмия в глинисто-кремнистой породе составило 22.81 г/т, в аргиллите — 4.35 г/т, в доломите — 2 г/т, в фосфатсодержащей глинисто-кремнистой породе — 12 г/т, в аномальных породах в аргиллите алевритовом — 0.28 г/т, в глинисто-алевроитовой породе — 0.31 г/т. Только в глинисто-кремнистой породе содержание кадмия превышает кларк, тогда как в аргиллите и породе аномального разреза оно ниже (см. табл. 3). Корреляционный анализ (см. табл. 4) показал значимую положительную корреляцию кадмия с серой сульфидной, органическим углеродом, степенью пиритизации железа и значимую отрицательную — с глинистым материалом.

Свинец (Pb) по содержанию в различных типах пород является антагонистом по отношению ко всем рассмотренным выше элементам. Содержание его в глинисто-кремнистой породе (15.73 г/т) уступает содержанию в аргиллитах нормальных разрезов (23.36 г/т) и, более того, уступает также и алевритовому аргиллиту аномального разреза (21.9 г). При этом во всех типах пород содержание его близко к кларковому (см. табл. 3). У нас нет оснований связывать свинец в баженовской свите с сульфидами или с органическим веществом, и мы предполагаем рассматривать его как имеющий терригенную природу и поступавший в бассейн седиментации с глинистым материалом, что в общем виде для черных сланцев было отмечено Я.Э. Юдович и М.П. Кетрис [1994]. Е.Н. Волков и Л.Н. Смертина [1984] также пришли к выводу, что свинец в баженовской свите не накапливается в ассоциации с органическим веществом. Этот вывод подтверждается результатом корреляционного анализа (см. табл. 4), показавшим высокую значимую положительную корреляцию свинца с глинистым материалом при значимой отрицательной с серой сульфидной, органическим углеродом и степенью пиритизации железа.

Галлий (Ga). Содержание галлия в глинисто-кремнистых породах (15.03 г/т) значительно уступает содержанию в аргиллитах нормальных разрезов (26.38) и аргиллиту алевритовому аномального разреза (26.7 г/т). При этом, если в первом случае содержание галлия находится на уровне кларка, во втором и третьем оно кларк превосходит (см. табл. 3). Галлий проявляет значимую положительную корреляцию с глинистым материалом и значимую отрицательную — с серой сульфидной, органическим углеродом и степенью пиритизации железа (см. табл. 4). Мы, как и для свинца, предполагаем в баженовской свите его кластогенную природу.

Сурьма (Sb) является последней в ряду халькофильных элементов баженовской свиты, среднее содержание которой в глинисто-кремнистой породе (9.77 г/т) приближается к 10 г/т. В аргиллитах содержание ее существенно понижается до среднего значения 2.91 г/т. В аргиллите алевритовом аномального разреза содержание сурьмы составило 0.76 г/т. Содержание сурьмы в глинисто-кремнистой породе и аргиллите в целом отвечает кларку, в аргиллите алевритовом аномального разреза существенно ему уступает (см. табл. 3). По данным корреляционного анализа (см. табл. 4), содержание сурьмы связано положительной значимой корреляцией с серой сульфидной, органическим углеродом, степенью пиритизации железа и значимой отрицательной — с глинистым материалом при наибольшем значении величины положительного коэффициента корреляции с серой сульфидной.

Таллий (Tl). В глинисто-кремнистых породах таллий выявлен в 18 пробах из 29 при среднем содержании 2.31 г/т, тогда как в аргиллитах — лишь в двух пробах из 15 при среднем содержании также в 2.3 г/т. В породах аномальных разрезов таллий при пределе его обнаружения 1 г/т не выявлен. Содержание элемента в глинисто-кремнистых породах существенно уступает кларку, в аргиллитах — примерно одинаково с ним или немного понижено (см. табл. 2, 3). Выявление таллия в большинстве образцов глинисто-кремнистых пород по сравнению с другими их типами, в которых он не выявляется или выявляется лишь в небольшом количестве проб, как в аргиллитах, как будто позволяет предполагать связь его с сульфидами и/или с органическим веществом, содержание которых в глинисто-кремнистых породах наиболее высокое. В то же время таллий показал незначимую положительную корреляционную связь с серой сульфидной, органическим углеродом, степенью пиритизации железа и незначимую отрицательную — с глинистым материалом.

Серебро (Ag). Среднее содержание серебра в глинисто-кремнистых породах и аргиллитах нормальных разрезов баженовской свиты составляет соответственно 1.44 и 0.25 г/т. В первом случае оно близко к кларку, во втором — значительно ему уступает (см. табл. 3). В одном из образцов глинисто-кремнистой породы содержание серебра составило 4.01 г/т, что значительно выше кларка. По данным корреляционного анализа (см. табл. 4), содержание серебра связано положительной значимой корреляцией с серой сульфидной, органическим углеродом, степенью пиритизации железа и значимой отрицательной — с глинистым материалом. Можно предполагать присутствие его здесь в виде сульфида и/или в связи с органическим веществом. Примесь серебра в пирите (не касаясь его возможной собственной сульфидной формы) отмечалась рядом авторов.

Индий (In) по содержанию в глинисто-кремнистой породе (1.42 г/т) и аргиллитах (1.1 г/т) может быть включен в одну группу с таллием, серебром, оловом, германием, содержание которых в этих по-

родах незначительно превосходит 1 г/т или приближается к этой цифре. Еще более низким является содержание индия в аномальных породах, где по единичным пробам в глинисто-алевритовой породе составило 0.6 г/т, а в аргиллите алевритистом оказалось ниже предела обнаружения (0.5 г/т). При этом содержание его в глинисто-кремнистой породе существенно выше кларка, в аргиллите — значительно ниже (см. табл. 3), хотя содержания элемента в том и другом случаях близки. Корреляционный анализ (см. табл. 4) значимых корреляционных связей индия не показал.

Олово (Sn) относится к числу элементов, среднее содержание которых, оставаясь во всех случаях ниже кларкового (см. табл. 3), возрастает от глинисто-кремнистых пород (0.77 г/т) к аргиллитам (2.67 г/т) и далее (см. табл. 2, 3) — к аргиллитам алевритовым аномального разреза (3.5 г/т). Корреляционный анализ показал значимую отрицательную корреляцию олова с серой сульфидной, органическим углеродом, степенью пиритизации железа и значимую положительную — с глинистым материалом (см. табл. 4). По совокупности данных мы склоняемся к мнению о связи олова в свите с глинистыми минералами, хотя имеются указания [Крупенин и др., 2013] о вхождении его также и в состав пирита.

Германий (Ge). Наименьшие концентрации германия (0.9 г/т) наблюдаются в глинисто-кремнистых породах, где он выявлен лишь в четырех пробах из двадцати девяти при пределе обнаружения 0.2 г/т. В аргиллитах он диагностирован уже в семи пробах из проанализированных одиннадцати при среднем содержании 1.48 г/т, а в двух пробах алевритистого аргиллита аномального разреза содержание его составило 2.19 г/т. При этом содержания его в глинисто-кремнистой породе существенно ниже кларка, в аргиллите близки к кларковому, а в аргиллите алевритовом аномального разреза превосходят его (см. табл. 3). Корреляционный анализ (см. табл. 4) показал значимую положительную связь германия с пиритом, органическим углеродом, степенью пиритизации железа и значимую отрицательную — с глинистым материалом.

Висмут (Bi). Для висмута характерно близкое содержание в глинисто-кремнистых породах и аргиллитах (см. табл. 2, 3) нормальных разрезов с некоторым превышением в аргиллитах (0.83 и 0.99 г/т соответственно). При этом в глинисто-кремнистой породе содержание висмута значительно (в 4 раза) ниже кларка, тогда как в аргиллите сравнимо с ним (см. табл. 3). Повышенным по сравнению со средними значениями в глинисто-кремнистых породах и аргиллитах является содержание элемента (1.3 г/т) в аргиллитах алевритовых аномальных разрезов. Корреляционный анализ (см. табл. 4) каких-либо значимых связей висмута не выявил. Имея в виду, что наиболее высокое содержание висмута в свите отвечает аргиллиту алевритовому аномального разреза, наиболее обедненному серой сульфидной и органическим веществом, мы осторожно связываем рассматриваемый элемент в баженовской свите как сорбированный глинистым материалом.

Ртуть (Hg). В баженовской свите ртуть по содержанию занимает одно из последних мест, ни по одной пробе не достигая 1 г/т. В глинисто-кремнистой породе оно составляет 0.20, точно отвечая кларку (см. табл. 3), в аргиллитах нормальных разрезов — 0.09 г/т, т. е. значительно ниже кларка (0.086 г/т). Корреляционный анализ (см. табл. 4) не выявляет значимого коэффициента корреляции ни с одним факторным компонентом, но имея в виду, что наиболее высокие содержания ртути приурочены к глинисто-кремнистым породам, мы склонны связывать ее с органическим углеродом/пиритом. В литературе [Hyland et al., 1990] также указывается на сорбцию ртути с сульфидными минералами.

Теллур (Te). По большинству проб всех типов пород баженовской свиты содержание теллура не достигает минимального значения (1 г/т), отвечающего использованному методу анализа (AAA), лишь изредка превышая эту величину. Так, в глинисто-кремнистой породе содержание теллура в двух пробах составило 1.5 г/т, а по одной — 1.8 г/т, в аргиллитах по одной пробе содержание теллура оказалось равным 1.1 г/т, в алевритовом аргиллите аномального разреза в одной пробе 1 г/т. Таким образом, более высокое содержание теллура отвечает как будто глинисто-кремнистым породам, однако минимальное число количественных определений заставляет воздержаться от каких-либо далеко идущих выводов.

ОБСУЖДЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. В баженовской свите Западно-Сибирского морского бассейна наблюдается понижение содержания халькофильных микроэлементов по основным группам пород.

— Глинисто-кремнистые и силициты, обогащенные органическим веществом и пиритом, сформированные в условиях медленной фоновой седиментации и высоковосстановительного режима с наиболее высоким содержанием халькофильных микроэлементов (1360.7 г/т).

— Аргиллиты, рассматриваемые как сформированные по глинистому материалу, отложившемуся из турбидных потоков, с повышенным (относительно материала глинисто-кремнистых пород) темпом седиментации, характеризуются пониженным содержанием органического углерода и пониженными показателями восстановительного режима их формирования, и с существенно пониженным содержанием халькофильных микроэлементов (323 г/т).

— Аргиллиты алевритовые и глинисто-алевритово-(мелкопесчаные) породы, рассматриваемые как образованные предположительно по отложениям подводной дельты с наиболее быстрым темпом седиментации, которые характеризуются наиболее низким содержанием халькофильных микроэлементов (187.3 и 108.7 г/т соответственно при среднем содержании 186.66 г/т). Им отвечают минимальные содержания органического углерода и пирита, вплоть до полного отсутствия, и переходный от слабовосстановительного до окислительного геохимический режим формирования. Первые два типа пород и отвечающих им разрезов принято рассматривать как нормальные, вторые — как аномальные.

2. Содержание халькофильных микроэлементов в баженовской свите в целом и по основным группам пород выше, чем средние в соответствующих по составу черных сланцах по мировым данным [Ketris, Yudovich, 2009]. Для глинисто-кремнистых пород относительно кремнистых черных сланцев это превышение составляет 3.7, для аргиллитов нормальных разрезов свиты по сравнению со средними для терригенных черных сланцев — 1.4. Однако в породах аномальных разрезов содержание халькофильных микроэлементов близко в среднему их содержанию в глинах, по К.К. Тарекяну и К.Х. Ведыполю [Turekian, Wedepohl, 1961]. Применительно к конкретным микроэлементам в глинисто-кремнистых породах содержания выше среднемировых показывают Zn, Cu, As, Se, Cd, In; находятся на уровне среднемировых Pb, Ga, Sb, Ag, Hg, Te; содержатся в количестве ниже среднемировых Tl, Ge, Bi, Sn. В аргиллитах эти группы выглядят седующим образом: первая — Zn, As, Ga, вторая — Cu, Cd, Pb, Sb, Ta, Ge, Bi, третья — Se, In, Ag, Hg, Te, Sn. В аргиллите алевритовом аномального разреза первая группа включает Ga, Ag, Te, Ge, Bi, вторая — Cu, As, Cd, In, Pb, третья — Zn, Se, Sb, Hg, Sn.

3. В баженовской свите в группе элементов, в соответствии с классификацией В.М. Гольдшмидта [Goldschmidt, 1937] относимых к халькофильным, образующим сульфиды, лишь S, Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, In, Ge, Sb, Hg, Te (?) могут рассматриваться в качестве таковых, тогда как Ga, Sn, Pb, Tl, Bi связаны с глинистым (терригенным) материалом, что соответствует литературным данным для большинства этих элементов. Концентрация элементов первой из этих групп, связанных с сульфидами и — добавим — органическим углеродом, возрастает по мере уменьшения скорости седиментации и содержания в породах глинистого материала, тогда как концентрация элементов второй группы в этом направлении уменьшается. Однако в целом связь элементов второй группы также и с пиритом нельзя, вероятно, полностью исключать, на что имеются определенные указания [Vaughan, Craig, 1978]; в первую очередь это, возможно, касается свинца, на весьма высокие содержания которого в пирите указывают Г.А. Юргенсон [2003], М.Т. Крупенин с соавторами [2013]. Наиболее высокое в изученном материале содержание мышьяка в фосфатсодержащей глинисто-кремнистой породе может быть объяснено возможной заменой в структуре апатита фосфат-иона PO_4^{3-} на арсенат-ион AsO_4^{3-} [Jarvis et al., 1994].

4. Показано определяющее влияние темпов седиментации материала и состава пород свиты на существенно различную концентрацию в них халькофильных элементов первой и второй групп. В глинисто-кремнистых породах содержание суммы халькофильных микроэлементов первой группы (1326.57 г/т) в 3.2 раза выше, чем в аргиллитах (413.86 г/т), что мы связываем с одновременным влиянием таких факторов, как более высокий восстановительный режим формирования первых из этих пород, существенно более высокое содержание в них пирита и органического углерода на фоне неразрывно связанным с ними (реально определяющим их) более низким темпом седиментации.

Изменение среднего содержания элементов второй группы обратное: от глинисто-кремнистых пород к аргиллитам — от 34.10 до 54.56 г/т, т.е. возрастает в 1.6 раза, что объясняется их связью с глинистым материалом, содержание которого в аргиллитах возрастает в 2.6 раза. При переходе от аргиллитов нормальных разрезов к аргиллитам алевритовым аномальных разрезов содержание элементов первой группы в последних (131.73 г/т) по сравнению с содержанием в аргиллитах нормальных разрезов уменьшается в 3.14 раза, тогда как содержание элементов второй группы остается на том же уровне (55.59 г/т) при практически равном в той и другой породе содержании глинистого материала.

5. Отношение содержания суммы микроэлементов первой группы (г/т) к содержанию серы сульфидной (%) было наиболее высоким (261) в глинисто-кремнистых породах и существенно понизилось (до 176) в аргиллитах нормальных разрезов. Таким образом, повышение содержания в породах серы сульфидной (и, соответственно, органического углерода) в первой из этих пород способствовало не только абсолютному повышению содержания халькофильных элементов, но и относительному повышению его применительно к этим компонентам. Возможно, одним из факторов, определяющих этот феномен, был более медленный темп седиментации материала глинисто-кремнистых пород по сравнению с материалом аргиллитов, более длительный контакт его с морской водой, что и определило большую степень фиксации им микроэлементов. Ранее подобная мысль была высказана В. Эрнстом [1976]. Таким образом, медленный темп седиментации определял не только общую повышенную концентрацию микроэлементов в глинисто-кремнистой породе, но также и относительную применительно к их концентраторам. Не исключено также, что мы недооцениваем в процессе фиксации микроэлементов

роль органического вещества, которая могла быть весьма существенной [Астахов и др., 2013; и др.], а также более высокий восстановительный режим обстановок седиментации и далее — диагенеза.

6. Наблюдается следующая неоднозначность изменения содержаний халькофильных элементов в породах на фоне изменения факторов, определявших их концентрацию, выраженная отношением их содержаний в глинисто-кремнистых породах к содержанию в аргиллитах и отвечающая следующему ряду: $Se\ 12.12 > Tl\ 6.97 > Ag\ 5.76 > Cd\ 5.24 > Cu\ 2.69 > Sb\ 3.36 > Zn\ 3.06 > Hg\ 2.22 > S_{с-д}\ 2.15 > S_{общ}\ 2.04 > As\ 1.93 > In\ 1.28 > Bi\ 0.84 > Pb\ 0.71 > Ge\ 0.61 > Ga\ 0.58 > Sn\ 0.29$. Как видно, большинство элементов, которые мы связываем с глинистыми минералами, оказались последними в этом ряду, показав значения ниже единицы.

Авторы искренне благодарны И.М. Фоминых, Л.А. Горчуковой и А.Д. Кирееву за химические анализы пород баженовской свиты, Н.Я. Аксеновой, Ж.О. Бадмаевой, Л.Н. Букреевой, Л.Д. Ивановой, Ю.П. Колмогорову за определения содержаний микроэлементов, Г.П. Турковой за определение содержания органического углерода, В.А. Казаненкову, предоставившему часть материала для исследования, и Т.А. Сечиной, консультациями которой мы пользовались при проведении корреляционного анализа.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 13-05-0059).

ЛИТЕРАТУРА

Астахов А.С., Гусев Е.А., Колесник А.Н., Шакиров Р.Б. Условия накопления органического вещества и металлов в донных осадках Чукотского моря // Геология и геофизика, 2013, т. 54 (9), с. 1348—1365.

Волков Е.Н., Смертина Л.Н. О формах нахождения халькофильных элементов в отложениях баженовской свиты // Ассоциация микроэлементов с органическим веществом в осадочных толщах Сибири / Ред. В.А. Кузнецов. Новосибирск, ИГиГ СО АН СССР, 1984, с. 32—40.

Гавшин В.М., Бобров В.А. Закономерности распределения микроэлементов в баженовской свите // Доманикиты Сибири и их роль в нефтегазоносности / Ред. В.С. Сурков. Новосибирск, СНИИГ-ГиМС, 1982, с. 76—91.

Гавшин В.М., Гурари Ф.Г. Геохимия сланценосных формаций Сибири // Геология угленосных и горючсланцевых формаций Сибири / Ред. В.С. Сурков. Новосибирск, СНИИГГиМС, 1987, с. 50—56.

Гурари Ф.Г., Вайц В.Я., Меленевский В.Н., Москвин В.И., Перозин Г.Н., Предтеченская Е.А., Рудникая Д.И., Стасова О.Ф., Фролов В.Х., Фролова В.А. Условия формирования и методика поисков залежей нефти в аргиллитах баженовской свиты. М., Недра, 1988, 199 с.

Занин Ю.Н., Замирайлова А.Г., Меленевский В.Н., Давыдов Д.Ю. О двух вещественно-генетических типах черных сланцев баженовской свиты // ДАН, 1999, т. 368, № 1, с. 91—94.

Занин Ю.Н., Замирайлова А.Г., Эдер В.Г. Некоторые аспекты формирования баженовской свиты в центральных районах Западно-Сибирского осадочного бассейна // Литосфера, 2005, № 4, с. 118—135.

Занин Ю.Н., Писарева Г.М., Замирайлова А.Г., Эдер В.Г. Мелантерит и ссомольнокит как продукты выветривания пирита баженовской свиты // Литология и полезные ископаемые, 2009, № 3, с. 294—296.

Конторович А.Э. Химический состав осадочных пород Западно-Сибирской плиты // Докл. АН СССР, 1965, т. 183, № 4, с. 984—987.

Конторович А.Э. Геохимия верхнеюрских отложений Западно-Сибирской плиты // Литология и полезные ископаемые, 1967, № 3, с. 90—102.

Конторович А.Э., Берман В.Л., Богородская Л.И., Винокур Б.Г., Колганова М.М., Липницкая Л.Ф., Мельникова Н.М., Стасова О.Ф., Фомичев А.С. Геохимия юрских и нижнемеловых отложений Западно-Сибирской низменности. М., Недра, 1971, 251 с.

Конторович А.Э., Меленевский В.Н., Занин Ю.Н., Замирайлова А.Г., Казаненков В.А., Казарбин В.В., Махнева Е.Н., Ямковая Л.С. Литология, органическая геохимия и условия формирования основных типов пород баженовской свиты (Западная Сибирь) // Геология и геофизика, 1998, т. 39 (11), с. 1477—1491.

Крупнин М.Т., Мичурин С.В., Чередниченко Н.В., Адамович Н.Н. Элементы-примеси в пиритах Саткинского рудного поля // Ежегодник-2012, 2013, с. 213—223. (Тр. ИГТ УрО РАН, вып. 160).

Розен О.М., Нистратов Ю.А. Определение минерального состава осадочных пород по химическим анализам // Советская геология, 1984, № 3, с. 76—83.

Созинов Н.А. Металлоносные углеродистые отложения Пхеннамского прогиба Сино-Корейского щита. М., ГЕОС, 2008, 86 с.

Ушатинский И.Н. Литология и перспективы нефтеносности юрско-неокомских битуминозных отложений Западной Сибири // Советская геология, 1981, № 2, с. 11—22.

Ушатинский И.Н. Состав и микроэлементы пород баженовской свиты и вмещающих глин // Ассоциация микроэлементов с органическим веществом в осадочных толщах Сибири / Ред. В.А. Кузнецов. Новосибирск, ИГиГ СО АН СССР, 1984, с. 21—31.

Ушатинский И.Н., Зарипов О.Г. Минералогические и геохимические показатели нефтегазоносности мезозойских отложений Западно-Сибирской плиты. Свердловск, Среднеуральское кн. изд-во, 1978, 207 с.

Ушатинский И.Н., Гаврилова Л.М., Волкова Л.Я. Геохимия породообразующих и малых элементов баженовской свиты Среднего Приобья // Геохимия сложнопостроенных месторождений нефти и газа / Ред. А.В. Рыльков. Тюмень, 1988, с. 44—62.

Эрнст В. Геохимический анализ фаций. Л., Недра, 1976, 127 с.

Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Элементы-примеси в черных сланцах. Екатеринбург, Наука, 1994, 304 с.

Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Геохимические индикаторы литогенеза (литологическая геохимия). Сыктывкар, Геопринт, 2011, 742 с.

Юргенсон Г.А. Типоморфизм и рудные формации. Новосибирск, Наука, 2003, 368 с.

Gavshin V.M., Zakharov V.A. Geochemistry of the Upper Jurassic—Lower Cretaceous Bazhenov formation, West Siberia // Econ. Geol., 1996, v. 91, № 1, p. 122—133.

Goldschmidt V.M. The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks // J. Chem. Soc., 1937, v. 140, p. 655—673.

Hyland M.M., Jean G.E., Bancroft G.M. XPS and AES studies of Hg(II) sorption and desorption reactions on sulfide minerals // Geochim. Cosmochim. Acta, 1990, v. 54, p. 1957—1967.

Jarvis I., Burnett W.C., Nathan Y., Almbaydin F S.M., Attia A.K.M., Castro L.N., Flicoteaux R., Hilmy M.E., Husain V., Qutavnah A.A., Serjani A., Zanin Yu.N. Phosphorite geochemistry: State-of-the-art and environmental concerns // Eclogae Geol. Helv., 1994, v. 87, № 3, p. 643—700.

Ketris M.P., Yudovich Ya.E. Estimations of clarkes for carbonaceous bioliths: world averages for trace element contents in black shales and coals // Int. J. Coal. Geol., 2009, v. 78, № 1, p. 135—148.

Raiswell R., Buckley F., Berner R.A., Anderson T.F. Degree of pyritization of iron as a paleoenvironmental indicator of bottom-water oxygenation // J. Sediment. Petrol., 1988, v. 58, № 5, p. 812—819.

Turekian K.K., Wedepohl K.H. Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust // Geol. Soc. Amer. Bull., 1961, v. 72, p. 175—192.

Vaughan D.J., Craig J.R. Mineral chemistry of metal sulfides. Cambridge University Press, 1978, 494 p.

Zanin Yu.N., Eder V.G., Zamirailova A.G. Composition and formation environments of the Upper Jurassic-Lower Cretaceous black shale Bazhenov Formation (the central part of the West Siberian Basin) // Mar. Pet. Geol., 2008, v. 25, p. 289—306.

Zanin Yu.N., Eder V.G., Zamirailova A.G. Models of the REE distribution in the black shale Bazhenov Formation of the West Siberian marine basin, Russia // Chemie der Erde, 2010, v. 70, № 4, p. 363—376.

*Рекомендована к печати 4 марта 2015 г.
В.А. Каширцевым*

*Поступила в редакцию
18 декабря 2014 г.*