

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Ситкина Дарья Романовна

**Pb–Pb возраст и корреляция докембрийских и раннепалеозойских
карбонатных пород Тункинского хребта Восточного Саяна**

Научная специальность 1.6.4. Минералогия, кристаллография.
Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель:
доктор геолого-минералогических наук
А. Б. Кузнецов

Санкт-Петербург
2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
ГЛАВА 1. Возможности U–Pb метода для определения возраста осадочных карбонатных пород	9
1.1 Теоретические основы U–Pb датирования	9
1.2 U и Pb в карбонатных породах и минералах	12
1.3 Ограничения метода и проблемы открытой изотопной системы	15
1.4 Отбор образцов	17
1.5 Примеры Pb–Pb датирования карбонатных пород	19
ГЛАВА 2. Геологическое строение Восточного Саяна	38
2.1 Тувино-Монгольский массив	38
2.1.1 Фундамент	39
2.1.2 Рифейский чехол	41
2.1.3 Венд-кембрийский чехол	42
2.2 Аналоги карбонатных пород Тувино-Монгольского массива в районе Тункинского хребта	46
2.2.1 Автохтон	48
2.2.2 Аллохтон	55
2.2.3 Неоавтохтон	57
ГЛАВА 3. Аналитическая методика	61
3.1 Подготовительный этап	61
3.2 Основной этап	63

ГЛАВА 4. Петрографическое, минералогическое и изотопно-геохимическое изучение карбонатных пород Тункинского хребта	65
4.1 Араошейская свита	65
4.2 Боксонская (нерасчлененная) серия	73
4.3 Иркутная свита	81
ГЛАВА 5. Результаты изучения U–Pb (Pb–Pb) системы карбонатных пород Тункинского хребта	90
5.1 Араошейская свита	90
5.2 Боксонская (нерасчлененная) серия	92
5.3 Иркутная свита	94
ГЛАВА 6. Геохронологические выводы и корреляция	99
6.1 Кембрийские карбонатные породы	99
6.1.1 Араошейская свита	99
6.1.2 Боксонская (нерасчлененная) серия	102
6.1.3 Корреляция и геодинамическая интерпретация	105
6.2 Протерозойские карбонатные породы	108
6.2.1 Иркутная свита	108
6.2.2 Корреляция и геодинамическая интерпретация	110
Заключение	114
Список использованных источников	116

Введение

Актуальность исследований

Карбонатные породы широко распространены в различных геологических средах. Кальцит и другие карбонатные минералы образуются как в осадочных, так и в магматических, метаморфических и гидротермальных процессах. При осаждении в морской воде способность карбонатных минералов захватывать достаточное количество урана позволяет использовать их для получения прямой геохронологической информации. Такие данные имеют важное значение при расшифровке истории формирования осадочных бассейнов, региональной корреляции, реконструкции палеогеографических, тектонических и геодинамических обстановок. Прикладная значимость геохронологических данных связана и с составлением современных комплектов средне- и мелко-масштабных государственных геологических карт.

Настоящая работа посвящена U–Pb/(Pb–Pb) датированию докембрийских и раннепалеозойских карбонатных пород арашейской свиты, боксонской (нерасчлененной) серии и иркутной свиты. Названные осадочные последовательности распространены на территории Тункинского хребта (или Тункинских гольцов) юго-восточной части Восточного Саяна. Являясь частью южного складчатого обрамления Сибирской платформы, регион находился в эпицентре нескольких фаз орогенеза. Тектонические деформации, связанные с коллизионными событиями существенно повлияли на сохранность исходных стратиграфических последовательностей, поэтому возрастные рамки их накопления основаны лишь на спорных палеонтологических находках и на общем представлении о геологической истории региона. Полученные геохронологические данные позволяют оценить возраст седиментации и эпигенетической перекристаллизации карбонатных пород Восточного Саяна, провести их региональную корреляцию, а также сделать выводы об эволюции тектонических структур, в пределах которых они расположены.

Цели и задачи работы

Основной целью диссертационной работы является определение Pb–Pb возраста карбонатных пород араошейской свиты, боксонской (нерасчлененной) серии и иркутской свиты Тункинского хребта Восточного Саяна. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. литологическое исследование разрезов трех карбонатных комплексов;
2. петрографическое изучение карбонатных пород для определения соотношения первичных и вторичных карбонатных фаз;
3. определение минерального состава карбонатных пород с помощью рентгенофазового анализа;
4. геохимический анализ для определения концентрации малых элементов — *Mn*, *Fe*, *Sr* и оценки степени диагенеза карбонатных пород на основе геохимических критериев (*Mg/Ca*, *Mn/Sr*, *Fe/Sr*);
5. изотопное исследование для определения сохранности Rb–Sr и C изотопных систем;
6. определение изотопного состава *Pb* и *U* в карбонатных породах для вычисления возраста карбонатных пород.

Защищаемые положения

1. Наименее измененные известняки (с отношениями $Mn/Sr \leq 0,2$, $Fe/Sr \leq 1,3$) араошейской свиты и наименее измененные доломиты ($Mn/Sr \leq 0,7$, $Fe/Sr \leq 1,9$) боксонской (нерасчлененной) серии, вскрытых в Тункинском хребте, имеют Pb–Pb возраст 521 ± 21 и 529 ± 15 млн лет соответственно.
2. Использование методики ступенчатого растворения для карбонатных пород иркутской свиты (р. Кынгарга, Тункинский хребет) позволило разделить две карбонатные генерации и определить Pb–Pb возраст: для доломита — 1566 ± 16 млн лет, а для кальцита — 947 ± 74 млн лет.

3. Полученные Pb–Pb возрасты и Sr, C хемотратиграфические характеристики для карбонатных пород араошейской свиты и боксонской (нерасчлененной) серии в Тункинском хребте Восточного Саяна позволяют коррелировать их с опорным венд-кембрийским разрезом карбонатного чехла Тувино-Монгольского массива.

Фактический материал

Фактический материал, положенный в основу работы был получен автором в ходе трех полевых сезонов 2016, 2017 и 2019 года. Коллекция содержит около 100 образцов известняков и доломитов и представляет две свиты кембрийского возраста и одну свиту мезопротерозойского возраста. Образцы отобраны в трех разрезах по береговым обнажениям рек Ара-Ошей, Жалга и Кынгарга в Тункинских гольцах – горного хребта входящего в Тункинский национальный парк на границе Иркутской области и республики Бурятия.

Автором были выполнены аналитические исследования включающие петрографический анализ; химическое выделение Ca, Mg, Mn, Fe, Sr и хемотратиграфическое выделение U и Pb в лаборатории изотопной хемотратиграфии и геохронологии осадочных пород ИГГД РАН; измерение содержаний главных и малых элементов на атомно-эмиссионном спектрометре в ресурсном центре СПбГУ «Методы анализа состава вещества»; измерение в части образцов содержаний U, Pb и их изотопного состава на термоионизационном масс-спектрометре в ИГГД РАН.

Научная новизна

Впервые для карбонатных пород Тункинского хребта определены вариации значений изотопного состава углерода, кислорода и стронция, а также содержания и изотопный состав урана и свинца.

На основе геохронологического анализа установлено, что араошейская свита и боксонская (нерасчлененная) серия имеют раннепалеозойский, а иркутская свита докембрийский возраст.

Показаны возможности методики ступенчатого растворения для разделения разновозрастных карбонатных фаз в карбонатных породах из зон тектонического и мета-

морфического преобразования.

Практическая значимость

Новые U–Pb данные о возрасте и установленные Sr и C хемотратиграфические характеристики арашейской свиты, боксонской (нерасчлененной) серии и иркутной свиты Тункинского хребта могут быть использованы для обновления геологических карт и для будущих геолого-съёмочных работ. Полученный кембрийский и мезопротерозойский возраст для изученных карбонатных пород позволяет существенно скорректировать существующие региональные стратиграфические схемы.

Апробация работы и публикации

Основные положения работы докладывались на тематических конференциях и совещаниях: Молодежная научная школа-конференция, посвященная памяти члена-корреспондента К. О. Кратца и академика Ф. П. Митрофанова (КНЦ РАН, г. Апатиты, 2016 г., ИГГД РАН, г. Санкт-Петербург, 2017 г.); Всероссийская школа студентов, аспирантов и молодых ученых по литологии (ИГГ УрО РАН, г. Екатеринбург, 2016, 2018); Международная конференция молодых ученых и специалистов памяти академика А. П. Карпинского (ВСЕГЕИ, г. Санкт-Петербург, 2017); Геодинамическая эволюция литосферы Центрально-Азиатского подвижного пояса (от океана к континенту) (ИЗК СО РАН, г. Иркутск, 2017, 2018); VII Российская конференция по изотопной геохронологии «Методы и геологические результаты изучения изотопных геохронометрических систем минералов и пород» (ИГЕМ РАН, Москва, 2018).

По теме диссертации опубликовано 7 статей в рецензируемых (WoS, Scopus, РИНЦ) научных журналах. Исследования проводились в рамках научных тем лаборатории изотопной хемотратиграфии и геохронологии осадочных пород ИГГД РАН. Часть исследований проводились при поддержке грантов РФФИ № 18-05-00623, РНФ № 18-17-00247 и гранта № 075-15-2022-1100 Правительства Российской Федерации (автор участвовал в качестве исполнителя).

Структура и объем работы

Диссертация объемом 139 страниц состоит из введения, 6 глав, заключения и списка литературы, включающего 200 наименований, содержит 36 рисунков и 9 таблиц.

Благодарности

Диссертационное исследование состоялось при неоценимой помощи и поддержке научного руководителя д.г-м.н члена-корреспондента РАН Антона Борисовича Кузнецова, которого автор искренне благодарит. Глубокую признательность за всестороннюю помощь автор выражает всему коллективу лаборатории изотопной хемотратиграфии и геохронологии осадочных пород ИГГД РАН — Г. В. Константиновой, Т. Л. Турченко, Т. С. Зайцевой, О. К. Кауровой, И. М. Горохову и др. За помощь в освоении методики U–Pb датирования автор особенно благодарен З. Б. Смирновой, И. М. Васильевой и В. М. Саватенкову.

За помощь в организации полевых работ автор признателен Е. И. Демонтеровой (ИЗК СО РАН), Е. Ю. Семеней, В. С. Жарикову, С. И. Дрилю (ИГХ СО РАН).

Также автор благодарен Лорри Грэм (Laurie Graham) из Калифорнийского университета за помощь в анализе изотопного состава C и O в карбонатных породах и О. В. Волиной из ресурсного центра СПбГУ за помощь в проведении атомно-эмиссионного анализа.

За ежедневные дискуссии по изотопной геохронологии, моральную поддержку и техническую помощь автор особенно благодарен С. В. Малышеву, а также дорогим родителям и семье за их любовь и безусловную поддержку во время обучения в аспирантуре.

ГЛАВА 1. Возможности U–Pb метода для определения возраста осадочных карбонатных пород

1.1. Теоретические основы U–Pb датирования

Радиоактивный распад урана с образованием нескольких стабильных изотопов является базой для нескольких важных и широко используемых методов датирования. В природе встречаются три изотопа урана — ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U , с распространенностью 99,3, 0,7 и 0,005% соответственно и четыре изотопа свинца — ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb , с распространенностью 1,5, 23,6, 22,6, 52,3% [Rosman and Taylor, 1998]. Все изотопы урана радиоактивны. Распад ^{238}U начинает так называемый урановый ряд, который включается в себя ^{234}U в качестве промежуточного дочернего продукта и завершается стабильным ^{206}Pb . Распад ^{235}U образует актиниевый ряд, который завершается стабильным ^{207}Pb . ^{208}Pb является продуктом распада ^{232}Th , а ^{204}Pb является нерадиогенным изотопом и используется в качестве стабильного изотопа сравнения [Шуколюков и др., 1974; Шуколюков, 1982].

Период полураспада ^{238}U равен 4,468 млрд лет, ^{235}U — 703,8 млн лет, что намного больше, чем у их дочерних продуктов. Из этого следует, что описанные радиоактивные ряды удовлетворяют необходимому условию для установления векового равновесия [Фор, 1989]. Если в минерале замкнутая U–Pb система и вековое равновесие установилось, скорость образования стабильного дочернего продукта в конце радиоактивной цепочки распада равна скорости распада его материнского изотопа в начале цепочки. Таким образом можно считать, что распад изотопов урана в минералах, в которых установилось вековое равновесие, прямо приводит к образованию соответствующих изотопов свинца. А накопление радиогенного свинца в таких минералах может быть описано простыми уравнениями радиоактивного распада.

В замкнутых системах распад U в Pb описывается уравнениями:

$${}^{206}\text{Pb} = {}^{238}\text{U}(e^{\lambda_8 t} - 1) \quad (1.1)$$

$${}^{207}\text{Pb} = {}^{235}\text{U}(e^{\lambda_5 t} - 1) \quad (1.2)$$

где λ_8, λ_5 — константы скорости радиоактивного распада ${}^{238}\text{U}$ и ${}^{235}\text{U}$ соответственно и t — время, прошедшее после того, как минерал образовал замкнутую систему по отношению к U , Pb и всем промежуточным дочерним продуктам. Таким образом, изотопный состав свинца в минералах, содержащих уран, может быть выражен в виде уравнений:

$$\frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}} = \left(\frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}} \right)_i + \frac{{}^{238}\text{U}}{{}^{204}\text{Pb}}(e^{\lambda_8 t} - 1) \quad (1.3)$$

$$\frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}} = \left(\frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}} \right)_i + \frac{{}^{235}\text{U}}{{}^{204}\text{Pb}}(e^{\lambda_5 t} - 1) \quad (1.4)$$

где ${}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$, ${}^{207}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$, — изотопные отношения свинца в минерале во время анализа, $({}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb})_i$, $({}^{207}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb})_i$, — первичное изотопное отношение Pb , включенного в минерал во время его образования, ${}^{238}\text{U}/{}^{204}\text{Pb}$, ${}^{235}\text{U}/{}^{204}\text{Pb}$, — изотопные отношения во время анализа, λ_8, λ_5 — константы распада ${}^{238}\text{U}$, ${}^{235}\text{U}$ соответственно, и t — время, прошедшее после того, как минерал образовал замкнутую систему по отношению к U , Pb и всем промежуточным дочерним продуктам [Фор, 1989; Шуколюков, 1982]. Используя изохронные графические методы определения возраста [Шуколюков и др., 1974], в координатах ${}^{207}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb} - {}^{235}\text{U}/{}^{204}\text{Pb}$ и ${}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb} - {}^{238}\text{U}/{}^{204}\text{Pb}$ эти уравнения представляют прямые линии вида:

$$y = a + bx \quad (1.5)$$

(U-Pb изохроны), где a является точкой пересечения с осью y и соответствует первичному изотопному отношению Pb в породе (минерале), а b — тангенс угла наклона прямой из которого может быть вычислен возраст t :

$$t = \frac{\ln(\operatorname{tg}\alpha + 1)}{\lambda} \quad (1.6)$$

Определение возраста, также возможно используя отношения $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ с помощью комбинации уравнений 1.3 и 1.4:

$$\frac{^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} - (^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i}{^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} - (^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i} = \frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}} \times \left[\frac{e^{\lambda_5 t} - 1}{e^{\lambda_8 t} - 1} \right] \quad (1.7)$$

где отношение $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$, которое представляет собой константу, равную в настоящее время 1/137,88 для всех образцов урана с нормальным изотопным составом, как Земли, так и Луны, и метеоритов. Исключение составляет урановое месторождение Окло в Африке, которое представляло собой природный атомный реактор, действовавший около 1,8 млрд лет назад [Шуколюков, 1982]. Проанализированные породы образуют прямую линию в координатах $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ – $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (Pb–Pb изохрону), тангенс угла наклона которой позволяет рассчитать возраст. В любой серии когенетических образцов качество изохроны не зависит от недавних потерь урана и свинца, а определяется только тем, что образцы должны иметь один и тот же возраст, одинаковое отношение первичного свинца и оставаться замкнутыми системами до момента начала химического выветривания [Фор, 1989].

В идеальном случае U–Pb геохронометры должны содержать достаточное количество U, а также нулевые или низкие концентрации исходного (или “обыкновенного”) Pb во время своего образования. Обычно это выражается как отношение исходного урана к исходному Pb то есть $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$, или μ . Кроме того, как родительские, так и дочерние изотопы должны оставаться закрытой системой от образования до настоящего времени. Многие геохронометры не имеют таких идеальных критериев, но все же представляют собой хорошие материалы для датирования. Как правило, хронометры с «обычным» свинцом включают от малых до больших начальных концентраций свинца, которые имеют однородный состав (например, титанит, апатит). Идеальные критерии крайне редко встречаются в карбонатных породах, но многие из них оказались успешными хронометрами с общим свинцом.

1.2. U и Pb в карбонатных породах и минералах

Карбонатные породы образуются в широком разнообразии геологических сред как первичной, так и вторичной минеральной фазы, включая диагенетическую, биогенную, магматическую, метаморфическую, тектоническую и гидротермальную среду. Время образования карбонатов варьирует от раннего докембрия и по настоящее время. Поэтому эти породы представляют огромный потенциал для определения возраста событий, представляющих геологический интерес, который только начинает использоваться.

Для изучения U–Pb системы в карбонатных породах и минералах важно понимать как ведут себя эти элементы в процессе осадконакопления и диагенеза. Геохимия урана и свинца будет рассмотрена, в основном, в кальцитах и доломитах, так как они являются самым успешным материалом для датирования [Rasbury and Cole, 2009; Roberts et al., 2020] в отличие от арагонита и высокомагнезиального кальцита, которые являются метастабильными и во время диагенеза переходят в кальцит и доломит [Morse et al., 2007].

Процесс включения урана и свинца в карбонатные минералы до сих пор не достаточно хорошо изучен. Сложность заключается в том, что включение этих элементов не зависит от термодинамически определенных коэффициентов распределения, а зависит от многих факторов, таких как скорость роста минерала, температура, pH, Eh, $p\text{CO}_2$ и $\text{Ca}^{2+} : \text{CO}_3^{2-}$ отношение в растворе, размер ионов и комплексообразование U [Rasbury and Cole, 2009]. Также в зависимости от этапа роста и растущей грани могут предпочтительно включаться разные элементы [Paquette and Reeder, 1995; Reeder, 1996; Roberts et al., 2020] (рис. 1).

Уран поступает в морскую воду преимущественно с континентальным стоком и имеет относительно высокую концентрацию — около 0.1–10 ppm [Chung and Swart, 1990; Reeder et al., 2000; Kelly et al., 2006]. Кроме того, длительное время пребывания (> 1 млн лет) приводит к выравниванию его содержания в объеме морской воды [Dunk et al., 2002]. Уран имеет несколько степеней окисления, во-первых, окисленный U^{6+} с ионным радиусом $0,73\text{Å}$ [Shannon, 1976], который всегда образует с кислородом уранил-ион UO_2^{2+} с длиной связи $\text{UO} — 1,8\text{Å}$ [Burns, 1997]. И восстановленный

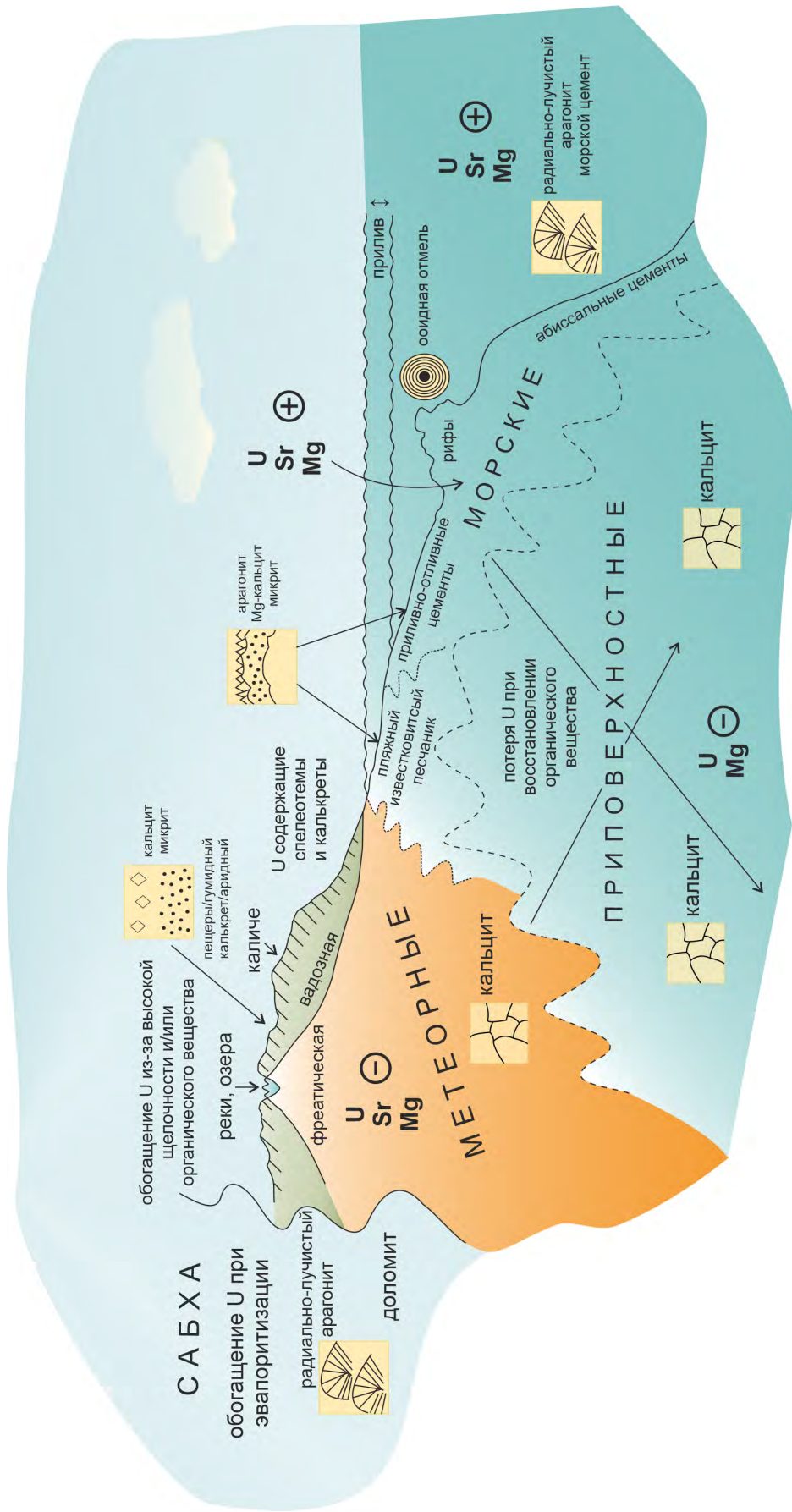


Рис. 1: Иллюстрация (по Rasbury and Cole [2009] с дополнениями) показывающая различные по структуре и текстуре карбонатные породы образованные в различных гидрологических средах и благоприятные обстановки для осаждения карбонатов с высоким U/Pb отношением.

U^{4+} с ионным радиусом $0,89\text{\AA}$ [Shannon, 1976]. В морской воде уран присутствует, в основном, в шестивалентном состоянии в виде соединения UO_2CO_3 и при осаждении карбонатов кальция может замещать анион CO_3^{2-} на $UO_2(CO_3)O_2^{2-}$ в кристаллической решетке по реакции: $CaCO_3 + UO_2(CO_3)O_2^{2-} \leftrightarrow CaUO_2(CO_3)_2 + CO_3^{2-}$ [Russell et al., 1994; Каурова и др., 2010]. Н. Стуркио с соавторами [1998] также обнаружили в природном кальците четырехвалентный уран. Их исследование показало, что в образце кальцита, отобранном из месторождения цинковых руд в долине Миссиссиппи U^{4+} замещает в кристаллической решетке Ca^{2+} с относительно небольшим структурным искажением. По правилу Гольдшмидта, ионный радиус, подобный Ca^{2+} и больший заряд, предполагает, что U^{4+} может замещать Ca^{2+} . Это и еще несколько подобных работ [Cole et al., 2004; Drake et al., 2018] показали еще бóльшую перспективность U–Pb геохронологии карбонатов поскольку четырехвалентный уран гораздо менее подвижен чем U^{6+} , однако включение U^{4+} требует восстановительных условий, что почти невозможно, например, при морской шельфовой седиментации кальцита.

Свинец в природных растворах существует преимущественно в двухвалентном состоянии. Pb^{2+} имеет ионный радиус $1,19\text{\AA}$ [Shannon and Prewitt, 1969], является реактивным с частицами и относительно нерастворимым в морской воде. Содержание свинца неоднородно в объеме мирового океана и составляет около $0,005$ ppm. Его поступление в морскую воду контролируется двумя источниками — континентальным стоком и гидротермальной деятельностью на дне океанов. Из-за короткого времени пребывания в океане (не более 50 лет) его изотопный состав не уравнивается и изотопные отношения в отдельных бассейнах, как правило, отражают неоднородность источников Pb в области сноса. В окислительных условиях верхнего слоя морской воды Pb может связываться с анионом CO_3^{2-} образуя соединение $PbCO_3$, но концентрация таких соединений быстро падает с глубиной из-за адсорбции свинца на глинистых минералах и органике [Каурова и др., 2010]. Р. Ридер с соавторами [1999] с помощью рентгеновских исследований также показали, что Pb в природном и синтетическом кальците может замещать в решетке с общим расширением локальной среды, несмотря на то, что Ca^{2+} имеет больший ионный радиус ($1,00\text{\AA}$).

1.3. Ограничения метода и проблемы открытой изотопной системы

Одним из основных вопросов при датировании карбонатных пород является понимание того какое именно геологическое событие датируется, так как часто эти породы образуются в сложных, нестабильных и долгоживущих системах. Для того чтобы успешно датировать породы (минералы) проводится анализ серии когенетичных образцов. Вычисление возраста возможно, если образцы отвечают следующим условиям [Rasbury and Cole, 2009; Каурова и др., 2010]: 1) они образовались в одно и то же время t ; 2) при кристаллизации они захватили различное количество обыкновенного Pb единого изотопного состава; 3) на протяжении своего существования образцы сохранялись как замкнутые геохимические системы, то есть помимо радиоактивного распада не происходило какого-либо привноса или выноса U и Pb .

Важным фактором является и возраст датируемого материала. При датировании молодых пород (< 10 млн лет) основной проблемой является достаточное количество накопленного радиогенного Pb и потенциальный эффект начального неравновесия дочерних изотопов в цепочках распада урана [Roberts et al., 2020]. Так как обе цепочки распада U содержат долгоживущие дочерние изотопы такие как ^{234}U , ^{230}Th и ^{226}Ra в цепочке распадов ^{238}U , а также ^{231}Pa в цепочке распада ^{235}U . Из всех ^{234}U имеет самый длинный период полураспада и может оказывать влияние на полученные $U-Pb$ данные. Без поправки на избыток этого изотопа можно получить завышенное отношение $^{238}U/^{206}Pb$ и более молодой возраст образца. Последнее, однако, имеет значение если для определения возраста используются отношения $^{238}U/^{206}Pb-^{207}Pb/^{206}Pb$.

В случае анализа древних карбонатов главным препятствием становится склонность карбонатных пород к вторичным изменениям. Большинство морских карбонатов проходят несколько стадий диагенеза, включающих растворение, перекристаллизацию, цементацию под воздействием морских и метеорных вод. Тенденция урана мигрировать из первичного карбонатного осадка зависит от многих факторов, таких как степень неравновесия между карбонатом и диагенетическим флюидом, соотношения вода/порода во время диагенеза, степени растворения и скорости диагенетической реакции [Land, 1980; Banner and Hanson, 1990; Maliva, 1998; Fantle et al., 2020; Zhang et al., 2019a, 2020b]. Кроме того, окислительно-восстановительное состояние поровых

вод во время диагенеза играет важную роль в поведении урана [Romaniello et al., 2013; Zhang et al., 2019b, 2020a]. При диагенезе в морских условиях восстановительное состояние поровой воды связано с разложением органического вещества. Этот процесс приводит к фракционированию изотопов урана во время восстановления U^{6+} до U^{4+} и включению ^{238}U во вторичные минералы [Rademacher et al., 2006; Weyer et al., 2008; Romaniello et al., 2013; Stylo et al., 2015; Andersen et al., 2014, 2017; Brown et al., 2018; Chen et al., 2018; Tissot et al., 2018]. Несмотря на это изотопный состав урана первичного осадка может сохраняться если в составе диагенетического флюида преобладает состав осадка [Banner and Hanson, 1990; Higgins et al., 2018]. Это становится возможным поскольку уран в форме U^{4+} , как правило, становится мало подвижным элементом.

Метеорный диагенез особенно сильно влияет на карбонатные породы. Он может происходить как в вадозной, так и во фреатической зоне, а также в пресноводных и смешанно-пресноводных морских условиях [Swart and Oehlert, 2018]. В вадозной зоне растворение и перекристаллизация карбонатов может повлиять на исходный изотопный состав урана из-за миграции U^{6+} в кислородных условиях. В фреатической зоне аутигенный привнос урана может быть связан с восстановлением поровых вод [Chen et al., 2018]. В целом, влияние метеорных вод зависит от первоначального изотопного состава урана и его истории окисления-восстановления в метеорной системе [Zhang et al., 2020b].

Процесс доломитизации также может оказывать влияние на поведение урана в карбонатных породах. Однако, А. Херманн с соавторами [2018] в своей работе по изучению юрских доломитов южной Германии связывали отсутствие корреляции между $\delta^{238}U$ и $\delta^{13}C$ или $\delta^{18}O$ с тем, что доломитизация не изменила изотопный состав урана, несмотря на значительные изменения в системах стабильных изотопов. Кроме того, изучение доломитов в современных [Romaniello et al., 2013], фанерозойских [Brenneka et al., 2011; Lau et al., 2016; Elrick et al., 2017; Zhang et al., 2020b] и докембрийских [Zhang et al., 2020b] карбонатных толщах показало, что сингенетический и раннедиагенетический доломит может отражать изотопный состав урана морской воды. Тем не менее, этот процесс сопровождается высоким содержанием флюидов и

существует высокая вероятность, особенно на поздних стадиях, миграции и фракционирования урана.

Свинец в процессе диагенеза, в основном, ведет себя как инертный элемент и не способен так легко мигрировать из первичного морского осадка как уран. Однако, в ходе своей постседиментационной истории карбонатные породы способны обогащаться свинцом из диагенетического флюида, силикатной составляющей и сульфидных примесей, находящихся в самих карбонатах. Также при взаимодействии с низкотемпературными флюидами карбонатная порода может обогащаться свинцом из ассоциированных в разрезе силикатных пород [Sarangi et al., 2007; Каурова и др., 2010].

Таким образом, на сохранность U–Pb изотопной системы практически не влияют такие диагенетические процессы как растворение, перекристаллизация и осаждение. Предположительно, именно состав и количество диагенетического флюида вместе с окислительно-восстановительным состоянием поровых вод отложений являются основными факторами, определяющими миграцию урана во время постседиментационной эволюции карбонатов [Herrmann et al., 2018; Chen et al., 2018; Zhang et al., 2020a,c].

1.4. Отбор образцов

Отбор образцов представляет собой большой и важный этап датирования карбонатного материала. Процедура отбора может существенно отличаться в зависимости от того возраст какого геологического процесса необходимо определить. Для решения стратиграфических задач и получения точного и прецизионного Pb–Pb возраста морских осадочных карбонатных пород используется многоступенчатая схема отбора образцов, основанная на полевых, петрографических, минералогических и геохимических исследованиях. Такой последовательный выбор, на сколько это возможно, позволяет исключить образцы с признаками нарушенной U–Pb системы [Горохов и др., 1995; Овчинникова и др., 2001; Кузнецов и др., 2014].

При полевом отборе образцов визуально идентифицируются следы постдиагенетических изменений, таких как трещины, прожилки, наличие детритового вещества. Образцы вблизи тектонических и метаморфических зон являются наиболее сложными при отборе так как в таких случаях сложно определить возраст какого события

в результате будет получен. Однако стоит отметить, что в некоторых случаях, когда вторичные изменения затронули только поверхность карбонатных зерен, возраст седиментации можно определить даже в метакарбонатных породах [Горохов и др., 2016; Кузнецов и др., 2021].

Петрографическое изучение предполагает исследование текстур и структур карбонатов на микроуровне. В шлифах карбонатных пород на микроуровне оцениваются признаки вторичных изменений, таких как прожилки, трещины, количество детритового компонента, органического вещества, растворения/перекристаллизации и наличие нескольких карбонатных генераций.

Следующим этапом предварительного отбора образцов является минеральный анализ. Главная его задача в определении соотношения кальцит/доломит в породе, а также в определении минерального состава силикатной составляющей образца.

Для оценки степени диагенеза морских карбонатов большую роль играет геохимический тест. Обычно используются следующие элементные и изотопные характеристики: $\delta^{18}\text{O}$, содержание *Mn*, *Fe* и *Sr*, отношения *Mn/Sr*, *Fe/Sr*, *Mg/Ca*. Низкое содержание *Mn* и *Fe*, высокое содержание *Sr*, низкие отношения *Mn/Sr*, *Fe/Sr* характерны для карбонатных отложений с минимальным влиянием постседиментационных процессов [Banner and Hanson, 1990; Горохов и др., 1995; Kaufman and Knoll, 1995; Veizer et al., 1999; Jacobsen and Kaufman, 1999; Rasbury and Cole, 2009; Каурова и др., 2010; Овчинникова и др., 2012; Кузнецов и др., 2014; Lau et al., 2016; Горохов и др., 2016; Herrmann et al., 2018; Chen et al., 2018; Zhang et al., 2020c]. Значение $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатной породе зависит от температуры среды седиментации, значения $\delta^{18}\text{O}$ осадочного флюида, минерального состава породы, pH раствора, любых кинетических эффектов проявляющихся в процессе осаждения [Urey, 1947; Epstein and Mayeda, 1953; Emrich et al., 1970; Zeebe and Wolf-Gladrow, 2001; Cohen and McConnaughey, 2003] и очень чувствительно к диагенетическим изменениям. Как правило, для наиболее хорошо сохранившихся карбонатов характерно значение $\delta^{18}\text{O} > -8 \pm 2\text{‰}$ PDB [Veizer et al., 1999; Frimmel, 2010]. Вариации отношений *Mg/Ca* и *Sr/Ca* используются для интерпретации минеральных особенностей (доломитизации, осаждения арагонита и высокомагнезиального кальцита), что, однако, не влияет на миграцию урана и сохранность U–Pb системы [Chen

et al., 2016; Zhang et al., 2020c]. Отношения Mn/Sr и Fe/Sr используются для определения вторичных изменений, исходя из предположения о том, что при диагенезе карбонатные породы контактируют с флюидами обогащенными Mn , Fe и обедненными Sr [Brand and Veizer, 1980; Горохов и др., 1995; Кузнецов и др., 2005, 2008; Rasbury and Cole, 2009]. Значения отношений $Mn/Sr \leq 0,2$ и $Fe/Sr \leq 5$ [Кузнецов и др., 2006, 2008, 2009, 2014] являются самыми жесткими из всех предложенных разными авторами и используются для выбора образцов известняков. Для доломитов подобные значения не определены, однако вероятность ранней доломитизации карбонатного осадка [Land, 1980; Montanez and Read, 1992; Swart, 2015] и их способность сохранять изотопные и геохимические характеристики морской воды [Горохов и др., 1998; Lau et al., 2016; Elrick et al., 2017; Montanez and Read, 1992; Zhang et al., 2020a] позволяют использовать те же значения что и для известняков. Для выбора образцов используется и отношение $^{87}Sr/^{86}Sr$, так как сохранность Rb–Sr системы и соответствие значений изотопного состава стронция таковому в предполагаемом геологическом периоде может косвенно указывать на то, что и U–Pb система в породе оставалась замкнутой [Каурова и др., 2010; Горохов и др., 2016; Овчинникова и др., 2012].

Несмотря на то, что сохранность U–Pb системы в постседиментационных процессах зависит от многих факторов, описанные выше геохимические характеристики, помещенные в точный петрографический контекст являются надежными инструментами при выборе образцов для геохронологического изучения карбонатного материала.

1.5. Примеры Pb–Pb датирования карбонатных пород

В России лаборатория изотопной хемотратиграфии и геохронологии осадочных пород ИГГД РАН является практически единственной в стране занимающейся датированием карбонатных пород U–Pb(Pb–Pb) методом. Сотрудниками лаборатории успешно датированы стратотипические карбонатные разрезы докембрия и раннего палеозоя Южного Урала, Балтийского щита и Сибирской платформы. Ниже описаны лишь некоторые примеры применения этого метода для решения стратиграфических задач (рис. 2).

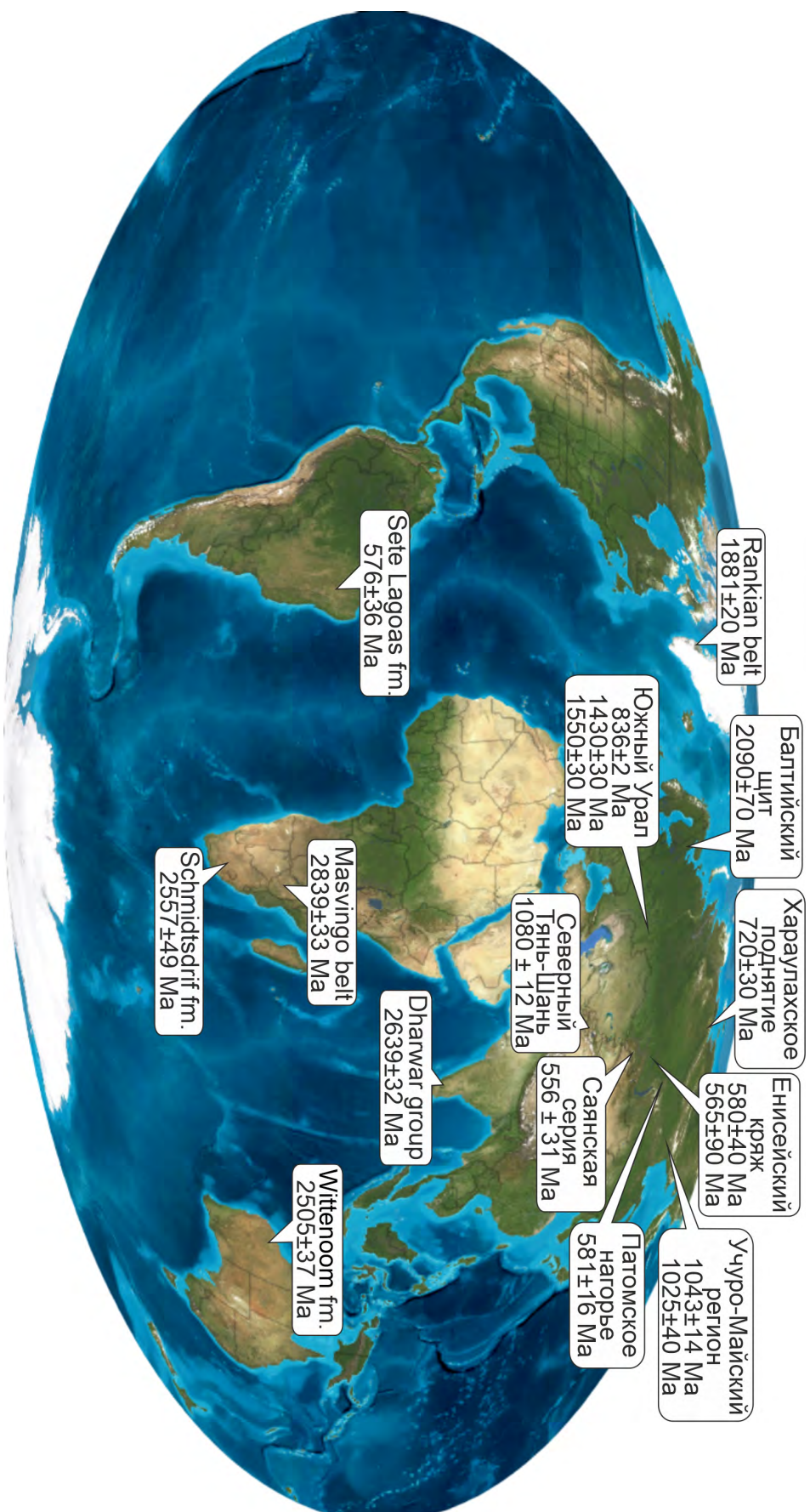


Рис. 2: Карта мира с электронного ресурса deertimemaps.com с нанесенными карбоновыми формациями датированными Рb–Рb методом.

Урал

Разрезы бурзянской и каратавской серий Башкирского антиклинория Южного Урала является стратотипами нижнего и верхнего рифея [Келлер и Чумаков, 1983]. Бурзянская серия разделяется на три согласно залегающие свиты: айскую, саткинскую и бакальскую (рис. 3а). Айская свита мощностью около 2500 м в нижней части сложена покровами щелочных базальтов и порфиров, которые перекрыты глинистыми сланцами и алевролитами. Саткинская свита (2300–2500 м) сложена преимущественно доломитами с известняковой пачкой в верхней части разреза. Бакальская свита (1200–1300 м) состоит из глинистых сланцев, которые перекрывают известняки с прослоями сланцев, доломиты и сидериты с обособленной пачкой известняков. Каратавская серия состоит из 6 свит общей мощностью до 5,5 км. Зильмердакская и криволукская свиты сложены силикоклассическими породами. Катавская, инзерская, миньярская и укская представлена в основном карбонатными породами (рис. 3б). U–Pb система была изучена в карбонатах саткинской и бакальской свит бурзянской серии и инзерской свиты каратавской серии [Овчинникова и др., 1998; Кузнецов и др., 2005, 2008].

Образцы инзерской свиты были изучены на западе Башкирского антиклинория и представляли собой микритовый и микроспоритовый известняк [Овчинникова и др., 1998]. Для Pb–Pb датирования были выбраны образцы с отношениями $Mn/Sr < 0,2$, $Fe/Sr < 5$, $Rb/Sr < 0,001$ и $\delta^{18}O$ от $-7,5$ до $-8,5\%$ PDB. Образцы обрабатывались 1N NH_4OAc для разделения разновозрастных карбонатных фаз. Рассчитанный Pb–Pb возраст для неизмененных фаз равен 836 ± 25 (СКВО = 3,9) и определяется как возраст раннего диагенеза инзерских осадков.

В ходе изотопного исследования карбонатов казымовской пачки саткинской свиты и березовской пачки бакальской свиты были отобраны наименее измененные образцы с отношениями $Mn/Sr < 0,2$, $Fe/Sr < 5$, $Mg/Ca < 0.024$, $\delta^{87}Sr/^{86}Sr < 0,001$. Для обогащения образцов первичной карбонатной фазой использовалась методика ступенчатого растворения в 0,5N HBr . Средние фракции из семи полученных характеризовались самыми высокими значениями $^{206}Pb/^{204}Pb$. Полученный в координатах $^{206}Pb/^{204}Pb$ – $^{207}Pb/^{204}Pb$ возраст равен 1550 ± 30 млн лет (СКВО = 0,7) и 1430 ± 30 млн лет (СКВО = 4,6) для саткинской и бакальской свит соответственно и интерпрети-

Южный Урал

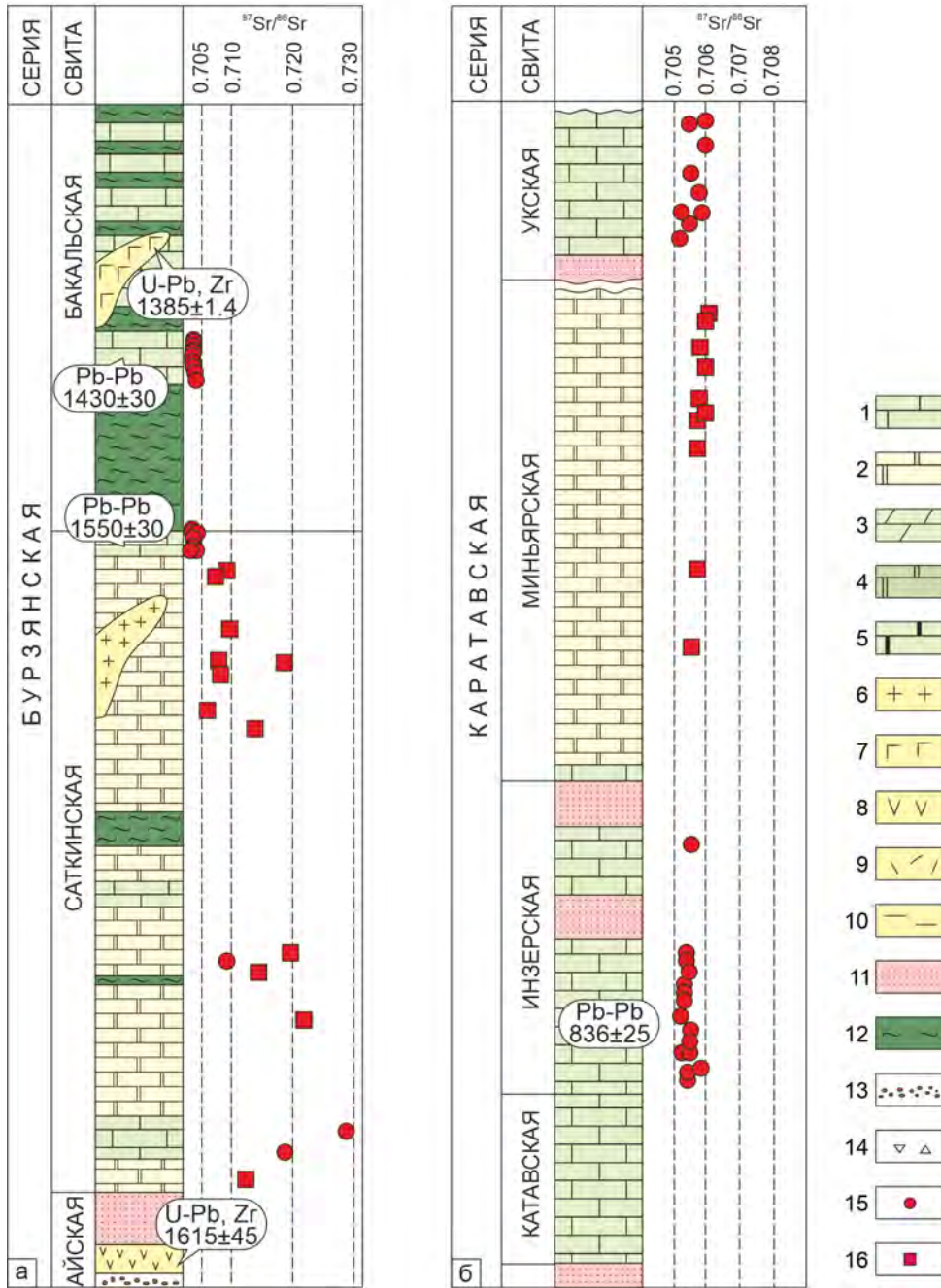


Рис. 3: Схематические разрезы Бурзянской (а) и Каратавской (б) серий Южного Урала. 1 – известняк, 2 – доломит, 3 – мергель, 4 – доломитизированный известняк, 5 – мрамор, 6 – кислые интрузивные породы, 7 – основные интрузивные породы, 8 – основные эффузивные породы, 9 – кислые эффузивные породы, 10 – филлиты, 11 – терригенные породы, 12 – сланцы, 13 – конгломераты, 14 – диамиктиты, 15 – отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в известняках, 16 – в доломитах

ровался как возраст раннего диагенеза. Полученные значения Pb–Pb возраста карбонатных пород хорошо согласовывались со значением $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ и стратиграфическим положением свит в разрезе нижнего рифея Южного Урала.

Балтийский щит

На Балтийском щите типовые разрезy палеопротерозоя содержащие карбонатные породы расположены на юго-востоке Карелии в Онежском прогибе и на Кольском полуострове в Печенгском зеленокаменном поясе [Соколов и др., 1970; Овчинникова и др., 2007]. Нижнепротерозойские комплексы Балтийского щита разделяются на шесть надгоризонтов: сумий, сариолий, ятулий, людиковий, калевий, вепсий, охватывающих большой период геологического времени с 2,55 до 1,65 млрд лет. Карбонатные породы присутствуют в ятулийском надгоризонте и вскрыты в Печенга-Имандра-Варзугском поясе на севере, в поясах Кеми-Перапохья, Куасамо, Кайну на северо-западе, в районе Кийхтелюсваара на юго-западе и в Карельском кратоне на юго-востоке. В Онежской структуре на юго-востоке щита находятся наименее метаморфизованные палеопротерозойский разрезy. Они испытали низкотемпературный метаморфизм зеленосланцевой фации в интервале 1.89–1.79 млрд лет [Соколов и др., 1970; Сацук, 1988]. Отложения ятулия с размывом и местами с корой выветривания залегают на сариолийских полимиктовых конгломератах, аркозовых песчаниках и туфах основного состава селецкой свиты и несогласно перекрываются людиковийскими шунгитами заонежской свиты. Ятулийский надгоризонт разделяется на три согласно залегающие свиты: кварцито-песчаниковая янгозерская мощностью около 50–90 м, вулканогенная медвежьегорская мощностью 30–70 м и пестроцветная кварцито-карбонатная туломозерская свита 400–800 м. U–Pb система была изучена в отложениях туломозерской свиты которая представляет типовой разрез ятулия в Карельском регионе [Овчинникова и др., 2007].

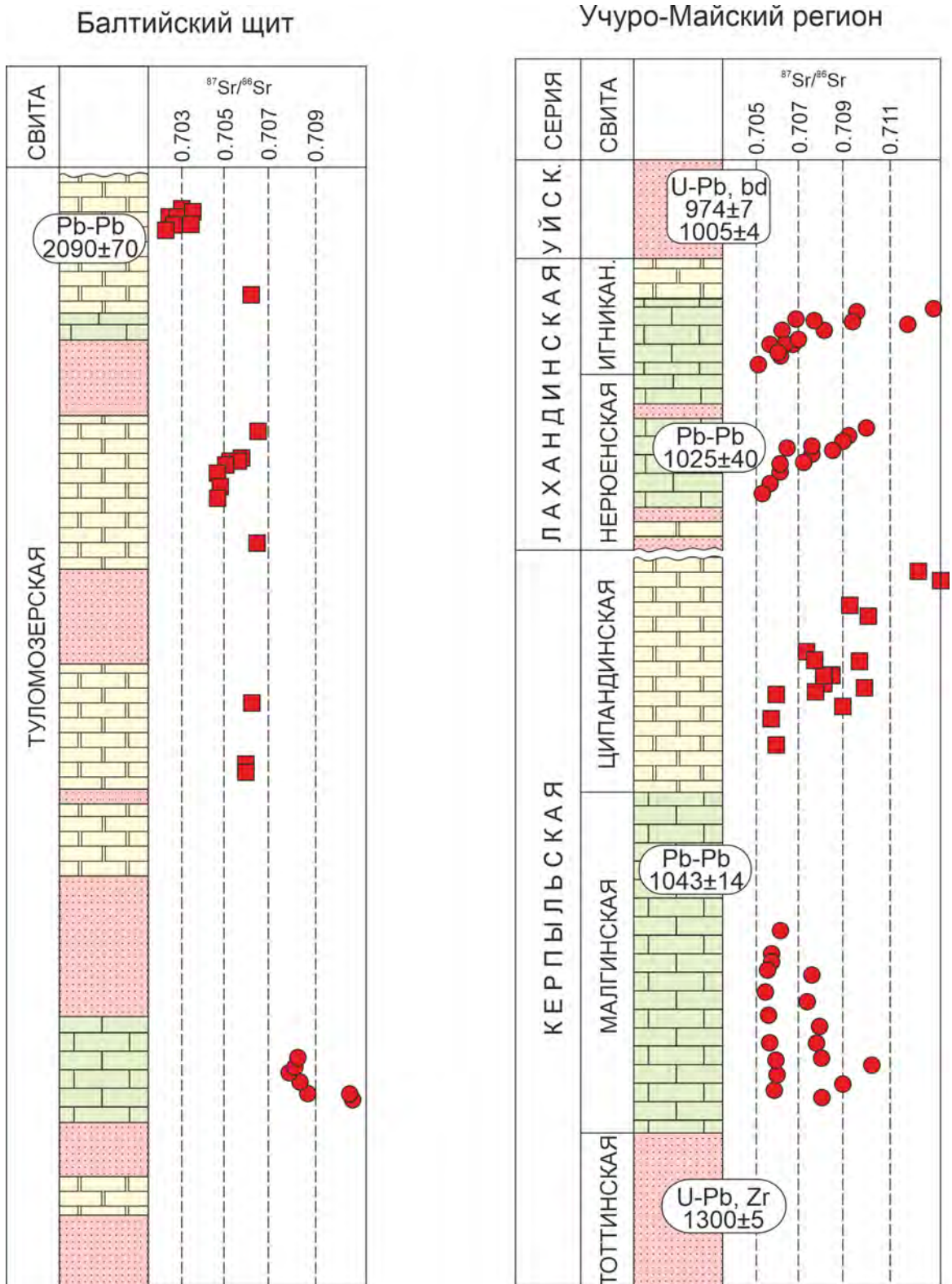


Рис. 4: Схематические разрезы Туломозерской свиты Балтийского щита (а) и Керпыльской, Лахандинской и Уйской серий (б) Учуро-Майского региона. Условные обозначения см. на рис. 3.

Туломозерская свита делится на восемь пачек из которых пять представлены карбонатными породами (рис. 4а). Пачки с карбонатными породами сложены слоистыми и строматолитовыми доломитами с терригенной примесью кварца от 0,9 до 27,8%. В нескольких пачках присутствуют маломощные пакеты известняков. Доломиты и алевролиты туломозерской свиты содержат брекчию растворения, псевдоморфозы по кристаллам гипса-ангидрита и псевдоморфозы по галитам [Melezhik et al., 2005]. В восточной части разреза присутствуют маломощные прослои магнезитов.

Поскольку поведение U–Pb системы при слабом метаморфизме недостаточно изучено, предполагалось, что карбонаты туломозерской свиты быть лишь частично перекристаллизованы. Если перекристаллизация затронула только поверхность зерен минералов, то есть вероятность обнаружить в них дометаморфические фазы. Для разделения карбонатных фаз использовались различные химические реактивы — раствор ацетата аммония, соляная и бромистоводородная кислоты. На первом этапе образцы обрабатывались 1N NH_4OAc для удаления поверхностных загрязнений. Далее эти же образцы растворялись в 0,5N HBr в три стадии. Анализ трех полученных фракций позволил разделить отложения на две группы каждая из которой представляла разный палеобассейн. Метаморфизм привел к частичному перераспределению Pb между карбонатной и силикатной частью породы и привнесу Pb из реагирующего флюида. Rb–Pb возраст туломозерских доломитов вычисленный по наименее измененным образцам из морского палеобассейна и с минимальным количеством привнесенного Pb равен 2090 ± 70 млн лет (СКВО = 2,0). Этот возраст хорошо согласовывался с другими изотопными датировками ятулийских вулканогенных пород в северной и западной частях Балтийского щита [Овчинникова и др., 2007].

Сибирская платформа и ее обрамление

На Сибирской платформе и в ее южном складчатом обрамлении докембрийские и раннепалеозойские карбонатные породы распространены особенно широко. За последнее время возраст этих пород существенно уточнен, в том числе, с применением Rb–Pb датирования. Ниже представлены некоторые примеры датирования карбонатных пород этим методом.

Учуро-Майский регион, юго-восток Сибирской платформы

Регион объединяет две крупные палеоструктуры — Учуро-Майскую плиту, в которой докембрийские и кембрийские отложения залегают субгоризонтально, и Юдомо-Майский прогиб, в котором эти же отложения, но в большем объеме слагают крупные открытые складки, осложненные взбросо-надвигами [Семихатов и Серебряков, 1983]. В этих структурах выделяются пять серий: учурская, аимчанская, керпыльская и лахандинская. Pb–Pb получен возраст для образцов керпыльской [Овчинникова и др., 2001] и лахандинской [Семихатов и др., 2000] серий входящих в состав Сибирского гипостратотипа рифея. Керпыльская серия, залегающая несогласно на более древних рифейских, а местами и на дорифейских породах, расчленяется на силикокластическую тоттинскую (450–1100 м), известняковую малгинскую (60–420 м) и доломитовую ципандинскую (190–450 м) свиты, связанные постепенными переходами (рис. 4б). Лахандинская серия преимущественно карбонатного состава с перерывом и корой выветривания залегает на доломитах ципандинской свиты. Разрез серии состоит из двух свит — нерюенской и игниканской. Изотопное исследование проводилось в породах малгинской и нерюенской свит.

Малгинская свита представлена тонкослоистыми микритами, которые иногда обладают микробиальной слоистостью и содержат линзы флейкстоунов, а у кровли — прослои битуминозных карбонатов. Карбонатные породы свиты, в основном, имеют микритовые и микроспаритовые структуры с единичными прожилками вторичной перекристаллизации. Для анализа было выбрано девять образцов с содержанием силикатного остатка < 13%, отношениями $Mn/Sr < 0,2$, $Fe/Sr < 5$, $Mg/Ca < 0,066$, $Rb/Sr < 0,001$. Разделение некогенетичных карбонатных осуществлялось путем последовательного растворения образцов в *HBr* разных концентраций в течении 30 минут при комнатной температуре. Полученный возраст по наиболее радиогенным фазам карбонатным фазам равен 1043 ± 14 млн лет (СКВО = 7,8).

Нерюенская свита на Учуро-Майской плите представлена двумя пачками существенно глинистого состава и разделяющей их толщей доломитов и известняков. В Юдомо-Майском прогибе свита отличается большей мощностью и преобладанием известняков. U–Pb система изучена в девяти образцах известняков. Процедура выбора

аналогична породам малгинской свиты. В одном из отобранных образцов авторы обнаружили мелкие кристаллы пирита и каемки лимонита. Для химической обработки образцов была выбрана 0,5N *HBr*, так как в этой кислоте не только вторичные карбонатные фазы, но и кристаллы примесных сульфидов, а силикатные минералы не растворяются. Вычисленный Pb–Pb возраст известняков составил 1025 ± 40 млн лет (СКВО = 3,2). Отличительной особенностью нерюенских известняков было не увеличение, а последовательное уменьшение радиогенности свинца в фракциях ступенчатого растворения. Авторы связывали это с тем, что в образцах практически отсутствуют вторичные карбонатные фазы, а прогрессивное обогащение свинцом в вытяжках происходит за счет его извлечения из пирита и лимонита содержащихся в сульфидной примеси. Предполагалось что сульфиды, содержащиеся в глубоководных нерюенских породах, образовались на стадии раннего диагенеза, в ходе которого изотопный состав свинца между ними и известняками уравнился. Поэтому полученный возраст интерпретировался как возраст раннего диагенеза.

Pb–Pb возраст керпыльской и лахандинской серий соответствовал стратиграфическому положению изученных пород в разрезе среднего рифея и согласовывался с биостратиграфическими и изотопными данными для этого региона.

Хараулахское поднятие, северо-восток Сибирской платформы

Докембрийские отложения в разрезе Хараулахского поднятия представлены в четырех свитах — уктинской, эсэлахской, нэлэгерской и сиэтачанской (рис. 5а). Уктинская свита состоит в основном из доломитизированных известняков с разнообразными столбчатыми строматолитами, пологими куполовидными строматолитовыми биогермами и брекчированными карбонатными породами. Эсэлахская свита (320 м) представлена чередованием строматолитовых, биоламинитовых и обломочных доломитов и известняков. Нэлэгерская свита мощностью около 160 м сложена доломитами с преобладанием известняков в верхней части разреза. Сиэтачанская свита имеет смешанный карбонатно-терригенный состав, а ее мощность составляет около 300 м.

Pb–Pb возраст был изучен в карбонатных породах эсэлахской свиты [Кочнев и др., 2021]. Для исследования было выбрано восемь образцов с отношением $Mn/Sr < 0,2$,

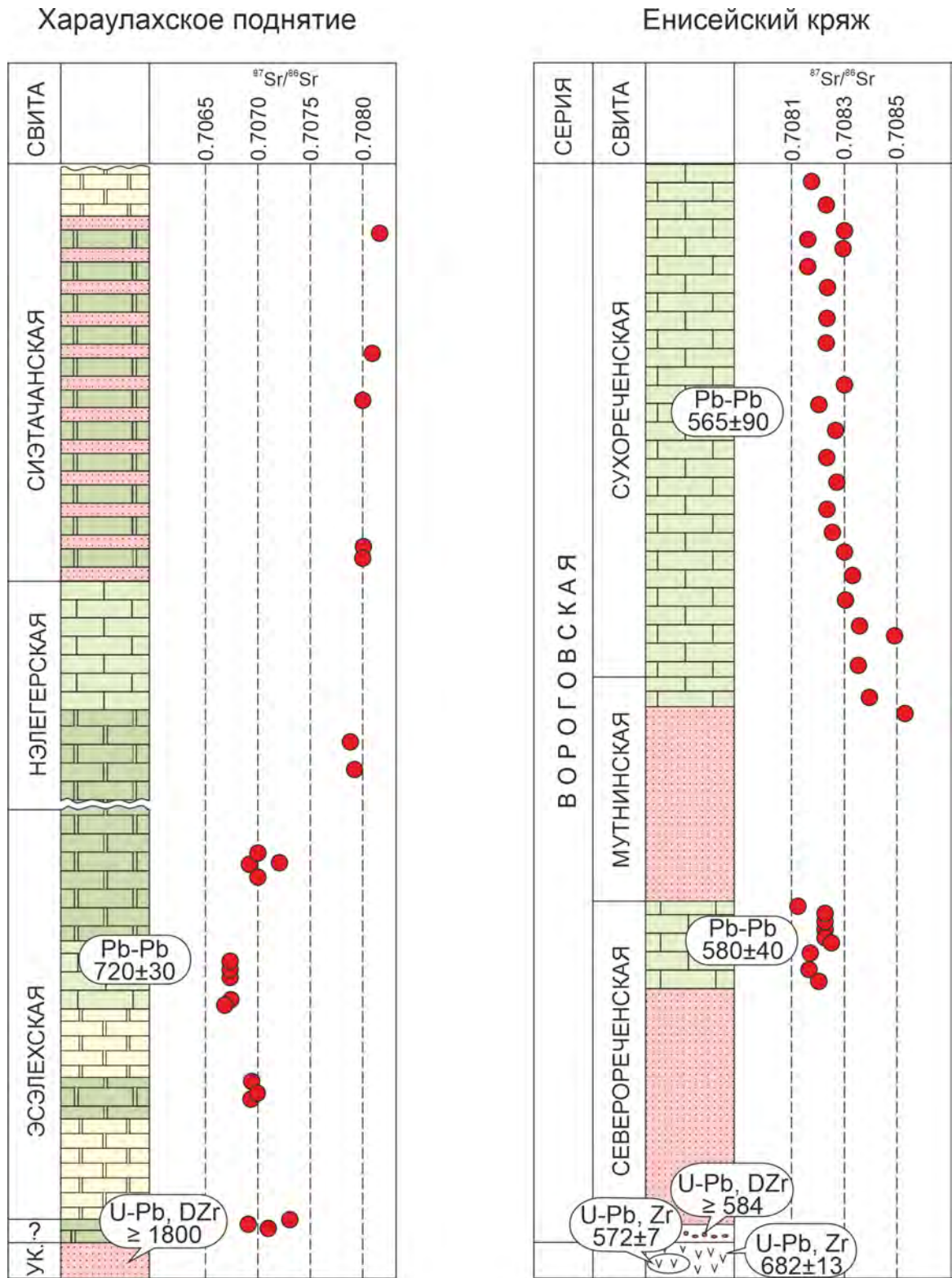


Рис. 5: Схематические разрезы уктинской, эсэলেখской, нэлегерской и сиэтачанской свит Хараулахского поднятия (а) и Вороговской серии Енисейского края (б). Условные обозначения см. рис. 3.

$Fe/Sr < 3$ и $^{87}Sr/^{86}Sr = 0,70673-0,70715$. Процедура химического разложения включала в себя предварительное выщелачивание навески образца $0,03N HCl$, что позволило удалить до 1–2% поверхностных загрязнений и вторичных карбонатных генераций. Далее образцы растворялись в $1N HCl$ при комнатной температуре. Измеренные отношения $^{206}Pb/^{204}Pb$ и $^{207}Pb/^{204}Pb$ в известняках эсэлехской свиты варьировало от 20,336 до 38,979 и от 15,644 до 16,828, соответственно. Отношение $^{208}Pb/^{204}Pb$ в известняках находилось в пределах 38,846–41,483, что согласуется с этим отношением в докембрийских осадочных карбонатных породах и было интерпретировано как отсутствие привноса эпигенетического торогенного свинца. Полученно значение возраста известняков эсэлехской свиты составило 720 ± 30 млн лет при низкой величине СКВО = 1,9, что согласовывалось с предыдущими результатами углеродной и стронциевой хеомстратиграфии.

Вороговская серия, Енисейский кряж

Вороговская серия картируется в северо-западной части Енисейского кряжа и разделяется на три свиты (рис. 5б): северореченскую, мутнинскую и сухореченскую. Pb–Pb возраст был получен для карбонатных пород северореченской и сухореченской свит в стратотипическом разрезе серии в нижнем течении р. Вороговка [Кочнев и др., 2019]. Северореченская свита с несогласием залегает на вулканогенно-осадочных породах Киселихинской серии с U–Pb возрастом циркона 682 ± 13 млн лет [Кузмичев и др., 2008] и 572 ± 7 млн лет [Лиханов и Ножкин, 2018]. Нижняя часть свиты сложена гравелитами, конгломератами, которые сменяются песчаниками, алевролитами и аргиллитами. Верхняя часть состоит из глинистых, песчаных и строматолитовых известняков со следами доломитизации. U–Pb возраст самого молодого кластера обломочных цирконов из базальных слоев свиты составляет 584 ± 3 [Вишневская и др., 2017]. Сухореченская свита существенно известняковая с линзами песчаников и внутриформационных конгломератов.

Отношение $^{87}Sr/^{86}Sr$ в карбонатных породах Вороговской серии выдержано по разрезу и меняется от 0,70816 до 0,70828. Значение $\delta^{13}C$ в карбонатах верхней части северореченской свиты были от -1‰ до 1‰ PDB, возрастая в сухореченской свите

до до 2‰ PDB. U–Pb система изучена в 8 образцах северореченской свиты и в 9 образцах сухореченской свиты. Все отобранные известняки характеризовались отношением $Mn/Sr < 0,2$, $Fe/Sr < 3$. Содержание свинца было в интервале 0,17–2,01 ppm, а урана — 0.15–0.27 ppm. Измеренное отношение $^{206}Pb/^{204}Pb$ в северореченских известняках незначительно выше чем в сухореченских и составило 21,632–38,283 и 19,807–25,555 соответственно. Pb–Pb возраст вычисленный в координатах $^{206}Pb/^{204}Pb$ – $^{207}Pb/^{204}Pb$ для северореченской свиты составил 580 ± 40 млн лет, СКВО = 1,4, а для сухореченской свиты 565 ± 90 млн лет. Полученный Pb–Pb возраст в совокупности с другими изотопными данными для Вороговской серии позволил ограничить время ее формирования эдиакарием (вендом).

Дальнетайгинская серия, Патомское нагорье

На северо-восточной периферии Байкало-Патомской складчатой зоны в пределах Уринского поднятия вскрываются неопротерозойские отложения в объеме дальнетайгинской, жуинской и трехверстной серий (рис. 6а). Разрез Уринского поднятия интересен тем, что содержит в единой последовательности следы «низкоширотных» оледенений, комплексы акантоморфных микрофоссилий, появления мелкораквиной фауны кембрия и отрицательные аномалии $\delta^{13}C$ аналогичные аномалиям в формациях Шурам, Вонока и EN3 формации Доушаньто Омана, Австралии и Китая соответственно [Williams and Schmidt, 2018]. Pb–Pb возраст был получен для известняков дальнетайгинской серии, которая с несогласием подстилает жуинскую серию содержащую аномалию «Шурам-Вонока» [Rud'ko et al., 2021]. Дальнетайгинская серия расчленяется снизу вверх на большепатомскую, баракунскую, уринскую и каланчевскую свиты. Большепатомская свита представлена мощной (до 1100 м) толщей диамиктитов ледникового происхождения сопоставляемых с оледенением «Марино». В залегающих выше песчаниках с карбонатным цементом (мощность около 150 м) обнаружены отпечатки вендских *Beltanelloides sorichevae*. Песчаники перекрыты толщей (мощность 700–1000 м) глинисто-карбонатных отложений, в которой выделяются две пачки известняков, разделенные пачкой алевро-аргиллитов. Уринская свита (мощность 700–960 м) представлена толщей алевролитистых аргиллитов прослоями карбонатных

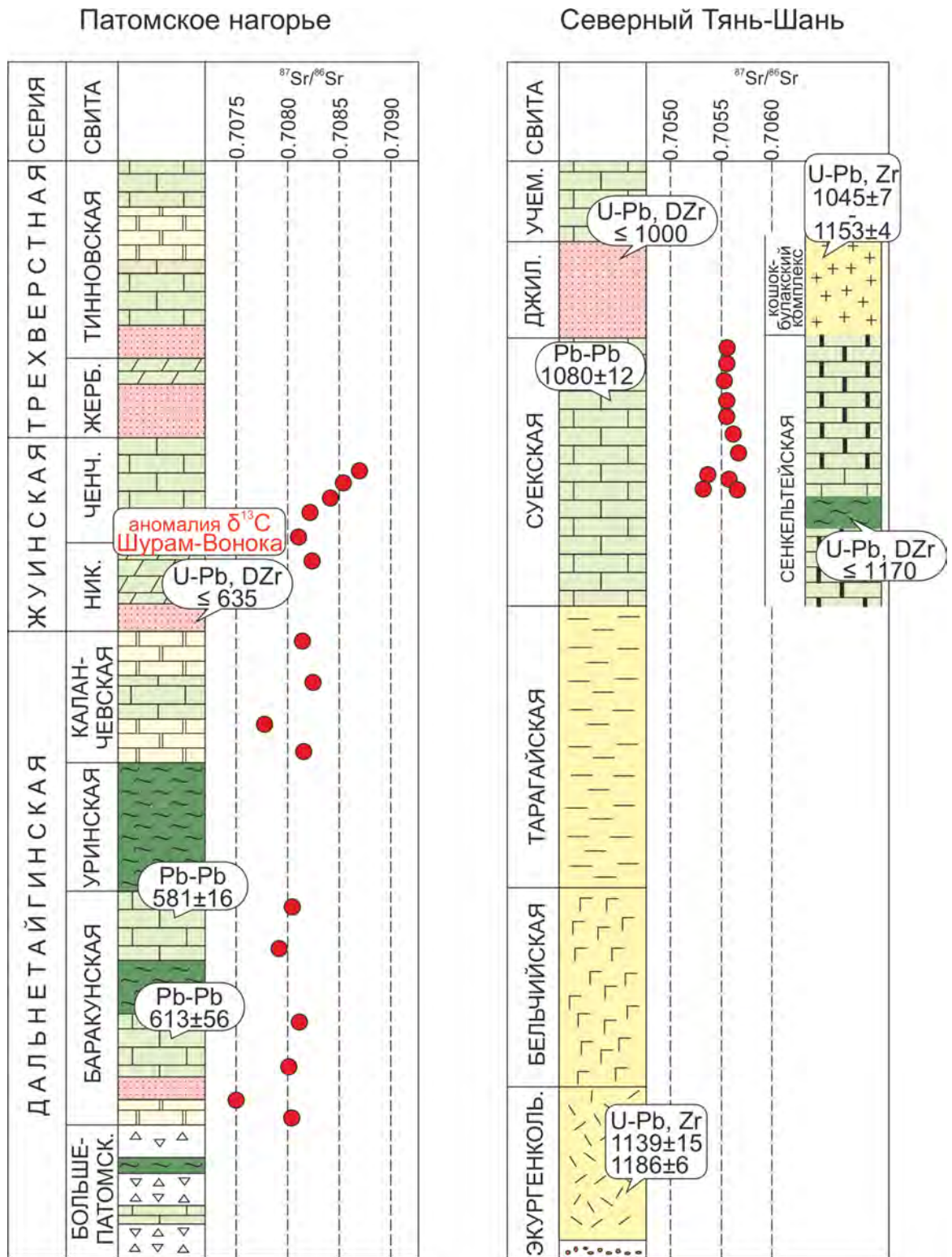


Рис. 6: Схематические разрезы Дальнетайгинской, Жуинской и Трехверстной серий Патомского нагорья (а) и Бурханского/Кочкорского антиклинория Северного Тянь-Шаня (б). Условные обозначения см. рис. 3.

брекчий и мергелей в верхней части. Каланчевская свита (мощность 400 м) представлена известняками и доломитами, а также их глинистыми разностями. В карбонатных породах дальнетайгинской серии проявлены две положительные аномалии $\delta^{13}C$ до +9 и +15‰ PDB, разделенные умеренно положительными значениями показателя $\delta^{13}C$ в основании каланчевской свиты до +5‰ PDB, а отношение $^{87}Sr/^{86}Sr$ в них возрастает от 0,7075 до 0,7083.

Для Pb–Pb датирования были отобраны два горизонта известняков дальнетайгинской серии, которые характеризовались наилучшей сохранностью геохимических характеристик исходного осадка — содержанием *Sr* от 649 до 3398 ppm, *Fe* от 210 до 2300 ppm, *Mn* от 4 до 77 ppm. Измерение изотопного состава свинца в валовой карбонатной составляющей показало большие вариации отношения $^{206}Pb/^{204}Pb$. В образцах нижнего горизонта оно менялось от 33,96 до 108,08, а в верхнем от 29,81 до 77,16. Полученные отношения $^{207}Pb/^{204}Pb$ и $^{208}Pb/^{204}Pb$ для нижней части равно 16.53–20.99 и 39.17–45.42, для верхней части 16,20–19,02 и 36,56–38,91 соответственно. На диаграмме в координатах $^{206}Pb/^{204}Pb$ – $^{207}Pb/^{204}Pb$ построенная изохрона показывала возраст для нижней части свиты 593 ± 100 млн лет и СКВО = 65. Большая погрешность определения возраста и высокое значение СКВО связывалось с сильным отклонением двух образцов от полученной изохроны. В этих же образцах наблюдалось изотопное отношение $^{87}Sr/^{86}Sr$ не характерное для докембрийских и раннепалеозойских морских осадков до 0,70928 и 0,71060. Пересчитанный Pb–Pb возраст без учета таких образцов составил 613 ± 56 млн лет (СКВО = 16). Для верхнего горизонта рассчитанный Pb–Pb возраст был равен 581 ± 16 млн лет (СКВО = 1.7) что впервые послужило геохронологическим подтверждением эдиакарского возраста отложений дальнетайгинской серии и новым ограничением максимального возраста (597 млн лет) вышележащей жуинской серии с изотопной аномалией «Шурам-Вонока».

Саянская серия, Восточный Саян

Саянская серия расположена в центральной части Восточного Саяна и разделяется на три свиты: алыгджерскую, дербинскую и жайминскую. Первая представлена ритмичным чередованием разнообразных гнейсов и сланцев, амфиболовых и графити-

стых мраморов и кальцифиров, слюдистых и графитистых кварцитов. Дербинская свита сложена доминирующими белыми и светло-серыми графитсодержащими среднекрупнокристаллическими кальцитовыми мраморами, графитистыми и графитисто-слюдистыми кварцитами и подчиненными им прослоями плагиогнейсов и кальцифиров. Дербинская свита согласно перекрыта отложениями жайминской свиты, которая представлена переслаиванием графитистых гнейсов, сланцев, кварцитов, мраморизованных известняков и кальцифиров [Берзин, 1967]. Породы серии метаморфизованы в условиях высокотемпературной амфиболитовой фации [Дмитриева и др., 2006]. Датирование пород дербинской свиты является успешным примером применения Pb–Pb метода для уточнения возраста метаморфизованных карбонатов [Горохов и др., 2016].

Для анализа использовалась карбонатная составляющая мраморов. Образцы были отобраны с использованием геохимических критериев. Значения $\delta^{13}\text{C}$ в дербинских мраморах лежат в диапазоне от $-0,6$ до $+1,4\text{‰}$ PDB, а значения $\delta^{18}\text{O}$ — в интервале от $21,5$ до $28,6\text{‰}$ SMOW. Отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в двух наименее измененных образцах, которые полностью удовлетворяют геохимическим требованиям сохранности Rb–Sr систем в высокометаморфизованных карбонатных породах, составляют $0,70804$ и $0,70829$. Возрасты протолита мраморов, определенные с помощью методов Sr и C хемотратиграфии, совпадали в пределах 560 – 530 млн лет и рассматриваются как время карбонатной седиментации. Поздневендский возраст, полученный точкам валовых карбонатных составляющих всех изученных образцов, наряду с точками, которые представляли фракции ступенчатого растворения одного из них в $0,5\text{N HBr}$, равен 556 ± 31 (2σ) млн лет (СКВО = 19).

Бурханский и Кочкорский антиклинорий, Северный Тянь-Шань

Докембрийские осадочные породы на территории Северно Тянь-Шаня обнажаются в пределах Кочкорского и Бурханского антиклинория. В Бурханском антиклинории последовательность пород представлена экургенкольской, бельчийской, тарагайской, суекской, джилусуйской и учемчекской свитами (рис. 6б). Экургенкольская свиты сложена кислыми эффузиками, а U–Pb возраст цирконов из порфиroidов этой свиты равен 1139 ± 15 , 1186 ± 6 , 1365 ± 6 и 1373 ± 5 млн лет (SHRIMP) [Kröner et al.,

2013]. Бельчийская свита сложена массивными и миндалекаменными базальтами и туфами с горизонтами доломитов в нижней части. Выше залегает толща филлитов и серицит-хлоритовых сланцев тарагайской свиты. Карбонатные породы суекской свиты представлены преимущественно известняками с прослоями мергелей и горизонтами доломитов и известняковыми турбидитами. В суекской свите были обнаружены среднерифейские онколиты *Osagia tenuilamellata Reitl.* [Осмонбетов и др., 1982] и строматолиты *Baicalica baicalica (Masl.)* и *Baicalica kirgisisa Kryl.* [Крылов, 1967]. На суекской свите залегают терригенные породы джилусуйской свиты с минимальным возрастом обломочных цирконов около 1 млрд лет [Алексеев et al., 2020]. В Кочкорском антиклинории карбонатные породы в объеме сенкельтейской свиты сложены мраморами, мраморизованными известняками и углеродистыми известняками с горизонтами биотитовых сланцев и кварцитов. U–Pb возраст обломочного циркона из биотитовых сланцев не превышает 1170 млн лет [Kröner et al., 2013]. Выше сенкельтейской свиты расположены гранито-гнейсы Кошокбулакского комплекса с U–Pb (SHRIMP) датировками циркона 1045–1153 млн лет [Kröner et al., 2013].

Карбонатные породы суекской и сенкельтейской свит отобранные для изотопно-геохронологического исследования являлись кальцитами ($Mg/Ca = 0,003–0,12$) с высоким содержанием Sr — до 1800 ppm [Кузнецов и др., 2022]. Отношение $^{87}Sr/^{86}Sr$ в образцах суекской свиты менялось в интервале 0,70559–0,70573, в образцах сенкельтейской свиты 0,70536–0,70571. Для Pb–Pb датирования было отобрано 6 образцов суекской свиты удовлетворяющие геохимическим критериям $Mg/Ca < 0,03$, $Mn/Sr < 0,03$ и $Fe/Sr < 0,5$. Измеренное отношение $^{206}Pb/^{204}Pb$ варьировало в широких для карбонатов пределах от 30,255 до 257,094, а $^{207}Pb/^{204}Pb$ от 16,129 до 33,330. Вычисленное значение Pb–Pb возрастасоставило 1080 ± 12 , СКВО = 6.4. Полученный мезопротерозойский возраст согласовывался с палеонтологическими данными и U–Pb возрастом цирконов из подстилающих и перекрывающих пород.

Южная Африка

Мировая практика применения U–Pb или Pb–Pb метода для датирования карбонатных пород начинается с работы С. Мурбат [1987] по датированию строматолито-

вого известняками Мушандайк, Южное Зимбабве. Для изотопного датирования были отобраны образцы известняка с северной окраины зеленокаменного пояса Масвинго. Эти породы были подвергнуты региональному метаморфизму в условиях зеленосланцевой фации при низком давлении и температуре около 450–500°C. Карбонатная составляющая образцов была выщелочена с использованием теплой 3N HCl . Силикатная составляющая растворялась в HNO_3 и HF для проверки контаминации карбонатной части свинцом из силикатной примеси. Pb–Pb полученный в координатах $^{207}Pb/^{204}Pb$ – $^{206}Pb/^{204}Pb$ составил 2839 ± 33 млн лет (СКВО = 75). Авторы интерпретировали это возраст либо как время осадконакопления, либо как время метаморфизма карбонатных пород.

Гренландия

П. Тейлор и Ф. Калсбик [1990] провели анализ U–Pb системы мраморов из метаморфических поясов Гренландии. В работе были изучены мрамора из поясов Ринки (формация Марморилик), Нагссустокиди (зона Стромфьорд) восточной Гренландии и пояса Аммасалик (фьорд Сермилик) юго-восточной Гренландии. Образцы мраморов медленно растворяли в соляной кислоте, нерастворимый силикатный остаток обрабатывался смесью HF и HNO_3 . Исследование изотопного состава свинца показало широкий диапазон вариаций $^{206}Pb/^{204}Pb$: 23,03–45,50 для формации Марморилик, 19,49–44,65 для Стромфьорд, 42,52–556,9 для Сермилик. При этом некоторые из мраморов Сермилик характеризовались очень высоким для карбонатов значением μ , около 1700. Pb–Pb возраст мраморов был равен 1881 ± 20 млн лет (СКВО = 1,73), 1845 ± 23 млн лет (СКВО = 1,12) и 1773 ± 22 млн лет (СКВО = 3,96) соответственно. Полученные значения согласовывались с другими изотопными данными для метаморфических пород этих поясов и позволили выявить различные этапы регионального высокотемпературного метаморфизма.

Австралия

Для карбонатных пород пачки Парабурду формации Виттенум и доломитов формации Каравайн кратона Пилбара Pb–Pb методом был получен возраст раннего диаге-

неза [Jahn and Simonson, 1995]. Породы пачки Парабурду представлены карбонатным лютитом с подниженным количеством карбонатного арениа и силикатной примесью. Породы этой свиты испытали небольшую тектоническую деформацию. Доломиты Каравайн представлял собой мелководный формации Виттенум и содержали строматолиты, онколиты, знаки волновой ряби. Для геохимического и изотопного анализа отбирались визуально неизмененные части образцов. Химическая обработка образцов была стандартной, с использованием бромистоводородной и соляной кислот. Все образцы имели низкие содержания Sr, но различные значения $\delta^{18}\text{O}$, от -7 до $+14$ и от -7 до -5‰ PDB Парабурду и Виттенум соответственно. Значения $\delta^{18}\text{C}$ для обеих пачек были схожи от -1 до $+1\text{‰}$ PDB. Образцы из формации Виттенум отличались относительно низким содержанием Fe и Mn в сравнении с доломитами Каравайн. Отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ для доломитов Каравайн менялось от 0,704 до 0,714, для формации Виттенум от 0,707 до 0,717. Изохрона построена в координатах $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ – $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ показала возраст 2505 ± 37 (СКВО = 2,1) для карбонатов пачки Парабурду. Pb–Pb возраст для доломитов Каравайн был равен 2541 ± 32 (СКВО = 18,1). Полученные значения совпадали в пределах аналитической погрешности и были интерпретированы авторами как время раннего диагенеза карбонатного осадка, который произошел от 50 до 100 млн лет после его осаждения.

Бразилия

Исследование Ф. Кашито с соавторами [2021] по изучению эдиакарско-кембрийских осадочных бассейнов Гондваны является успешным современным примером датирования осадочных карбонатов Pb–Pb методом. Изучение изотопного состава Sr, O, C, U–Pb LA-ICP-MS и Pb–Pb датирование использовалось для проверки насколько взаимосвязано развитие горных поясов и осадочных бассейнов, содержащих многоклеточных животных, в западной Гондване. Образцы были отобраны из различных карбонатных уровней серии Бамбуи в восточно-центральной части Бразилии. В основании серии лежит пачка ледниковых диамектитов, которая сменяется вверх по разрезу существенно карбонатной формацией Сете-Лагоас. Формация Сете-Лагоас сложена доломитами и веерообразными известняками с псевдоморфозами кальцита по арагонитам.

ту в нижней части (пачка Педро-Леопольдо), а в верхней части (пачка Лагоа-Санта) с перерывом в осадконакоплении лежат известняки с ламинарными и столбчатыми строматолитами, следами микрофоссилий. Далее по разрезу остаток серии практически лишен органических остатков и представляет собой переслаивание известняков и доломитов. Для изотопно-геохронологического анализа были отобраны образцы веерообразного известняка из трех разрезов верхней и нижней части Сете-Лагоас. Для Pb–Pb датирования были выбраны образцы из нижней части пачки Лагоа-Санта. Образцы разделили на три «аликвоты», две из которых очищали с помощью магнитной сепарации, а третий оставили в исходном состоянии. Ступенчатое растворение проводили во всех образцах с использованием HBr , HCl , уксусной кислоты и царской водки. В результате авторами на диаграмме $^{207}Pb/^{204}Pb - ^{206}Pb/^{204}Pb$ получена линейная зависимость (за исключением образцов, не очищенных магнитной сепарацией) отвечающая возрасту 576 ± 36 млн лет (СКВО = 0,72). Этот возраст был интерпретирован как время роста соответствующих вееров аргонита. На основе полученного Pb–Pb возраста, вместе с другими изотопными данными, полученными в работе, авторам удалось составить эволюционную модель развития бассейна Бамбуи и сопоставить этапы орогенеза с изменениями окислительно-восстановительных условий, глобального углеродного цикла, климата и эдиакарско-кембрийской жизни.

* * *

Перечисленные примеры показывают возможности использования Pb–Pb метода для датирования разновозрастных осадочных карбонатных толщ от архея до раннего палеозоя. Существенное значение для Pb–Pb датирования имеет процедура отбора наименее измененных вторичными процессами образцов, включающая предварительное литологическое, петрографическое, минералогическое, геохимическое и изотопное исследование. При определении возраста образцов с частично нарушенной U–Pb системой важную роль играет методика ступенчатого растворения, которая позволяет разделить разновозрастные карбонатные фазы и таким образом улучшить точность полученных возрастных значений.

ГЛАВА 2. Геологическое строение Восточного Саяна

Геологическое строение Восточного Саяна будет рассмотрено в рамках Тувино-Монгольского массива и Тункинского хребта (Тункинских гольцов) (рис. 7), поскольку в пределах этих структур так или иначе распространены карбонатные породы, изученные в данной работе.

2.1. Тувино-Монгольский массив

Тувино-Монгольский массив расположен в южном складчатом обрамлении Сибирской платформы и является северо-восточным сегментом Центрально-Азиатского подвижного пояса. Впервые как самостоятельная единица массив был выделен А. В. Ильиным [1971] после средне- и мелкомасштабных геологических съемок в Восточной Туве и Северной Монголии. Состав, строение и этапы геологического развития массива детально описаны в работах А. Б. Кузьмичева [2000; 2001; 2004; 2005; 2007; 2011; 2013; 2015]. В тектоническом смысле массив является составным террейном, ограниченным от других блоков со всех сторон сутурами. Коллизионные события поделили историю развития массива на три этапа. Раннебайкальский этап (1000–800 млн лет), позднебайкальский (800–600 млн лет) и раннекаледонский (600–490 млн лет) [Кузьмичев, 2004]. Первые два этапа характеризовались формированием фундамента массива путем коллизии позднеархейских кристаллических пород, офиолитовых комплексов и островных дуг. После чего на породах фундамента массива начинает накапливаться венд-кембрийский карбонатный чехол. Во время раннекаледонского этапа Тувино-Монгольский массив вместе с другими окружающими его блоками были кратонизированы и вошли в состав Центрально-Азиатского складчатого пояса [Khain et al., 2003; Кузьмичев, 2004; Kuzmichev, 2015]. Этот этап характеризовался обширным проявлением метаморфических и тектонических процессов, которые привели к существенной переработке ранее накопившихся отложений.

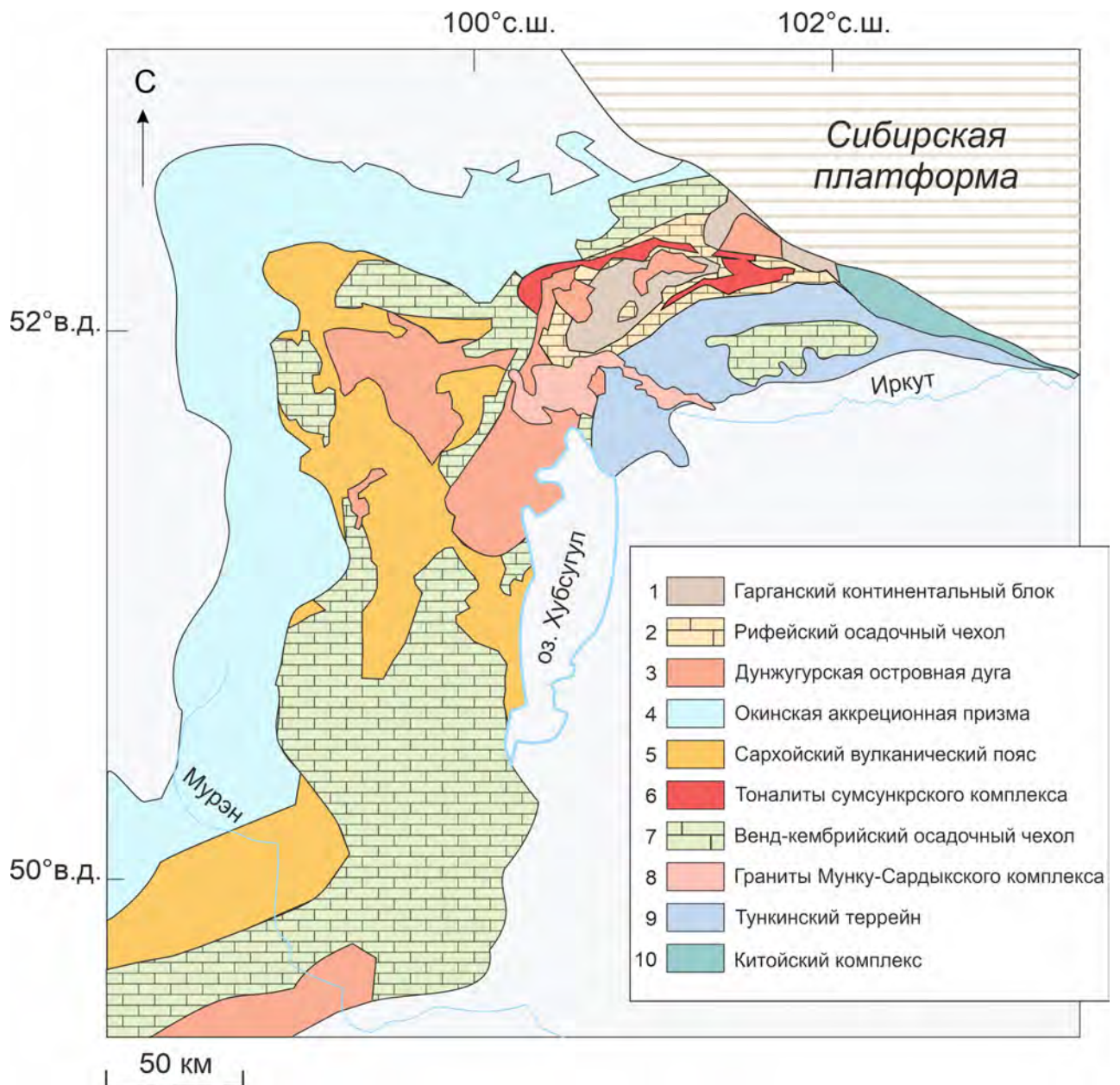


Рис. 7: Упрощенная геологическая карта Тувино-Монгольского массива и Тункинского террейна [по Кузмичев, 2004, с дополнениями].

2.1.1. Фундамент

Гетерогенная структура фундамента массива представляет собой сочетание разнообразных по составу, возрасту и происхождению комплексов: неоархейские метаморфизованные породы Гарганского блока, перекрывающие его карбонатные породы и мезопротерозойские офиолиты Дунжугурской островной дуги [Беличенко и др., 2003; Кузмичев, 2001, 2004; Кузмичев и Ларионов, 2013].

Гарганский континентальный блок или “глыба” сложен плагиогнейсами, биотитовыми, гранатовыми, амфиболитовыми, клинопироксенитовыми., гранат-клинопироксенитовыми кристаллическими сланцами, амфиболитами, мигматитами, гранитами и пегматитами [Кузмичев, 2004; Левицкий и др., 2014]. Возраст плагиогнейсов равен 2752 ± 10 млн лет [Анисимова и др., 2009]. Породы Гарганского блока претерпели метаморфизм от высоких степеней амфиболитовой фации до более поздней зеленосланцелой фации. Возраст метаморфизма в условиях амфиболитовой фации оценивается в 2664 ± 15 млн лет [Kovach et al., 2004].

Породы Дунжугурской островной дуги являются фрагментами деформированного аллохтона, которой надвинут на Гарганский блок с севера и северо-запада. Разрез офиолитовой ассоциации представлен серпентинизированными грацбургитами реститового комплекса, породами переходной зоны, габбро с жилами плагиогранитов, дайковым комплексом, гиалокластовыми брекчиями, массивными и шаровыми лавами вулканического комплекса, глубоководными осадками. Для вулканокластических пород получен возраст по циркону, который лежит в интервале $844 \pm 8 - 1048 \pm 12$ млн лет [Кузмичев и Ларионов, 2013].

После коллизии Дунжугурской островной дуги и Гарганского блока, которую маркируют гранитные массивы с возрастом 810 млн лет [Козаков и др., 2011] возникли три тектонических структуры: Сархойская континентальная дуга [Кузмичев и Ларионов, 2011], Окинская аккреционная призма [Kuzmichev et al., 2007] и Шишхидская островная дуга [Kuzmichev et al., 2005].

Сархойская континентальная дуга представляет собой протяженный вулканический пояс, который в пределах Тувино-Монгольского массива представлен Сархойской серией [Кузмичев и Ларионов, 2011]. В разрезе она делится на четыре толщи. Нижняя (терригенная) толща состоит из пестроцветных полимиктовых песчаников, гравелитов и алевролитов. Песчаники содержат вулканогенный материал, представленный обломками хлоритизированного стекла, андезитов и базальтов. Средняя (зеленокаменная) толща сложена лавами и туфами основного, среднего и кислого состава. Местами присутствуют лавобрекчии и туфы базальтового и андезитового состава. В верхней части толщи — пиллоу лавы. На границе нижней и средней толщи в истоке

р. Забит расположены выходы специфичных ярко-красных афировых кремнеподобных пород (гранофиров). Верхняя (игнимбритовая) толща состоит из отложений пепловых потоков риолитового состава, темноокрашенных туфов, туффитов смешанного состава и вулканогенно-осадочных пород. Датирование цирконов, выделенных из пород верхней толщи, определило возраст извержения игнимбритов 782 ± 7 млн лет.

Окинская аккреционная призма обрамляет с севера и запада древний континентальный блок Тувино-Монгольского массива и таким образом располагается между активной континентальной окраиной и Шишхидской островной дугой [Kuzmichev et al., 2007]. Вулканокластические породы призмы разделяются на две толщи. Первая сложена пестроцветными терригенными породами с линзами туффитов; вторая, зелеными сланцами, эффузивами и туфами основного и среднего состава, терригенными породами; третья толща состоит из ритмичнослоистых терригенных пород [Катюха и Рогачев, 1983]. Возраст окинской призмы определен по прорывающим ее базитовым силлам (753 ± 16 млн лет) и по цирконам из вулканокластических пород (814 ± 7 млн лет и 775 ± 8 млн лет).

Шишхидская островная дуга обрамляет окинскую призму и относится к обширной позднепротерозойской островодужной системе, которая столкнулась с континентальным ядром Тувино-Монгольского массива в конце неопротерозоя [Kuzmichev et al., 2005]. Шишхидский офиолитовый пояс включает реститовые ультрабазиты, кумулятивное и изотропное габбро, дайковый комплекс и вулканиты [Кузмичев, 2004]. U–Pb возраст циркона из риолитов равен 800 ± 3 млн лет.

2.1.2. Рифейский чехол

На кристаллических породах Гарганского блока несогласно залегает осадочный чехол в составе иркутной и ильчирской свит [Боос, 1991; Беличенко и др., 2006].

Иркутная свита

Иркутная свита с угловым несогласием перекрывает юго-западную часть Гарганского блока. В основании разреза находятся слои (около 250 м) мелкогалечных конгломератов с валунами и гальками пород Гарганского блока, гравелитов, грубозерни-

стых аркозовых песчаников и мелкозернистых песчаников. В песчаниках в большом количестве присутствует ситовидный плагиоклаз, гранат, клинопироксен и амфибол также являющиеся продуктами размыва подстилающих пород [Авдонцев, 1967]. Основная часть свиты (около 700 м) представлена мраморизованными доломитами и известняками с прослоями сланцев хлорит-слюдистого состава. В карбонатных породах присутствуют столбчатые строматолиты *Conophyton garganicus*, *C. cylindricus*, *Collumnacollenia giga* [Королюк, 1960]. Местами в породах свиты присутствуют прослои филлитов. Возраст иркутской свиты на основе Sr хемотратиграфии и Pb–Pb датирования равен 1290 ± 40 млн лет [Кузнецов и др., 2018].

Ильчирская свита

Ильчирская свита залегает на карбонатных породах иркутской свиты. Ее нижняя часть сложена темно-серыми микрокварцитами, темно-серыми ороговикованными биотитовыми, гранат-биотитовыми и двуслюдяными сланцами с линзами микрокварцитов и мраморизованных известняков. Большая часть свиты сложена темно-серыми сланцами, мелкозернистыми песчаниками и известняками. Верхняя часть свиты (иногда выделяющаяся в отдельную оспинскую свиту) состоит из темно-серых сланцев, карбонатных пород, кварцевых алевролитов, зеленых сланцев и конгломератов. Среди карбонатных пород выделяются светло- и темно-серые слоистые известняки постепенно переходящие в сланцы или массивные доломиты. В верхних горизонтах разреза также присутствуют офиолитокластовая олистострома, которая состоит из глыб, линз и обломков апосерпентинитовых лиственитов и тремолитов залегающих в буро-серых сланцах [Кузмичев, 2004].

2.1.3. Венд-кембрийский чехол

После завершения позднебайкальского орогенеза Тувино-Монгольский массив существовал в виде карбонатной платформы. Венд-кембрийские карбонатные отложения распространены на значительной части массива [Беличенко и др., 2003; Кузмичев, 2004; Кузнецов и др., 2010, 2018; Летникова и Гелетий, 2005].

Боксонская серия

Отложения Боксонской серии представляют собой стратотипический разрез венд-кембрийского осадочного чехла Тувино-Монгольского массива. Опорные разрезы серии расположены в среднем течении р. Боксон и в верховьях р. Сархой. Разрез серии, общей мощностью около 3000 м, делится на пять свит [Рощектаев и др., 1983; Бутов, 1980, 1996]: забитскую, табинзуртинскую, хужиртайскую, нюргатинскую и хютенскую. Нижний контакт серии в бассейне р. Боксон представляет собой несогласное залегание пород основания боксонской серии на отложениях разных горизонтов дунжугурской свиты и сархойской серии.

Забитская свита. Основание забитской свиты (около 20 м) сложено конгломератами, песчаниками и алевролитами. Далее по разрезу идут темно-серые доломиты (80 м), желтовато-серые доломиты с окремненными прослоями (40 м), светло-серые доломиты с кварцевыми жилками (320–350 м), массивные доломиты (250–300 м), доломиты с прослоями фосфоритов (35–50), брекчиевидные доломиты, строматолитовые доломиты с прослоями и линзами зеленых мергелей (140–200 м). В породах свиты обнаружены микрофитоциты *Vesicularites*, *Glebosites*, *Nubecularites*, *Radiosus* и строматолиты [Семихатов и Серебряков, 1967]. Карбонатные породы забитской свиты хорошо изучены изотопно-хемостратиграфическими методами. Значение $\delta^{13}\text{C}$ в ней меняется от $-5,2$ до $+7,7\text{‰}$ PDB, $\delta^{18}\text{O}$ от $15,2$ до $30,9\text{‰}$ SMOW [Вишневская и Летникова, 2013], $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ равно $0,7083$ – $0,7087$ [Кузнецов и др., 2010]. Pb–Pb возраст карбонатов забитской свиты равен 620 ± 50 млн лет [Кузнецов и др., 2018].

Табинзуртинская свита. Отложения свиты лежат на закарстованной поверхности забитской свиты. Основание сложено бокситами (30 м) Боксонского месторождения. Их перекрывают пестроцветные углеродистые алевролиты черного цвета (до 10 м), брекчиевидные доломиты (до 30 м). Верхняя часть свиты представлена красно-бурыми кварцевыми песчаниками, доломитовой брекчией (до 30 м) и доломитами с прослоями кремней (до 1000 м). Доломиты содержат микрофитоциты *Osagia*, *Volvatella*, *Vesicularites*, *Nubecularites*, *Glebosites* и строматолиты *Linella*, *Stratifera*. Значение $\delta^{13}\text{C}$ варьирует в пределах $-3,5$ до $-0,3\text{‰}$ PDB, $\delta^{18}\text{O}$ от 21 до $28,1\text{‰}$ SMOW, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ около $0,7082$

[Вишневская и Летникова, 2013].

Хужиртайская свита. Карбонатные породы свиты доломитами и темно-серыми известняками. Известняки содержат археоциаты, водоросли, трилобиты и брахиоподы. По комплексу органических остатков свита датируется атдабанским ярусом нижнего кембрия. В породах хужиртайской свиты значение $\delta^{13}\text{C}$ $-0,4$ до $-0,1\text{‰}$ PDB, $\delta^{18}\text{O}$ около 25‰ SMOW, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ около $0,7085$ [Вишневская и Летникова, 2013].

Нюргатинская и хютенская свиты общей мощностью около 1000 м сложены практически полностью сложены известняками с остатками трилобитов и брахиопод, возраст которых определен амгинским надъярусом среднего кембрия. Отношение $\delta^{13}\text{C}$ в них около $-0,9\text{‰}$ PDB, $\delta^{18}\text{O}$ около 25‰ SMOW, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ от $0,7083$ до $0,7087$ [Вишневская и Летникова, 2013].

Отложения боксонской серии согласно перекрываются породами мангатгольской свиты. В ее составе преобладают тонкоплитчатые известковистые алевролиты и мергели. По немногочисленным находкам трилобитов, водорослей, спикул губок и радиолярий возраст свиты среднего-верхнего кембрия.

Хубсугульская серия

Хубсугульская серия (около 1500 м) картируется в пределах двух месторождений фосфоритов — Хубсугульского и Бурэнханского в восточной части Тувино-Монгольского массива. Разрез начинается с горизонта тиллитов [Осокин и Тыжинов, 1998] которые залегают на терригенных породах дархатской серии. Хубсугульская серия делится на три свиты [Осокин, 1999]: онголикскую, хэсэнскую и хухэусугольскую.

Онголикская свита ($150-300$ м) представлена чередованием черных доломитов, доломитизированных известняков и онколитовых известняков.

Хэсэнская свита ($200-500$ м) содержит горизонт фосфоритов на котором лежат серые доломиты и доломитизированные известняки.

Хухэусугольская свита (1000 м) состоит из черных и темно-серых известняков с примесью глинистого вещества.

Разрез серии содержит палеонтологические остатки относящиеся к ботомскому ярусу нижнего кембрия [Коробов, 1989]. Значение $\delta^{13}C$ в породах хубсугульской серии варьирует от $-3,3$ до $+3,1\text{‰}$ PDB, $\delta^{18}O$ от $21,4$ до $26,6\text{‰}$ SMOW, $^{87}Sr/^{86}Sr$ около $0,7080-0,7083$ [Вишневская и Летникова, 2013].

Мурэнская (агарингольская) свита. В юго-западной части Тувино-Монгольского массива карбонатные отложения чехла представлены мурэнской и ее аналогом агарингольской свитами. Разрез мощностью 1000 м состоит из восьми пачек. Вверх по разрезу идут черные тонкоплитчатые битуминозные известняки (110 м); слюдистые песчаники, алевролиты и аргиллиты (25 м); черные и темно-серые известняки с примесью терригенных пород (415 м); черные и серые аргиллиты с линзами известняков (60 м); черные массивные известняки с линзами кремней (100 м); черные плитчатые известняки с прослоями кремней (130 м); темно-серые массивные известняки (105 м); битуминозные известняки с прослоями глин и кремней (130 м). Значение $\delta^{13}C$ меняется от $2,2$ до $10,5\text{‰}$ PDB [Вишневская и Летникова, 2013]. Отношение $^{87}Sr/^{86}Sr$ в известняках свиты равно $0,70740-0,70748$ [Кузнецов и др., 2018]. Pb–Pb возраст, полученный по карбонатным породам равен 621 ± 93 млн лет [Ситкина и др., 2017a].

Дабанжалгинская свита. Выходы дабанжалгинской свиты расположены в северной части Тувино-Монгольского массива, в верховьях р. Яхошоп, Даялык и в бассейне руч. Дабан-Жалга. Отложения свиты несогласно перекрывают вулканогенно-терригенные породы окинской серии. Разрез свиты мощностью около 1000 м делится на две части. Нижняя представлена битуминозными известняками с горизонтами песчаником и линзами черных кремнистых пород. Верхняя часть свиты содержит кремнистые, глинистые породы и глинистые сланцы. Сланцы содержат маломощные прослои туфов, туффитов и кислых эффузивов [Беличенко и др., 1988].

Айлыгская серия

Айлыгская серия находится в западной части Тувино-Монгольского массива на смежной территории Северной Монголии и Восточной Тувы (Билинско-Шишхидское нагорье). Нижний контакт свиты везде тектонический. Стратотипический разрез се-

рии описан в Кыштаг-Айлыгском междуречье [Кузмичев, 2004]. Базальные горизонты серии (150 м) начинаются с толщи конгломератов с обломками известняков, доломитов и метавулканитов в карбонатно-хлоритовом цементе; зеленых сланцев; переслаивания доломитов и зеленых сланцев. Вторая и третья толщи (400 м) сложены тонкослоистыми и массивными онколитовыми и известковитыми доломитами с простоями песчанистых и гравелитистых доломитов, черных кремней, пестроцветных комковатых известняков. Четвертая толща (250–300) состоит из тонкослоистых известняков с углеродистыми алевролитами в основании. Пятая толща (500–600 м) представлена тонкослоистыми кристаллическими известняками с линзами углеродистых сланцев. Шестая толща (600–650 м) представляет собой переслаивание сложно дислоцированных метатерригенных пород, амфиболитов и мраморизованных известняков. Заканчивает разрез серии толща (около 500 м) мраморизованных известняков с прослоями углеродистых кварцитов и сланцев. Возраст серии определен поздним вендом – ранним кембрием на основании находок микрофитоцитов и водорослей [Коробейников и др., 1979].

2.2. Аналоги карбонатных пород Тувино-Монгольского массива в районе Тункинского хребта

Тункинский хребет расположен в юго-восточной части Восточного Саяна, в междуречье р. Иркут и р. Китой (рис. 8). Это горное образование протягивается на 160 км с запада на восток. С северной стороны хребет ограничен Китойским разломом, с южной Тункинской впадиной, а его северо-западная граница примыкает к северо-восточной части Тувино-Монгольского массива. Породы Тункинского хребта являются частью складчатого обрамления Сибирской платформы и относятся к северной окраине Центрально-Азиатского складчатого пояса.

Тункинский хребет представляет собой сложную тектоническую постройку, которая сформировалась во время раннекаледонского орогенеза. В его пределах широко развиты покровно-надвиговые структуры, осложненные более поздней складчатостью [Боос, 1991; Беличенко и др., 2002; Резницкий и др., 2015; Школьник и др., 2013]. Покровно-надвиговые структуры формировались в два этапа. Первый фиксируется по

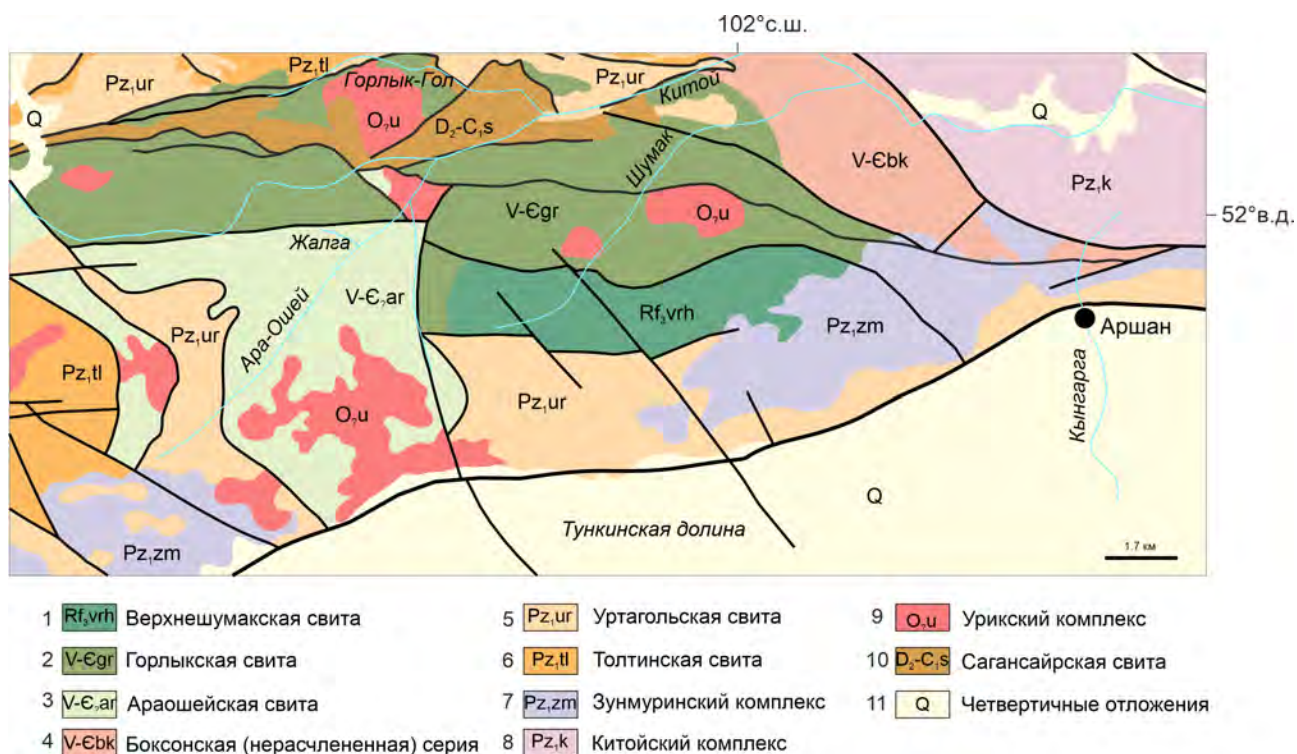


Рис. 8: Подробная геологическая карта юго-восточной части Восточного Саяна, [по Государственная..., 2009; Государственная..., 2011, листы М-47, М-48, N-47, N-48, с дополнениями].

наличию автохтонного комплекса (рис. 9), сложенного аналогами венд-кембрийского чехла Тувино-Монгольского массива и аллохтонного комплекса (рис. 10) состоящего из пород Тункинского террейна [Беличенко и др., 2002]. Второй этап связан с формированием неавтохтона (рис. 11), сложенного коллизией молассой девон-карбонового возраста [Боос, 1991]. Породы автохтона и аллохтона совместно испытали полифациальный метаморфизм, степень которого возрастает с севера на юг, от зеленосланцевой фации до среднетемпературной амфиболитовой. Датирование Ar/Ar методом полевого шпата из кальцифира горлыкской свиты показало что возраст метаморфизма равен 487 ± 4.4 млн лет [Резницкий и др., 2013].

Из-за сложной тектонической структуры района и сильной деформированности многих разрезов существует несколько точек зрения на строение и взаимоотношение пород слагающих перечисленные комплексы. По представлениям Р. Г. Бооса [1991] и В. Г. Беличенко [2002] разрез автохтонного комплекса представлен снизу вверх терригенной верхнешумакской, существенно доломитовой горлыкской и известняково-

доломитовой араошейской свитами. А аллахтонный комплекс — терригенной уртагольской и вулканогенной толтинской свитами. По наблюдениям А. Б. Кузьмичева [2004] верхнешумакская (или безымянная) свита гетерогенная, ее нижняя часть (нижнебезымянная толща) залегает стратиграфически ниже горлыкской свиты и отделена от нее несогласием, а верхняя часть (верхнебезымянная толща) выше горлыкских карбонатов. На государственной геологической карте масштаба 1:1 000 000 [Государственная..., 2011] в бассейне р. Ара-Ошей, где Р. Г. Боосом описан стратотипический разрез араошейской свиты, обозначены терригенные отложения барунгольской свиты ордовикского возраста. Названная карта не только противоречит результатам геологосъемочных работ [Беличенко и Боос, 1984; Боос, 1991], но и не соответствует действительности, так как отложения в долине р. Ара-Ошей представлены преимущественно карбонатными породами. Путаница существует и с разрезами в долине р. Кынгарга на южном склоне Тункинского хребта. На геологической карте масштаба 1:200 000 [Геологическая..., 1969] разрез в верх по течению реки представлен безымянской, бурнгольской, монгошинской и иркутной свитами архей-протерозойского возраста. На карте последнего поколения масштаба 1:1 000 000 [Государственная..., 2009] породы безымянской свиты относятся к хангарульской (нерасчлененной) серии, а остальные к венд-кембрийской боксонской (нерасчлененной) серии. Подробное описание названных стратиграфических подразделений в районе Тункинского хребта будет основано на обобщенных литературных данных и полевых наблюдениях автора.

2.2.1. Автохтон

Иркутная свита

Единственным упоминанием о породах иркутной свиты на территории Тункинских гольцов является государственной геологической карте масштаба 1:200 000 [Геологическая..., 1969]. Согласно объяснительной записке иркутная свита протягивается на 35 км в виде узкой субмеридиональной полосы шириной около 0.5–2.5 км. Описанный при геологосъемочных работах разрез свиты сложен снизу вверх конгломератами, кварцитами, карбонатно-биотитовыми сланцами, светло-серыми мраморизованными известняками, биотит-амфиболовыми гнейсами, белыми мраморизованными

ми известняками, кварц-биотитовыми сланцами, светло-серыми мраморизованными известняками, кварц-биотитовыми сланцами и серыми полосчатыми мраморизованными известняками. Общая мощность описанного разреза около 630 м. На основе региональной корреляции по ряду литологических признаков и положению в разрезе возраст свиты определен ранним протерозоем.

Верхнешумакская свита

Верхнешумакская свита как самостоятельное стратиграфическое подразделение выделена Э. Ф. Ставским с соавторами [Ставский и др., 1973] в бассейне верхнего течения р. Шумак. Эта свита включает в себя существенно терригенные преимущественно песчано-сланцевые отложения. Наиболее полный разрез верхнешумакской свиты вскрывается в бассейне рек Арлык-Гол — Барун-Гол, где можно наблюдать верхний и нижний контакты свиты. Разрез свиты начинается пачка конгломератов мощностью 30–50 м, которые залегают на различных горизонтах подстилающего офиолитового комплекса. Обломочный материал конгломератов несортирован и в разной степени окатан. Галька большей частью уплощенная, реже округлая или остроугольная, составляет 10–15% породы. Размер гальки около 3–5 см, реже до 15–20 см. Состав гальки: известняки, метавулканы основного и среднего состава, углисто-кремнистые сланцы, сильно измененные ультраосновные породы, реже гранодиориты и граниты. Цемент конгломератов имеет зеленовато-серую или зеленую окраску и интенсивно рассланцован, на поверхности цемента бурая корка выветривания. Состав цемента песчанистый с существенной долей известкового материала, широко развит фуксит. На конгломератах залегают пачка песчаников мощностью 200–300 м. Песчаники полимиктовые, зеленовато-серого цвета, со сланцеватой текстурой и псаммитовой структурой, размер обломков 0,5 мм и менее. В обломках преобладает кварц, полевые шпаты и карбонат. Цемент хлорит-серицитовый, карбонатсодержащий. В песчаниках выделяются оталькованные и содержание серпентин разности. Пачка песчаников сменяется пачкой груботерригенных пород мощностью 50–100 м. Эта пачка представлена переслаиванием гравелитов, конгломератов, сланцев и песчаников. В обломках преобладают карбонатные разности, а также вулканогенные породы основно-

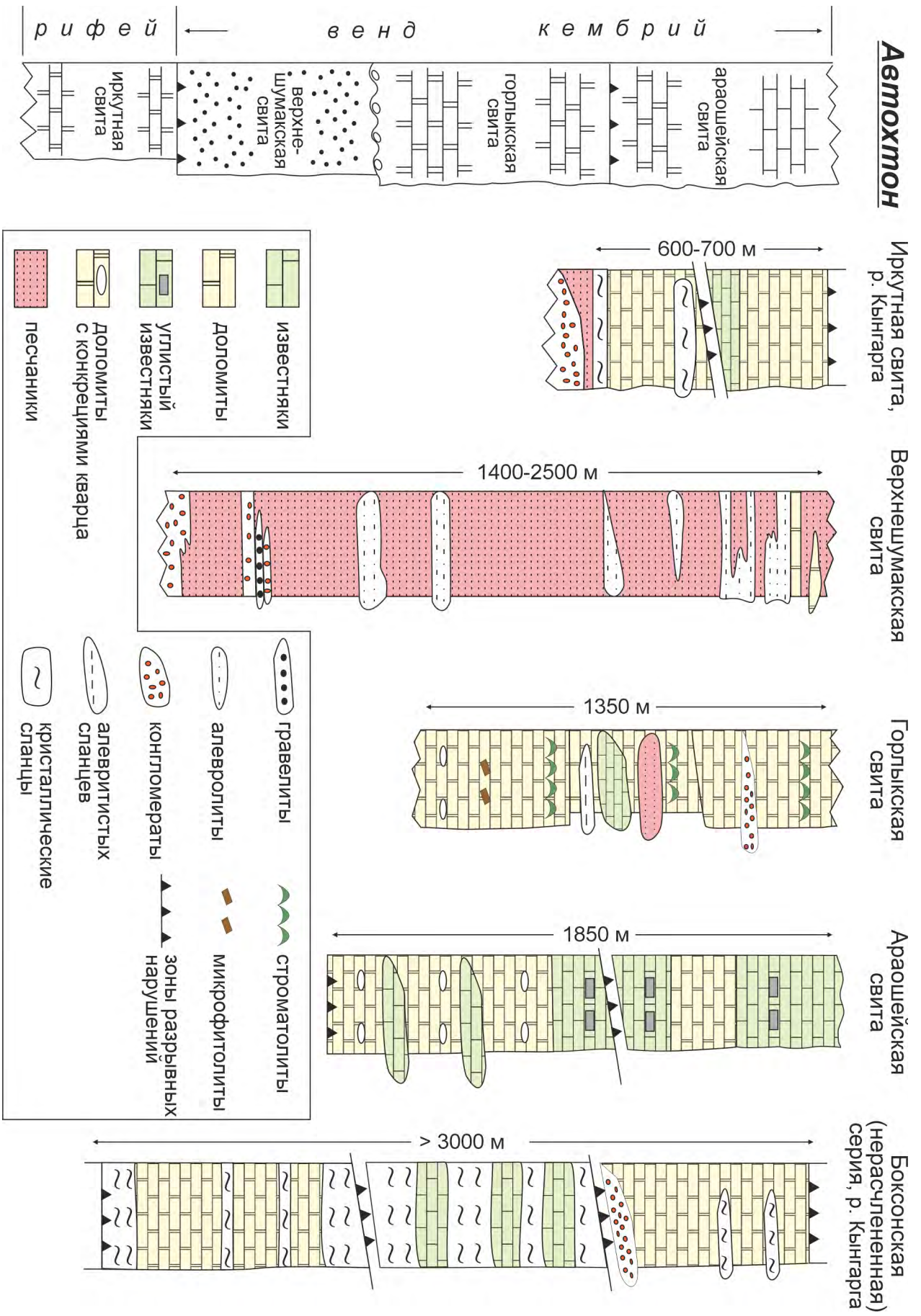


Рис. 9: Сводные стратиграфические колонки для автохтонного комплекса [по Боос, 1991, с дополнениями].

го состава. Цемент слюдисто-карбонатный, рассланцованный. Сланцы светло-серого и бурого цвета, карбонат-серицитовые с порфиризовидными выделениями железисто-магнезиального карбоната. Отдельные горизонты сланцев имеют ярко-зеленую из-за обильного содержания фуксита. Выше по разрезу залегают породы, представленные преимущественно полимиктовыми песчаниками зеленовато-серого цвета, среди которых встречаются маломощные горизонты филлитов. С учетом складчатости мощность пачки около 600–800 м. Верхняя часть разреза представлена горизонтами пестроцветных алевролитов и карбонатных пород. Песчаники кварцевые и кварц-карбонатные, цвет от зеленовато-серого до бурого и бордового. Вблизи контакта с вышележащей горлыкской свитой появляется горизонт кварцевых-гравелитов. Горизонты карбонатных пород мощностью первые десятки метров сложены доломитами, с примесью песчаного материала. Цвет доломитов серый или темно-серый, структура тонкокристаллическая, текстура тонковолнисто-слоистая. Мощность верхней части разреза 300 м. Общая мощность свиты в опорном разрезе около 1200–1500 м. U–Pb датирование обломочных цирконов из терригенных пород описанной свиты определило нижнюю возрастную границу свиты как 676 ± 4 млн лет [Школьник и др., 2014]. На отложениях верхнешумакской свиты залегают палеонтологически охарактеризованная венд-кембрийская горлыкская свита что позволяет считать возраст верхнешумакской свиты вендским.

Горлыкская свита

Горлыкская свита выделена М. Ф. Шестопаловым и А. С. Ивановым при геологической съемке масштаба 1:1 000 000 в 1935 г. Наиболее полный разрез свиты представлен в среднем течении р. Шумак, где вскрыт согласный контакт горлыкской свиты на подстилающей верхнешумакской. По особенностям состава и структурно-текстурным признакам разрез свиты условно делится на три части [Рощектаев и др., 1983]. Нижняя часть свиты сложена массивными светло-серыми доломитами с прослоями и линзами карбонатных мелкогалечниковых конгломератов. В верхних горизонтах этой части присутствуют прослои темно-серых слоистых доломитов, для которых характерна фосфатонность. В доломитах определены микрофитоциты. Мощность нижней ча-

сти около 1000 м. Средняя часть свиты характеризуется преобладанием доломитов темно-серой окраски с маломощными прослоями известняков, кварцевых песчаников и углеродисто-терригенных сланцев. Доломиты в этой части разреза содержат строма-толитовые постройки и микрофитолиты. Тонкотерригенные прослои этой пачки высокоглиноземистые, содержание Al_2O_3 до 30% [Боос, 1991]. Мощность этой части 500 м. Верхняя часть свиты представлена переслаиванием светло- и темно-серых доломитов. В нижней части этой пачки преобладают слоистые доломиты с участием тальк-хлоритовых сланцев. Верхняя часть пачки представлена в основном массивными доломитами с прослоями кремней и кремнистых конкреций серого цвета. Мощность этой части около 900 м. Общая мощность горлыкской свиты около 2300–2500 м. Верхний контакт горлыкской свиты в бассейне р. Шумак тектонический. Частично дополняют описанный разрез по р. Шумак породы, вскрытые в верхнем течении р. Горлык-Гол, где на размытой поверхности доломитов с резко выраженным несогласием залегают терригенные породы сагансайрской свиты. В нижней части свиты определены микрофитолиты: *Vesicularites compositus* Z. Zhur., *Vermiculites anfractus* Z. Zhur., *Osagia tenuilamellata* Reitl, строма-толиты *Jurusania* sp., *Boxonia* sp. [Рощектаев и др., 1983]. В средней части свиты выявлены микрофитолиты *Osagia nimia* Z. Zhur., *Vesicularites bothrydioformis* (Krasnop.), *V. enormis* Z. Zhur., *V. rectus* Z. Zhur., *V. porrectus* Z. Zhur., *Ambigolamellatus horridus* Z. Zhur., *Volvatella zonalis* Nar., *V. vadoza* Z. Zhur., *Nubecularites punctatus* Reitl, строма-толиты *Jurusania* cf. *jodomica* Kom. Et Semikh., *Linella* f. *indet.*, известковые водоросли: *Renalcis* sp., *Katangasia* sp. (определения В. Н. Алексеева). В породах верхней части свиты обнаружены спикулы губок *Hyalostelia* sp., мелкораковинная фауна: анабаритиды, а также *Torellela lentiformis* Sy s., *Hyolithellus* sp., брахиоподы *Kutorgina* sp. [Рощектаев и др., 1983], а также трилобиты атдабанского яруса [Государственная..., 2007]. Комплекс органических остатков позволяет датировать свиту поздним вендом-ранним кембрием (томмотский и атдабанский века).

Араошейская свита

Разрез араошейской свиты в долинах рек Ара-Ошей и Жалга условно делится на две части. Нижняя представлена пачкой средне- и тонкоплитчатых доломитов светло-

серого цвета и имеет мощность около 500–600 м. Среди доломитов встречаются прослои и линзы кварца, а также кварцевые конкреции диаметром до 4–5 см. На доломитах залегает пачка (около 200 м) углистых известняков темно-серого или черного цвета. Особенностью этих известняков является резкий сероводородный запах при раскалывании. Верхняя часть разреза араошейской свиты описана по береговым обнажениям в долине р. Жалга [Боос, 1991]. Этот разрез наращивает предыдущий с предположительным разрывом в 300–400 м. В нижней его части вскрыты серые и темно-серые мелкокристаллические известняки с массивной текстурой, мощность которых около 100 м. Далее по разрезу залегают светло-серые и серые слоистые кальцит-доломитовые породы, с линзовидными стяжениями кремней и редкими прослоями существенно доломитового состава, общей мощностью около 350 м. Выше разрез араошейской свиты слагают горизонты известняков.

Среди них выделяются светло-серые мелкокристаллические известняки с массивной текстурой мощностью около 100 м и серые и темно-серые неравномерно кристаллические известняки с волнисто-слоистой или пятнистой текстурой мощностью около 200 м. Заканчивает разрез горизонт светло-серых и белых крупнокристаллических брекчированных кальцитовых мраморов с тонкой вкрапленностью рудных минералов и углистого вещества общей мощностью 250–300 м. Таким образом, общая мощность араошейской свиты составляет около 2000 м. Карбонатные породы на некоторых участках и вблизи разломных зон метаморфизованы и превращены в мраморы.

Араошейская свита впервые была описана В. Г. Беличенко и Р. Г. Боосом [1984], но ее возраст пока точно не определен. В работе [Боос, 1991] описана единственная находка хитинозой *Lagenochitina ex gr. Sphaerica Collinson et Schwalb*, характерная для отложений силура и девона. Ранее другими исследователями карбонатные породы этой свиты относились к монгошинской или иркутной свите позднего протерозоя [Арсентьев и Волколаков, 1964; Геологическая..., 1968], опорные разрезы которых находятся в обрамлении Гарганской глыбы на северо-востоке Тувино-Монгольского массива. На современной государственной геологической карте масштаба 1:1 000 000 [Государственная..., 2011] в бассейне р. Ара-Ошей описаны терригенные отложения барунгольской свиты ордовикского возраста. Названная карта не только противоре-

чит результатам геолого-съёмочных работ [Беличенко и Боос, 1984; Боос, 1991], но и не соответствует действительности, так как отложения в долине р. Ара-Ошей представлены преимущественно карбонатными породами.

Боксонская (нерасчлененная) серия

К боксонской (нерасчлененной) серии венд-кембрийского возраста в долине р. Кынгара в настоящее время [Государственная..., 2009] относятся породы описанные ранее [Геологическая..., 1969] как протерозойские безымянская, бурунгольская и монгошинская свиты.

Безымянская свита общей мощностью около 2000 м состоит мусковит-карбонатно-кварцевых, карбонатно-биотит-кварцевых, амфибол-кварцевых и других сланцев. Среди этих пород встречаются маломощные (до 20 м) прослои мраморов.

Бурунгольская свита сложена хлоритовыми сланцами с прослоями карбонатных пород и эффузивов. Карбонатные породы распространены в виде маломощных линз в разных частях разреза. Мощность свиты около 1800 м.

Монгошинская свита согласно залегает на бурунгольской состоит из карбонатных пород с прослоями конгломератов и слюдисто-углистых сланцев. Карбонатные породы представлены известняками и доломитами, местами с кварцевыми прожилками. Мощность свиты около 2000 м.

Возраст свит был определен по находкам позднекембрийской фауны в аналогичных отложениях на смежной территории. Принадлежность описанных пород к боксонской серии Тувино-Монгольского массива или выделение их в самостоятельные стратиграфические подразделения сильно затруднено. По полевым наблюдениям автора все перечисленные породы в обнажениях по р. Кынгара залегают в виде тектонических пластин и нормальные стратиграфические контакты свит обнаружить не удалось. Карбонатные породы почти повсеместно метаморфизованы и деформированы. Поскольку в перечисленных разрезах по р. Кынгара не удалось обнаружить органических остатков, вопрос о их возрасте остается открытым.

2.2.2. Аллохтон

Уртагольская свита

Терригенно-вулканогенная уртагольская [по Боос, 1991] или барунгольская [по Роцектаев и др., 1983] имеет распространение в бассейне рек Саган-Сайр, Барун-Гол, Ара-Хонголдой и слагает две полосы северного и южного края выхода аллохтона. В большинстве разрезов уртагольская свита четко делится на две части, нижнюю терригенную и верхнюю существенно вулканогенную. Терригенная составляющая в зоне наименьшего метаморфизма сложена сланцами, рассланцованными песчаниками и редко конгломератами. Песчаники полимиктовые, мелкозернистые. Обломочная часть сложена кварцем и полевыми шпатами, встречаются обломки турмалина. Цемент серицит-карбонатный, карбонатный материал представлен кальцитом и доломитом. В зонах более высокой степени метаморфизма нижняя часть свиты сложена кварц-слюдисто-карбонатными и кварц-слюдистыми сланцами, гранат-слюдистыми, гранат-ставролит-слюдистыми, дистен-ставролит-гранат-слюдистыми, фибролит-дистен-ставролит-гранат-слюдистыми сланцами и гнейсами. Мощность нижней части от 200–300 до 500–600 м. Верхняя часть свиты в зоне слабого метаморфизма сложена переслаивающимися вулканогенными, карбонатными и терригенными породами. Вулканогенные породы представлены метаэффузивами, по составу соответствующими базальтам и андезитами. Они сопровождаются известковыми туффитами и туфопесчаниками. Среди карбонатных пород преобладают известняки с примесью хлорита, кварца и плагиоклаза. Терригенные прослои этой пачки по составу сходны с породами нижней части свиты. В зонах высокого метаморфизма верхняя часть свиты представлена хлоритовыми, хлорит- или эпидот-актинолитовыми сланцами, амфиболитами и гранат-амфиболитами, переслаивающимися со слюдисто-карбонатными сланцами и мраморами с тремолитом, диопсидом и скаполитом. Мощность верхней части около 300–500 м. Общая мощность уртагольской свиты около 800–1000 м. Нижний контакт свиты тектонический, иногда она подстилается меланжево-олистоостромовым горизонтом, где сланцы по терригенным породам содержат блоки карбонатных пород. Верхняя граница уртагольской свиты с вышележащей толтинской свитой в отдельных

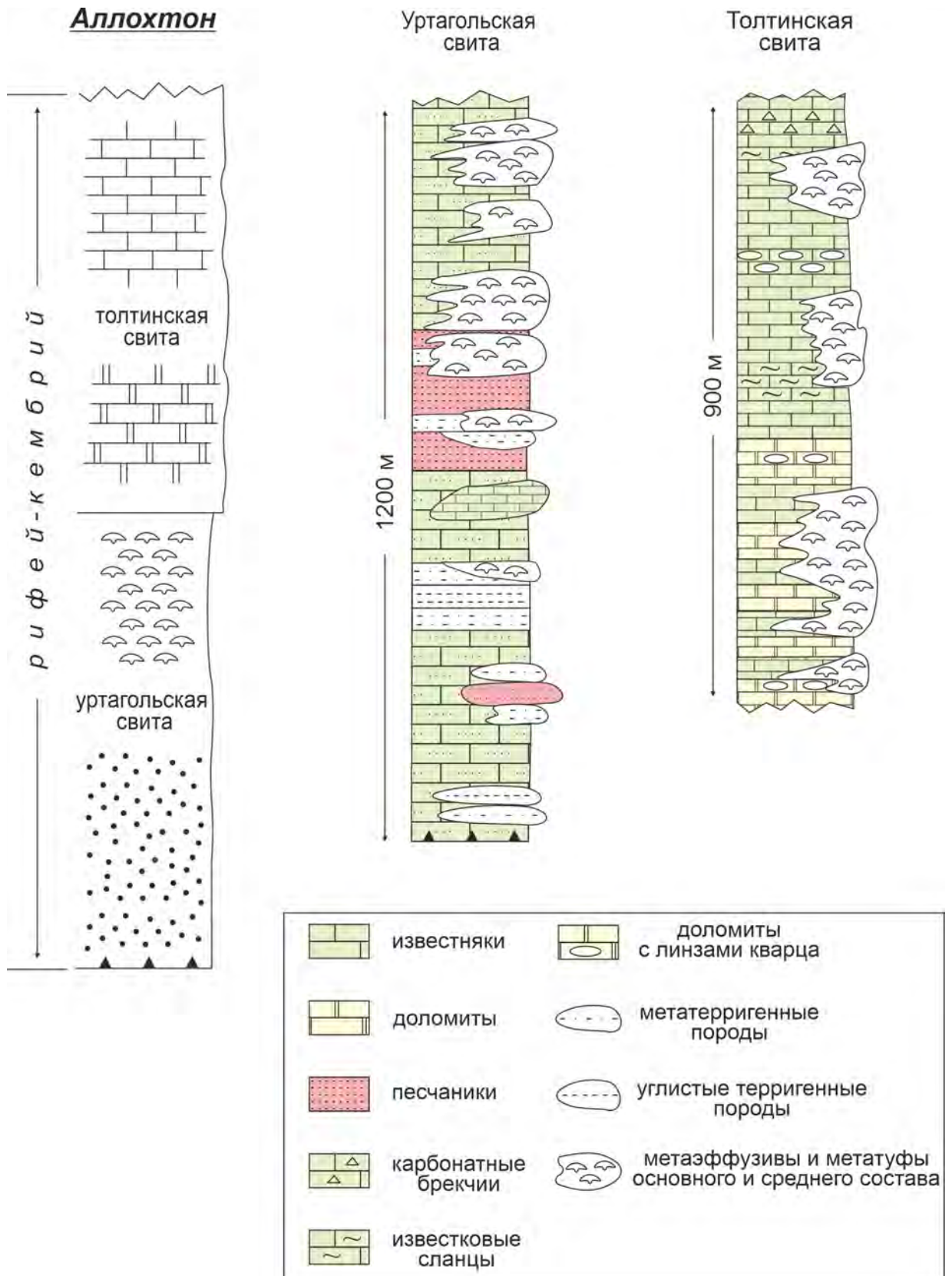


Рис. 10: Сводные стратиграфические колонки для аллохтонного комплекса [по Боос, 1991, с дополнениями].

разрезах резкая и четкая, в других постепенная и расплывчатая. В верхних горизонтах уртагольской свиты определены ордовикские хитинозои *Desmochitina ex gr. Minor (Eisenack)*, *Desmochitina complanata Eisenack*, в нижней части свиты описаны колонии мшанок *Trepostomata* ордовикского облика, однако характерные для более древних отложений. Таким образом, предполагается кембрий-ордовикский возраст свиты.

Толтинская свита

Отложения толтинской свиты в разное время геологами включались в состав ехайрской [Бузиков и Другова, 1960], иркутной [Арсентьев и Волколаков, 1964], толтинской [Бузиков и Обручев, 1961] или монгошинской [Додин и др., 1968] свит, возраст которых заключался в интервале от архея до позднего протерозоя. В настоящее время название толтинская свита применяется палеозойским карбонатным породам, согласно залегающим на отложениях уртагольской свиты [Боос, 1991]. Отложения толтинской свиты распространены в бассейнах рек Толта, Саган-Сайр, Шумак, Кистой. Карбонатные породы свиты представлены доломитами и известняками. Доломиты светло-серого цвета, плотные, скрыто- или тонкокристаллические, массивной текстуры. Известняки преобладают над доломитами. Цвет известняков светло-серый, текстуры массивные, слоистые, комковато-сгустковые. Среди карбонатных пород встречаются прослойки терригенного и туфового материала, представленные метаэффузивами основного и среднего состава. Общая мощность свиты около 1000–1200 м. В отложениях толтинской свиты определены хитинозои *Eisenachitina ex gr. bohémica (Eisenack)*, *Lagenochitina ex gr. brevicervicata Collinson et Schwalb*, *Lagenochitina sphaerica Collinson et Schwalb*, характерные для силура и девона; *Angochitina flasca Collinson et Schwalb*, датирующие породы верхним силуром-средним девоном; ордовик-силурийские *Rhabdochitina sp.* [Боос, 1991].

2.2.3. Неоавтохтон

Сагансайрская свита

Свита впервые была выделена М. Ф. Шестопаловым и А. С. Ивановым в 1939 г. Стратотипический разрез свиты находится в бассейне р. Саган-Сайр и представлен

Неоавтохтон

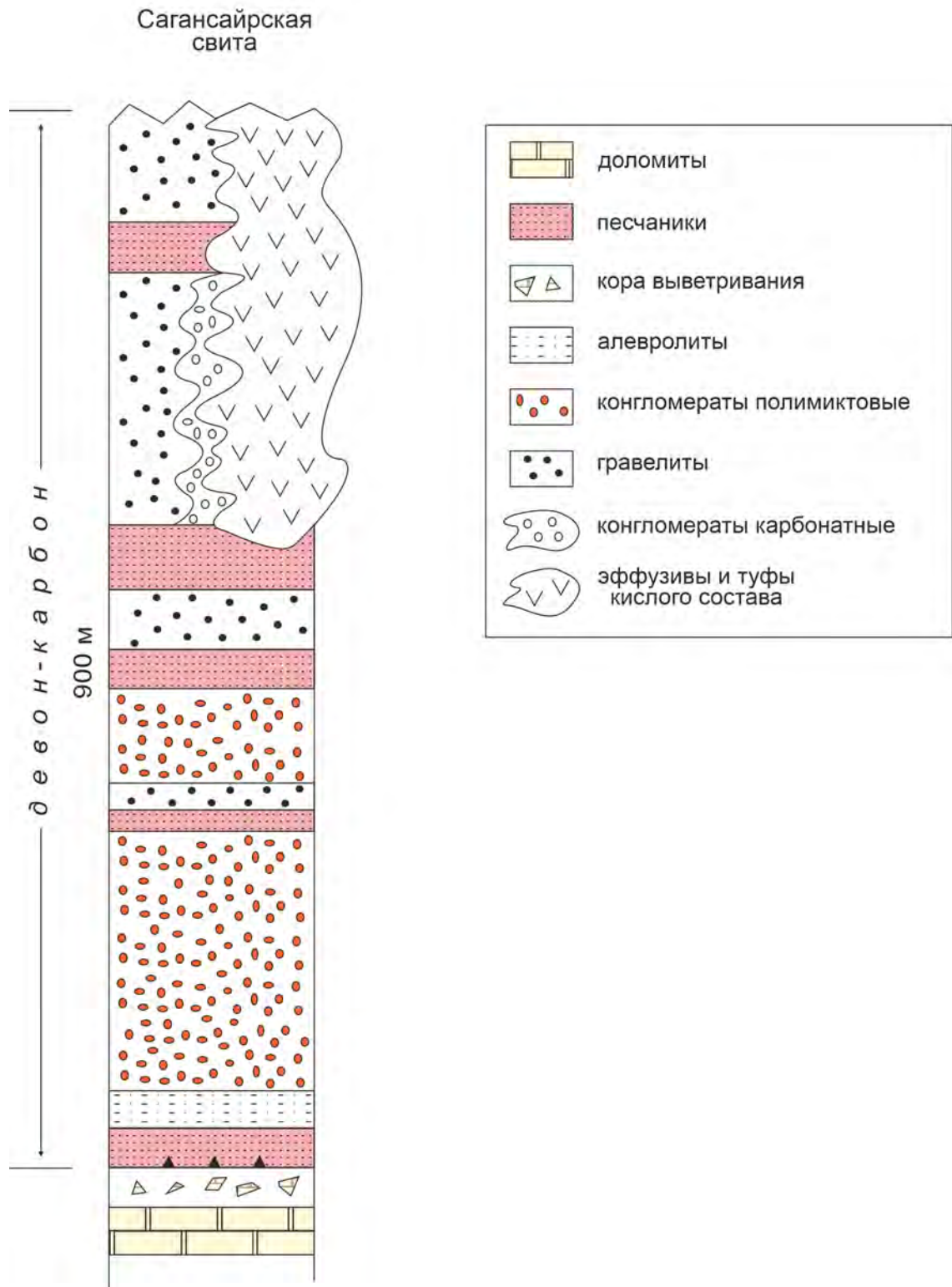


Рис. 11: Сводная стратиграфическая колонка для неоавтохтонного комплекса [по Бос, 1991, с дополнениями].

грубозернистыми, преимущественно красноцветными отложениями, выполняет Сагансайрскую грабен-синклинальную структуру, осложненную пакетами тектонических пластин и клиньев. Нижняя часть свиты существенно конгломератовая, с прослоями красноцветных песчаников и алевролитов. Конгломераты розовато-коричневого цвета с галькой окремненных доломитов, известняков, вишневых песчаников, кремнисто-слюдисто-карбонатных пород на базальном песчано-гравийном кварц-полевошпат-доломитовом цементе, включающих прослой и линзы вишневых конгломератов, песчаников, доломитов. Мощность нижней части свиты около 200 м. Верхняя часть свиты – монотонная (участками ритмично-слоистая), преимущественно сероцветная толща грубозернистых песчаников, переслаивающихся с гравелитами, включающая горизонты конгломератов, черных алевролитов и песчаников, вулканитов кислого состава (туфы риолитов, риодациты, металавобрекчии), метаандезитов. Мощность превышает 600 м. Сагансайрская свита с угловым и стратиграфическим несогласием залегает на карбонатных породах горлыкской свиты [Скопинцев, 1995]. Налегание конгломератов свиты на породы уртагольской свиты ордовика(?) можно увидеть лишь на небольшом участке правобережья р. Китой [Ставский и др., 1973]. Степень метаморфизма пород свиты довольно низкая, в пределах хлорит-серицитовой субфации пумпеллит-пренитовой фации. Датирование сагансайрской свиты базировалось на определениях отпечатков флоры плохой сохранности, обнаруженных в алевролитах свиты [Рощектаев и др., 1984], принадлежащие либо к членистостебельным *Archaeocalamites* *Paracalamites* карбона, либо как обрывкам листьев, похожих на листья *Phoenicopsis*, большие скопления которого обычны в юре и мелу Сибири и Монголии. Кроме того, в отложениях свиты встречены фораминиферы *Endothyroidae*, характерные для фаменского яруса верхнего девона–среднего карбона, и остракоды *Kloedinella sp.* Представители этого рода обычны в силуре, девоне и карбоне [Боос, 1991]. Возрастной диапазон сагансайрской свиты ограничен средним девоном–ранним карбоном.

* * *

Карбонатные комплексы Восточного Саяна в достаточной степени изучены в пределах Тувино-Монгольского массива, в то время как их аналоги в Тункинском хреб-

те практически не имеют геохронологически обоснованных возрастных ограничений. Единственным примером прямого сопоставления могут быть лишь породы горлыцкой свиты, которая содержит остатки венд-кембрийской фауны. Одни из самых протяженных карбонатных разрезов в Тункинском хребте картируются в бассейнах рек Ара-Ошей, Жалга, Ара-Хубуты и Кынгарга в составе араошейской свиты, боксонской (нерасчлененной) серии и иркутной свиты. Породы этих свит фактически лишены находок руководящей фауны, а разрезы в долине Кынгарки осложнены несколькими этапами палеозойской покровно-надвиговой тектоники [Рябинин и др., 2011]. Все это делает карбонатные породы Тункинского хребта интересными объектами для геохронологического исследования, как с методической, так и с геологической точки зрения.

ГЛАВА 3. Аналитическая методика

Аналитическая методика условно делится на два этапа — подготовительный и основной. Подготовительный этап включает петрографический, минералогический, геохимический анализ, изучение изотопного состава углерода, кислорода, стронция. Основной этап предполагает исследование U–Pb системы: измерение изотопного состава и содержаний *U* и *Pb*.

Изученная коллекция содержит 96 образцов из трех свит протерозойского и раннепалеозойского возраста. Изученные карбонатные породы отобраны в юго-восточной части Восточного Саяна в бассейнах рек Ара-Ошей, Жалга, Кынгарга. Образцы отбирались по всей мощности разреза, шаг между образцами составлял от 10 до 20 метров в зависимости от задернованности и доступности вскрытой части. Приоритет отдавался образцам без видимых признаков вторичных изменений, однако для лучшего понимания геологической эволюции пород часть образцов отобрана из зон частичной перекристаллизации. Каждый из отобранных образцов делился на две неравные части. Одна часть переводилась в порошкообразное состояние для изотопно-геохимического исследования, другая часть использовалась для приготовления петрографических шлифов.

3.1. Подготовительный этап

Петрографическое исследование карбонатных пород проводилось в шлифах изготовленных в шлифовальной мастерской ИГГД РАН и Горного университета, с использованием оптического микроскопе Leica DM750P.

Для уточнения минерального состава образцы были проанализированы рентгенофазовым (XRD) методом на дифрактометре ДРОН-УМ-1 с $\text{Co-K}\alpha$ излучением при скорости счетчика 20/мин, силе тока 20 мА и напряжении 35 кВ. Фазовый состав карбонатной составляющей определялся полуколичественным методом по соотношению

интенсивности пиков (112) кальцита (3,03Å) и доломита (2,88Å), для пересчета использовались величины относительных площадей этих пиков и соответствующие коэффициенты [Дьяконов, 1991].

Пробоподготовка образцов карбонатных пород для измерения концентраций *Mg*, *Ca*, *Mn*, *Fe* и *Sr* проводилась в лаборатории ИГГД РАН. Навеска образца растворялась в 0.5N *HNO*₃ в течение 30 минут, после чего раствор отфильтровывался для отделения нерастворимого остатка. Полученный раствор разбавлялся в 10 раз 0,1N *HNO*₃. Измерение концентраций *Mn*, *Fe*, *Sr* проводилось на атомно-эмиссионном спектрометре Shimadzu ICPE-9000 (ресурсный центр МАСВ СПбГУ), а также в лаборатории МеханобрАналит (Санкт-Петербург).

Измерение изотопного состава углерода ($\delta^{13}\text{C}$) и кислорода ($\delta^{18}\text{O}$) в известняках и доломитах проводились в лаборатории SIFIR Калифорнийского университета (University of California, Riverside) с использованием масс-спектрометра Thermo Scientific DELTA V Advantage (IRMS) с системой подготовки и ввода проб GasBench II. Разложение порошка карбонатной породы проводилось в ортофосфорной кислоте в течение 24 часов. При калибровке использовались два международных стандарта, NBS 18 и NBS 19, и один внутрилабораторный стандарт доломита (Tuutyri, $\delta^{13}\text{C} = +0.78\text{‰}$ V-PDB и $\delta^{18}\text{O} = -7.07\text{‰}$ V-PDB; [Karhu, 1993]). Значения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ даны в промилле относительно стандарта белемнита Vienna Pee Dee (V-PDB). Аналитическая точность для $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ на основе повторных стандартных анализов составила 0,2‰ (1 σ).

Изучение Rb–Sr изотопной систематики включало предварительную обработку навески образца (около 50 мг) в 1N *HCl* при комнатной температуре в течение часа для известняков и в течение суток при температуре 60°C для доломитов. Полученный раствор центрифугировался для отделения нерастворимого остатка. Выделение *Sr* для определения его изотопного состава проводилось в 2,5N растворе *HCl* ионообменным методом с катионитом (200–400 меш) и 2,5N *HCl* в качестве элюента [Горохов и др., 2016]. Изотопный состав *Sr* измерялся на многоколлекторном масс-спектрометре Triton TI с Re-лентами ионного источника. Средние значения $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ в стандартных образцах NIST SRM 987 и EN-1, нормализованные к отношению $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0,1194$, составляли в период работы соответственно $0,71031 \pm 0,00001$ (2 σ , n = 20) и

$0,70924 \pm 0,00001$ (2σ , $n = 19$).

3.2. Основной этап

Химическая обработка образцов для исследования U–Pb системы проводится при комнатной температуре в растворе соляной кислоты. Предварительно навеска около 200 мг растворяется в 0,03N HCl, что позволяет удалить от 1 до 5% поверхностных загрязнений и вторичных карбонатных фаз. Далее растворение продолжается в 1N HCl до полного перехода в раствор карбонатной составляющей навески. После чего карбонатный раствор высушивается и переводится в HBr форму для выделения Pb на хроматографических колонках. Для выделения Pb использовались хроматографические колонки с анионообменной смолой Bio-Rad 1 × 8 (100–200 меш) в 0,5N растворе HBr с HCl(конец) в качестве элюента [Овчинникова и др., 2000, 2012]. При выделении U использовалась экстракционная смола UTEVA SPEC в 0,05N HNO₃. Количество U и Pb определялось методом изотопного разбавления с использованием смешанного индикатора WR3 (²³⁵U–²⁰⁸Pb).

В образцах с низкоррадиоогенным Pb/Pb отношением возможно использование методики ступенчатого растворения навески для выявления фаз наиболее обогащенных первичным карбонатным материалом. Такой подход часто бывает оправдан поскольку зерна карбонатных минералов, как правило, не гомогенны от внутренней части к поверхности и вторичные изменения могли затронуть только внешние их части. Метод ступенчатого растворения хорошо зарекомендовал себя при изучении U–Pb систем древних карбонатных пород [Каурова и др., 2010; Kuznetsov et al., 2013; Овчинникова и др., 2000, 2007, 2011, 2012; Семихатов и др., 2003; Ситкина и др., 2017a]. Этот метод представляет собой последовательное растворение навески в слабом растворе HCl в течение короткого времени, в результате чего можно получить до 7 карбонатных вытяжек из одного образца. Как правило, средние фракции будут характеризоваться самыми высокими значениями отношения ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb и в терминах U–Pb системы могут считаться «наименее измененными» [Каурова и др., 2010].

Изотопный состав Pb и содержание U и Pb в образцах карбонатов определялся методом TIMS на многоколлекторном масс-спектрометре Triton TI с Re-лентами ион-

ного источника. Измеренные изотопные отношения Pb исправлялись на коэффициент фракционирования, установленные путем многократного определения изотопного состава Pb в стандарте NIST SRM-982 и составляющий 0,13% на единицу массы. Уровень лабораторных загрязнений при выделении U и Pb , определялся холостыми опытами. Для пересчета содержаний и изотопных отношений использовался макрос PbDAT в программе Excel. При расчете возраста параметры изохрон вычислялись в программах ISOPLLOT [Ludwig, 2003] и IsoplotR [Vermeesch, 2018].

ГЛАВА 4. Петрографическое, минералогическое и изотопно-геохимическое изучение карбонатных пород Тункинского хребта

4.1. Араошейская свита

В разрезе араошейской свиты изучены две пачки [Ситкина и др., 2022], нижняя доломитовая и перекрывающая ее известняковая (рис. 12). Доломиты в обнажениях серо-желтого и светло-серого цвета, с средне- и тонкоплитчатой текстурой. Структура пород слоистая. Местами встречаются кварцевые прожилки субпараллельные слоистости шириной до 0,5 см и конкреции диаметром 5–7 см. Известняки светло- и темно-серого цвета, мелкозернистые, с массивной текстурой. Встречаются мраморизованные строматолитовые разности, прожилки кварца шириной 1–3 см. В разрезе названные карбонатные породы залегают в виде опрокинутых синклинальных складок (рис. 14).

Для изотопно-геохимического анализа карбонатных пород араошейской свиты было отобрано 32 образца в береговых обнажениях рек Ара-Хубуты, Ара-Ошей и Жалга. В изучаемой коллекции образцов все карбонатные породы представлены преимущественно известняками (рис. 13а) с незначительной долей силикатной примеси и тонко рассеянного углеродистого вещества (рис. 13б) и доломитом (рис. 13в). Однако в нескольких образцах присутствует нехарактерный для хемогенных карбонатных пород минерал — амфибол (рис. 13г), который может свидетельствовать о метаморфическом преобразовании пород. Структуры пород преимущественно средне- и крупнозернистые, текстуры массивные. Для зерен карбонатных пород характерны полисинтетические двойники.

Анализ минерального состава проводился в 21 образце. Дифрактограммы, характерные для основных типов карбонатных пород араошейской свиты представлены на рис. 14. Образцы, в основном, представлены чисто кальцитовыми или доломитовыми

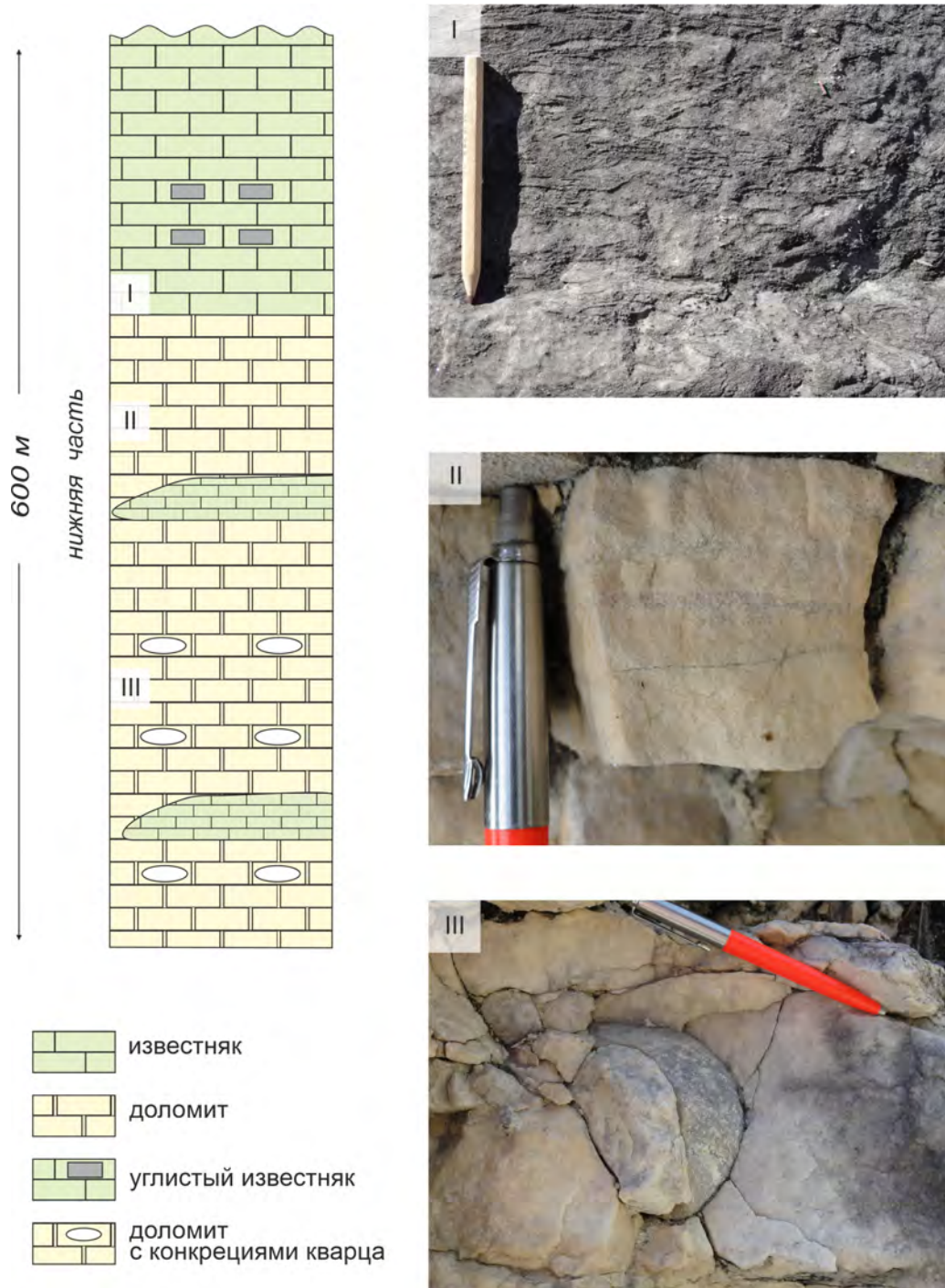


Рис. 12: Стратиграфическая колонка нижней части араошейской свиты и фотографии основных литологических типов карбонатных пород.

разностями и лишь один (S16-25) имеет смешанный состав. Небольшая терригенная составляющая включает слюду, кварц, тальк, амфибол.

Отношение Mg/Ca в доломитах из нижней части араошейской свиты (рис. 15, табл. 1) варьирует от 0,51 до 0,65. Все изученные образцы содержат не больше 6%

некарбонатной примеси. В разрезах по рекам Ара-Ошей и Жалга содержание *Mn* и *Fe* выдержаны и составляют 18–66 ppm и 188–916 ppm, соответственно. В доломитах, отобранных по реке Ара-Хубуты концентрация *Mn* возрастает до 98 ppm, а *Fe* до 1372 ppm. По всем разрезам концентрация *Sr* высокая для доломитов от 65 до 295 ppm, поднимаясь до 1594 ppm в одном образце. Самые высокие значения отношения *Mn/Sr* и *Fe/Sr* у доломитов с р. Ара-Хубуты доходят до 1,39 и 18,53, соответственно. В остальных карбонатах оно не превышает 0,3 и 5,24 соответственно.

Известняки араошейской свиты (рис. 15) характеризуются низким *Mg/Ca* отношением (0,004 до 0,07), небольшим содержанием *Mn*, *Fe* и высоким *Sr* во всех опробованных разрезах (табл. 1). Так в образцах отобранных по реке Ара-Ошей концентрация *Mn* меняется от 13 до 290 ppm, *Fe* от 127 до 536 ppm и лишь в одном образце доходит до 1588 ppm. Содержание *Sr* доходит до 2647 ppm, в среднем 1526 ppm. Сравнительно низкие значения *Sr* (313–360 ppm) характеры лишь для известняков отобранных вблизи доломитовых пачек или в прослоях между ними. Отношение *Mn/Sr* и *Fe/Sr* варьирует от 0,01 до 0,19 и от 0,04 до 1,29 соответственно во всех трех разрезах. Заметно отличается по своим геохимическим характеристикам только образец известняка содержащий амфибол. Доля силикокластической примеси в нем 83,9%. Содержание стронция относительно низкое — 59 ppm, при этом концентрация *Mn* и *Fe* сопоставима с остальными образцами и составляет 26 и 295 ppm соответственно.

Измеренный изотопный состав стронция никак не коррелирует с минеральным составом или геохимическими параметрами карбонатных пород. Значение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ варьирует в узких пределах, от 0,70851 до 0,70864 в известняках и от 0,70844 до 0,70882 в доломитах. Установленные содержания *Mn* и *Sr* в известняках и доломитах близки к концентрациям *Mn* (60–130 ppm) и *Sr* (180–1388 ppm), определенных ранее в карбонатных породах араошейской свиты из мелководных и глубоководных микрофацций [Летникова и Гелетий, 2005]. Большинство известняков и несколько образцов доломитов араошейской свиты удовлетворяют геохимическим критериям, описанным выше, и оказались пригодными для получения геохронологической информации.

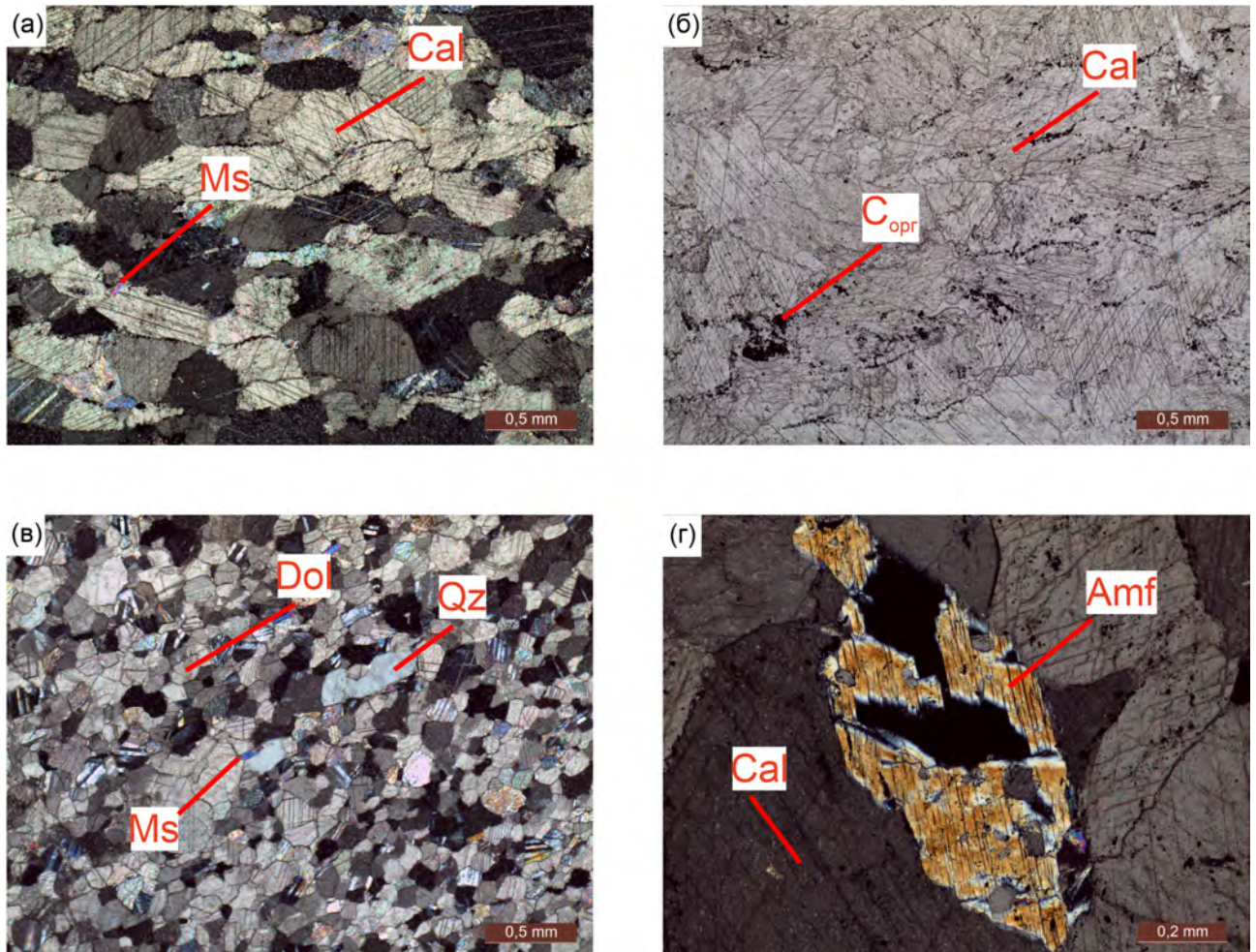


Рис. 13: а) Известняк, структура крупнозернистая, текстура массивная, кальцит (Cal), мусковит (Ms). Фотография шлифа S16-5, при введенном анализаторе; б) Известняк, структура крупнозернистая, текстура массивная, кальцит (Cal), тонко рассеянное углеродистое вещество (Copr). Фотография шлифа S16-7, без анализатора; в) Доломит, структура среднезернистая, текстура массивная, доломит (Dol), кварц (Qz), мусковит (Ms). Фотография шлифа S16-18, при введенном анализаторе; г) Призматическое зерно амфибола (Amf) в крупнозернистом кальцитовом прожилке. Фотография шлифа S16-13, при введенном анализаторе.

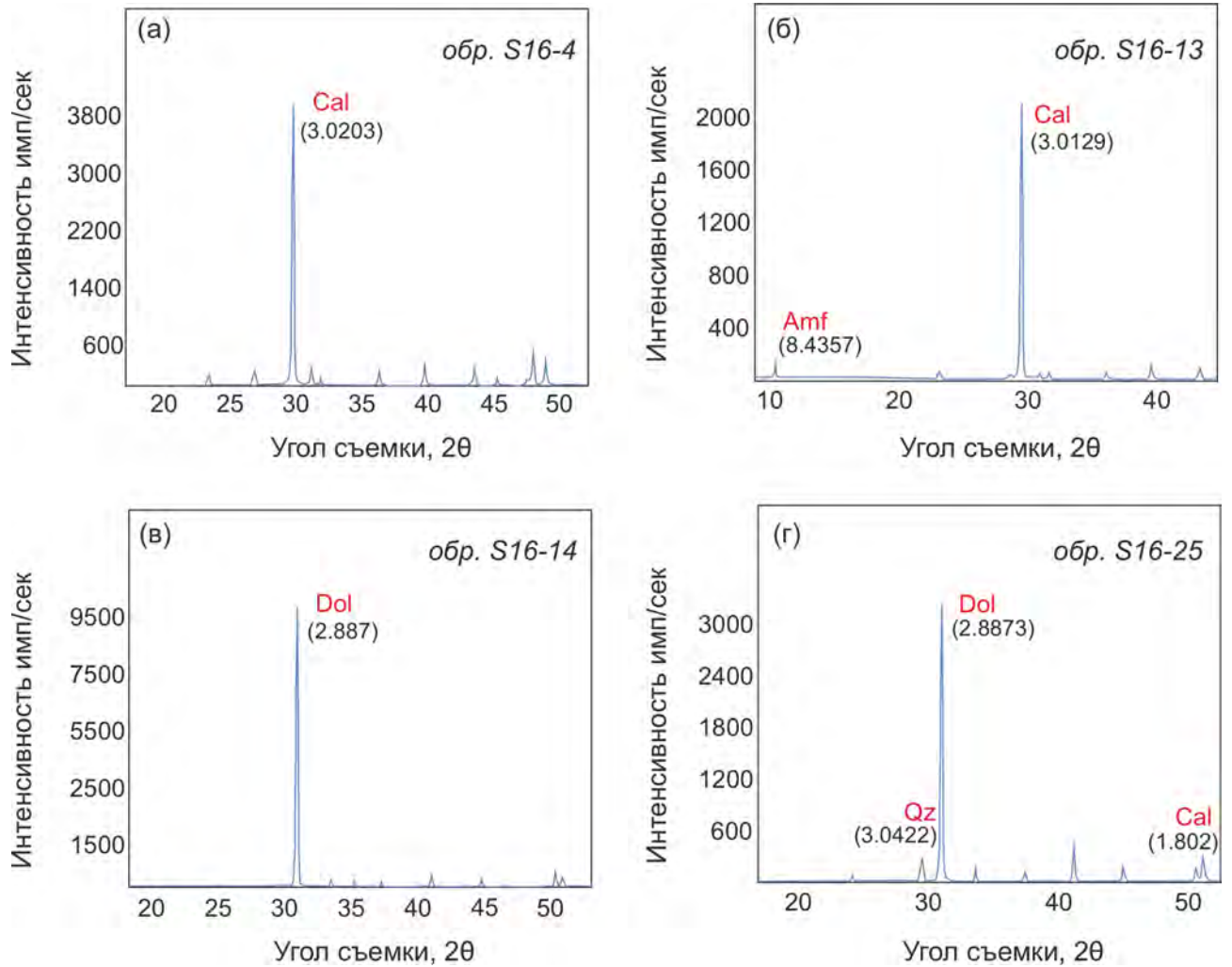


Рис. 14: а) Дифрактограмма для известняков, не содержащих силикатной примеси; б) Дифрактограмма для образца содержащего амфибол; в) Дифрактограмма доломитов, не содержащих силикатной примеси; г) Дифрактограмма известковистых доломитов, содержащих 5% кальцита. В скобках указаны значения пиков в Ангстрем.

Таблица 1: Геохимические данные для карбонатных пород арашейской свиты. Примечание. И — известняк; Д — доломит; СП — доля силикокластической примеси.

Образец	Тип породы	СП, %	Ca%	Mg%	Mn, ppm	Fe, ppm	Mg/Ca	Mn/Sr	Fe/Sr
S16-1	И	4.2	39.1	2.4	21	146	0.06	0.01	0.04
S16-2	Д	3.0	20.7	12.3	18	188	0.60	0.23	2.46
S16-3	И	7.6	36.0	2.4	89	467	0.07	0.05	0.27
S16-4	И	8.5	36.2	2.1	57	269	0.06	0.03	0.14
S16-5	И	3.1	38.1	1.1	278	209	0.03	0.17	0.13
S16-6	И	3.0	35.9	1.6	290	196	0.04	0.19	0.13
S16-7	И	2.5	40.6	0.1	30	127	0.00	0.03	0.13
S16-8	И	3.6	40.5	1.3	32	251	0.03	0.01	0.09
S16-9	И	4.8	39.7	1.4	44	536	0.03	0.03	0.35
S16-10	И	3.4	38.2	2.3	30	1588	0.06	0.02	1.29
S16-11	И	2.5	40.0	1.0	13	138	0.03	0.01	0.12
S16-12	И	2.9	39.5	1.4	20	462	0.04	0.02	0.39
S16-13	И	1.5	39.5	1.3	18	150	0.03	0.02	0.12
S16-14	Д	2.1	21.1	12.5	26	259	0.59	0.29	2.89
S16-15	Д	1.4	21.1	12.7	14	262	0.60	0.09	1.67
S16-17	Д	1.1	17.0	10.4	14	571	0.61	0.10	3.77
S16-18	Д	1.8	22.6	11.6	23	361	0.51	0.21	3.27
S16-20	Д	1.7	21.1	12.8	21	433	0.61	0.24	4.91
S16-21	Д	2.8	21.3	12.6	19	539	0.60	0.18	5.24
S16-22	Д	1.5	20.9	12.9	66	277	0.61	0.22	0.94
S16-23	Д	6.0	24.7	14.0	57	916	0.57	0.04	0.57
S16-24	И	2.0	40.4	1.1	19	–	0.03	0.00	0.00
S16-25	И/Д	3.8	34.4	5.4	29	497	0.16	0.09	1.59
S16-26	И	2.5	40.7	1.3	36	530	0.03	0.02	0.33
S16-27	Д	2.7	22.2	13.9	23	269	0.63	0.26	3.04
S16-28	Д	5.7	21.8	13.7	27	304	0.63	0.30	3.44
S16-29	Д	0.9	21.9	13.8	28	218	0.63	0.20	1.57
S16-30	И	1.4	41.3	1.0	17	165	0.02	0.05	0.46
S16-31	Д	1.4	21.5	13.8	60	647	0.64	0.41	4.35
S16-32	Д	1.0	21.7	14.1	98	1371	0.65	0.57	7.89
S16-33	Д	2.0	22.2	14.0	90	1199	0.63	1.39	18.53
S16-34	Д	1.1	21.4	13.8	97	1372	0.64	0.57	8.07
S16-35	И	83.9	11.6	0.9	26	295	0.08	0.44	4.98

Примечание. И — известняк; Д — доломит; СП — доля силикокластической примеси.

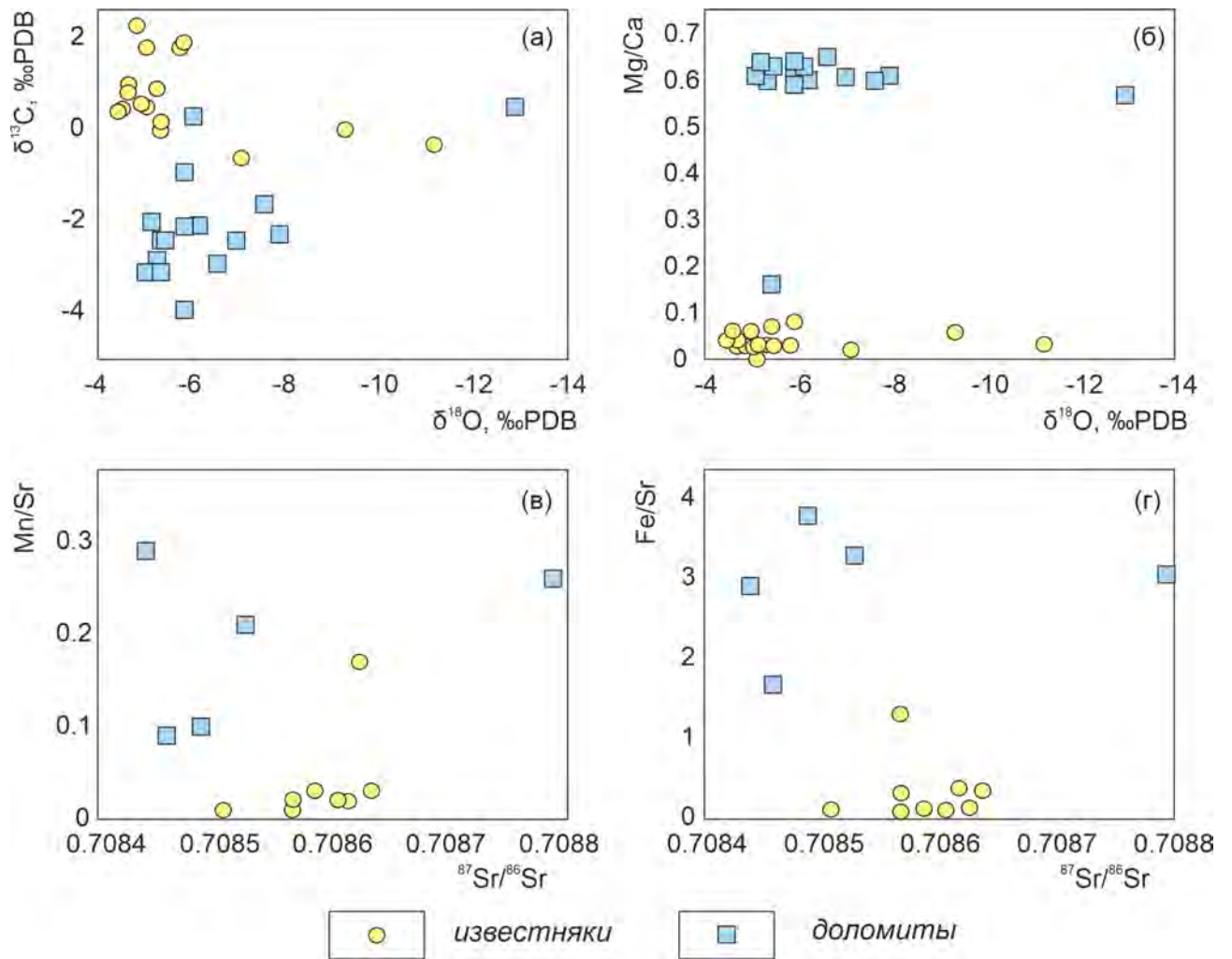


Рис. 15: Соотношения $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$, Mg/Ca - $\delta^{18}\text{O}$, Mn/Sr - $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ и Fe/Sr - $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ для карбонатных осадочных пород арашейской свиты.

Таблица 2: Содержание *Sr* и изотопные составы *Sr*, *C*, *O* в карбонатных породах араошейской свиты.

Образец	Тип породы	<i>Sr</i> , ppm	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	δ ¹³ C, PDB	δ ¹⁸ O, PDB
S16-1	И	–	–	0	–9.3
S16-2	Д	76	–	–2.8	–5.3
S16-3	И	1729	–	0	–5.4
S16-4	И	1924	–	0.5	–4.6
S16-5	И	1626	0.70863	0.2	–5.4
S16-6	И	1513	–	0.4	–4.5
S16-7	И	970	0.70859	0.5	–5.1
S16-8	И	2647	0.70857	2.3	–4.9
S16-9	И	1532	0.70864	1.8	–5.1
S16-10	И	1233	0.70857	0.6	–5.0
S16-11	И	1150	0.70851	1.0	–4.7
S16-12	И	1199	0.70862	0.8	–4.7
S16-13	И	1200	0.70861	0.9	–5.3
S16-14	Д	89	0.70844	–0.9	–5.9
S16-15	Д	157	0.70846	–2.1	–6.2
S16-17	Д	151	0.70849	–2.4	–7.0
S16-18	Д	110	0.70853	–	–
S16-20	Д	88	–	–3.1	–5.1
S16-21	Д	103	–	–1.6	–7.6
S16-22	Д	295	–	–2.3	–7.9
S16-23	Д	1594	–	0.5	–12.9
S16-24	И	–	–	–0.3	–11.2
S16-25	И/Д	313	–	–2.4	–5.4
S16-26	И	1589	0.70857	1.8	–5.8
S16-27	Д	88	0.70880	–2.1	–5.9
S16-28	Д	89	–	–2.4	–5.5
S16-29	Д	139	0.70852	–3.1	–5.4
S16-30	И	360	0.70826	–0.6	–7.1
S16-31	Д	149	0.70886	–3.9	–5.9
S16-32	Д	174	0.70886	–2.9	–6.6
S16-33	Д	65	0.70882	0.3	–6.1
S16-34	Д	170	0.70855	–2.0	–5.2
S16-35	И	59	0.70857	1.9	–5.9

Примечание. И — известняк; Д — доломит.

Исследование изотопного состава углерода в карбонатных породах показало четкое различие между известняками и доломитами (рис. 15). Для известняков скорее характерны положительные значения $\delta^{13}\text{C}$ от $-0,6$ поднимаясь до $2,3\text{‰}$ PDB (табл. 2). Для доломитов наоборот понижение с $0,5$ до $-3,9\text{‰}$ PDB. В образце смешанного кальцит доломитового состава значение $\delta^{13}\text{C}$ доходит до $-2,4\text{‰}$ PDB. Значения $\delta^{18}\text{O}$ в известняках меняется от $-11,2$ до $-4,5\text{‰}$ PDB, а в доломитах от $-12,9$ до $-5,2\text{‰}$ PDB. Образцы известняков и доломитов не обнаруживают зависимости $\delta^{13}\text{C}-\delta^{18}\text{O}$, и большинство образцов удовлетворяет критериям сохранности -изотопных систем докембрийских и раннепалеозойских карбонатов [Derry et al., 1994; Kouchinsky et al., 2001; Maloof et al., 2005; Семихатов и др., 2004].

4.2. Боксонская (нерасчлененная) серия

Так называемая боксонская (нерасчлененная) серия изучена в береговых обнажениях р. Кынгарга вверх по ее течению от н. п. Аршан до поворота реки на северо-восток (рис. 16). Структура разреза представляет собой ряд тектонических пластин, отличающихся по литологическому составу и разделенные зонами разрывных нарушений. Весь разрез явно деформирован, породы имеют опрокинутое залегание. Нормальные стратиграфические контакты обнаружить не удалось. В разрезе изучены 3 карбонатные “пластины”. Между карбонатными породами встречаются зеленые сланцы, плагиоклаз-биотитовые амфиболиты, кристаллические сланцы.

Пластина I

Вверх по течению р. Кынгарга пластина I представлена серыми и желто-серыми массивными доломитами. Структура, в основном, средне- и крупнозернистая, встречаются области с характерными следами выщелачивания — порами и кавернами. Видимая мощность пачки около 100–200 м. В шлифах (рис. 17) образцы крупнозернистые (размер зерен до 0,5 м), с массивной текстурой, видны полисинтетические двойники. Терригенная примесь практически не наблюдается.

Анализ минерального состава показал (рис. 18г) образцы преимущественно доломитового состава, с небольшой долей кальцита (1–3%) в образцах S17-44 и S17-45.

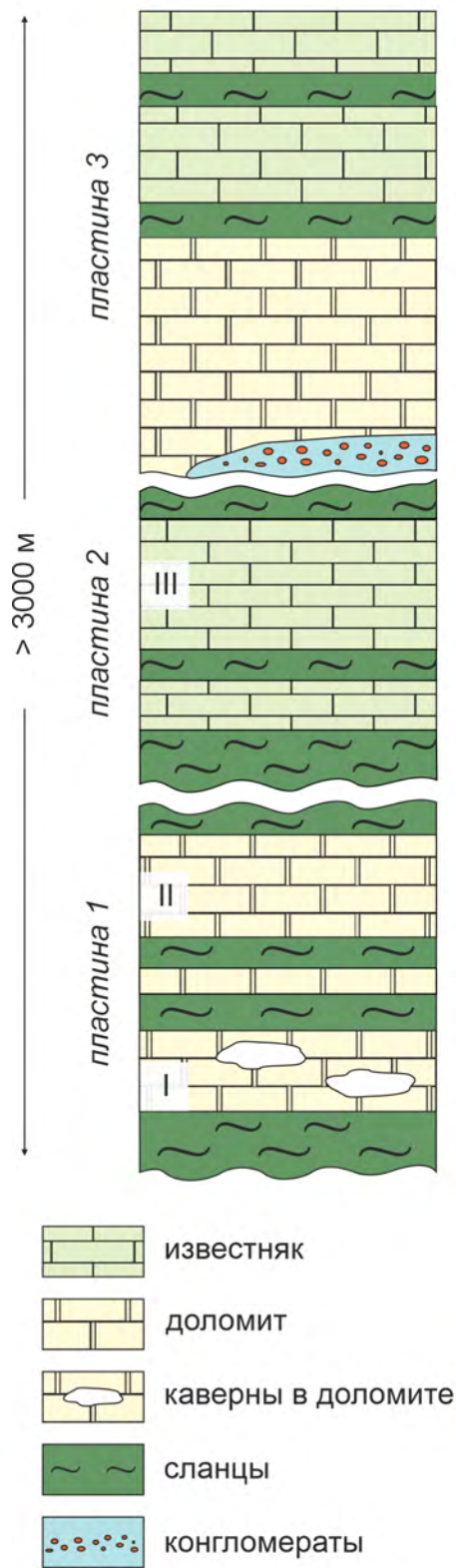


Рис. 16: Стратиграфическая колонка Боксонской (нерасчлененной) серии (р. Кынгарга) и фотографии основных литологических типов карбонатных пород.

Смешанный состав обнаружен в одном образце — S17-42, где 55% кальцита и 45% доломита. Геохимический анализ (рис. 19, табл. 3) карбонатов (отношение $Mg/Ca = 0,53-0,56$) из пластины I показал что они содержат небольшое количество Mn и Fe — от 53 до 88 и от 205 до 710 ppm соответственно. Концентрация Sr относительно высокая — до 128 ppm, при это в образцах со следами выщелачивания его содержание уменьшается до 59 ppm. Отношение Mn/Sr и Fe/Sr лежат в пределах 0,5–0,91 и 1,4–6,9 соответственно. Не растворимая силикатная часть при анализе составила от 5,7 до 10,0%. Измеренные отношения $^{87}Sr/^{86}Sr$ лежат в узких пределах от 0,70838 до 0,70858. Значение $\delta^{13}C$, в основном, находят в отрицательной области — от $-2,2$ до $-0,1\text{‰}$ PDB и лишь в одном образце поднимается до $0,5\text{‰}$ PDB. Значение $\delta^{18}O$ меняется от $-11,4$ до $-3,3\text{‰}$ PDB.

Пластина II

Карбонатные породы из второй пластины представлены серыми и серо-розовыми плитчатыми мраморизованными известняками. Структура пород среднезернистая. Залегание пород опрокинутое. Видимая мощность пластины около 1000 м. В шлифах карбонаты массивной текстуры и средне- крупнозернистой структуры (размер зерен 0,05–0,3 мм). В одном образце S17-11 (рис. 17в) наблюдается замещение первичного карбонатного минерала доломитом. Небольшая терригенная составляющая представлена единичными зернами кварца.

Минеральный состав пород характеризуется преобладанием доломита с долей кальцита 15–20% и следами кварца $< 1\%$ (рис. 18б, в). Образец S17-12 смешенного состава, 55% кальцит и 45% доломит. В одном образце (S17-13) обнаружен амфибол — $< 1\%$. Отобранные из этой пластины породы имеют разную степень доломитизации – отношение Mg/Ca возрастает от 0,07 до 0,48. Содержание Mn 15–57 ppm, Fe 195–750 ppm, Sr 170–760 ppm, при это самые высокие содержания этих элементов обнаружены в образце смешенного кальцит-доломитового состава ($Mg/Ca = 0,29$). Отношение Mn/Sr и Fe/Sr не превышает 0,09 и 3,8 соответственно. Измеренное отношение $^{87}Sr/^{86}Sr$ как и в предыдущей пластине лежит в узком интервале 0,70829–0,70857. Значение $\delta^{13}C$ меняется от $-2,1$ до $0,5\text{‰}$ PDB, $\delta^{18}O$ от $-11,8$ до $-18,0\text{‰}$ PDB.

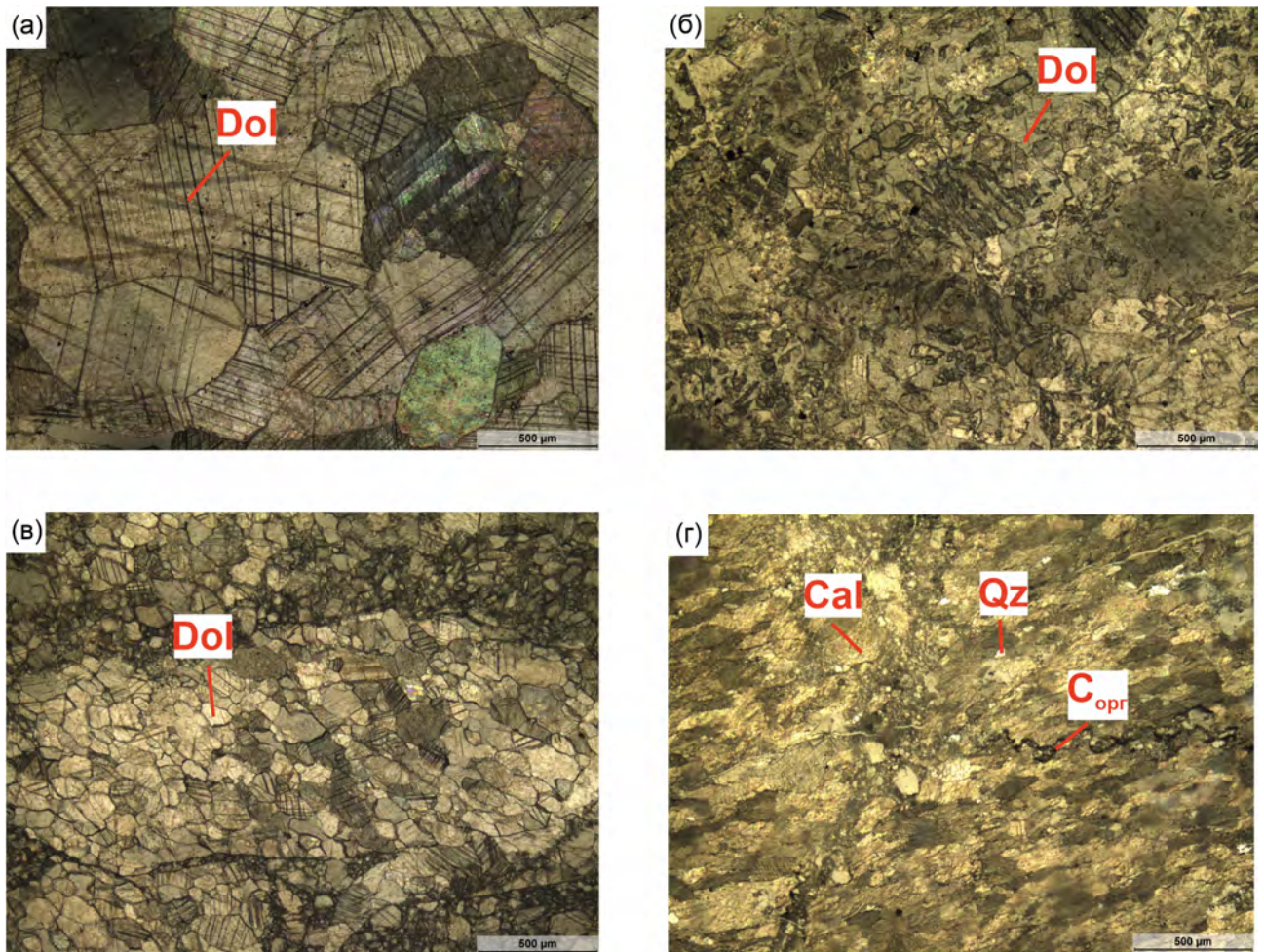


Рис. 17: а) крупнозернистый доломит (Dol) с массивной текстурой. Фотография шлифа S17-46 с введенным анализатором; б) следы выщелачивания в доломите. Фотография шлифа S17-42 с введенным анализатором; в) следы замещения первичного карбоната доломитом. Фотография шлифа S17-11 с введенным анализатором; г) мраморизованный известняк со сланцеватой структурой. Минеральный состав: кальцит (Cal), кварц (Qz), Фотография шлифа S17-8 с введенным анализатором.

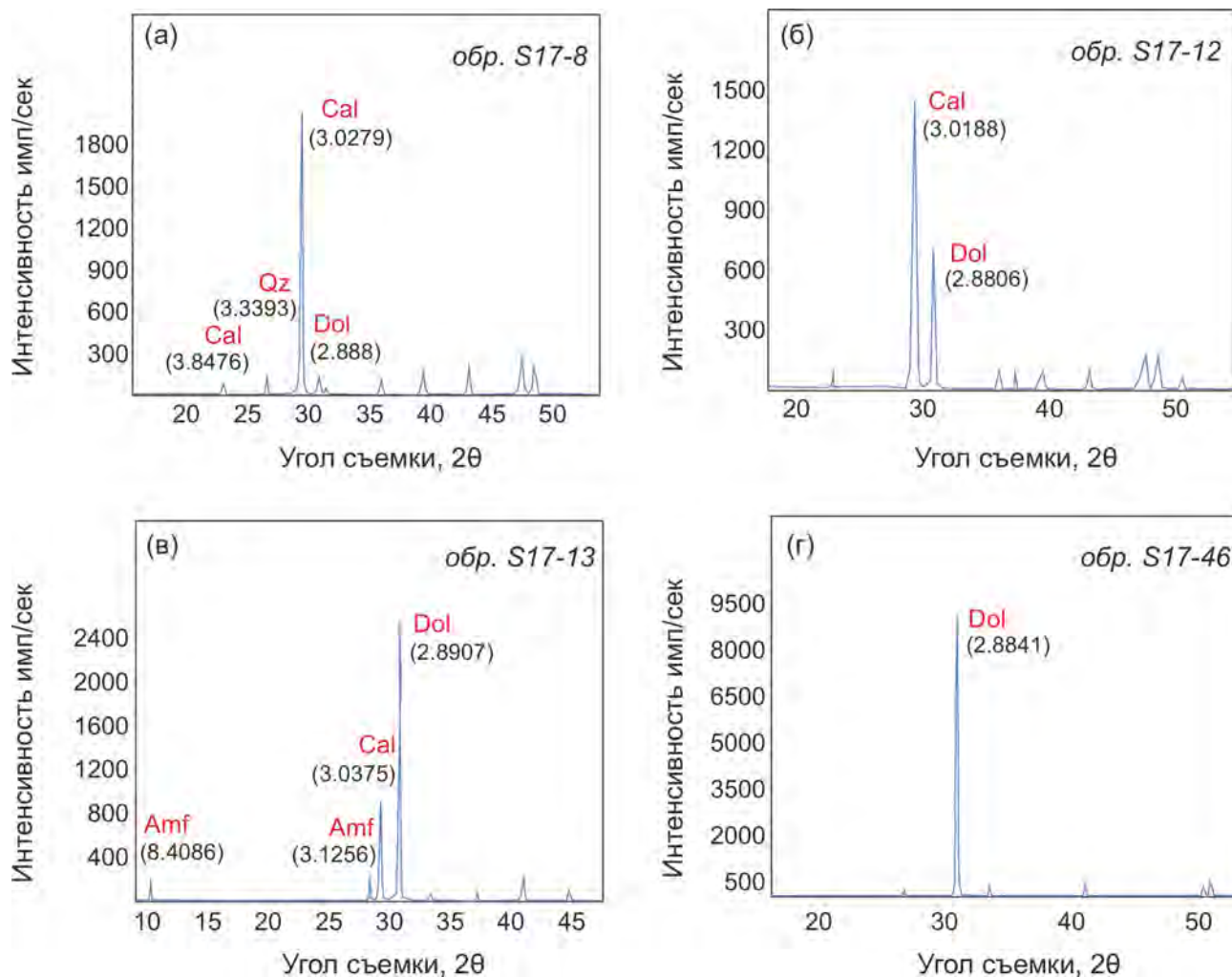


Рис. 18: а) Дифрактограмма для известняков пластины III, содержащих менее 10% доломита и следы кварца; б) Дифрактограмма для образца из пластины II смешанного кальцит-доломитового состава; в) Дифрактограмма для образца смешенного кальцит-доломитового состава со следами амфибола из пластины II; г) Дифрактограмма для доломитов, не содержащих примесей других минералов из пластины I. В скобках указаны значения пиков в Ангстрем.

Таблица 3: Геохимические данные для карбонатных пород боксонской (нерасчлененной) серии.

	Образец	Тип породы	СП, %	Ca%	Mg%	Mn, ppm	Fe, ppm	Mg/Ca	Mn/Sr	Fe/Sr
Пластина III	S17-1	И	1.9	35.6	1.8	33	127	0.050	0.1	0.5
	S17-2	Д	2.0	20.2	11.3	12	80	0.56	0.02	0.2
	S17-3	И	19.7	35.4	0.6	14	94	0.016	0.02	0.1
	S17-7	И/Д	6.2	22.2	10.2	36	880	0.46	0.56	13.4
	S17-8	И	6.3	37.1	0.7	29	590	0.018	0.01	0.2
	S17-9	И/Д	8.9	25.6	8.0	38	1410	0.31	0.22	8.3
Пластина II	S17-11	Д	3.9	22.2	10.7	15	650	0.48	0.09	3.8
	S17-12	И	3.8	34.4	2.4	27	195	0.07	0.06	0.4
	S17-13	И/Д	13.7	23.9	6.8	57	750	0.29	0.07	1.0
Пластина I	S17-42	Д	10.0	21.7	11.7	53	335	0.54	0.91	5.7
	S17-43	Д	9.7	21.7	11.6	53	340	0.53	0.91	5.8
	S17-44	Д	9.3	21.6	11.8	54	710	0.55	0.52	6.9
	S17-45	Д	9.0	22.6	11.9	75	210	0.53	0.62	1.7
	S17-46	Д	11.7	23.7	12.7	88	175	0.54	0.69	1.4
	S17-47	Д	11.3	22.7	12.7	59	205	0.56	0.50	1.7
	S17-48	Д	5.7	21.8	12.0	61	205	0.55	0.57	1.9

Примечание. И — известняк; Д — доломит; СП — доля силикокластической примеси.

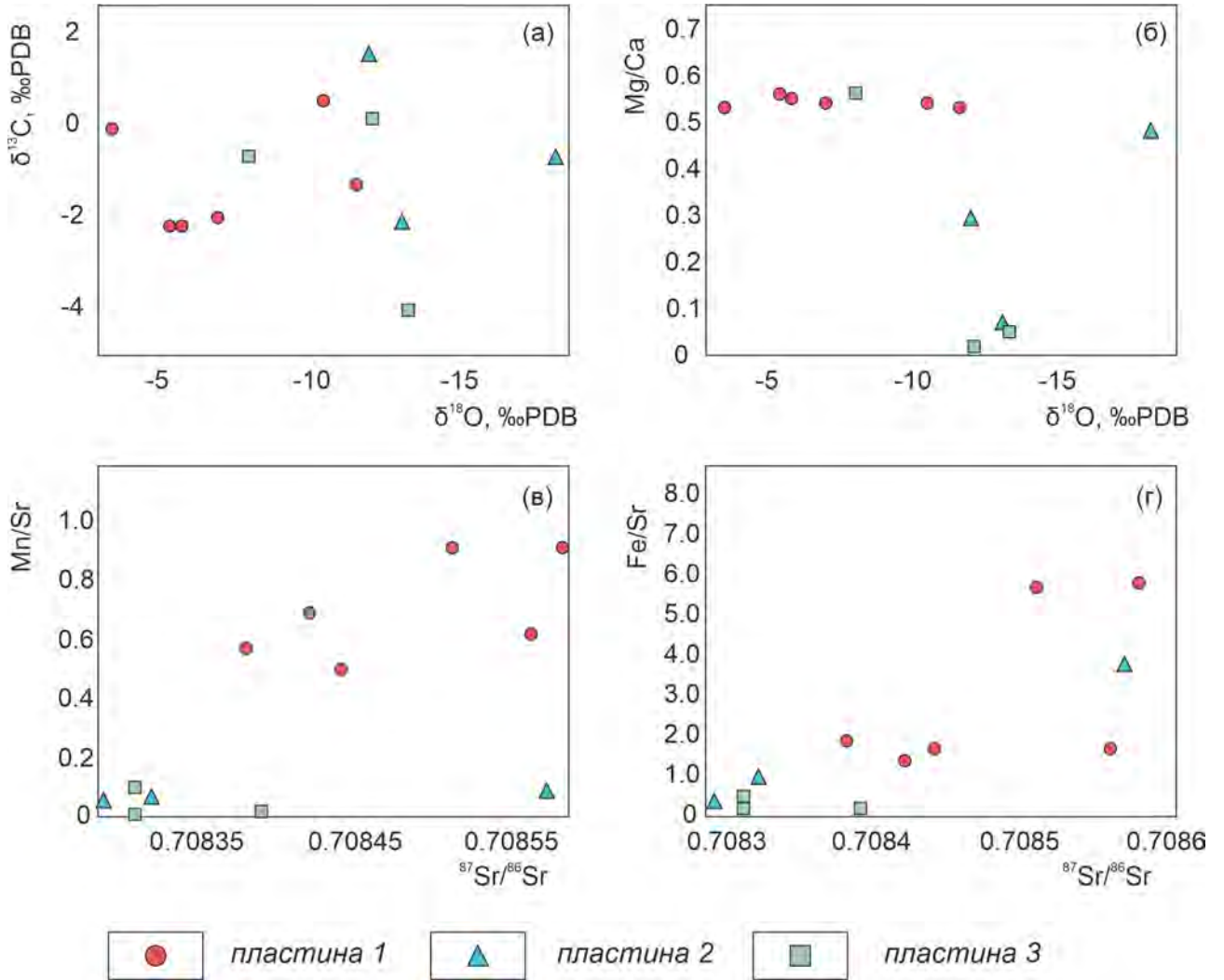


Рис. 19: Соотношения $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$, Mg/Ca - $\delta^{18}\text{O}$, Mn/Sr - $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ и Fe/Sr - $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ для карбонатных осадочных пород Боксонской (нерасчлененной) серии (р. Кынгарга).

Таблица 4: Содержание *Sr* и изотопные составы *Sr*, *C*, *O* в карбонатных породах боксонской (нерасчлененной) серии.

	Образец	Тип породы	<i>Sr</i> , ppm	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	δ ¹³ C, PDB	δ ¹⁸ O, PDB
Пластина III	S17-1	И	248	0.70831	-4.0	-13.1
	S17-2	Д	505	0.70839	-0.7	-7.8
	S17-3	И	715	-		
	S17-7	И/Д	66	-		
	S17-8	И	3210	0.70831	0.1	-11.9
	S17-9	И/Д	170	-		
Пластина II	S17-11	Д	170	0.70857	-0.7	-18.0
	S17-12	И	440	0.70829	-2.1	-12.9
	S17-13	И/Д	760	0.70832	1.5	-11.8
Пластина I	S17-42	Д	59	0.70851	0.5	-10.3
	S17-43	Д	59	0.70858	-0.1	-3.3
	S17-44	Д	104	-		
	S17-45	Д	122	0.70856	-1.3	-11.4
	S17-46	Д	128	0.70842	-2.0	-6.8
	S17-47	Д	119	0.70844	-2.2	-5.2
	S17-48	Д	107	0.70838	-2.2	-5.6

Примечание. И – известняк; Д – доломит.

Пластина III

Следующий выход карбонатных пород вскрывается в излучине р. Кынгарга вблизи ее поворота на северо-восток. Породы светло- и темно-серого цвета, с массивной текстурой и мелко-среднезернистой структурой. Как и в предыдущих случаях породы имеют опрокинутое залегание. В шлифах карбонатные зерна размером 0,05–0,2 мм, наблюдаются прожилки сложенные вторичным карбонатным минералом и стилолитовые швы. Минеральный состав пород этой пластины меняется вверх по течению реки от существенно кальцитового (больше 80% кальцита) до доломитов (около 10% кальцита) (рис. 18а). Небольшая терригенная составляющая представлена кварцем (меньше 1%).

Геохимический анализ известняков с отношением *Mg/Ca* 0,016–0,050 показал высокие содержания *Sr*, до 3210 ppm в одном из образцов и относительно небольшие

содержания *Mn* и *Fe* до 29 ppm и 590 ppm соответственно. Отношение *Mn/Sr* и *Fe/Sr* 0,01–0,1 и 0,1–0,5. В промежуточных разностях (отношение *Mg/Ca* 0,31, 0,46) повышенное содержание *Fe* — 880 и 1410 ppm при низких содержаниях *Mn* — 36 и 38 ppm. Отношение *Fe/Sr* логично увеличивается до 8,3 и 13,4, *Mn/Sr* — 0,22 и 0,56. В доломите (*Mg/Ca* = 0,56) *Sr* — 505 ppm, *Mn* — 12 ppm, *Fe* — 80 ppm, *Mn/Sr* и *Fe/Sr* — 0,02 и 0,2 соответственно. Отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ практически не отличается в известняках и доломитах и составляет 0,70831–0,70839. В известняках значение $\delta^{13}\text{C}$ сильно отличается 0.1 и -4.0‰ PDB, значение $\delta^{18}\text{O}$ -11.9 и -13.1‰ PDB. В доломите $\delta^{13}\text{C}$ -0.7‰ PDB, а $\delta^{18}\text{O}$ -7.8‰ PDB (табл. 4).

4.3. Иркутная свита

Выходы карбонатных пород предполагаемой иркутной свиты обнаружены по правому берегу р. Кынгарга после ее поворота на северо-восток (рис. 20). Вверх по течению карбонатные породы представлены двумя разными существенно карбонатными пластинами разделенными водоразделом. Первая пластина вверх по течению представлена переслаиванием серо-желтых плитчатых карбонатных пород с прожилками кварца и розовых глинистых сланцев и желтыми плитчатыми карбонатами с прожилками кальцита. Залегание пород опрокинутое. Во второй пластине наблюдается переход серых полосчатых крупнозернистых мраморизованных карбонатов к светло- и темно-серым карбонатным сланцами с мелкими удлиненными кристаллами карбонатных минералов и углеродистыми стяжениями. Из-за сильной задернованности контакты разных по морфологии пород обнаружить не удалось.

Пластина I

В шлифах текстура пород массивная (рис. 21г), структура среднезернистая (0,05–0,2 мм). В некоторых образцах на фоне общей доломитовой массы наблюдаются прожилки и скопления кварца, а также отдельные зерна кальцита. Минеральный состав характеризуется преобладанием доломита с долей кальцита до 20% (рис. 22г). Один образец (S19-12) смешанного состава — 55% кальцит и 45% доломит, а также кварц и плагиоклаз $< 1\%$. Отношение *Mg/Ca* в карбонатах этой пластины меняется от 0,45 до 0,60

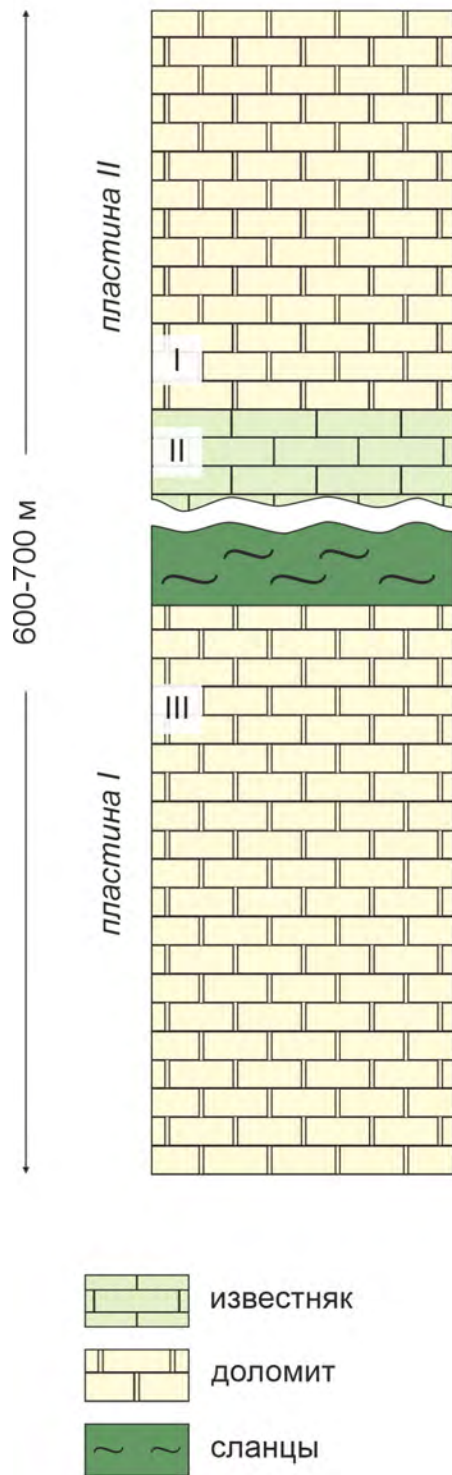


Рис. 20: Стратиграфическая колонка Иркутской свиты (р. Кынгарга) и фотографии основных литологических типов карбонатных пород.

(табл. 5). Они содержат минимальное количество силикатной примеси — до 1,8%. Концентрация *Mn* меняется от 27 до 83 ppm, *Fe* от 198 до 962 ppm, *Sr* от 22 до 53 ppm. Отношение *Mn/Sr* и *Fe/Sr* увеличивается от 0,6 до 3,65 и от 6,5 до 44,5 соответственно и коррелирует с увеличением доломитового компонента в образцах. Измеренное отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ варьирует около 0.70609–0.70673 и лишь в одном образце (S19-7) опускается до 0.70569. Значения $\delta^{13}\text{C}$ близки во всех образцах и находятся на уровне 1,5–1,9‰ PDB. $\delta^{18}\text{O}$ понижается от –5,4 до –8,6‰ PDB.

Пластина II

Из нижней части пластины было отобрано два образца. Петрографическое исследование показала что полосчатость наблюдаемая в образцах обусловлена присутствием двух разновидностей карбонатного минерала – грубозернистым (1–3 мм) кальцитом и среднезернистым (< 0,5 мм) доломитом (рис. 21в). Из силикатных минералов присутствуют мелкорассеянные кварц и слюда. Минеральный анализ показал что один образец имеет смешанный состав — 50% кальцита и 50% доломита, а во втором доля кальцита преобладает — 98% и 2% доломита (рис. 22б). Силикатная примесь составляет меньше 1%. Отношение *Mg/Ca* в образцах 0,15 и 0,13. Они содержат повышенное количество *Fe* — 1604 и 979 ppm при небольшом содержании *Mn* — 62 и 60 ppm. Содержание *Sr* 164 и 228 ppm. Следовательно отношение *Mn/Sr* и *Fe/Sr* составляют 0,38, 0,26 и 9,8, 4,3 (рис. 23). Отобранные образцы имеют разное измеренное отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ — 0,70624 и 0,70577. Значение $\delta^{13}\text{C}$ близкие и находятся в положительной области 0,7 и 0,8‰ PDB. Значение $\delta^{18}\text{O}$ –7,3 и –6,9‰ PDB.

Образцы из верхней части пластины в шлифах имеют сланцеватую текстуру (ориентированные в одном направлении зерна доломита) и среднезернистую структуру (0,05–0,2 мм) (рис. 21а). Встречаются скопления более крупных зерен кальцита размером до 1 см. Не карбонатная составляющая представлена тонкорассеянным углеродистым веществом и единичными зернами кварца и слюды. Породы сложены преимущественно доломитом, его доля составляет 90–95%. Доля кальцита соответственно от 5 до 10%. При минеральном анализе из силикатным минералов обнаружен кварц < 1% (рис. 22а).

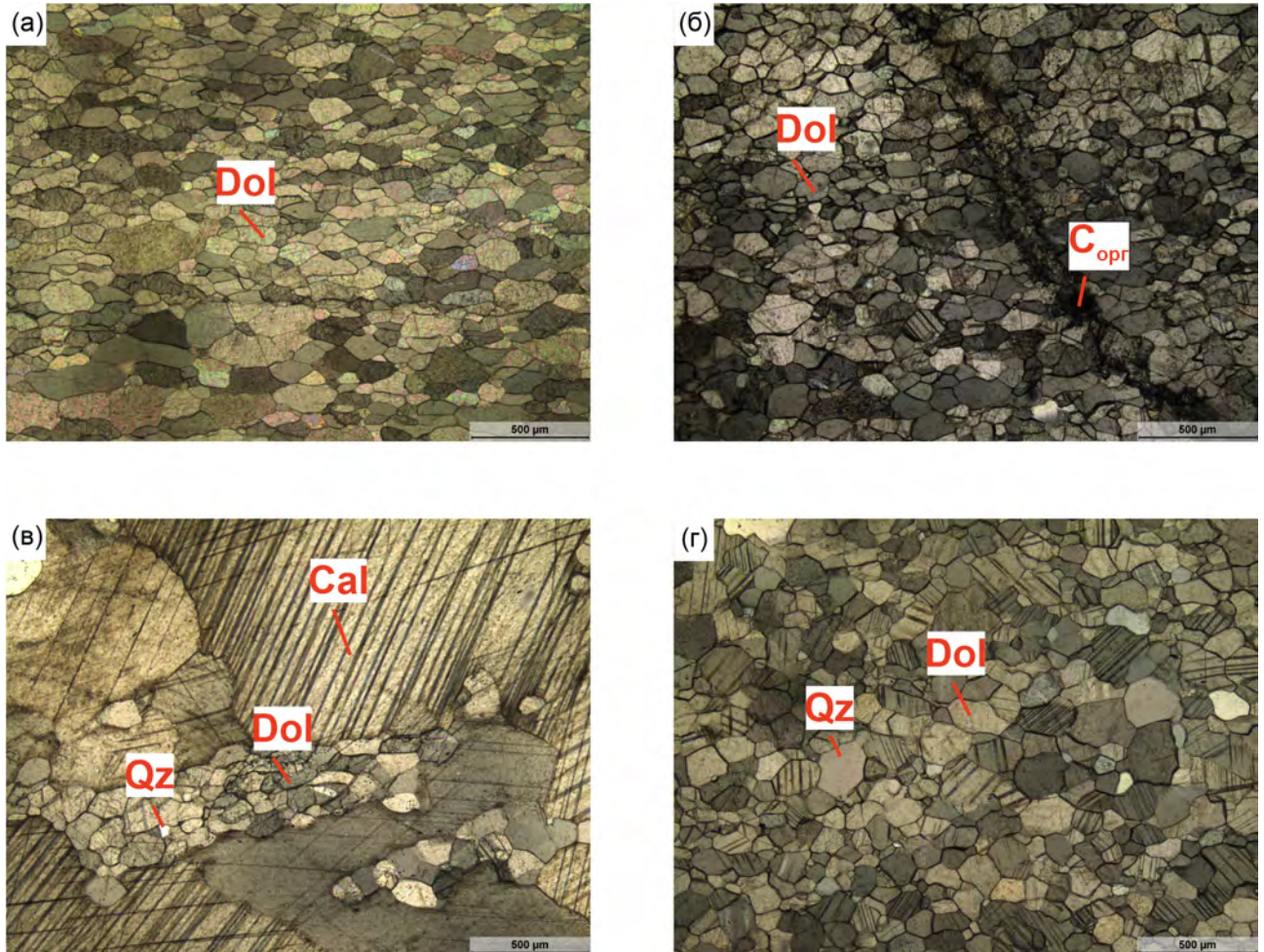


Рис. 21: а) среднезернистый доломит (Dol) со слабовыраженной сланцеватой текстурой. Фотография шлифа S19-1 с введенным анализатором; б) тонкорассеянное углестое вещество (орг) в доломите (Dol). Фотография шлифа S19-3 без анализатора; в) образец смешенного состава с крупнозернистым кальцитом (Cal) и среднезернистым доломитом (Dol). Фотография шлифа S19-5 с введенным анализатором; г) массивный доломит (Dol) с единичными зернами кварца (Qz). Фотография шлифа S19-10 с введенным анализатором.

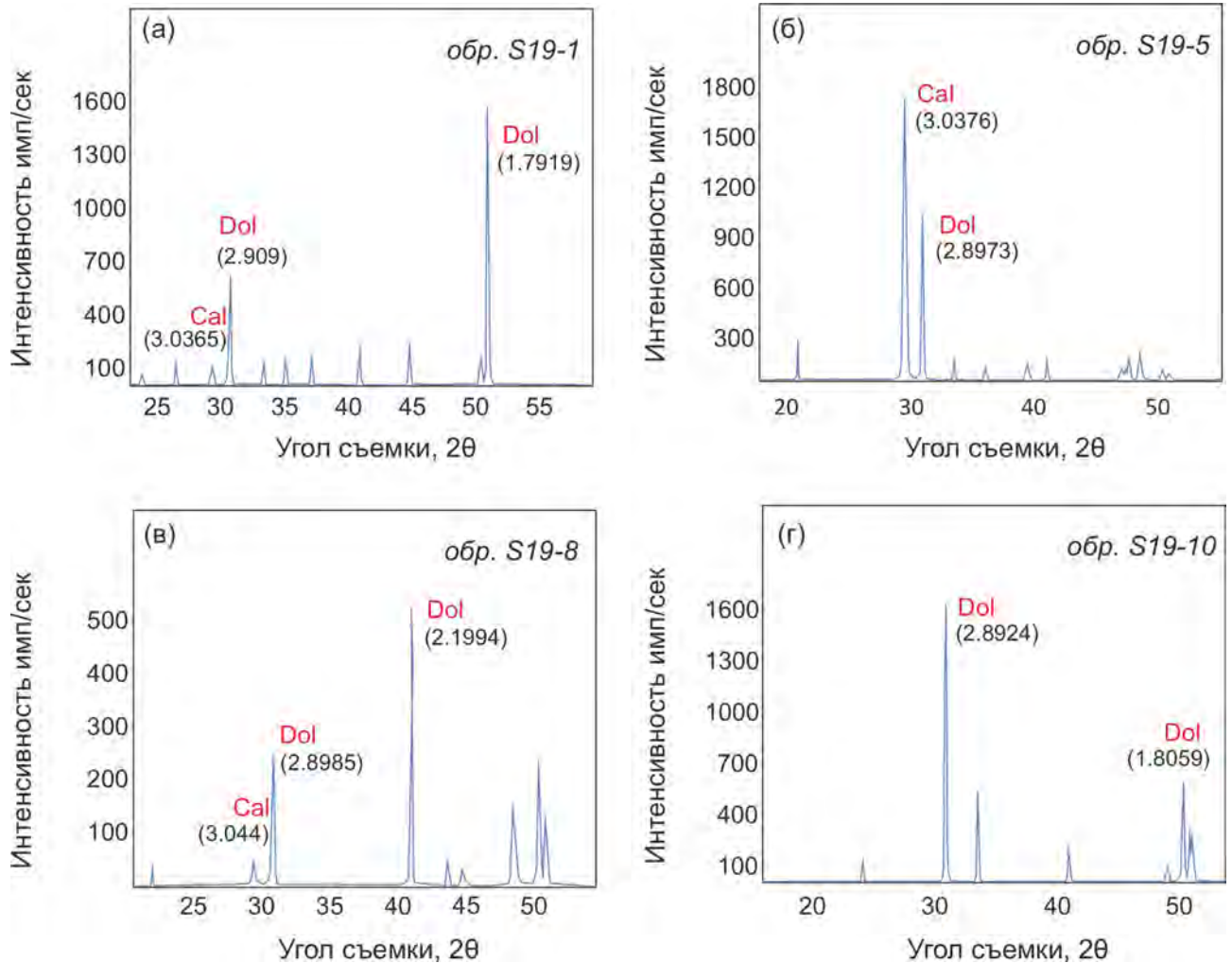


Рис. 22: а) Дифрактограмма для доломитов из верхней части пластины II, содержащих около 10% кальцита; б) Дифрактограмма для образца из нижней части пластины II смешанного кальцит-доломитового состава; в) Дифрактограмма для образца доомита из пластины I содержащего около 20% кальцита; г) Дифрактограмма для доломитов, не содержащих примесей других минералов из пластины I. В скобках указаны значения пиков в Ангстрем.

Таблица 5: Геохимические данные для карбонатных пород иркутской свиты.

	Образец	Тип породы	СП, %	Ca%	Mg%	Mn, ppm	Fe, ppm	Mg/Ca	Mn/Sr	Fe/Sr
Пластина II	s19-1	Д	0.3	23.3	12.4	56	1278	0.53	1.80	41.3
	s19-2	Д	2.5	23.5	12.5	56	1084	0.53	1.69	32.5
	s19-3	Д	0.0	23.0	12.3	54	931	0.53	1.81	31.1
	s19-5	И/Д	0.0	33.5	5.1	62	1604	0.15	0.38	9.8
	s19-6	И/Д	1.5	35.5	4.6	60	979	0.13	0.26	4.3
Пластина I	s19-7	И/Д	0.0	24.7	11.2	46	339	0.45	0.87	6.5
	s19-8	Д	0.0	23.2	11.9	27	198	0.52	1.19	8.7
	s19-9	Д	0.0	24.1	11.7	27	430	0.48	0.60	9.6
	s19-10	Д	0.0	22.5	13.5	79	962	0.60	3.65	44.5
	s19-11	Д	1.8	23.2	11.9	83	719	0.51	1.96	17.1
	s19-12	Д	1.3	22.1	12.6	32	533	0.57	1.18	19.8
	s19-13	Д	0.3	22.6	11.6	50	712	0.51	1.65	23.6

Примечание. И – известняк; Д – доломит; СП - доля силикокластической примеси.

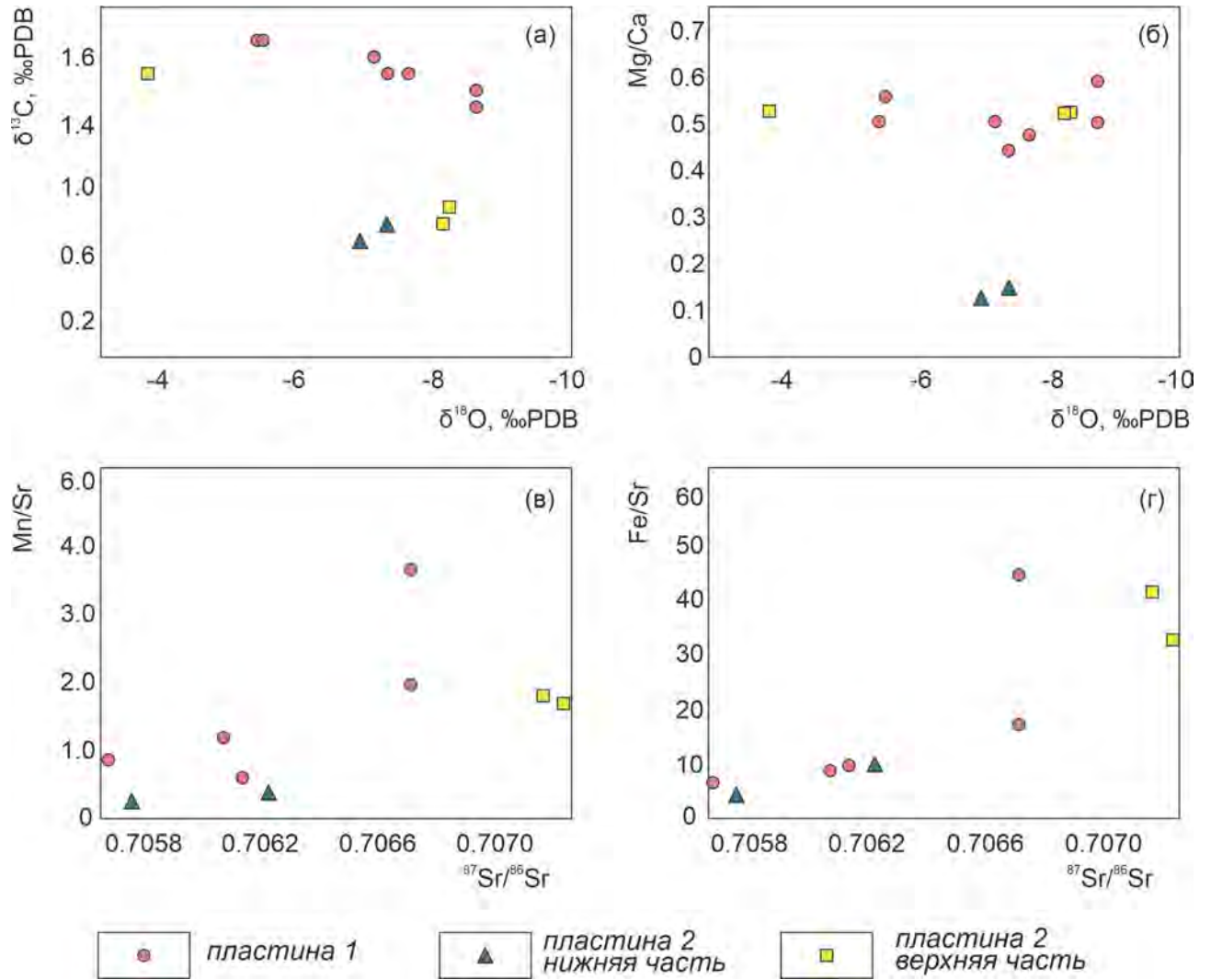


Рис. 23: Соотношения $\delta^{13}\text{C}$ – $\delta^{18}\text{O}$, Mg/Ca – $\delta^{18}\text{O}$, Mn/Sr – $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ и Fe/Sr – $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ для карбонатных осадочных пород иркутской свиты (р. Кынгарга).

Таблица 6: Содержание *Sr* и изотопные составы *Sr*, *C*, *O* в карбонатных породах иркутской свиты.

	Образец	Тип породы	<i>Sr</i> , ppm	⁸⁷ <i>Sr</i> / ⁸⁶ <i>Sr</i>	$\delta^{13}\text{C}$, PDB	$\delta^{18}\text{O}$, PDB
Пластина II	S16-1	Д	31	0.70718	1.7	-3.8
	S16-2	Д	33	0.70725	0.8	-8.1
	S16-3	Д	30	–	0.9	-8.2
	S16-5	И/Д	164	0.70624	0.8	-7.3
	S16-6	И/Д	228	0.70578	0.7	-6.9
Пластина I	S16-7	И/Д	53	0.70569	1.7	-7.3
	S16-8	Д	23	0.70609	1.9	-5.4
	S16-9	Д	45	0.70615	1.7	-7.6
	S16-10	Д	22	0.70673	1.6	-8.6
	S16-11	Д	42	0.70673	1.5	-8.6
	S16-12	Д	27	–	1.9	-5.5
	S16-13	Д	30	–	1.8	-7.1

Примечание. И – известняк; Д – доломит.

Геохимический анализ показал что отношение *Mg/Ca* во всех образцах одинаковое — 0,53. Содержание *Mn*, *Fe* и *Sr* характерные для доломитов и находятся на уровне 54–56 ppm, 931–1278 ppm и 30–33 ppm. Отношение *Mn/Sr* составляет 1,69–1,81, *Fe/Sr* 31,1–41,3 (рис. 23).

Измеренное отношение ⁸⁷*Sr*/⁸⁶*Sr* в доломитах близки между собой — 0,70718–0,70725, но выше чем в остальных карбонатах. Значение $\delta^{13}\text{C}$ поднимается от 0,8 до 1,7‰ PDB. Значение $\delta^{18}\text{O}$ опускается от -3,8 до -8,2‰ PDB (табл. 6).

Таким образом, анализ петрографических, минералогических и изотопно-геохимических данных для пород араошейской свиты, боксонской (нерасчлененной) серии и иркутской свиты позволяет сделать следующие краткие выводы:

1. Большинство известняков и несколько образцов доломитов араошейской свиты удовлетворяют геохимическим критериям характерным для наименее измененных карбонатных пород ($Mn/Sr \leq 0,2$, $Fe/Sr \leq 5$, $\delta^{18}\text{O} \leq 8\text{‰ PDB}$) и могут быть пригодными для получения геохронологической информации.
2. Из отобранных образцов боксонской (нерасчлененной) серии только доломиты

из пластины I с минимальными значениями отношения $Mn/Sr \leq 0,7$ и $Fe/Sr \leq 1,9$ и без видимых следов перекристаллизации могут использоваться для Pb–Pb датирования.

3. Значение отношения $^{87}Sr/^{86}Sr$ в образцах араошейской свиты и боксонской (нерасчлененной) серии близки между собой и не выходят за рамки 0,70826–0,70886. Такие значения характерны для морских карбонатных пород позднего докембрия и раннего палеозоя.
 4. Карбонатные породы иркутной свиты характеризуются переменным кальцит-доломитовым составом, а их геохимические характеристики отличаются от таких в перечисленных выше разрезах. Значения отношений геохимических маркеров в иркутных карбонатах на порядок выше (Mn/Sr до 3,65, Fe/Sr до 44,5) и положительно коррелируют с отношением Mg/Ca . При этом изотопный состав Sr , C и O остается характерным для докембрийских осадочных карбонатных пород.
-

ГЛАВА 5. Результаты изучения U–Pb (Pb–Pb) системы карбонатных пород Тункинского хребта

5.1. Араошейская свита

Для изучения U–Pb системы были выбраны образцы известняков и доломитов из нижней части араошейской свиты. Все выбранные образцы содержали минимальное количество терригенной примеси и удовлетворяли геохимическим критериям для неизмененных карбонатных пород ($Mn/Sr \leq 0,2$, $Fe/Sr \leq 5$, $\delta^{18}O \leq 7\text{‰}$ PDB).

Содержание Pb в карбонатных породах араошейской свиты типично низкое и лежит в пределах 0,1–1,1 ppm (табл. 7). При этом самые низкие значения наблюдаются у доломитов (не больше 0,1 ppm). Измеренное отношение $^{206}Pb/^{204}Pb$ в валовой карбонатной составляющей образцов изменяется в широких пределах от 19,238 до 92,675. Самые широкие вариации в доломитах от 22,015 до 92,675. В известняках от 19,290 до 28,053. В образце S16-35 из разреза реки Ара-Хубуты отношение $^{206}Pb/^{204}Pb$ было измерено и в карбонатной фазе (ок. 30,9) и в амфиболе (32,746–34,572). Pb–Pb возраст 7 образцов известняков вычисленный по валовым фракциям в координатах $^{207}Pb/^{204}Pb$ – $^{206}Pb/^{204}Pb$ равен $505,9 \pm 44,9$ млн лет, СКВО = 1,6. Для того чтобы найти более обогащенные радиогенным свинцом карбонатные фазы было проведено трехступенчатое растворение 6 образцов известняков в 0,03N HCl. В результате было получено по 3 карбонатные фракции для каждого образца, в которых измерено $^{206}Pb/^{204}Pb$ отношение. В среднем изотопный состав Pb в полученных фракциях не сильно отличается от такового в валовой составляющей, однако в последних фракциях (L3) отношение $^{206}Pb/^{204}Pb$ становится более радиогенным. Pb/Pb возраст рассчитанный с учетом фракций ступенчатого растворения равен $521,2 \pm 20,9$ млн лет, СКВО = 0,9 (рис. 24). В 5 измеренных образцах доломитах отношение $^{206}Pb/^{204}Pb$ меняется от 22,015 до 92,675. Вычисленный возраст в координатах $^{207}Pb/^{204}Pb$ – $^{206}Pb/^{204}Pb$ по валовым фракциям доломитов равен $417,1 \pm 8,1$ млн лет, СКВО = 2,5 (рис. 24).

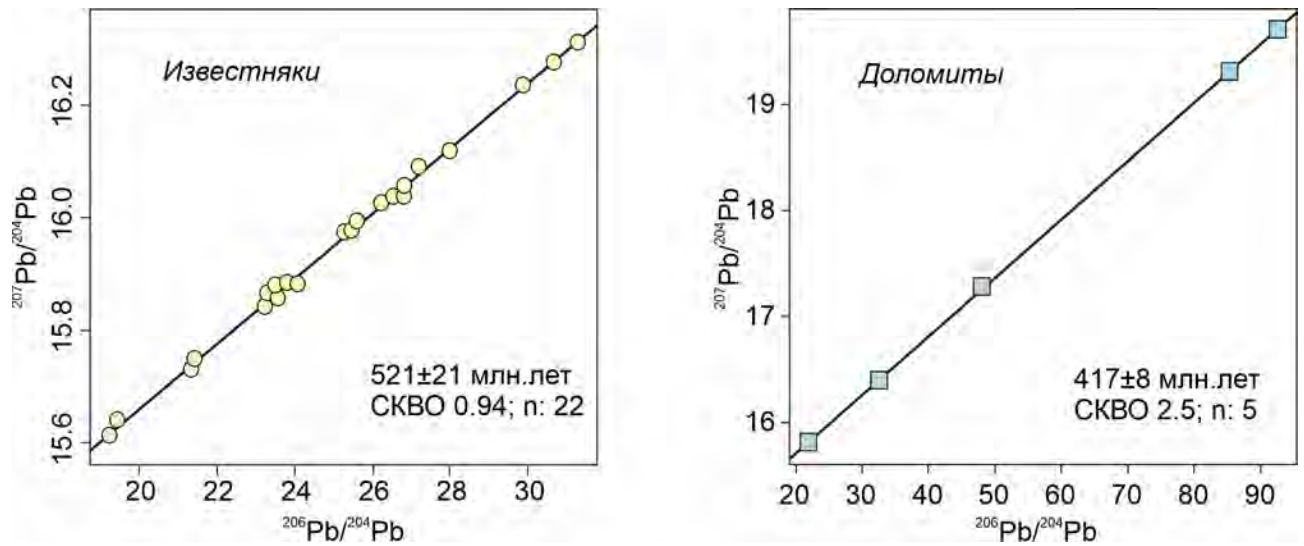


Рис. 24: График отношений $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ для карбонатных пород араошейской свиты и вычисленный возраст по 22 образцам известняков и 5 образца доломитов.

Таблица 7: Изотопные данные для карбонатных пород араошейской свиты.

Номер образца	Тип породы	Фракция	Доля нерастворимого остатка, %	Pb, ppb	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
S16-5	И	ВСС	2.6	608	28.053	16.184	38.263
		L1	35.7		26.144	15.988	37.930
		L2	30.9		26.809	16.044	37.982
		L3	31.9		30.657	16.274	38.177
S16-6	И	L1	35.5		31.050	16.302	38.029
		L2	30.6		29.348	16.186	37.951
		L3	31.4		33.746	16.425	37.965
S16-7	И	ВСС	4.7	157	21.486	15.808	38.290
S16-8	И	ВСС	4.5	570	21.407	15.796	38.528
S16-9	И	ВСС	6.5	1174	19.487	15.699	38.424
S16-10	И	L1	36.9		27.179	16.090	37.873
		L2	30.2		26.793	16.047	37.789
		L3	30.1		29.772	16.197	37.818
S16-11	И	ВСС	1.6	409	23.566	15.926	37.976
		L1	37.6		23.463	15.873	37.814
		L2	34.7		23.256	15.847	37.754
		L3	26.9		23.348	15.866	37.806

S16-12	И	L1	39.9		25.481	15.985	37.796
		L2	32.9		26.550	16.041	37.811
		L3	24.3		31.196	16.291	37.871
S16-13	И	BCC	2.9	125	25.703	16.056	38.009
		L1	38.2		24.046	15.880	37.752
		L2	34.4		23.827	15.884	37.792
		L3	26.3		25.227	15.936	37.702
S16-14	Д	BCC	2.0	107	22.114	15.864	38.380
S16-15	Д	BCC	1.9	93	94.616	19.872	38.063
S16-17	Д	BCC	2.0	78	87.610	19.513	38.177
S16-18	Д	BCC	1.5	119	32.785	16.476	38.031
S16-26	И	BCC	3.2	708	19.291	15.675	38.159
S16-27	Д	BCC	2.7	140	48.640	17.369	38.761
S16-35(a)	И	-	-	-	30.979	16.259	37.269
	А				34.572	16.455	37.399
S16-35(б)	И	-	-	-	30.900	16.257	37.282
	А				32.747	16.354	37.385

Примечание. И — известняк; Д — доломит; А — амфибол; BCC — (bulk carbonate constituent) валовая карбонатная составляющая образцов; L1, L2 — карбонатные фракции, полученные ступенчатым растворением в 1N HCl; прочерк — нет определений.

5.2. Боксонская (нерасчлененная) серия

Для определения возраста было выбрано 4 образца доломита из пластины I. Такой выбор обусловлен отсутствием видимых признаков вторичных изменений, выдержанным Mg/Ca отношением в образцах по разрезу и невысоким для доломитов отношением Mn/Sr (0,5–0,69) и Fe/Sr (1,4–1,9). Pb/Pb изотопные отношения были изучены в валовой карбонатной составляющей. При визуальном небольшом присутствии силикатной примеси ее доля после растворения образцов 1N HCl в течении 24 часов составила 14,9–30,9%. Измеренное отношение $^{206}Pb/^{204}Pb$ лежит в широком интервале 28,699–88,379 (табл. 8). При этом самые радиогенные наблюдаются в образцах с меньшим Mn/Sr и Fe/Sr отношением. Pb–Pb возраст посчитанный по 4 образцам с самым

высокоррадиогенным отношением $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ в координатах $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ – $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ равен 529 ± 20 млн лет, СКВО = 1,9 (рис. 25).

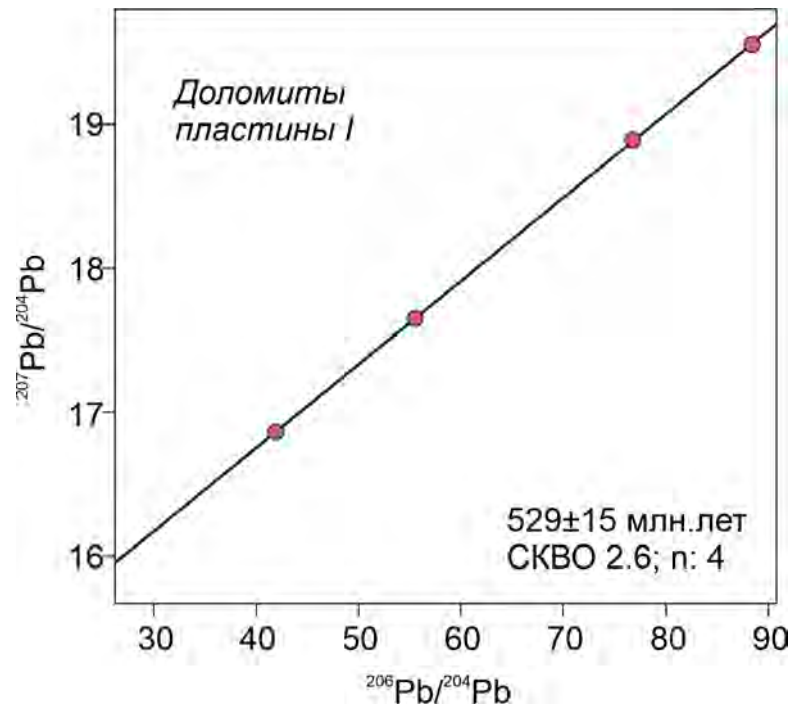


Рис. 25: График отношений $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ для карбонатных пород Боксонской (нерасчлененной) серии (р.Кынгарга) и вычисленный возраст 4 образцам доломитов из пластины I.

Таблица 8: Изотопные данные для карбонатных пород боксонской (нерасчлененной) серии.

Номер образца	Тип породы	Фракция	Доля нерастворимого остатка, %	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
S17-45	Д	ВСС	23.48	41.956	16.858	37.967
S17-46	Д	ВСС	23.35	55.471	17.647	37.606
S17-47	Д	ВСС	20.09	76.759	18.893	39.518
S17-48	Д	ВСС	14.93	88.379	19.544	39.618

5.3. Иркутская свита

U–Pb система была изучена в 10 образцах карбонатных пород из первой пластины и второй пластины. На первом этапе Pb/Pb отношения измерены в валовой карбонатной составляющей. Доломиты из первой пластины характеризуются вариациями отношения $^{207}Pb/^{204}Pb$ от 16,418 до 39,549 (табл. 9), в карбонатах второй пластины от 38,218 до 54,488. Линия регрессии построенная в координатах $^{207}Pb/^{204}Pb$ – $^{206}Pb/^{204}Pb$ по всем образцам свиты дает возраст равный 1459 ± 102 млн лет, СКВО = 42 (рис. 29). Значительный разброс точек и высокая неопределенность значения возраста позволяет предположить что U–Pb изотопная система некоторых образцов была частично или полностью нарушена вторичными процессами. Для детального изучения U–Pb системы все образцы с самым радиогенным отношением $^{206}Pb/^{204}Pb$ из второй пластины (S19-1, 2, 3) подверглись ступенчатому растворению в попытке разделения первичных и вторичных карбонатных фаз.

Ступенчатое растворение каждого образца проводилось в 4 стадии. На первом этапе в раствор перешло около 12–15% вещества, на втором — от 22 до 29%, на третьем — от 26 до 28%, на четвертом — от 27 до 34%. Нерастворимые остатки составили от 0,7 до 1,8%. Измеренное изотопное отношение $^{206}Pb/^{204}Pb$ менялось между фракциями в разных образцах от 47,032 до 65,902 (табл. 9), при этом самые радиогенные отношения наблюдались в первых растворенных фазах (рис. 27). В координатах $^{207}Pb/^{204}Pb$ – $^{206}Pb/^{204}Pb$ точки первых растворенных карбонатных фаз образуют линию регрессии с возрастом 947 ± 74 млн лет СКВО = 1,5 (рис. 30). Для точек второй растворенной фракции возраст 1014 ± 398 млн лет, СКВО = 0,03 (рис. 30). Точки третьей и четвертой фазы последовательного растворения располагаются вдоль линии регрессии с возрастом 1460 ± 215 млн лет, СКВО = 0,8 (рис. 30).

Минеральный анализ образцов доломитов S19-1, 2, 3 показал в них примесь кальцита до 5–10%. Учитывая что кальцит легче растворяется в соляной кислоте чем доломит, можно предположить что первая фракция ступенчатого растворения отражает Pb–Pb изотопный состав кальцита. Изотопный состав во второй фракции близок к такому в валовой карбонатной составляющей этих образцов (рис. 26). Поэтому изохрона с возрастом 1014 ± 398 млн лет скорее всего представляет собой линию смешивания

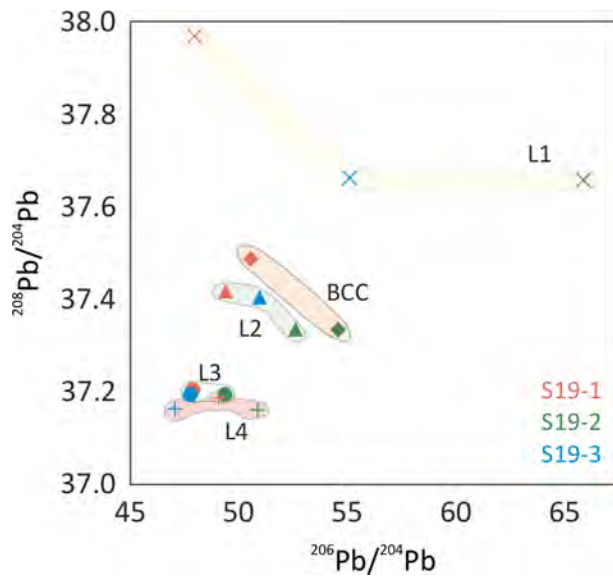


Рис. 26: Связь отношений $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ во фракциях ступенчатого растворения (L1–L4) и валовой карбонатной составляющей (BCC).

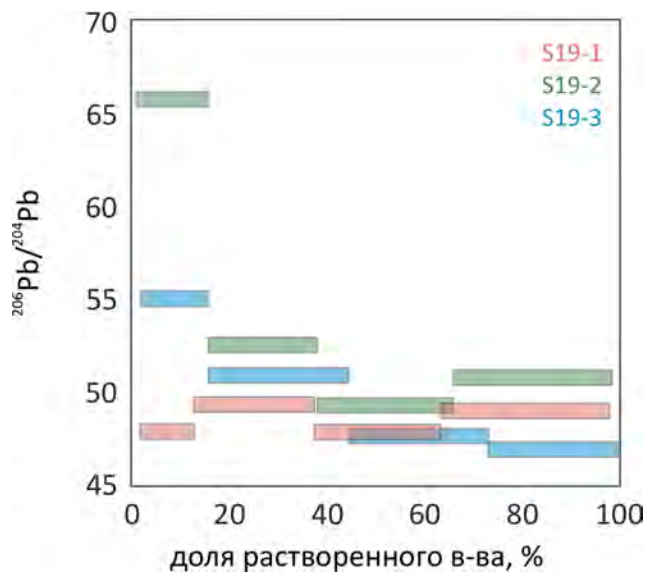


Рис. 27: Зависимость величины отношения $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ от доли растворенного вещества.

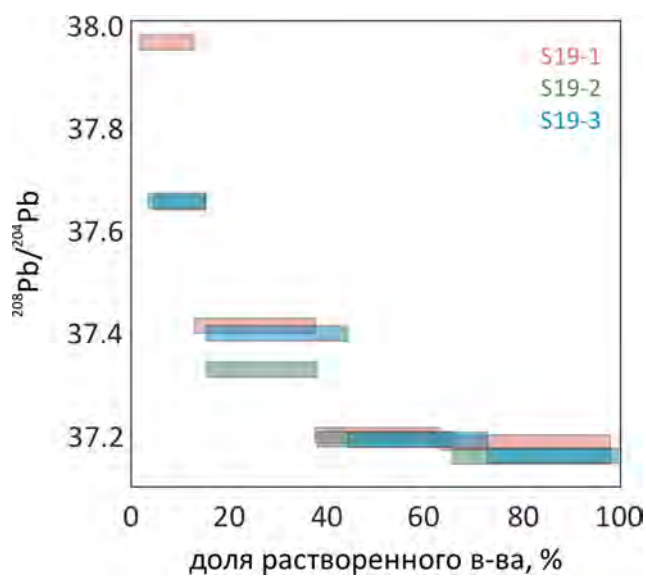


Рис. 28: Зависимость величины отношения $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ от доли растворенного вещества.

между возрастом первичного карбонатного вещества и возрастом наложенного (метаморфического) процесса. Третья и четвертая фракции близки по своему изотопному составу Pb и вероятнее всего отражают характеристики первичного карбонатного вещества.

Учитывая особенности минерального состава изученных карбонатных пород иркутской свиты для итогового расчета их возраста были выбраны образцы представленные чистыми доломитовыми разностями из пластины 1 и третью и четвертую фракцию ступенчатого растворения образцов из второй пластины. Pb–Pb возраст рассчитанные по 8 точкам доломитов равен 1566 ± 16 млн лет, СКВО = 1,3 (рис. 31).

Таблица 9: Изотопные данные для карбонатных пород иркутской свиты.

Номер образца	Тип породы	Фракция	Доля н. о., %	U, ppb	Pb, ppb	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
S19-1	Д	ВСС	0.9	125.7	389.6	50.554	18.414	37.489
		L1	12.7	–	–	47.973	17.808	37.971
		L2	24.6	–	–	49.397	18.248	37.418
		L3	25.8			47.897	18.291	37.207
		L4	1.8			49.095	18.404	37.190
S19-2	Д	ВСС	2.7	173.3	343.9	54.590	18.672	37.336
		L1	15.1	–	–	65.902	19.078	37.660
		L2	22.4	–	–	52.628	18.484	37.334
		L3	27.7			49.364	18.410	37.197
		L4	0.9			50.874	18.561	37.165
S19-3	Д	ВСС	–	150.4	335.7	–	–	
		L1	15.0	–	–	55.118	18.339	37.665
		L2	29.1	–	–	50.979	18.360	37.405
		L3	28.5			47.773	18.251	37.197
		L4	0.7			47.032	18.217	37.167
S19-5	И/Д	ВСС	3.6	116.6	1438.8	39.286	17.462	37.168
S19-6	И/Д	ВСС	3.9	191.6	688.4	38.218	17.385	37.281
S19-7	Д	ВСС	3.0	–	–	35.765	17.039	37.014
S19-8	Д	ВСС	1.8	–	–	30.584	16.589	36.957
S19-9	Д	ВСС	2.0	–	–	39.651	17.352	37.167
S19-10	Д	ВСС	4.4	–	–	21.168	15.713	36.884
S19-11	Д	ВСС	3.2	–	–	16.460	15.214	36.663

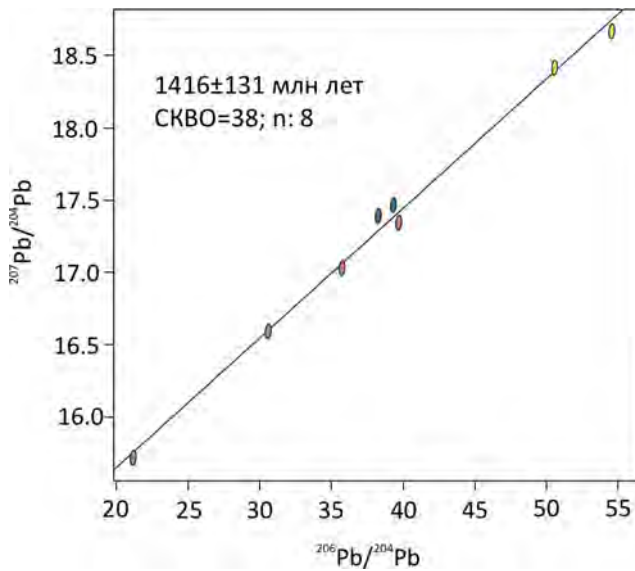


Рис. 29: График отношений $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ для карбонатных пород иркутской свиты (р.Кынгарга) и вычисленный возраст по всем образцам из пластин I и II.

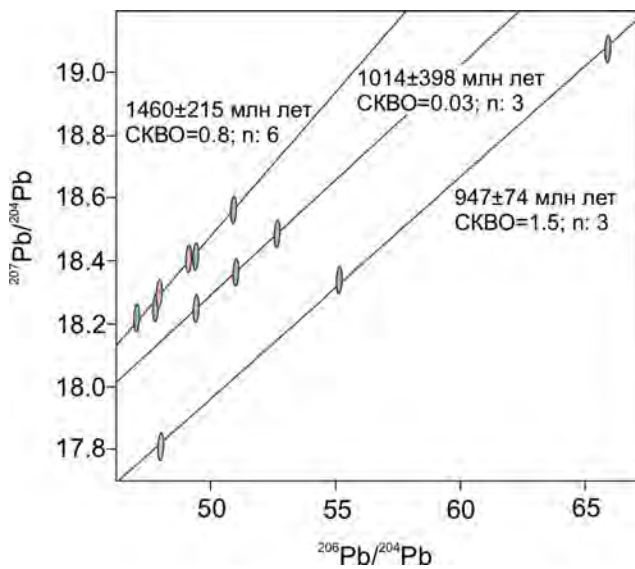


Рис. 30: График отношений $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ для карбонатных пород иркутской свиты (р. Кынгарга) и вычисленный возраст для фракций ступенчатого растворения образцов из верхней части пластины II.

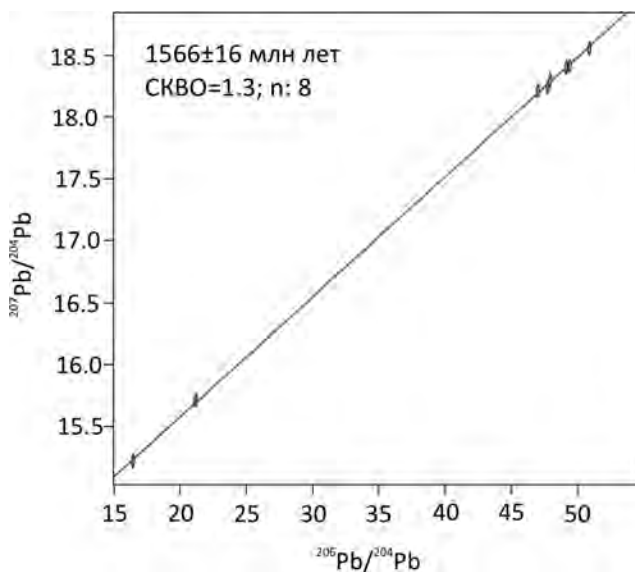


Рис. 31: График отношений $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ для карбонатных пород иркутской свиты (р. Кынгарга) и вычисленный возраст по 2 образцам доломитов из пластины I и последним фракциям ступенчатого растворения доломитов из верхней части пластины II.

Pb–Pb датирование карбонатных пород трех изученных свит позволило получить следующие результаты:

1. Для известняков араошейской свиты и доломитов боксонской (нерасчлененной) серии получен раннекембрийский возраст 521 ± 21 и 529 ± 15 млн лет соответственно.
 2. Pb–Pb возраст доломитов араошейской свиты моложе вышележащих по разрезу известняков и составляет 417 ± 8 млн лет.
 3. Ступенчатое растворение карбонатов иркутной свиты позволило выделить две возрастные карбонатные генерации. Pb–Pb возраст более древней доломитовой фазы равен 1566 ± 16 млн лет. Более молодой возраст получен по кальцитовой фракции в доломитах и равен 947 ± 74 млн лет.
-

ГЛАВА 6. Геохронологические выводы и корреляция

6.1. Кембрийские карбонатные породы

6.1.1. Араошейская свита

Полученный Pb–Pb возраст известняков араошейской свиты (521 ± 21 млн лет) соответствует раннему кембрию и является первой прямой датировкой осадочных карбонатных отложений в бассейне р. Ара-Ошей. Несмотря на большую погрешность, этот возраст хорошо подкрепляется и другими изотопными данными [Ситкина и др., 2022].

Известняки араошейской свиты, имея безусловные признаки мелководных осадочных карбонатов, отлагались в обстановке открытого шельфа в связи с Мировым океаном. Поэтому полученные Sr– и C-изотопные хемотратиграфические данные могут быть использованы для их глобальной корреляции.

Отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ измеренное в образцах известняков — около 0,70851–0,70864. Такие же значения наблюдаются в венд-кембрийских морских осадочных карбонатных породах в нескольких возрастных интервалах, в частности в середине венда (590–560 млн лет), в конце венда (около 550 млн лет) и в раннем кембрии (около 520 млн лет) [Derry et al., 1994; Halverson et al., 2009; Семихатов и др., 2003] (рис. 10а). Однако в известняках араошейской свиты отсутствуют крупные позитивные и негативные углеродные аномалии, которые были характерны для позднего докембрия [Halverson et al., 2009; Семихатов и др., 2004]: от середины позднего рифея (середины неопротерозоя) до середины венда (эдиакария). Полученные нами близкие к нулю и слабоположительные значения $\delta^{13}\text{C}$ (–0,6 до +2,3 ‰ PDB) в араошейских карбонатах хорошо согласуются с C-изотопными данными для раннекембрийских карбонатных разрезов Сибирской платформы, Алтае-Саянской складчатой области, Марокко и Китая (рис. 10б). Например, вариации $\delta^{13}\text{C}$ в осадочных известняках томмот-атдабанского яруса в Лено-Алданском районе Сибири лежат в пределах от –1 до +3‰ PDB [Derry et al., 1994], а в археоциатовых известняках атдабан-ботомского яруса Удино-Витимской зо-

ны Забайкалья — от $-0,2$ до $+2,7\text{‰}$ PDB [Скрипников и др., 2021]. Еще один пример с невысокими значениями $\delta^{13}\text{C}$ (от -2 до $+4\text{‰}$ PDB) — это органогенные известняки эмяксинской свиты Анабарского поднятия, а раннекембрийский возраст которых надежно установлен биостратиграфическим методом [Kouchinsky et al., 2001]. В известняках раннекембрийской сорнинской свиты Батеневского кряжа в Кузнецком Алатау (Pb–Pb возраст, 523 ± 5 млн лет, [Овчинникова и др., 2011]) значение $\delta^{13}\text{C}$ варьирует от $-0,5$ до $3,7\text{‰}$ PDB [Летникова и др., 2011]. Формация Ли-де-Вин горного хребта Антиатлас в Марокко, сложенная водорослевыми известняками, имеет возраст U–Pb возраст по цирконам из туфовых прослоев 520–523 млн лет, а значения $\delta^{13}\text{C}$ в известняках меняется от -5 до $+4\text{‰}$ PDB [Maloof et al., 2010]. В известняковых черных сланцах раннекембрийской формации Шуцзинтуо Южного Китая значения $\delta^{13}\text{C}$ лежат в интервале от $-2,3$ до $+2,5\text{‰}$ PDB [Ishikawa et al., 2008]. Возраст формации Шуцзинтуо определен по находкам трилобитов, характерных для атдабанского яруса нижнего кембрия. Обобщая все полученные Sr — и C-изотопные данные, можно сделать вывод, что время накопления известняков араошейской свиты можно ограничить ранним кембрием, вероятно атдабанским ярусом (рис. 32).

Отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в доломитах араошейской свиты не сильно отличается от этого отношения в известняках и варьирует в интервале $0,70844\text{--}0,70882$, что говорит о принадлежности этих пород к одному стратиграфическому подразделению. Значения $\delta^{13}\text{C}$ в доломитах в отличие от известняков, в основном, отрицательные до $-3,9\text{‰}$ PDB, что не противоречит раннекембрийскому возрасту пород. Однако Pb–Pb возраст доломитов (417 ± 8 млн лет, [Ситкина и др., 2022]) соответствует раннему девону, что существенно моложе возраста вышележащих по разрезу известняков. Объяснить такой результат можно двумя способами, первый предполагает, что последовательность слоев свиты нарушена, второй что доломиты в отличие от известняков подверглись в ходе своей постседиментационной истории вторичным преобразованиям. Второй вариант интерпретации оказывается более вероятным, поскольку при изучении литературных данных по разрезам араошейской свиты и при полевом отборе образцов не было выявлено признаков несогласного залегания двух изученных карбонатных пачек. Аргументом к выбору второго варианта служит и наличие кремнистых стяжений и конкреций,

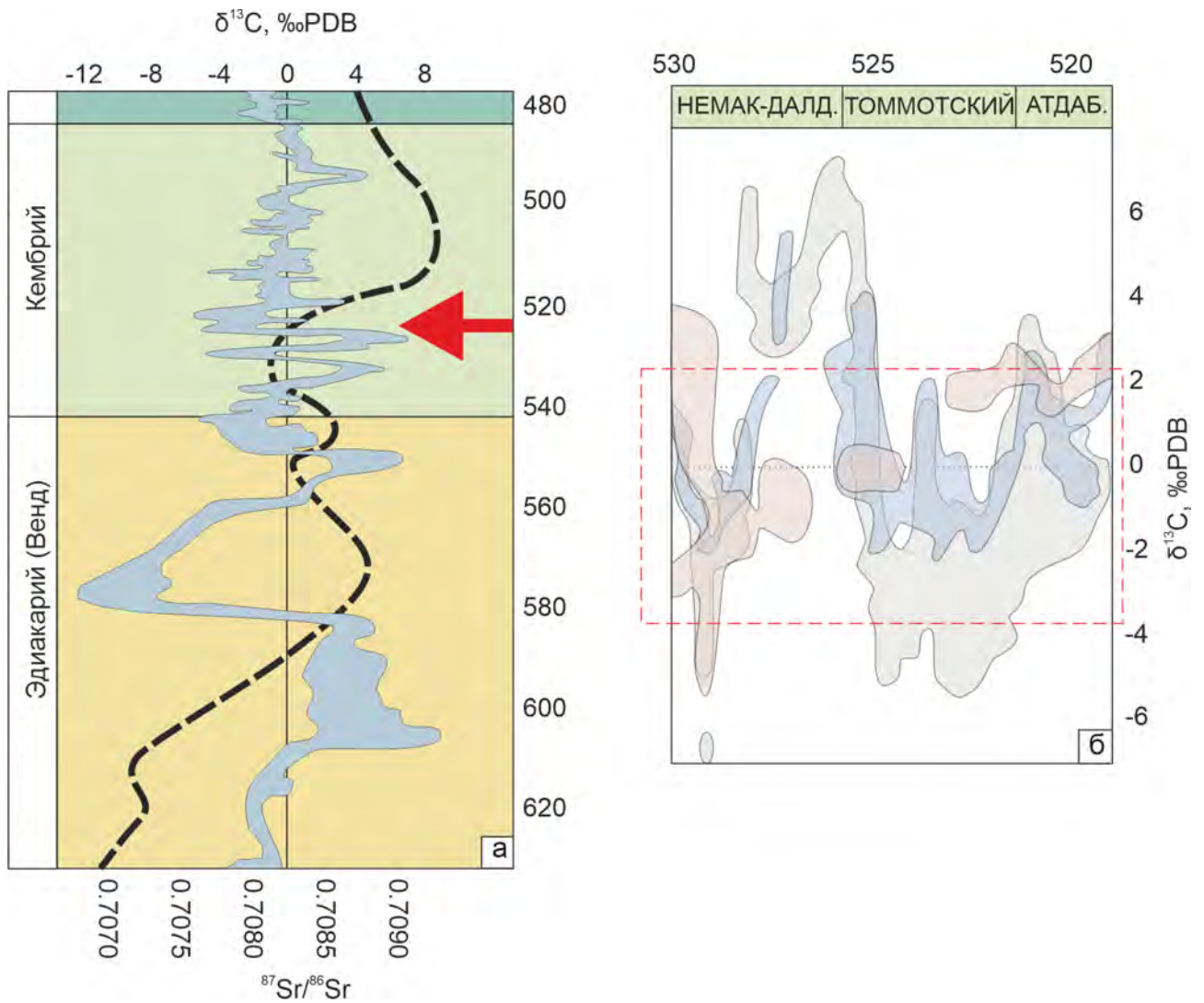


Рис. 32: а) Возраст араошейской свиты по данным C и Sr изотопной хемотратиграфии. Пунктирная линия — кривая вариаций изотопного состава Sr по [Chen et al., 2022; Кузнецов и др., 2014], серое поле — вариации $\delta^{13}C$ по [Saltzman and Thomas, 2012]. Стрелкой выделено возможное положение араошейских карбонатов; б) Подробный фрагмент кривой значений $\delta^{13}C$ для томмотского и атдабанского ярусов нижнего кембрия (по Maloof et al. [2005]), синее поле-карбонаты Сибирской платформы [Kirschvink et al., 1991; Kouchinsky et al., 2001, 2005, 2007]; серое поле — Марокко [Maloof et al., 2005, 2010]; красное поле — Китай [Ishikawa et al., 2008].

а также присутствие многочисленных кальцитовых прожилков, в которых присутствует амфибол. Несмотря на то, что отбор образцов для геохронологического изучения был произведен на основе геохимических критериев сохранности карбонатов, как и говорилось ранее, для доломитов такие критерии пока не определены, поэтому вполне

вероятно, что U–Pb изотопная система оказалась в процессе эпигенеза и слабого метаморфизма менее устойчива, чем Rb–Sr и C.

6.1.2. Боксонская (нерасчлененная) серия

Карбонатные породы боксонской (нерасчлененной) серии в долине р. Кынгарга слагают отдельные тектонические пластины. Из-за сложного строения разреза отнесение их к одному стратиграфическому подразделению по набору литологических признаков практически невозможно. Предварительное петрографическое и изотопно-геохимическое исследование пород из трех изученных пластин показало что только 4 образца доломита из пластины I пригодны для датирования Pb–Pb методом. В отличие от карбонатов из второй и третьей пластины они имеют выдержанное Mg/Ca отношение по разрезу и не содержат явных признаков вторичного преобразования. Вычисленный Pb–Pb возраст для них равен 529 ± 15 млн лет, что соответствует раннему кембрию. Отношение Mn/Sr (0,5–0,69) в датированных доломитах выше чем принято для наименее измененных известняков ($Mn/Sr < 0,2$), однако для доломитов еще не существует однозначных критериев оценки сохранности изотопных систем. Следует отметить что похожие величины отношений Mn/Sr (до 0,75) имели, например, наименее измененные доломиты месторождения Рускеала в сортавальской серии северного Приладожья [Кузнецов и др., 2021]. Высокие значения этого отношения имели и наименее измененные ятулийские доломиты туломозерской свиты Карельского кратона — отношение Mn/Sr было в интервале 0,3–1,5 [Овчинникова и др., 2007]. Наименее измененные палеопротерозойские доломиты формации Нешфорк Канадского щита имели отношение Mn/Sr до 2,5 [Bekker et al., 2003]. Также важно учитывать, что кристаллическая структура доломита оказывается благоприятнее для вхождения в нее Mn чем структура кальцита [Reeder et al., 2000; Wright et al., 2002]. Поэтому даже в доломитах не претерпевших за свою геологическую историю существенных эпигенетических преобразований содержание Mn может быть существенно выше, чем в известняках.

Отношение $^{87}Sr/^{86}Sr$ в доломитах пластины I меняется в небольших пределах от 0,70838 до 0,70858. Как и описывалось выше такие отношения характерны для

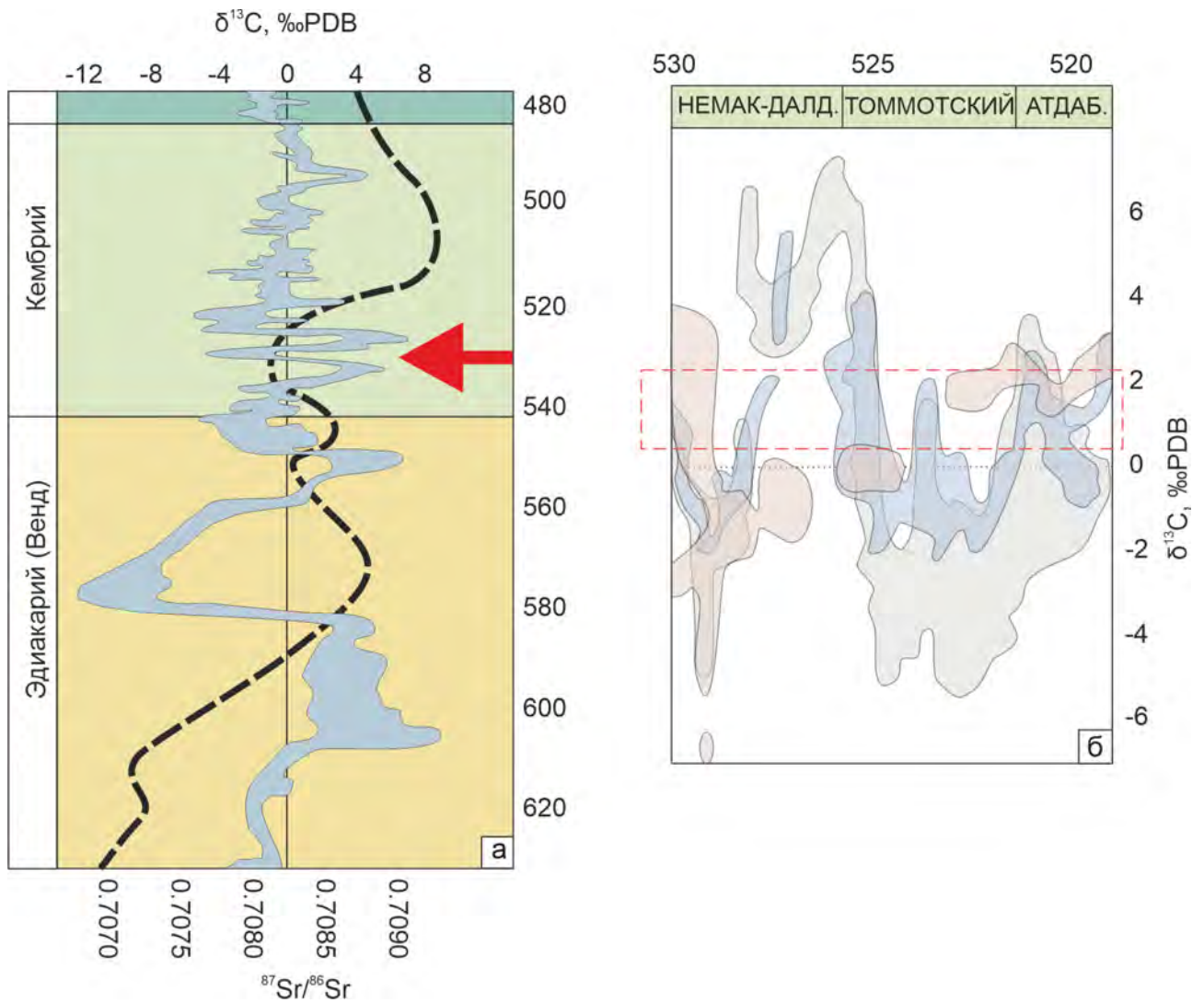


Рис. 33: а) Возраст Боксонской (нерасчлененной) серии по данным C и Sr изотопной хемотратиграфии. Пунктирная линия – кривая вариаций изотопного состава Sr по [Chen et al., 2022; Кузнецов и др., 2014], серое поле — вариации $\delta^{13}C$ по [Saltzman and Thomas, 2012]. Стрелкой выделено возможное положение араошейских карбонатов; б) Подробный фрагмент кривой значений $\delta^{13}C$ для томмотского и атдабанского ярусов нижнего кембрия (по Maloof et al. [2005]), синее поле-карбонаты Сибирской платформы [Kirschvink et al., 1991; Kouchinsky et al., 2001, 2005, 2007]; серое поле — Марокко [Maloof et al., 2005, 2010]; красное поле — Китай [Ishikawa et al., 2008].

нескольких возрастных интервалов от венда до кембрия, но принимая во внимание и вариации значения $\delta^{13}C$ (от $-2,2$ до $0,5\text{‰}$ PDB) и полученный Pb–Pb возраст (529 ± 15 млн лет) можно ограничить время образования доломитов боксонской (нерасчлененной) серии в долине р. Кынгарга ранним кембрием (рис. 33).

Литологические и изотопно-геохимические характеристики не позволяют использовать карбонатные породы из второй и третьей пластин для геохронологического исследования, однако отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в известняках и доломитах из этих пластин меняется от 0,70829 до 0,70857 и практически не отличается от такового в датированных доломитах из пластины I. Это позволяет предположить, что все пластины относятся к одному стратиграфическому горизонту. Кислородная изотопная система менее устойчива к постседиментационным и метаморфическим изменениям, чем Rb–Sr и даже углеродная поэтому в серо-розовых мраморизованных доломитах из второй пластины наблюдается не только следы замещения первичного карбоната доломитом, но и понижение значение $\delta^{18}\text{O}$ до -18‰ PDB. Изотопный состав кислорода является одним из геохимических маркеров эпигинетического изменения карбонатных пород [Boulvais et al., 1998; Frimmel, 2010; Moore, 1989; Sial et al., 2018; Veizer et al., 1999] и зависит от температуры перекристаллизации, изотопного состава кислорода во флюиде и отношения флюид/минерал. Морская вода, в которой осаждаются карбонатные осадки, как правило, обогащена изотопом ^{18}O по сравнению с внешними флюидами. При высоких температурах в метаморфических процессах карбонатные породы теряют свои первичные изотопные характеристики кислорода, а вторичные карбонатные фазы обогащаются легким ^{16}O . Неизмененные морские карбонаты неопротерозойского и раннепалеозойского возраста характеризуются значениями $\delta^{18}\text{O}$ не ниже $-8\pm 2\text{‰}$ PDB [Frimmel, 2010; Veizer et al., 1999]. Первичное значение $\delta^{13}\text{C}$ в карбонатных породах практически не меняется даже на высоких ступенях метаморфизма из-за высокой концентрации углерода в карбонатных минералах [Banner and Hanson, 1990; Melezhik et al., 2006]. Понижение значения $\delta^{13}\text{C}$ при диагенезе возможно лишь в нескольких случаях — при изотопном обмене между карбонатными минералами и органическим углеродом, образующимся при переходе углеродистого вещества в графит [Kitchen and Valley, 1995], либо в процессе декарбонизации [Valley, 1986]. В первом случае в породе должны наблюдаться соответствующие минеральные парагенезисы, во втором - синхронное понижение значение $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$. В изученных карбонатах второй и третьей пластины отсутствует графит и не наблюдается корреляции со значениями $\delta^{18}\text{O}$, а полученные величины $\delta^{13}\text{C}$ (от +1,5 до -4‰ PDB) типичны для венд-кембрийских

карбонатов [Malooof et al., 2010]. Таким образом карбонатные породы из всех изученных пластин объединенные под названием боксонская (нерасчлененная) серия в бассейне р. Кынгарга могут быть частью одного стратиграфического подразделения или как минимум накапливались в близких осадочных бассейнах.

6.1.3. Корреляция и геодинамическая интерпретация

Карбонатные породы араошейской свиты и боксонской (нерасчлененной) серии в бассейне р. Кынгарга имеют схожий Pb–Pb возраст и *Sr* хемотратиграфические характеристики. Из-за сильной деформированности разрезов в настоящее время трудно объединить изученные породы в единый некогда осадочный комплекс, но можно предположить, что они как минимум накапливались в близких осадочных бассейнах.

На территории Тункинского хребта есть и другие карбонатные отложения схожие по своему составу и возрасту с изученными венд-кембрийскими карбонатными породами. Такими, например, являются карбонаты горлыкской свиты. Они распространены в долинах рек Шумак и Горлык-Гол что в радиусе 20 км на север и северо-восток от араошейского блока. Отложения горлыкской свиты представлены известняками и доломитами с преобладанием последних. Отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в породах этой свиты, отобранных по реке Шумак 0,7074–0,7076, Pb–Pb возраст равен 610 ± 45 млн лет [Ситкина и др., 2017b], а в долине реки Горлык-Гол были обнаружены и описаны органические остатки [Государственная..., 2007; Рощектаев и др., 1983] характерные для венд-кембрийского периода. В опорном разрезе боксонской серии отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в карбонатных породах меняется вверх по разрезу от 0,7071–0,7085 в основании (забитская свита [Кузнецов и др., 2010]) до 0,7083–0,7087 в верхней части серии (табинзуртинская, хужиртайская, нюргатинская свиты). Кривая вариаций $\delta^{13}\text{C}$ в нижней части боксонской серии, в основном, находится в области отрицательных значений от -2.9 до -0.1‰ PDB с отклонениями в положительную сторону до $+0.3$ и $+4.9\text{‰}$ PDB, а в верхней части серии значения $\delta^{13}\text{C}$ лежат в интервале от -3.5 до $+0.2\text{‰}$ PDB [Покровский и др., 1999]. Pb–Pb возраст забитских карбонатов нижней части боксонской серии равен 620 ± 50 млн лет [Кузнецов и др., 2018]. Таким образом карбонатные породы горлыкской свиты по своим *Sr*-изотопным характеристикам близки к отложе-

ниям нижней (забитской) части боксонской серии, а отложения араошейской свиты и карбонатные пластины в долине р. Кынгарга сопоставимы с верхней частью (табинзуртинская, хужиртайская, нюргатинская свиты) серии (рис. 34).

Касаясь полученного девонского возраста (417 ± 8 млн лет) для доломитов араошейской свиты следует сказать, что в интервале поздний кембрий–ордовик территория Восточных Саян была подвержена обширному орогенезу в результате которого Тункинский блок, Тувино-Монгольский массив и окружающие их тектонические структуры были кратонизированы и вошли в состав Центрально-Азиатского складчатого пояса [Khain et al., 2003]. Такая геологическая обстановка накладывает жесткие ограничения на накопление в регионе океанических осадочных отложений синколлизионного возраста. Все это также опровергает возможность седиментации доломитов араошейской свиты в раннем девоне. Раннепалеозойская тектоно-магматическая активизация сопровождающаяся обширным полифациальным метаморфизмом закончилась в середине ордовика около 460–480 млн лет [Кузмичев, 2004; Резницкий и др., 2007], однако складчатые дислокации продолжались здесь на протяжении всего палеозоя усложняя структуру Тункинского хребта и северной части Тувино-Монгольского массива. Примером таких дислокаций служит орогенная моласса сагансайрской свиты позднедевон-карбонового возраста заполняющая сагансайрский грабен [Бутов и др., 2001]. Стоит отметить, что поле распространения араошейских карбонатов прорывают гранитоиды урикского комплекса, петротипическим для него считается Мунку-Сардыкский массив, возраст которого 481 ± 2 млн лет [Резницкий и др., 2007]. Сами урикские интрузии не датированы, но учитывая, что они контактируют с породами араошейской свиты (южнее площади отбора образцов) и на смежной территории перекрыты породами сагансайрской свиты логично предположить, что возраст их кристаллизации моложе раннего ордовика и именно они явились катализатором, запустившим процесс преобразования пород нижней части араошейской свиты. Что касается находки палеозойской фауны, то подобные палеонтологические остатки обнаружены во многих карбонатных комплексах чехла Тувино-Монгольского массива и пока вопрос о их происхождении остается спорным [Кузмичев, 2004; Хоментовский, 1985], в нашем случае единственный образец хитинозои [Боос, 1991] вряд ли можно счи-

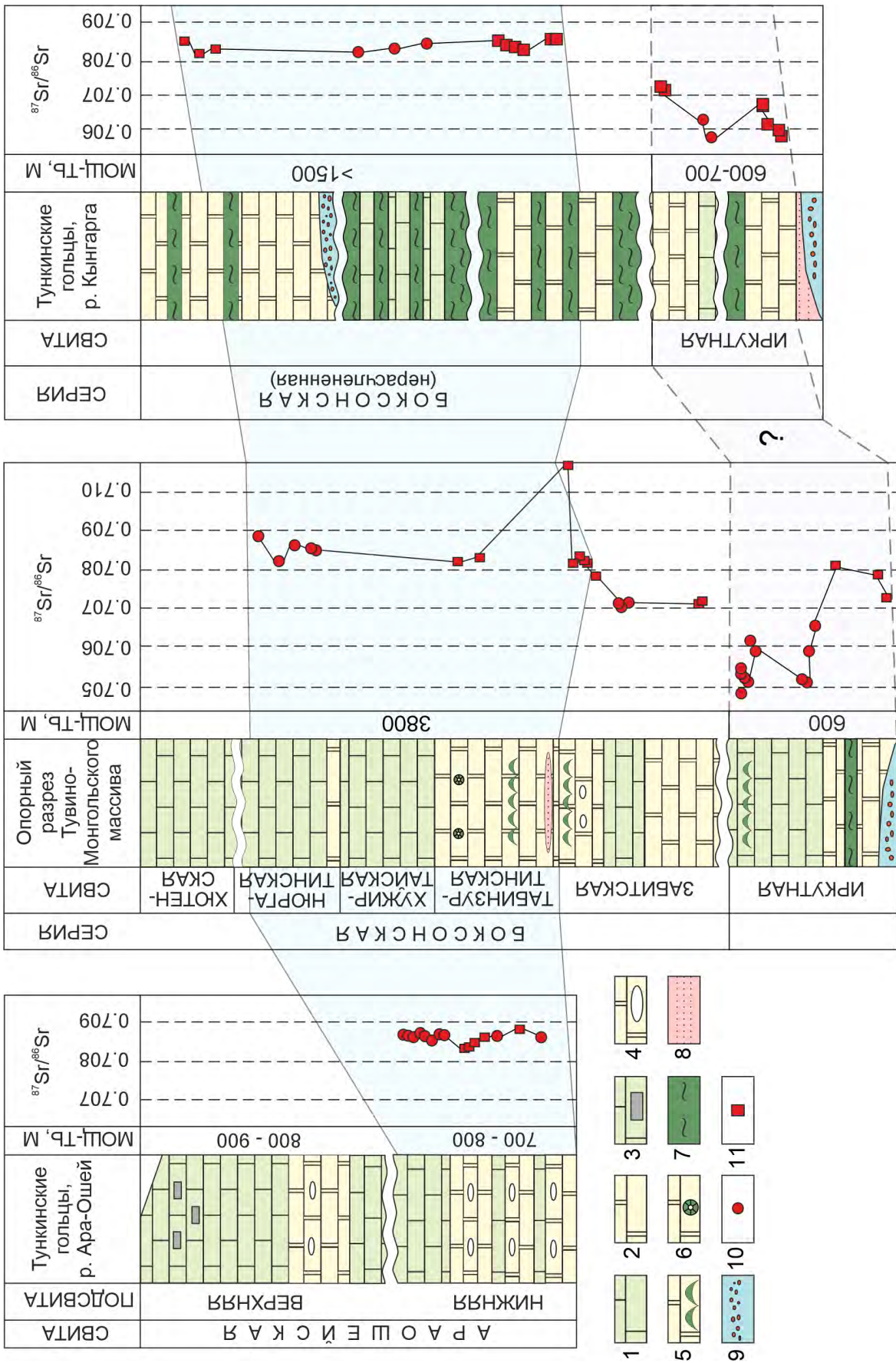


Рис. 34: Сводные стратиграфические колонки, вариации изотопного состава Sr и корреляция карбонатных пород араошейской свиты (р. Ара-Ошей, Тункинские гольцы, по Боос [1991]), боксонской серии (стратопит, Тувино-Монгольский массив по [Покровский и др., 1999]), боксонской (нерасчлененной) серии (р. Кынгарга, Тункинские гольцы, по Руденко [2009] с дополнениями), иркутной свиты (р. Кынгарга, Тункинские гольцы, по Арсентьев [1969] с дополнениями). 1 — известняки, 2 — доломиты, 3 — известняки углеродистые, 4 — доломиты с конкрециями кварца, 5 — строматолиты, 6 — археоциаты, 7 — кристаллические сланцы, 8 — кварцевые песчаники, 9 — конгломераты, 10 — изотопный состав Sr известняков 11 — изотопный состав Sr доломитов.

тать представительным чтобы решать вопрос о возрасте протяженного карбонатного разреза арашейской свиты.

6.2. Протерозойские карбонатные породы

6.2.1. Иркутная свита

Карбонатные породы предполагаемой иркутной свиты, отобранные из двух тектонических пластин в бассейне р. Кынгарга характеризуются переменным кальцит-доломитовым составом и высокими Mn/Sr , Fe/Sr отношениями (до 3,65 и 44,5 соответственно). Как описывалось выше для доломитов критические значения геохимических индикаторов не определены, а значения отношений Mn/Sr и Fe/Sr в не измененных доломитах могут существенно превышать такие значения в аналогичных известняках из-за особенной кристаллической решетки доломитов. Косвенно это подтверждается и в случае доломитов изученной иркутной свиты, поскольку наблюдается тенденция к увеличению отношений Mn/Sr и Fe/Sr в зависимости от отношения Mg/Ca . Значение еще одного геохимического индикатора — $\delta^{18}O$ в карбонатах иркутной свиты находится в пределах $-3,8 - -8,6\text{‰}$ PDB что характерно для неизмененных докембрийских морских карбонатных пород [Frimmel, 2010; Veizer et al., 1999].

Измеренные отношения $^{87}Sr/^{86}Sr$ и значения $\delta^{13}C$ в валовой карбонатной составляющей образцов первой и второй пластины близки и не показывают значимой корреляции с минеральным составом пород. Полученные значения изотопного состава стронция и углерода ($0,70569-0,70725$ и $0,7-1,9\text{‰}$ PDB, соответственно) сопоставимы с такими значениями в докембрийском океане в широком возрастном интервале от 1800 до 650 млн лет (рис. 35) [Chen et al., 2022; Кузнецов и др., 2014].

U–Pb система карбонатных пород как правило более чувствительна к вторичным процессам чем Rb–Sr, C и O. Pb–Pb возраст (1459 ± 102 млн лет, СКВО = 42) полученный по валовой карбонатной составляющей образцов первой и второй пластины не дал значимого геохронологического результата. В таких случаях является оправданным использование методики ступенчатого растворения образцов, которая позволяет разделить некогенетичные карбонатные фазы [Каурова и др., 2010; Овчинникова и др., 2007, 2012]. Последовательное растворение образцов и измерение Pb/Pb отношений

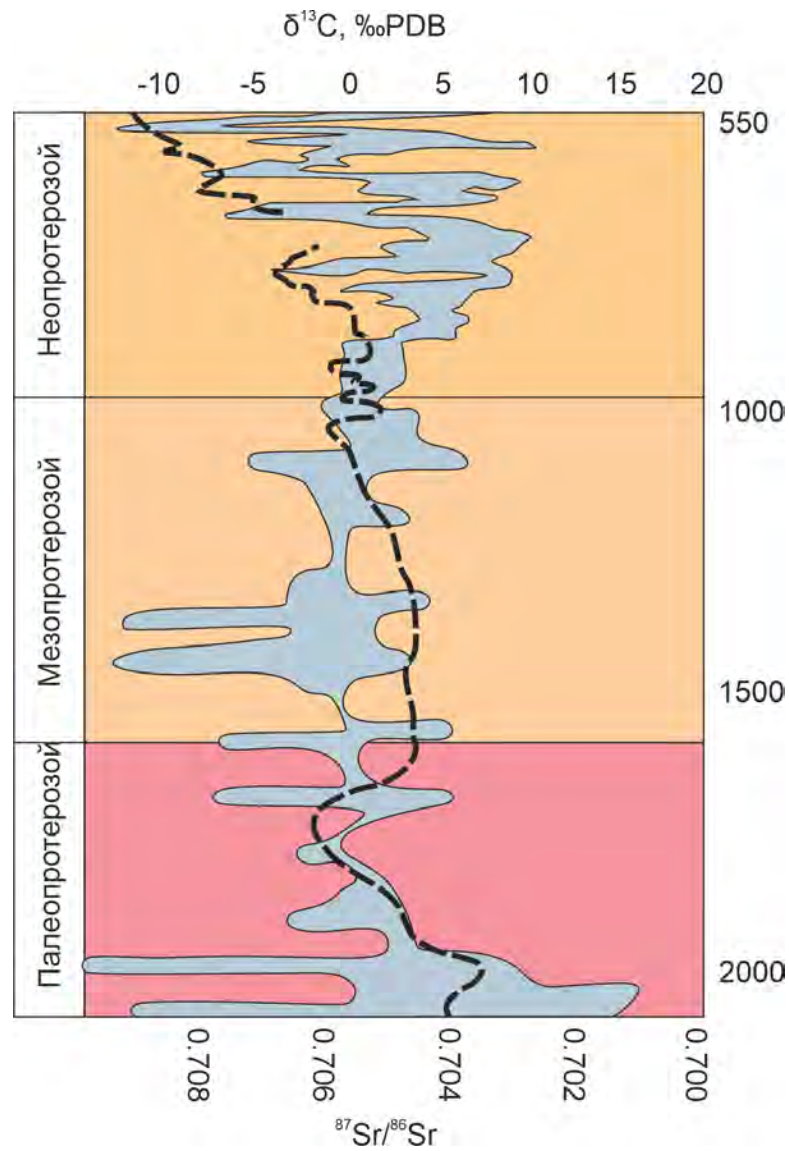


Рис. 35: Кривая вариаций изотопного состава Sr (пунктирная линия) по [Chen et al., 2022; Кузнецов и др., 2014] и вариаций $\delta^{13}C$ (серое поле) по [Saltzman and Thomas, 2012] в докембрийской океане.

на каждом этапе позволило выделить как минимум два протерозойский возрастных события с возрастом 1566 ± 16 млн (СКВО = 1,3) лет полученным по доломитам из первой и второй пластины и возрастом 947 ± 74 (СКВО = 1,5) млн лет, полученный по кальцитовым генерациям в доломитах второй пластины. Примечательно что отношение $^{206}Pb/^{204}Pb$ в первой (кальцитовой) фракции растворения более радиогенное чем в последних (доломитовых), а отношение $^{208}Pb/^{204}Pb$ хоть и выше в первой фракции (рис. 26–28), но остается в пределах характерных для осадочных карбонатных пород [Овчинникова и др., 2007, 2008, 2012]. Карбонатные породы попадая в зоны

метомарфизма реагируют с растворами химический и изотопный состав которых контролируется силикатными породами вовлеченными в этот процесс. При этом U–Th–Pb характеристики новообразованных карбонатных фаз меняются в сторону равновесия с метаморфическим флюидом [Овчинникова и др., 2007]. Из-за плохой растворимости соединений *Th* в воде морские осадки содержат крайне мало этого элемента, а отношение $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ в них стремится к нулю. Метаморфические растворы, как правило, обогащены этим элементом и имеют высокое $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ и $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ отношение [Jahn and Cuvellier, 1994]. Поэтому в метаморфизованных карбонатах из-за привноса терригенного *Pb* и миграции *U* отношение $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ бывает сравнительно высоким, а отношение $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ низкорadiогенным в сравнение с первичными осадочными карбонатами. Исходя из сказанного выше изотопные характеристики *Pb* в более молодой генерации кальцита в образцах иркутской свиты скорее не показывают значительного влияния метаморфических силикатных растворов. Такая ситуация возможна когда в обстановках погружения доступ эпигенетических растворов к карбонатным телам был ограничен, а перестройка U–Pb системы происходила за счет перераспределения элементов внутри исходной карбонатной породы. В таком случае привнос урана и, как следствие, увеличение отношения $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ в новообразованной кальцитовый фазе могло происходить за счет разложения органического вещества, которое присутствовало в исходной карбонатной породе.

6.2.2. Корреляция и геодинамическая интерпретация

Из-за сильной деформированности карбонатная последовательность предполагаемой иркутской свиты как и предыдущие изученные породы не может быть описана как типичный осадочный комплекс. Отсутствие нормальных стратиграфических контактов и различие литологических признаков затрудняет выделение исследованных пластин в единый разрез. Однако ряд косвенных признаков таких как схожие геохимические и хеостратиграфические характеристики позволяют отделить их от широко распространенных в регионе венд-кембрийских карбонатов.

Самый древний из полученных возрастов (1566 млн лет) не соответствует ни одному из выделенных в настоящее время этапов карбонатонакопления на территории

Тувинно-Монгольского массива и смежных территорий. Существует несколько гипотез о происхождении Тувинно-Монгольского массива [Buslov et al., 2001; Kheraskova et al., 2003; Кузмичев, 2004; Kuzmichev, 2015; Windley et al., 2007; Yakubchuk, 2004]. Все они предполагают, что массив являлся фрагментом одного из древних континентов — Сибирского кратона, Восточной Гондваны и др. На западе Сибирской платформы карбонатные породы с раннемезопротерозойским возрастом описаны в камовской серии Байкитской антеклизы [Горохов и др., 2021]. Pb–Pb возраст серии составляет около 1490–1510 млн лет, отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в породах менялось от 0,70533 до 0,71824, а значения $\delta^{13}\text{C}$ от $-2,5$ до $+2\text{‰}$ PDB, $\delta^{18}\text{O}$ от -8 до $-2,2\text{‰}$ PDB. На севере Сибири для билляхской серии Анабарского поднятия Pb–Pb возраст доломитов равен 1513 млн лет [Gorokhov et al., 2019], значение $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в них варьируют от $-3,0$ до $+0,8\text{‰}$ PDB и от 23,7 до 27,3‰ SMOW соответственно. Терригенно-доломитовая кютингдинская свита Оленекского поднятия рассечена силлом с U–Pb возрастом по бадделеиту 1473 ± 24 млн лет [Wingate et al., 2009]. Отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в доломитах из этой свиты составляет около 0,70465 [Горохов и др., 1995]. Стоит также отметить что на рубеже 1500 млн лет накопление карбонатных отложений носило глобальный характер, породы с близким возрастом известны на Южном Урале (Бурзянская серия, [Кузнецов и др., 2005, 2008]), в чехле кратона Сан-Франциско (серия Параноа, [Alvarenga et al., 2014]), в осадочных комплексах Северо-Китайского кратона (серия Гаоючжуан, [Lu et al., 2008]), в скалистых горах Северной Америки (серия Белт-Перселл, [Evans et al., 2000]) и др.

Стратотипический разрез иркутской свиты Тувинно-Монгольского массива закартированный в верховьях р. Гарган и на левом берегу р. Хоре сложен слоистыми доломитами, строматолитовыми известняками с рифейскими *Conophyton garganicus*, *C. Cylindricus*, *Collumnacollenia giga* [Королюк, 1960] и крупно-среднезернистыми мраморами с реликтами слоистых структур [Кузмичев, 2004; Кузнецов и др., 2018]. Отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в доломитах меняется от 0,70729 до 0,70835, а в известняках от 0,70481 до 0,70668. Величина $\delta^{13}\text{C}$ в большинстве образцов $0,2-1,0\text{‰}$ PDB. Pb–Pb возраст известняков в опорном разрезе равен 1290 ± 40 млн лет [Кузнецов и др., 2018]. Полученный в данной работе Pb–Pb возраст доломитов существенно древнее возраста извест-

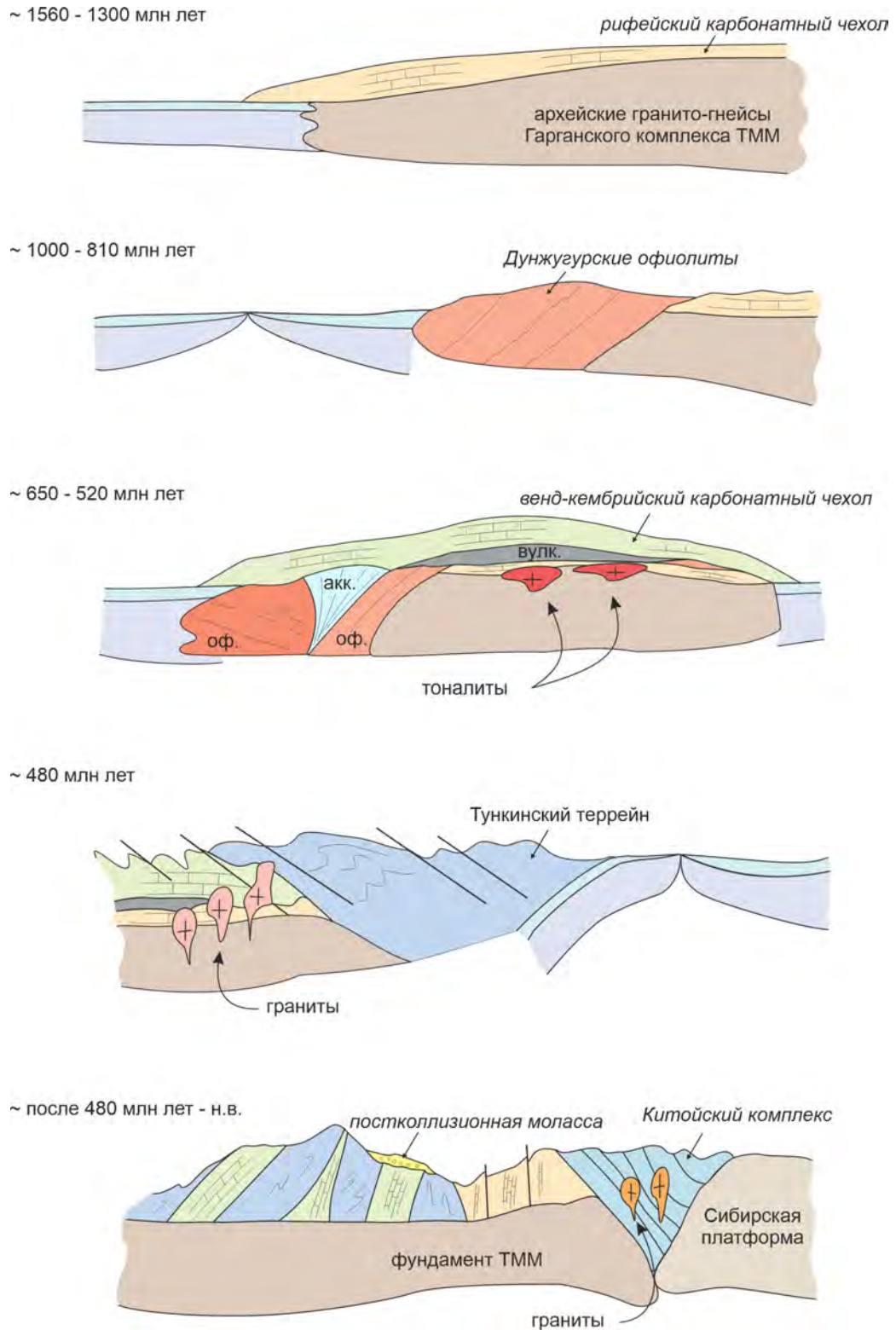


Рис. 36: Основные этапы тектонической эволюции Тувино-Монгольского массива отражившиеся геологической истории карбонатных пород [по Кузмичев, 2004; Kuzmichev, 2015; Рябинин и др., 2011, и дополнениями автора]. Оф — офиолиты, акк — аккреционная призма, вулк — вулканические породы, ТММ — Тувино-Монгольский массив.

няков в опорном разрезе иркутской свиты и не может быть коррелирован напрямую. В настоящее время невозможно оценить возможность непрерывного осадконакопления на пассивной окраине Тувино-Монгольского массива в интервале 1565–1290 млн лет.

Палеотектонические реконструкции (рис. 36) предполагают, что в раннем неопротерозое древнее ядро Тувино-Монгольского массива испытало коллизию с Дунжугурской островной дугой. Возраст этого события около 810 млн лет определен на основе U–Pb датирования цирконов из синколлизионных гранитоидов [Козаков и др., 2009b,a]. А формирование островной дуги началось около 1034 млн лет [Кузмичев и Ларионов, 2013; Kuzmichev, 2015] . Для карбонатных пород верхней части иркутской свиты изученной в данной работе один из полученных возрастов (ок. 947 млн лет) согласуется в пределах погрешности с возрастным интервалом существования Дунжугурской дуги (1034–810 млн лет). Как было описано выше, этот возраст получен по кальциту представляющему примесь (до 10%) в образцах доломитов из второй пластины. Учитывая изотопно-геохимические особенности вторичного кальцита можно предположить, что крупное тектоническое событие привело к перераспределению вещества внутри исходной породы, нарушению ее U–Pb изотопной системы и образованию новых карбонатных генераций.

Заключение

В настоящей работе представлены результаты изотопно-геохимического и геохронологического исследования карбонатных пород араошейской свиты, боксонской (нерасчлененной) серии и иркутной свиты в нескольких разрезах по береговым обнажениям рек Ара-Ошей, Жалга, Ара-Хубуты и Кынгарга в Тункинских гольцах Восточного Саяна.

U–Pb геохронологическое исследование карбонатных пород предполагает тщательный отбор образцов на основе петрографических, минералогических, геохимических и изотопных анализов. Большинство проанализированных образцов удовлетворяло критериям сохранности изотопных систем в карбонатах ($Mn/Sr \leq 0,2$, $Fe/Sr \leq 5$ и $\delta^{18}O > -8 \pm 2\text{‰}$ PDB). Однако, в случае с карбонатами, распространенными в зонах регионального метаморфизма и складчато-надвиговых поясах, методика последовательного (ступенчатого) растворения в слабом кислотном растворе позволяет датировать образцы с частично нарушенной U–Pb изотопной системой. При таком подходе удается разделить части образца содержащие информацию о седиментационном или раннедиагенетическом изотопном составе *U*, *Pb* и о наложенных эпигенетических процессах.

На территории Тункинских гольцов в верховьях р. Кынгарга впервые на геохронологической основе выявлено два этапа карбонатного накопления — рифейский и венд-кембрийский. Совокупность полученных геохимических, хемотратиграфических и геохронологических данных позволяет коррелировать изученные карбонаты с аналогичными породами Тувино-Монгольского массива, а также сделать выводы о палеотектонической эволюции этих структурных единиц. В этом смысле карбонатные породы трех изученных свит оказались уникальными так как запечатлели в себе историю геохронологического развития региона с раннего рифея (ок. 1,5 млрд лет) и до палеозойской эры (ок. 417 млн лет) (рис. 36).

Кроме того, результаты проделанной работы могут внести коррективы в суще-

ствующие современные стратиграфические схемы, которые предполагали распространение в долине р. Ара-Ошей ордовик-силурийские породы, а в долине р. Кынгарга только венд-кембрийских.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- [1] *Alvarenga Carlos J. S., Santos Roberto V., Vieira Lucieth C., Lima Barbara A.F., Mancini Luis H.* Meso-Neoproterozoic isotope stratigraphy on carbonates platforms in the Brasilia Belt of Brazil // *Precambrian Research*. — 2014. — Vol. 251. — P. 164–180.
- [2] *Andersen M. B., Romaniello S., Vance D., Little S. H. et al.* A modern framework for the interpretation of $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ in studies of ancient ocean redox // *Earth and Planetary Science Letters*. — 2014. — Vol. 400. — P. 184–194.
- [3] *Andersen Morten B., Stirling Claudine H., Weyer Stefan.* Uranium Isotope Fractionation // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. — 2017. — Vol. 82, no. 1. — P. 799–850.
- [4] *Banner Jay L., Hanson Gilbert N.* Calculation of simultaneous isotopic and trace element variations during water-rock interaction with applications to carbonate diagenesis // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 1990. — Vol. 54, no. 11. — P. 3123–3137.
- [5] *Bekker A., Karhu J. A., Eriksson K. A., Kaufman A. J.* Chemostratigraphy of Paleoproterozoic carbonate successions of the Wyoming Craton: tectonic forcing of biogeochemical change? // *Precambrian Research*. — 2003. — Vol. 120, no. 3–4. — P. 279–325.
- [6] *Boulvais P., Fourcade S., Gruau G., Moine B., Cuney M.* Persistence of pre-metamorphic C and O isotopic signatures in marbles subject to Pan-African granulite-facies metamorphism and U–Th mineralization (Tranomaro, Southeast Madagascar) // *Chemical Geology*. — 1998. — Vol. 150, no. 3–4. — P. 247–262.
- [7] *Brand U., Veizer J.* Chemical Diagenesis of a Multicomponent Carbonate System–1: Trace Elements // *SEPM Journal of Sedimentary Research*. — 1980. — Vol. 50, no. 4. — P. 1219–1236.
- [8] *Brennecka Gregory A., Herrmann Achim D., Algeo Thomas J., Anbar Ariel D.* Rapid expansion

of oceanic anoxia immediately before the end-Permian mass extinction // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. — 2011. — Vol. 108, no. 43. — P. 17631–17634.

- [9] *Brown Shaun T., Basu Anirban, Ding Xin, Christensen John N., DePaolo Donald J.* Uranium isotope fractionation by abiotic reductive precipitation // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. — 2018. — Vol. 115, no. 35. — P. 8688–8693.
- [10] *Burns P. C.* A new uranyl oxide hydrate sheet in vandendriesscheite; implications for mineral paragenesis and the corrosion of spent nuclear fuel // *American Mineralogist*. — 1997. — Vol. 82, no. 11–12. — P. 1176–1186.
- [11] *Buslov M. M., Saphonova I. Yu., Watanabe T., Obut O. T. et al.* Evolution of the Paleo-Asian Ocean (Altai-Sayan Region, Central Asia) and collision of possible Gondwana-derived terranes with the southern marginal part of the Siberian continent // *Geosciences Journal*. — 2001. — Vol. 5, no. 3. — P. 203–224.
- [12] *Caxito F., Lana Cr., Frei R., Uhlein G. J. et al.* Goldilocks at the dawn of complex life: mountains might have damaged Ediacaran–Cambrian ecosystems and prompted an early Cambrian greenhouse world // *Scientific Reports*. — 2021. — Vol. 11, no. 1. — P. 20010.
- [13] *Chen Xinming, Romaniello Stephen J., Herrmann Achim D., Hardisty Dalton et al.* Diagenetic effects on uranium isotope fractionation in carbonate sediments from the Bahamas // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 2018. — Vol. 237. — P. 294–311.
- [14] *Chen X., Romaniello S. J., Herrmann A. D., Wasylenki L. E., Anbar A. D.* Uranium isotope fractionation during coprecipitation with aragonite and calcite // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 2016. — Vol. 188. — P. 189–207.
- [15] *Chen Xi, Zhou Ying, Shields Graham A.* Progress towards an improved Precambrian seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ curve // *Earth-Science Reviews*. — 2022. — Vol. 224. — P. 103869.
- [16] *Chung G. S., Swart P. K.* The Concentration of Uranium in Freshwater Vadose and Phreatic Cements in a Holocene Ooid Cay: A Method of Identifying Ancient Water Tables // *Journal of Sedimentary Research*. — 1990. — Vol. 60, no. 5. — P. 735–746.

- [17] Cohen A. L., McConnaughey T. A. Geochemical Perspectives on Coral Mineralization // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. — 2003. — Vol. 54, no. 1. — P. 151–187.
- [18] Cole Jennifer M., Rasbury E. Troy, Montañez Isabel P., Pedone Vicki A. et al. Petrographic and trace element analysis of uranium-rich tufa calcite, middle Miocene Barstow Formation, California, USA // *Sedimentology*. — 2004. — Vol. 51, no. 3. — P. 433–453.
- [19] Derry L. A., Brasier M. D., Corfield R. M., Rozanov A. Yu., Zhuravlev A. Yu. Sr and C isotopes in Lower Cambrian carbonates from the Siberian craton: A paleoenvironmental record during the ‘Cambrian explosion’ // *Earth and Planetary Science Letters*. — 1994. — Vol. 128, no. 3–4. — P. 671–681.
- [20] Drake Henrik, Mathurin Frédéric A., Zack Thomas, Schäfer Thorsten et al. Incorporation of Metals into Calcite in a Deep Anoxic Granite Aquifer // *Environmental Science & Technology*. — 2018. — Vol. 52, no. 2. — P. 493–502.
- [21] Dunk R. M., Mills R. A., Jenkins W. J. A reevaluation of the oceanic uranium budget for the Holocene // *Chemical Geology*. — 2002. — Vol. 190, no. 1–4. — P. 45–67.
- [22] Elrick Maya, Polyak Victor, Algeo Thomas J., Romaniello Stephen et al. Global-ocean redox variation during the middle-late Permian through Early Triassic based on uranium isotope and Th/U trends of marine carbonates // *Geology*. — 2017. — Vol. 45, no. 2. — P. 163–166.
- [23] Emrich K., Ehhalt D. H., Vogel J. C. Carbon isotope fractionation during the precipitation of calcium carbonate // *Earth and Planetary Science Letters*. — 1970. — Vol. 8, no. 5. — P. 363–371.
- [24] Epstein S., Mayeda T. Variation of O18 content of waters from natural sources // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 1953. — Vol. 4, no. 5. — P. 213–224.
- [25] Evans K. V., Aleinikoff J. N., Obradovich J. D., Fanning C. M. SHRIMP U–Pb geochronology of volcanic rocks, Belt Supergroup, western Montana: evidence for rapid deposition of sedimentary strata // *Canadian Journal of Earth Sciences*. — 2000. — Vol. 37, no. 9. — P. 1287–1300.

- [26] *Fantle Matthew S., Barnes B. Davis, Lau Kimberly V.* The Role of Diagenesis in Shaping the Geochemistry of the Marine Carbonate Record // *Annual Review of Earth and Planetary Sciences.* — 2020. — Vol. 48, no. 1. — P. 549–583.
- [27] *Frimmel H. E.* On the reliability of stable carbon isotopes for Neoproterozoic chemostratigraphic correlation // *Precambrian Research.* — 2010. — Vol. 182, no. 4. — P. 239–253.
- [28] *Gorokhov I. M., Kuznetsov A. B., Semikhatov M. A., Vasil'eva I. M. et al.* Early Riphean Billyakh Group of the Anabar Uplift, North Siberia: C–O Isotopic Geochemistry and Pb–Pb Age of Dolomites // *Stratigraphy and Geological Correlation.* — 2019. — Vol. 27, no. 5. — P. 514–528.
- [29] *Halverson G. P., Hurtgen M. T., Porter S. M., Collins A. S.* Neoproterozoic-Cambrian Biogeochemical Evolution // *Developments in Precambrian Geology* / Ed. by Claudio Gaucher, Alcides N. Sial, Hartwig E. Frimmel, Galen P. Halverson. — Elsevier, 2009. — P. 351–365. — URL:
- [30] *Herrmann Achim D., Gordon Gwyneth W., Anbar Ariel D.* Uranium isotope variations in a dolomitized Jurassic carbonate platform (Tithonian; Franconian Alb, Southern Germany) // *Chemical Geology.* — 2018. — Vol. 497. — P. 41–53.
- [31] *Higgins J. A., Blättler C. L., Lundstrom E. A., Santiago-Ramos D. P. et al.* Mineralogy, early marine diagenesis, and the chemistry of shallow-water carbonate sediments // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* — 2018. — Vol. 220. — P. 512–534.
- [32] *Ishikawa T., Ueno Y., Komiya T., Sawaki Y. et al.* Carbon isotope chemostratigraphy of a Precambrian/Cambrian boundary section in the Three Gorge area, South China: Prominent global-scale isotope excursions just before the Cambrian Explosion // *Gondwana Research.* — 2008. — Vol. 14, no. 1–2. — P. 193–208.
- [33] *Jacobsen S. B., Kaufman A. J.* The Sr, C and O isotopic evolution of Neoproterozoic seawater // *Chemical Geology.* — 1999. — Vol. 161, no. 1–3. — P. 37–57.
- [34] *Jahn B., Cuvellier H.* Pb–Pb and U–Pb geochronology of carbonate rocks: an assessment // *Chemical Geology.* — 1994. — Vol. 115, no. 1–2. — P. 125–151.

- [35] *Jahn Bo., Simonson B. M.* Carbonate Pb–Pb ages of the Wittenoom Formation and Carawine Dolomite, Hamersley Basin, Western Australia (with implications for their correlation with the Transvaal Dolomite of South Africa) // *Precambrian Research*. — 1995. — Vol. 72, no. 3–4. — P. 247–261.
- [36] *Karhu Juha.* Paleoproterozoic evolution of the carbon isotope ratios of sedimentary carbonates in the Fennoscandian Shield // *Geological Survey of Finland*. — 1993. — Vol. Bulletin 3. — P. 87.
- [37] *Kaufman A. J., Knoll A.* Neoproterozoic variations in the C-isotopic composition of seawater: stratigraphic and biogeochemical implications // *Precambrian Research*. — 1995. — Vol. 73, no. 1–4. — P. 27–49.
- [38] *Kelly S. D., Rasbury E. T., Chattopadhyay S., Kropf A. J., Kemner K. M.* Evidence of a Stable Uranyl Site in Ancient Organic-Rich Calcite // *Environmental Science & Technology*. — 2006. — Vol. 40, no. 7. — P. 2262–2268.
- [39] *Khain E. V., Bibikova E. V., Salnikova E. B., Kröner A. et al.* The Palaeo-Asian ocean in the Neoproterozoic and early Palaeozoic: new geochronologic data and palaeotectonic reconstructions // *Precambrian Research*. — 2003. — Vol. 122, no. 1–4. — P. 329–358.
- [40] *Kheraskova T. N., Volozh Yu. A., Didenko A. N., Bush V. A.* The Vendian-Early Paleozoic History of the Continental Margin of Eastern Paleogondwana, Paleoasian Ocean, and Central Asian Foldbelt // *Russian Journal of Earth Sciences*. — 2003. — Vol. 5, no. 3. — P. 165–184.
- [41] *Kirschvink J. L., Magaritz M., Ripperdan R., Zhuravlev A. Yu., Rozanov A. Yu.* The Precambrian-Cambrian boundary: Magnetostratigraphy and Carbon Isotopes resolve correlation problems between Siberia, Morocco, and South China // *GSA Today*. — 1991. — Vol. 1. — P. 69–91.
- [42] *Kitchen N. E., Valley J. W.* Carbon isotope thermometry in marbles of the Adirondack Mountains, New York // *Journal of Metamorphic Geology*. — 1995. — Vol. 13, no. 5. — P. 577–594.

- [43] Kouchinsky A., Bengtson S., Missarzhevsky V. V., Pelechaty S. et al. Carbon isotope stratigraphy and the problem of a pre-Tommotian Stage in Siberia // *Geological Magazine*. — 2001. — Vol. 138, no. 4. — P. 387–396.
- [44] Kouchinsky A., Bengtson S., Pavlov V., Runnegar B. et al. Carbon isotope stratigraphy of the Precambrian–Cambrian Sukharikha River section, northwestern Siberian platform // *Geological Magazine*. — 2007. — jul. — Vol. 144, no. 4. — P. 609–618.
- [45] Kouchinsky A., Bengtson S., Pavlov V., Runnegar B. et al. Pre-Tommotian age of the lower Pestrotsvet Formation in the Selinde section on the Siberian platform: carbon isotopic evidence // *Geological Magazine*. — 2005. — Vol. 142, no. 4. — P. 319–325.
- [46] Kovach V. P., Matukov D. I., Berezhnaya N. G., Kotov A. B. et al. SHRIMP zircon age of the Gargan block tonalites—find early Precambrian basement of the Tuvino–Mongolian microcontinent // Central Asia Mobile Belt. 32th Intern. Geological Congress, Abstract. — 2004.
- [47] Kröner A., Alexeiev D. V., Rojas-Agramonte Y., Hegner E. et al. Mesoproterozoic (Grenville-age) terranes in the Kyrgyz North Tianshan: Zircon ages and Nd–Hf isotopic constraints on the origin and evolution of basement blocks in the southern Central Asian Orogen // *Gondwana Research*. — 2013. — jan. — Vol. 23, no. 1. — P. 272–295.
- [48] Kuzmichev A., Kröner A., Hegner E., Dunyi Liu, Yusheng Wan. The Shishkheid ophiolite, northern Mongolia: A key to the reconstruction of a Neoproterozoic island-arc system in central Asia // *Precambrian Research*. — 2005. — Vol. 138, no. 1–2. — P. 125–150.
- [49] Kuzmichev A. B. Neoproterozoic accretion of the Tuva-Mongolian massif, one of the Precambrian terranes in the Central Asian Orogenic Belt // *Composition and evolution of Central Asian Orogenic Belt: Geology, Evolution, Tectonics, and Models*. — 2015. — P. 66–92.
- [50] Kuzmichev A. B., Sklyarov E. V., Postnikov A., Bibikova E. The Oka Belt (Southern Siberia and Northern Mongolia): A Neoproterozoic analog of the Japanese Shimanto Belt? // *Island Arc*. — 2007. — Vol. 16, no. 2. — P. 224–242.
- [51] Kuznetsov A. B., Ovchinnikova G. V., Gorokhov I. M., Letnikova E. F. et al. Age constraints on the Neoproterozoic Baikal Group from combined Sr isotopes and Pb–Pb dating of carbonates

from the Baikal type section, southeastern Siberia // *Journal of Asian Earth Sciences*. — 2013. — Vol. 62. — P. 51–66.

- [52] *Land Lynton S.* The Isotopic and Trace Element Geochemistry of Dolomite: The State of the Art // *Concepts and Models of Dolomitization*. — SEPM (Society for Sedimentary Geology), 1980. — P. 87–110.
- [53] *Lau Kimberly V., Maher Kate, Altiner Demir, Kelley Brian M. et al.* Marine anoxia and delayed Earth system recovery after the end-Permian extinction // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. — 2016. — Vol. 113, no. 9. — P. 2360–2365.
- [54] *Lu Songnian, Li Huaikun, Zhang Chuanlin, Niu Guanghua.* Geological and geochronological evidence for the Precambrian evolution of the Tarim Craton and surrounding continental fragments // *Precambrian Research*. — 2008. — Vol. 160, no. 1–2. — P. 94–107.
- [55] *Ludwig K. R.* User's manual for isoplot 3.00, a geochronological toolkit for microsoft excel // *Berkeley Geochronol. Cent. Spec. Publ.* — 2003. — Vol. 4. — P. 25–32.
- [56] *Maliva Robert G.* Skeletal aragonite neomorphism — quantitative modelling of a two-water diagenetic system // *Sedimentary Geology*. — 1998. — Vol. 121, no. 3–4. — P. 179–190.
- [57] *Maloof A. C., Ramezani J., Bowring S. A., Fike D. A. et al.* Constraints on early Cambrian carbon cycling from the duration of the Nemakit-Daldynian–Tommotian boundary $\delta^{13}\text{C}$ shift, Morocco // *Geology*. — 2010. — Vol. 38, no. 7. — P. 623–626.
- [58] *Maloof A. C., Schrag D. P., Crowley J. L., Bowring S. A.* An expanded record of Early Cambrian carbon cycling from the Anti-Atlas Margin, Morocco // *Canadian Journal of Earth Sciences*. — 2005. — Vol. 42, no. 12. — P. 2195–2216.
- [59] *Melezhik V. A., Kuznetsov A. B., Fallick A. F., Smith R. A. et al.* Depositional environments and an apparent age for the Geci meta-limestones: Constraints on the geological history of northern Mozambique // *Precambrian Research*. — 2006. — Vol. 148, no. 1–2. — P. 19–31.
- [60] *Melezhik V. A., Roberts D., Fallick A. E., Gorokhov I. M., Kusnetzov A. B.* Geochemical preservation potential of high-grade calcite marble versus dolomite marble: implication

for isotope chemostratigraphy // *Chemical Geology*. — 2005. — Vol. 216, no. 3–4. — P. 203–224.

- [61] *Montanez I. P., Read J. F.* Fluid-Rock Interaction History During Stabilization of Early Dolomites, Upper Knox Group (Lower Ordovician), U.S. Appalachians // *SEPM Journal of Sedimentary Research*. — 1992. — Vol. 62, no. 5. — P. 753–778.
- [62] *Moorbath S., Taylor P. N., Orpen J. L., Treloar P., Wilson J. F.* First direct radiometric dating of Archaean stromatolitic limestone // *Nature*. — 1987. — Vol. 326, no. 6116. — P. 865–867.
- [63] *Moore C. H.* Carbonate Diagenesis and Porosity. Developments in sedimentology. — Elsevier, 1989. — P. 337. — ISBN: 9780444874153.
- [64] *Morse J. W., Arvidson R. S., Lüttge A.* Calcium Carbonate Formation and Dissolution // *Chemical Reviews*. — 2007. — Vol. 107, no. 2. — P. 342–381.
- [65] *Paquette J., Reeder R. J.* Relationship between surface structure, growth mechanism, and trace element incorporation in calcite // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 1995. — Vol. 59, no. 4. — P. 735–749.
- [66] *Rademacher Laura K., Lundstrom Craig C., Johnson Thomas M., Sanford Robert A. et al.* Experimentally Determined Uranium Isotope Fractionation During Reduction of Hexavalent U by Bacteria and Zero Valent Iron // *Environmental Science & Technology*. — 2006. — Vol. 40, no. 22. — P. 6943–6948.
- [67] *Rasbury E. Troy, Cole Jennifer M.* Directly dating geologic events: U–Pb dating of carbonates // *Reviews of Geophysics*. — 2009. — Vol. 47, no. 3. — P. RG3001.
- [68] *Reeder R. J.* Interaction of divalent cobalt, zinc, cadmium, and barium with the calcite surface during layer growth // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 1996. — Vol. 60, no. 9. — P. 1543–1552.
- [69] *Reeder R. J., Lamble G. M., Northrup P. A.* XAFS study of the coordination and local relaxation around Co^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , and Ba^{2+} trace elements in calcite // *American Mineralogist*. — 1999. — Vol. 84, no. 7–8. — P. 1049–1060.

- [70] Reeder R. J., Nugent M., Lamble G. M., Tait C. D., Morris D. E. Uranyl Incorporation into Calcite and Aragonite: XAFS and Luminescence Studies // *Environmental Science & Technology*. — 2000. — Vol. 34, no. 4. — P. 638–644.
- [71] Roberts N. M. W., Drost K., Horstwood M. S. A., Condon D. J. et al. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) U–Pb carbonate geochronology: strategies, progress, and limitations // *Geochronology*. — 2020. — Vol. 2, no. 1. — P. 33–61.
- [72] Romaniello Stephen J., Herrmann Achim D., Anbar Ariel D. Uranium concentrations and $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ isotope ratios in modern carbonates from the Bahamas: Assessing a novel paleoredox proxy // *Chemical Geology*. — 2013. — Vol. 362. — P. 305–316.
- [73] Rosman K. J. R., Taylor P. D. P. Isotopic Compositions of the Elements 1997 // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. — 1998. — Vol. 27, no. 6. — P. 1275–1287.
- [74] Rud'ko S. V., Kuznetsov A. B., Petrov P. Yu., Sitkina D. R., Kaurova O. K. Pb–Pb dating of the Dal'nyaya Taiga Group in the Ura uplift of southern Siberia: Implications for correlation of C-isotopic and biotic events in the Ediacaran // *Precambrian Research*. — 2021. — Vol. 362. — P. 106285.
- [75] Russell Ann D, Emerson Steven, Nelson Bruce K, Erez Jonathan, Lea David W. Uranium in foraminiferal calcite as a recorder of seawater uranium concentrations // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 1994. — Vol. 58, no. 2. — P. 671–681.
- [76] Saltzman M. R., Thomas E. Carbon Isotope Stratigraphy // *The Geologic Time Scale*. — Elsevier, 2012. — P. 207–232. — URL:
- [77] Sarangi S., Gopalan K., Srinivasan R. Small scale sampling for Pb–Pb dating of marbles: Example from the Sargur supracrustal rocks, Dharwar Craton, South India // *Precambrian Research*. — 2007. — Vol. 152, no. 1–2. — P. 83–91.
- [78] Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallographica Section A*. — 1976. — Vol. 32, no. 5. — P. 751–767.

- [79] Shannon R. D., Prewitt C. T. Effective ionic radii in oxides and fluorides // *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. — 1969. — Vol. 25, no. 5. — P. 925–946.
- [80] Sial A. N., Gaucher C., Ramkumar M., Ferreira V. P. Chemostratigraphy as a Formal Stratigraphic Method // *Chemostratigraphy Across Major Chronological Boundaries* / Ed. by A. N. Sial, C. Gaucher, M. Ramkumar, V. P. Ferreira. — American Geophysical Union, 2018. — P. 1–25.
- [81] Sturchio N. C., Antonio M. R., Soderholm L., Sutton S. R., Brannon J. C. Tetravalent Uranium in Calcite // *Science*. — 1998. — Vol. 281, no. 5379. — P. 971–973.
- [82] Stylo Malgorzata, Neubert Nadja, Wang Yuheng, Monga Nikhil et al. Uranium isotopes fingerprint biotic reduction // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. — 2015. — Vol. 112, no. 18. — P. 5619–5624.
- [83] Swart P. K. The geochemistry of carbonate diagenesis: The past, present and future // *Sedimentology*. — 2015. — Vol. 62, no. 5. — P. 1233–1304.
- [84] Swart Peter K., Oehlert Amanda M. Revised interpretations of stable C and O patterns in carbonate rocks resulting from meteoric diagenesis // *Sedimentary Geology*. — 2018. — Vol. 364. — P. 14–23.
- [85] Taylor P. N., Kalsbeek F. Dating the metamorphism of Precambrian marbles: Examples from Proterozoic mobile belts in Greenland // *Chemical Geology: Isotope Geoscience section*. — 1990. — Vol. 86, no. 1. — P. 21–28.
- [86] Tissot François L.H., Chen Cindy, Go Benjamin M., Naziemiec Magdalena et al. Controls of eustasy and diagenesis on the $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ of carbonates and evolution of the seawater ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) during the last 1.4 Myr // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 2018. — Vol. 242. — P. 233–265.
- [87] Urey H. C. The thermodynamic properties of isotopic substances // *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. — 1947. — P. 562.

- [88] Valley J. W. Stable isotope geochemistry of metamorphic rocks // *Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes* / Ed. by J. W. Valley, H. P. Taylor, J. R. O'Neil. — De Gruyter, 1986. — Vol. 16. — P. 445–490. — URL:
- [89] Veizer J., Ala D., Azmy K., Bruckschen P. et al. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Phanerozoic seawater // *Chemical Geology*. — 1999. — Vol. 161, no. 1–3. — P. 59–88.
- [90] Vermeesch P. IsoplotR: a free and open toolbox for geochronology // *Geoscience Frontiers*. — 2018. — Vol. 9, no. 5. — P. 1479–1493.
- [91] Weyer S., Anbar A. D., Gerdes A., Gordon G. W. et al. Natural fractionation of $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 2008. — Vol. 72, no. 2. — P. 345–359.
- [92] Williams G. E., Schmidt P. W. Shuram–Wonoka carbon isotope excursion: Ediacaran revolution in the world ocean's meridional overturning circulation // *Geoscience Frontiers*. — 2018. — Vol. 9, no. 2. — P. 391–402.
- [93] Windley B. F., Alexeiev D., Xiao W., Kröner A., Badarch G. Tectonic models for accretion of the Central Asian Orogenic Belt // *Journal of the Geological Society*. — 2007. — Vol. 164, no. 1. — P. 31–47.
- [94] Wingate M. T. D., Pisarevsky S. A., Gladkochub D. P., Donskaya T. V. et al. Geochronology and paleomagnetism of mafic igneous rocks in the Olenek Uplift, northern Siberia: Implications for Mesoproterozoic supercontinents and paleogeography // *Precambrian Research*. — 2009. — Vol. 170, no. 3. — P. 256–266.
- [95] Wright K., Cygan R. T., Slater B. Impurities and nonstoichiometry in the bulk and on the (10 $\bar{1}$ 4) surface of dolomite // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 2002. — Vol. 66, no. 14. — P. 2541–2546.
- [96] Yakubchuk A. Architecture and mineral deposit settings of the Altaid orogenic collage: a revised model // *Journal of Asian Earth Sciences*. — 2004. — Vol. 23, no. 5. — P. 761–779.
- [97] Zeebe R. E., Wolf-Gladrow D. CO_2 in seawater: equilibrium, kinetics, isotopes. — Elsevier Oceanography Series 65, 2001. — P. 346.

- [98] Zhang Feifei, Dahl Tais W., Lenton Timothy M., Luo Genming et al. Extensive marine anoxia associated with the Late Devonian Hangenberg Crisis // *Earth and Planetary Science Letters*. — 2020a. — Vol. 533. — P. 115976.
- [99] Zhang Feifei, Lenton Timothy M., del Rey Álvaro, Romaniello Stephen J. et al. Uranium isotopes in marine carbonates as a global ocean paleoredox proxy: A critical review // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 2020b. — Vol. 287. — P. 27–49.
- [100] Zhang Feifei, Shen Shu-zhong, Cui Ying, Lenton Timothy M. et al. Two distinct episodes of marine anoxia during the Permian-Triassic crisis evidenced by uranium isotopes in marine dolostones // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 2020c. — Vol. 287. — P. 165–179.
- [101] Zhang Feifei, Xiao Shuhai, Romaniello Stephen J., Hardisty Dalton et al. Global marine redox changes drove the rise and fall of the Ediacara biota // *Geobiology*. — 2019a. — Vol. 17, no. 6. — P. 594–610.
- [102] Zhang Feifei, Xiao Shuhai, Romaniello Stephen J., Hardisty Dalton et al. Global marine redox changes drove the rise and fall of the Ediacara biota // *Geobiology*. — 2019b. — Vol. 17, no. 6. — P. 594–610.
- [103] Авдонцев Н. А. Гранитоиды Гарганской глыбы. — Ленинград : Наука, Ленингр. отд., 1967. — С. 99.
- [104] Алексеев Д. В., Худолей А. К., Дюфрейн С. Э. Палеопротерозойские и неопротерозойские кварциты киргизского Северного Тянь-Шаня: обоснование возраста по результатам датирования обломочных цирконов // *Доклады Российской Академии Наук. Науки о Земле*. — 2020. — Vol. 491, no. 2. — P. 5–9.
- [105] Анисимова И. В., Левицкий И. В., Сальникова Е. Б., Котов А. Б. и др. Возраст фундамента Гарганской глыбы (Восточный Саян): результаты U–Pb геохронологических исследований // *Изотопные системы и время геологических процессов (Материалы IV Российской конференции по изотопной геохронологии, 2–4 июня 2009 г., Санкт-Петербург)*. — 2009. — С. 34–35.

- [106] *Арсентьев В. П., Волколаков Ф. К.* Протерозойские образования Восточного Саяна // *Геология СССР*. — 1964. — Т. 35, № 1. — С. 69–87.
- [107] *Беличенко В. Г., Боос Р. Г.* Проблемы стратиграфии докембрия и раннего палеозоя восточной части Восточного Саяна и прилегающих районов Хамар-Дабана // Проблема возраста геологических образований Восточной Сибири, итоги и дальнейшие направления исследований с целью подготовки к изданию Геолкарты-50. — Иркутск, 1984. — С. 15–20.
- [108] *Беличенко В. Г., Бутов Ю. П., Добрецов Н. Л.* Геология и метаморфизм Восточного Саяна. — Новосибирск : Наука, 1988. — С. 192.
- [109] *Беличенко В. Г., Резницкий Л. З., Гелетий Н. К., Барааш И. Г.* Тувино-Монгольский массив и его восточное обрамление // Геология, геохимия и геофизика на рубеже XX и XXI веков (Матер. Всероссийской научной конф.). — Иркутск, 2002. — С. 19–21.
- [110] *Беличенко В. Г., Резницкий Л. З., Гелетий Н. К., Барааш И. Г.* Тувино-Монгольский массив (к проблеме микроконтинентов Палеоазиатского океана) // *Геология и геофизика*. — 2003. — Т. 6. — С. 554–565.
- [111] *Беличенко В. Г., Резницкий Л. З., Макрыгина В. А., Барааш И. Г.* Террейны Байкал-Хубсугульского фрагмента Центрально-Азиатского подвижного пояса палеозой. Состояние проблемы // Геодинамическая эволюция литосферы Центрально-Азиатского подвижного пояса. От океана к континенту. Т. 1. Материалы совещания. — Иркутск : ИЗК СО РАН, 2006. — С. 37–40.
- [112] *Берзин Н. А.* Зона Главного разлома Восточного Саяна. — М. : Наука, 1967. — С. 147.
- [113] *Боос Р. Г.* Палеозой Тункинских гольцов Восточного Саяна. — Новосибирск : Наука, 1991. — С. 144.
- [114] *Бузиков И. П., Другова Г. М.* Конгломераты в архее Тункинских гольцов (хребет Восточный Саян) // *Труды лаборатории геологии докембрия*. — 1960. — № 9. — С. 374–385.

- [115] Бузиков И. П., Обручев С. В. Новые данные по стратиграфии протерозоя Тункинских гольцов Восточного Саяна // *Доклады АН СССР*. — 1961. — Т. 137, № 4. — С. 919–922.
- [116] Бутов Ю. П. Находки палеозойской фауны в окинской свите (Восточный Саян) // *ДАН СССР*. — 1980. — Т. 252, № 1. — С. 167–170.
- [117] Бутов Ю. П. Палеозойские осадочные отложения Саяно-Байкальской горной области (проблемы стратиграфии, характерные формации, рудоносность). — Улан-Удэ : БНЦ СО РАН, 1996. — С. 151.
- [118] Бутов Ю. П., Минина О. Р., Неберикутина Л. М., Трегуб Т. Ф., Катюха Ю. П. Сагансайрская свита — эталон позднепалеозойско-мезозойской молассы Бурятского Восточного Саяна // *Вестн. Воронеж. ун-та. Геология*. — 2001. — Т. 12. — С. 87–101.
- [119] Вишневецкая И. А., Летникова Е. Ф. Хемостратиграфия венд-кембрийских карбонатных отложений осадочного чехла Тувино-Монгольского микроконтинента // *Геология и геофизика*. — 2013. — Т. 54, № 6. — С. 741–763.
- [120] Вишневецкая И. А., Летникова Е. Ф., Прошенкин А. И., Маслов А. В. и др. Вороговская серия венда Енисейского кряжа: хемостратиграфия и данные U–Pb-датирования детритовых цирконов // *Доклады Академии наук*. — 2017. — Т. 476, № 3. — С. 311–315.
- [121] Геологическая карта СССР масштаба 1:200000. Лист М-47-VI. Серия Восточно-Саянская. Объяснительная записка / Сост. А. Л. Самбург ; Под ред. В. П. Арсентьев. — М. : Недра, 1968. — С. 52.
- [122] Геологическая карта СССР масштаба 1:200000. Лист М-48-I. Серия Восточно-Саянская / Сост. А. Л. Самбург ; Под ред. В. П. Арсентьев. — Ленинград : Картографическая фабрика ВАГТ, 1969.
- [123] Горохов И. М., Кузнецов А.Б., Овчинникова Г. В., Ножкин А. Д. и др. Изотопный состав Pb, Sr, O и C в метакарбонатных породах дербинской свиты (Восточный Саян): хемостратиграфическое и геохронологическое значение // *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. — 2016. — Т. 24, № 1. — С. 3–22.

- [124] Горохов И. М., Кузнецов А. Б., Азимов П. Я., Дубинина Е. О. и др. Sr- и С-изотопная хемотратиграфия метакарбонатных пород палеопротерозойской сортавальской серии, Фенноскандинавский щит, Северное Приладожье // *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. — 2021. — Т. 29, № 2. — С. 3–22.
- [125] Горохов И. М., Кузнецов А. Б., Мележик В. А., Константинова Г. В., Мельников Н. Н. Изотопный состав стронция в верхнеятулийских доломитах туломозерской свиты // *Доклады Академии наук*. — 1998. — Т. 360, № 4. — С. 533–536.
- [126] Горохов И. М., Семихатов М. А., Баскаков А. В., Кутявин Э. П. и др. Изотопный состав стронция в карбонатных породах рифея, венда и нижнего кембрия Сибири // *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. — 1995. — Т. 3, № 1. — С. 3–33.
- [127] Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1 : 1 000 000 (третье поколение). Алдано-Забайкальская серия. Лист М-48. Улан-Удэ. Объяснительная записка. / Сост. В. С. Платов, А. А. Савченко, А. М. Игнатов и др. ; Под ред. В. Е. Руденко. — СПб : Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2009. — С. 271.
- [128] Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1 : 1 000 000 (третье поколение). Серия Алтае-Саянская. Лист N-45 – Новокузнецк. Объяснительная записка. / Сост. Г. А. Бабин, Н. И. Гусев, А. А. Юрьев и др. ; Под ред. Г. А. Бабин. — СПб : Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2007. — С. 665.
- [129] Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1 : 1 000 000 (третье поколение). Серия Алтае-Саянская. Лист М-47 – Кунгуртуг. Объяснительная записка. / Сост. Ю. С. Александровский, М. И. Семенов, Т. А. Шаталина и др. ; Под ред. В. Е. Руденко. — СПб : Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2011. — С. 273.
- [130] Дмитриева Н. В., Туркина О. М., Ножкин А. Д. Геохимические особенности метатерригенных пород Арзыбейского и Дербинского блоков неопротерозойского аккреционного пояса юго-западного обрамления Сибирского кратона: реконструкция источников сноса и условий образования осадков // *Литосфера*. — 2006. — Т. 3. — С. 28–44.
- [131] Додин А. Л., Конников А. З., Маньковский В. К., Тащилов А. Ф. Стратиграфия докембрийских образований Восточного Саяна. — М. : Недра, 1968. — С. 278.

- [132] Дьяконов Ю. С. Стандартные образцы фазового состава для рентгенографического количественного фазового анализа // Каталог. Вып. 2. — Ленинград : ВСЕГЕИ, 1991. — С. 154.
- [133] Ильин А. В. О Тувино-Монгольском массиве // *Материалы по региональной геологии Африки и Зарубежной Азии.* — 1971. — С. 67–73.
- [134] Катюха Ю. П., Рогачев А. М. О возрасте мангатгольской, дабанжалгинской свит и окинской серии Восточного Саяна // *Геология и геофизика.* — 1983. — Т. 5. — С. 68–78.
- [135] Каурова О. К., Овчинникова Г. В., Горохов И. М. U-Th-Pb систематика докембрийских карбонатных пород: определение возраста формирования и преобразования карбонатных осадков // *Стратиграфия. Геологическая корреляция.* — 2010. — Т. 18, № 3. — С. 27–44.
- [136] Козаков И. К., Анисимова И. В., Сальникова Е. Б., Ковач В. П. и др. Рифейский метаморфический комплекс Сонгинского выступа раннекаледонского супертеррейна Центральной Азии // *Изотопные системы и время геологических процессов (Материалы IV Российской конференции по изотопной геохронологии).* Т. 1. — СПб : ИГГД РАН, 2009а. — С. 249–251.
- [137] Козаков И. К., Кирнозова Т. И., Ковач В. П., Плоткина Ю. В., М. Фугзан М. Кристаллические комплексы Тарбагатайского выступа раннекаледонского супертеррейна Центральной Азии: геодинамические следствия // *Изотопные системы и время геологических процессов (Материалы IV Российской конференции по изотопной геохронологии).* Т. 1. — СПб : ИГГД РАН, 2009б. — С. 246–249.
- [138] Козаков И. К., Козловский А. М., Ярмолюк В. Д., Ковач В. П. и др. Кристаллические комплексы Тарбагатайского блока раннекаледонского супертеррейна Центральной Азии // *Петрология.* — 2011. — Т. 19, № 4. — С. 445–464.
- [139] Коробейников В. П., Исаков В. М., Абрамов А. В., др. и. Стратиграфия верхнего докембрия Восточной Тувы // *Верхний докембрий Алтае-Саянской складчатой области (Тр. СНИИГГиМС).* — 1979. — Т. 268. — С. 120–179.

- [140] *Коробов М. Н.* Биостратиграфия и полимерные трилобиты нижнего кембрия Монголии. — М. : Наука, 1989. — С. 204.
- [141] *Королюк И. К.* Расчленение кембрия и докембрия Восточной Сибири по строматолитам. // Междунар. геол. конгресс. XXI сессия. Докл. сов. геол. Пробл. 8. Стратиграфия позднего докембрия и кембрия. — М. : Изд-во АН СССР, 1960.
- [142] *Кочнев Б. Б., Кузнецов А. Б., Покровский Б. Г., Ситкина Д. Р., Смирнова З. Б.* Sr- и Sr-изотопная хемотратиграфия и Pb–Pb возраст карбонатных отложений Вороговской серии (неопротерозой), северо-запад Енисейского кряжа // *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. — 2019. — Т. 27, № 5. — С. 97–112.
- [143] *Кочнев Б. Б., Кузнецов А. Б., Ситкина Д. Р., Крамчанинов А. Ю.* Sr-изотопная хемотратиграфия и Pb–Pb возраст карбонатных отложений рифея Хараулахского поднятия (северо-восточная окраина Сибирской платформы) // *Геология и геофизика*. — 2021. — Т. 62, № 3. — С. 466–478.
- [144] *Крылов И. Н.* Рифейские и нижнекембрийские строматолиты Тянь-Шаня и Каратау. Геологический институт, Труды Вып. 171. — М. : Наука, 1967. — С. 89.
- [145] *Кузмичев А. Б.* Тектоническое значение палеозойского гранитного магматизма в байкалидах тувино-монгольского массива // *Геотектоника*. — 2000. — Т. 6. — С. 76–92.
- [146] *Кузмичев А. Б.* Раннебайкальские тектонические события в Тувино-Монгольском массиве: коллизия островной дуги и континента // *Геотектоника*. — 2001. — Т. 3. — С. 44–59.
- [147] *Кузмичев А. Б.* Тектоническая история Тувино-Монгольского массива: раннебайкальский, позднебайкальский и раннекаледонский этапы. — М. : ПРОБЕЛ-2000, 2004. — С. 192.
- [148] *Кузмичев А. Б., Ларионов А. Н.* Сархойская серия Восточного Саяна: неопротерозойский (~770-800 млн лет) вулканический пояс андийского типа // *Геология и геофизика*. — 2011. — Т. 52, № 7. — С. 875–895.

- [149] Кузмичев А. Б., Ларионов А. Н. Неопротерозойские островные дуги Восточного Саяна: длительность магматической активности по результатам датирования вулканокластике по цирконам // *Геология и геофизика*. — 2013. — Т. 54, № 1. — С. 45–57.
- [150] Кузмичев А. Б., Падерин И. П., Антонов А. В. Позднерифейский Борисихинский офиолитовый (Енисейский кряж): U–Pb возраст и обстановка формирования // *Геология и геофизика*. — 2008. — Т. 49, № 12. — С. 1175–1188.
- [151] Кузнецов А. Б., Алексеев Д. В., Каурова О. К., Ситкина Д. Р. Sr-изотопная характеристика и Pb–Pb-возраст мезопротерозойских карбонатов Киргизского Северного Тянь-Шаня // *Доклады Российской Академии Наук. Науки о Земле*. — 2022. — Т. 506, № 2. — С. 127–134.
- [152] Кузнецов А. Б., Васильева И. М., Ситкина Д. Р., Смирнова З. Б., Каурова О. К. Возраст карбонатных пород и фосфоритов в чехле Тувино-Монгольского микроконтинента // *Доклады Академии наук*. — 2018. — Т. 479, № 1. — С. 44–48.
- [153] Кузнецов А. Б., Горохов И. М., Азимов П. Я., Дубинина Е. О. Sr- и C-хемостратиграфический потенциал палеопротерозойских осадочных карбонатов в условиях среднетемпературного метаморфизма: мраморы Рускеалы, Карелия // *Петрология*. — 2021. — Т. 29, № 2. — С. 172–194.
- [154] Кузнецов А. Б., Крупенин М. Т., Овчинникова Г. В., Горохов И. М. и др. Формирование и преобразование карбонатных пород и сидеритовых руд бакальской свиты нижнего рифея (Южный Урал): Sr-изотопная характеристика и Pb–Pb возраст // *Литология и полезные ископаемые*. — 2005. — Т. 3. — С. 227–249.
- [155] Кузнецов А. Б., Летникова Е. Ф., Вишневская И. А., Константинова Г. В. и др. Sr-хемостратиграфия карбонатных отложений осадочного чехла Тувино-Монгольского микроконтинента // *Доклады Академии наук*. — 2010. — Т. 432, № 3. — С. 350–355.
- [156] Кузнецов А. Б., Летникова Е. Ф., Терлеев А. А., Константинова Г. В., Кутявин Э. П. Sr-изотопная хемостратиграфия карбонатных отложений Енисейской серии, хребет Азыртал восточного склона Кузнецкого Алатау // *Доклады Академии наук*. — 2009. — Т. 424, № 4. — С. 510–516.

- [157] Кузнецов А. Б., Овчинникова Г. В., Семихатов М. А., Горохов И. М. и др. Sr изотопная характеристика и Pb–Pb возраст карбонатных пород саткинской свиты, нижнерифейская бурзянская серия Южного Урала // *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. — 2008. — Т. 16, № 2. — С. 16–34.
- [158] Кузнецов А. Б., Семихатов М. А., Горохов И. М. Возможности стронциевой изотопной хемотратиграфии в решении проблем стратиграфии верхнего протерозоя (рифей и венда) // *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. — 2014. — Т. 22, № 6. — С. 3–25.
- [159] Кузнецов А. Б., Семихатов М. А., Маслов А. В., Горохов И. М. и др. Sr- и C-изотопная хемотратиграфия типового разреза верхнего рифея (Южный Урал): новые данные // *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. — 2006. — Т. 14, № 6. — С. 25–53.
- [160] Левицкий И. В., Левицкий В. И., Ефремов С. В. Петрология и геохимия пород фундамента Гарганской глыбы (Восточный Саян) // *Известия Сибирского отделения РАН. Геология, поиски и разведка рудных месторождений*. — 2014. — Т. 4, № 47. — С. 43–55.
- [161] Летникова Е. Ф., Гелетий Н. К. Карбонатные отложения венд-кембрийского чехла Тувино-Монгольского микроконтинента // *Литология и полезные ископаемые*. — 2005. — Т. 2. — С. 192–204.
- [162] Летникова Е. Ф., Кузнецов А. Б., Вишневская И. А., Терлеев А. А., Константинова Г. В. Геохимические и изотопные (Sr, C, O) характеристики венд-кембрийских карбонатных отложений хр. Азыр-Тал (Кузнецкий Алатау): хемотратиграфия и обстановки седиментогенеза // *Геология и геофизика*. — 2011. — Т. 52, № 10. — С. 1466–1487.
- [163] Лиханов И. И., Ножкин А. Д. Геохимия, обстановки формирования и возраст метавулканитов Исаковского террейна Енисейского кряжа — индикаторы ранних этапов эволюции Палеоазиатского океана // *Геохимия*. — 2018. — Т. 4. — С. 308–320.
- [164] Овчинникова Г. В., Васильева И. М., Семихатов М. А., Горохов И. М. и др. Возможности Pb–Pb датирования карбонатных пород с нарушенными U–Pb системами: миньярская свита стратотипа верхнего рифея, Южный Урал // *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. — 2000. — Т. 8, № 6. — С. 3–19.

- [165] Овчинникова Г. В., Васильева И. М., Семихатов М. А., Кузнецов А. Б. и др. U–Pb систематика карбонатных пород протерозоя: инзерская свита стратотипа верхнего рифея, Южный Урал // *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. — 1998. — Т. 6, № 4. — С. 20–31.
- [166] Овчинникова Г. В., Кузнецов А. Б., Васильева И. М., Горохов И. М. и др. Pb–Pb возраст преобразований осадочных фосфоритов в нижнерифейских карбонатных отложениях, саткинская свита Южного Урала // *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. — 2008. — Т. 16, № 1. — С. 35–40.
- [167] Овчинникова Г. В., Кузнецов А. Б., Васильева И. М., Горохов И. М., Летникова Е. Ф. U–Pb возраст и Sr-изотопная характеристика надтиллитовых известняков неопротерозойской цаганоломской свиты, бассейн р. Дзабхан, Западная Монголия // *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. — 2012. — Т. 20, № 6. — С. 28–40.
- [168] Овчинникова Г. В., Кузнецов А. Б., Горохов И. М., Летникова Е. Ф., Каурова О. К. Pb–Pb возраст и Sr-хемостратиграфия известняков сорнинской свиты, хребет Азыр-Тал Кузнецкого Алатау // *Доклады Академии наук*. — 2011. — Т. 437, № 2. — С. 220–223.
- [169] Овчинникова Г. В., Кузнецов А. Б., Мележик В. А., Горохов И. М. и др. Pb–Pb возраст ятулийских карбонатных пород: туломозерская свита юго-восточной Карелии // *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. — 2007. — Т. 15, № 4. — С. 20–33.
- [170] Овчинникова Г. В., Семихатов М. А., Васильева И. М., Горохов И. М. и др. Pb–Pb возраст известняков среднерифейской малгинской свиты, Учуро-Майский регион Восточной Сибири // *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. — 2001. — Т. 9, № 6. — С. 3–16.
- [171] Осокин П. В. Центрально-Азиатская фосфоритовая провинция (стратиграфия и фосфоритоносность) : Диссертация в виде научного доклада... д.г.-м.н. / П. В. Осокин ; Улан-Удэ, ГИ СО РАН. — 1999. — С. 121.
- [172] Осокин П. В., Тыжинов А. В. Тиллоидные (микститовые) образования Окино-Хубсугульского фосфоритоносного бассейна (Восточный Саян, Северо-Западная Монголия) // *Литология и полезные ископаемые*. — 1998. — Т. 2. — С. 162–176.

- [173] *Покровский Б. Г., Летникова Е. Ф., Самыгин С. Г.* Изотопная стратиграфия боксонской серии, венд — кембрий Восточного Саяна // *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. — 1999. — Т. 7, № 3. — С. 23–41.
- [174] *Резницкий Л. З., Демонтьёрова Е. И., Бараш И. Г., Хунг Ц.-Х., Чунг С.-Л.* Нижний возрастной предел и источники метатерригенных пород аллохтона Тункинских гольцов (Восточный Саян) // *Доклады Академии наук*. — 2015. — Т. 461, № 6. — С. 691–695.
- [175] *Резницкий Л. З., Сальникова Е. Б., Бараш И. Г., Беличенко В. Г. и др.* Верхняя возрастная граница аккреции террейнов северо-западной части восточного сегмента Центрально-Азиатского складчатого пояса // *Доклады Академии наук*. — 2007. — Т. 414, № 4. — С. 79–83.
- [176] *Резницкий Л. З., Травин А. В., Беличенко В. Г., Школьник С. И., Бараш И. Г., Летникова Е. Ф.* ^{40}Ar – ^{39}Ar -возраст полифациального метаморфизма осадочно-вулканогенных толщ Тункинских гольцов (Восточный Саян) // *Доклады Академии наук*. — 2013. — Т. 448, № 6. — С. 684–688.
- [177] *Роцектаев П. А., Беличенко В. Г., Воронцова Г. А., Боос Р. Г.* Новые данные о возрасте сагансайрской свиты (Восточный Саян) // *Геология и геофизика*. — 1984. — Т. 1. — С. 134–140.
- [178] *Роцектаев П. А., Катюха Ю. П., Рогачев А. М.* Основные черты стратиграфии юго-восточной части Восточного Саяна // *Стратиграфия позднего докембрия и палеозоя Средней Сибири*. — Новосибирск : Наука. Сиб. отд-ние, 1983. — С. 19–43.
- [179] *Рябинин А. Б., Буслов М. М., Жимулев Ф. И., Травин А. В.* Позднепалеозойская складчато-покровная структура Тункинских гольцов Восточного Саяна (южное обрамление Сибирской платформы) // *Геология и геофизика*. — 2011. — Т. 52, № 12. — С. 2087–2109.
- [180] *Сацук Ю. И.* Геология ятулия Онего-Сегозерского водораздела. — Ленинград : Наука, 1988. — С. 96.

- [181] Семихатов М. А., Кузнецов А. Б., Подковыров В. Н., Бартли Дж., Давыдов Ю. В. Юдомский комплекс стратотипической местности: С-изотопные хемотратиграфические корреляции и соотношение с вендом // *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. — 2004. — Т. 12, № 5. — С. 3–29.
- [182] Семихатов М. А., Овчинникова Г. В., Горохов И. М., Кузнецов А.Б. и др. Изотопный возраст границы среднего и верхнего рифея: Pb–Pb геохронология карбонатных пород лахандинской серии, Восточная Сибирь // *Доклады Академии наук*. — 2000. — Т. 372, № 2. — С. 216–221.
- [183] Семихатов М. А., Овчинникова Г. В., Горохов И. М., Кузнецов А.Б. и др. Pb–Pb изохронный возраст и Sr-изотопная характеристика верхне-юдомских карбонатных отложений (венд Юдомо-Майского прогиба, Восточная Сибирь) // *Доклады Академии наук*. — 2003. — Т. 393, № 1. — С. 83–87.
- [184] Семихатов М. А., Серебряков С. Н. Венд и нижний кембрий юго-восточной части Восточного Саяна // *Изв. АН СССР. Сер. геол.* — 1967. — Т. 4. — С. 87–102.
- [185] Семихатов М. А., Серебряков С. Н. Сибирский гипостратотип рифея. — М. : Наука, 1983. — С. 224.
- [186] Ситкина Д. Р., Кузнецов А. Б., Константинова Г. В., Турченко Т. Л. Изотопный возраст и корреляция карбонатных пород араошейской свиты, Тункинские Гольцы, Восточный Саян // *Геология и геофизика*. — 2022. — Т. 63, № 8. — С. 32–35.
- [187] Ситкина Д. Р., Кузнецов А. Б., Смирнова З. Б. Возраст карбонатных пород агарингольской свиты (северная Монголия): возможности Pb–Pb датирования // *Вестник Санкт-Петербургского университета. Науки о Земле*. — 2017а. — Т. 62, № 2. — С. 192–208.
- [188] Ситкина Д. Р., Кузнецов А. Б., Смирнова З. Б. Палеогеография и возраст карбонатных пород складчатого обрамления Сибирской платформы // *Геодинамическая эволюция литосферы Центрально-Азиатского подвижного пояса (от океана к континенту): Материалы совещания. Вып. 15*. — Иркутск : ИЗК СО РАН, 2017б. — С. 252–253.

- [189] Скопинцев В. Г. Геологическое строение и полезные ископаемые верховьев рек Гарган, Урик, Китой, Олот; результаты поисковых работ на участке Китойском (Восточный Саян) // Отчет Самартинской и Китойской партий. Кн. 1. — 1995. — С. 319.
- [190] Скрипников М. С., Кузнецов А. Б., Ветлужских Л. И., Каурова О. К. Разнообразие археоциат и Sr-хемостратиграфия нижнего кембрия Западного Забайкалья (Удино-Витимская и Бирамьино-Янгудская зоны) // Доклады Российской Академии Наук. Науки о Земле. — 2021. — Т. 501, № 2. — С. 184–191.
- [191] Соколов В. А., Галдобина Л. П., Рылеев А. В., Сацук Ю. И. и др. Геология, литология и палеогеография ятулия Центральной Карелии. — Труды инст. изд. — Петрозаводск: Институт геологии КФ АН СССР, 1970. — С. 366.
- [192] Ставский Э. Ф., Роцектаев П. А., и др. Геологическое строение и полезные ископаемые бассейна р. Шумак. Листы N-47-144-Г, N-48-133-В (а, в), М-47-12-Б (а, б). Отчет по работам Шумакской ПСП за 1970–1973 гг. — Улан-Удэ, 1973.
- [193] Стратифицированные и интрузивные образования Киргизии / Под ред. К. О. Осмонбетов, В. И. Кнауф, В. Г. Королев. — Фрунзе: Илим, 1982. — С. 357.
- [194] Стратотип рифея. Стратиграфия, геохронология / Под ред. Б. Н. Келлер, Н. М. Чумаков. — М.: Наука, 1983. — С. 194.
- [195] Фор Г. Основы изотопной геологии. — М.: Мир, 1989. — С. 590.
- [196] Хоментовский В. В. О вымыве мелких окаменелостей в древние толщи и связанных с ними проблемах стратиграфии // Геология и геофизика. — 1985. — Т. 1. — С. 6–12.
- [197] Школьник С. И., Беличенко В. Г., Резницкий Л. З. Высокомагнезиальные пикрит-базальтовые ассоциации Тункинского террейна (Байкал-Хубсугульский регион) как индикатор спрединга окраинного бассейна // Геология и геофизика. — 2013. — Т. 54, № 2. — С. 203–218.
- [198] Школьник С. И., Летникова Е. Ф., Беличенко В. Г., Прошенкин А. И. и др. U–Pb датирование методом LA-ICP-MS детритовых цирконов из метатерригенных отложений венд-

кембрийского чехла Тувино-Монгольского микроконтинента (Тункинские Гольцы, Восточный Саян) // *Доклады Академии наук.* — 2014. — Т. 454, № 4. — С. 1–4.

- [199] *Шуколюков Ю. А.* Продукты деления тяжелых элементов на Земле. — М. : Недра, 1982. — С. 126.
- [200] *Шуколюков Ю. А., Горохов И. М., Левченков О. А.* Графические методы изотопной геологии. — М. : Недра, 1974. — С. 207.

SAINT-PETERSBURG STATE UNIVERSITY

Manuscript copyright

Sitkina Daria Romanovna

**Pb–Pb age and correlation of Precambrian and Early Paleozoic
carbonate rocks of the Tunka Ridge, Eastern Sayan**

Scientific specialty 1.6.4. Mineralogy, Crystallography, Geochemistry,
geochemical methods of mineral exploration

DISSERTATION

submitted for the degree of the candidate
of geological and mineralogical sciences

Translation from Russian

Scientific supervisor: Doctor of
Geological and Mineralogical Sciences
A. B. Kuznetsov

Saint Petersburg
2023

CONTENTS

Introduction	143
1 Possibilities of the U–Pb method for determining the age of sedimentary carbonate rocks	148
1.1 Theoretical background of U–Pb dating	148
1.2 U and Pb in carbonate rocks and minerals	150
1.3 Limitations of the method and problems of the open isotope system	153
1.4 Sampling strategy	155
1.5 Examples of Pb–Pb dating of carbonate rocks	157
2 Geological settings of the Eastern Sayan	176
2.1 Tuva-Mongolian massif	176
2.1.1 Crystalline basement	177
2.1.2 Riphean sedimentary cover	179
2.1.3 Vendian-Cambrian sedimentary cover	180
2.2 Analogues of carbonate rocks of the Tuva-Mongolian massif in the area of the Tunka Ridge	184
2.2.1 Autochthon	187
2.2.2 Allochthon	193
2.2.3 Neoautochthon	195
3 Analytical procedure	198
3.1 Preparatory stage	198
3.2 Main Stage	200

4 Petrographic, mineralogical and isotope-geochemical study of carbonate rocks of the Tunka Ridge	202
4.1 Araoshey Formation	202
4.2 Bokson (undivided) Group	210
4.3 Irkut Formation	218
5 U–Pb (Pb–Pb) isotope system study results of carbonate rocks of the Tunka Ridge	227
5.1 Araoshey Formation	227
5.2 Bokson (undivided) Group	229
5.3 Irkut Formation	230
6 Geochronological results and correlation	236
6.1 Cambrian carbonate rocks	236
6.1.1 Araoshey Formation	236
6.1.2 Bokson (undivided) Group	239
6.1.3 Correlation and geodynamic interpretation	241
6.2 Proterozoic carbonate rocks	244
6.2.1 Irkut Formation	244
6.2.2 Correlation and geodynamic interpretation	247
Conclusions	250
References	251

Introduction

Research relevance

Carbonate rocks are widespread in various geological environments. Calcite and other carbonate minerals form both in sedimentary, magmatic, metamorphic and hydrothermal processes. When deposited in sea water, the ability of carbonate minerals to capture a sufficient amount of uranium allows them to be used to obtain direct geochronological information. Such data are of great importance in deciphering the history of the formation of sedimentary basins, regional correlation, reconstruction of paleogeographic, tectonic and geodynamic settings. The applied significance of geochronological data is also associated with the compilation of modern sets of medium- and small-scale state geological maps.

This study is dedicated to U–Pb/(Pb–Pb) dating of Precambrian and Early Paleozoic carbonate rocks of the Araoshey Formation, the Bokson (undivided) Group, and the Irkut Formation. These sedimentary sequences are located in the southeastern part of the Eastern Sayan mountain range (or Tunka Ridge), which is part of the southern folding frame of the Siberian Platform. This region has been at the epicenter of several orogeny phases due to collisional events, which have significantly affected the preservation of the original stratigraphic sequences. Therefore, the age boundaries of their accumulation are based only on controversial paleontological finds and a general understanding of the geological history of the region. The obtained geochronological data allows for the assessment of the sedimentation age and epigenetic recrystallization of the East Sayan carbonate rocks, their regional correlation, and conclusions about the evolution of tectonic structures within which they are located.

Research goal and objectives

The main *goal* of the dissertation is to determine the Pb–Pb age of the carbonate rocks of the Araoshey Formation, the Bokson (undivided) Group, and the Irkut Formation of the

Tunka Ridge of the Eastern Sayan. To achieve this goal, the following tasks were solved:

1. lithological study of sections of three carbonate complexes;
2. petrographic study of carbonate rocks to determine the ratio of primary and secondary carbonate phases;
3. determination of the mineral composition of carbonate rocks using X-ray phase analysis;
4. geochemical analysis to determine the concentration of minor elements — *Mn, Fe, Sr* and estimate the degree of diagenesis of carbonate rocks based on geochemical criteria (*Mg/Ca, Mn/Sr, Fe/Sr*);
5. isotope study to determine the preservation of Rb–Sr and *C* isotopic systems;
6. determination of the isotopic composition of *Pb* and *U* in carbonate rocks to calculate the age of carbonate rocks.

Affirmative defenses

1. The least altered limestones (with $Mn/Sr \leq 0.2$, $Fe/Sr \leq 1.3$) of the Araoshey Formation and the least altered dolomites ($Mn/Sr \leq 0.7$, $Fe/Sr \leq 1.9$) of the Bokson (undivided) Group discovered in the Tunka Ridge have a Pb–Pb age of 521 ± 21 and 529 ± 15 Ma, respectively.
2. The use of the method of stepwise dissolution for carbonate rocks of the Irkut Formation (Kyngarga River, Tunka Ridge) made it possible to separate two carbonate generations and determine the Pb–Pb age: for dolomite — 1566 ± 16 Ma, and for calcite — 947 ± 74 million years.
3. The obtained Pb–Pb ages and *Sr, C* chemostratigraphic characteristics for the carbonate rocks of the Araoshey Formation and the Bokson (undivided) Group in the Tunka Ridge of the Eastern Sayan allow us to correlate them with the reference Vendian–Cambrian section of the carbonate cover of the Tuva–Mongolian massif.

Samples and methods

The factual material the material underlying the work was obtained by the author during the three field seasons of 2016, 2017 and 2019. The collection contains about 100 samples of limestones and dolomites and represents two suites of Cambrian age and one suite of Mesoproterozoic age. The samples were taken in three sections along the coastal outcrops of the Ara-Oshey, Zhalga and Kyngarga rivers in the Tunka Ridge, a mountain range included in the Tunka National Park on the border of the Irkutsk region and the Republic of Buryatia.

The author performed analytical studies including petrographic analysis; chemical separation of *Ca*, *Mg*, *Mn*, *Fe*, *Sr* and chromatographic separation of *U* and *Pb* in the laboratory of isotope chemostratigraphy and geochronology of sedimentary rocks of Institute of Precambrian Geology and Geochronology, Russian Academy of Sciences (IPGG RAS); measurement of the contents of major and minor elements on an atomic emission spectrometer at the resource center of St. Petersburg State University «Methods for analyzing the composition of matter»; measurement of the contents of *U*, *Pb* and their isotopic composition in part of the samples on a thermal ionization mass spectrometer at the IPGG RAS.

On the basis of geochronological analysis, it has been established that the Araoshey Formation and the Bokson (undivided) Group are of Early Paleozoic age, and the Irkut Formation is of Precambrian age.

Possibilities of stepwise dissolution technique for separating carbonate phases of different ages in carbonate rocks from zones of tectonic and metamorphic transformation are shown.

Practical significance

The new U–Pb age data and the established *Sr* and *C* chemostratigraphic characteristics of the Araoshey Formation, the Bokson (undivided) Group, and the Irkut Formation of the Tunka Ridge can be used to update geological maps and for future geological surveys. The obtained Cambrian and Mesoproterozoic age for the studied carbonate rocks makes it possible to significantly correct the existing regional stratigraphic schemes.

Approbation of the work and publications

The main provisions of the work were reported at thematic conferences and meetings: Youth Scientific School-Conference Dedicated to the Memory of Corresponding Member K. O. Kratz and Academician F. P. Mitrofanov (KSC RAS, Apatity, 2016, IPGG RAS, St. Petersburg, 2017); All-Russian School of Students, Postgraduates and Young Scientists in Lithology (IGG UB RAS, Yekaterinburg, 2016, 2018); International conference of young scientists and specialists in memory of academician A. P. Karpinsky (VSEGEI, St. Petersburg, 2017); Geodynamic evolution of the lithosphere of the Central Asian mobile belt (from the ocean to the continent) (IEC SB RAS, Irkutsk, 2017, 2018); VII Russian Conference on Isotope Geochronology «Methods and geological results of studying isotopic geochronometric systems of minerals and rocks» (IGEM RAS, Moscow, 2018).

On the topic of the dissertation, 7 articles were published in peer-reviewed (WoS, Scopus, RSCI) scientific journals. The research was carried out within the framework of the scientific topics of the Laboratory of Isotope Chemostratigraphy and Geochronology of Sedimentary Rocks of the IPGG RAS. Some of the studies were supported by grants from the Russian Foundation for Basic Research № 18-05-00623, from the Russian Science Foundation № 18-17-00247 and grant № 075-15-2022-1100 from the Government of the Russian Federation (the author participated as a performer).

Structure and scope of work

The dissertation of 134 pages consists of an introduction, 6 chapters, a conclusion and a list of references, including 200 titles, contains 36 figures and 9 tables.

Acknowledgments

The dissertation research was carried out with the invaluable help and support of the supervisor of science, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences Anton Borisovich Kuznetsov, to whom the author sincerely thanks. The author expresses his deep gratitude for the comprehensive assistance to the entire staff of the Laboratory of Isotope Chemostratigraphy and Geochronology of Sedimentary Rocks of the IPGG RAS —

G. V. Konstantinova, T. L. Turchenko, T. S. Zaitseva, O. K. Kaurova, I. M. Gorokhov, et al. The author is especially grateful to Z. B. Smirnova, I. M. Vasilyeva and V. M. Savatenkov.

For help in organizing field work, the author is grateful to E. I. Demonterova (Institute of Earth Crust SB RAS), E. Yu. Semenei, V. S. Zharikov, S. I. Dril' (Institute of Geochemistry SB RAS).

The author is also grateful to Laurie Graham from the University of California for her help in analyzing the *C* and *O* isotope composition in carbonate rocks and to O. V. Volina from the Resource Center of St. Petersburg State University for her help with the atomic emission analysis.

And special thanks go to author's husband S. V. Malyshev for daily discussions on isotope geochronology, moral support, technical assistance and also dear parents and family for their love, unconditional support and encouragement during PhD study.

CHAPTER 1. Possibilities of the U–Pb method for determining the age of sedimentary carbonate rocks

1.1. Theoretical background of U–Pb dating

The radioactive decay of uranium to produce several stable isotopes is the basis for several important and widely used dating methods. There are three isotopes of uranium in nature — ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U , with abundances of 99.3, 0.7 and 0.005%, respectively, and four isotopes lead — ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb , with prevalence 1.5, 23.6, 22.6, 52.3% [Rosman and Taylor, 1998]. All isotopes of uranium are radioactive. The decay of ^{238}U starts the so-called uranium series, which includes ^{234}U as an intermediate daughter product and ends with a stable ^{206}Pb . The decay of ^{235}U forms an actinium series, which ends with a stable ^{207}Pb . ^{208}Pb is a decay product of ^{232}Th , and ^{204}Pb is a non-radiogenic isotope and is used as a stable reference isotope [Shukolyukov et al., 1974; Shukolyukov, 1982].

The half-life of ^{238}U is 4.468 billion years, ^{235}U is 703.8 million years, which is much longer than their daughter products. It follows from this that the described radioactive series satisfy the necessary condition for establishing a secular equilibrium [Faure, 1989]. If the mineral has a closed U–Pb system and secular equilibrium has been established, the rate of formation of a stable daughter product at the end of the radioactive decay chain is equal to the rate of decay of its parent isotope at the beginning of the chain. Thus, it can be assumed that the decay of uranium isotopes in minerals in which secular equilibrium has been established leads directly to the formation of the corresponding isotopes of lead. And the accumulation of radiogenic lead in such miners can be described by simple radioactive decay equations.

In closed systems, the decay of U into Pb is described by the equations:

$$^{206}\text{Pb} = ^{238}\text{U}(e^{\lambda_8 t} - 1) \quad (1.1)$$

$$^{207}\text{Pb} = ^{235}\text{U}(e^{\lambda_5 t} - 1) \quad (1.2)$$

where λ_8, λ_8 are the radioactive decay rate constants ^{238}U and ^{235}U , respectively, and t is the time elapsed after the mineral formed a closed system with respect to U, Pb and all intermediate children. Thus, the isotopic composition of lead in minerals containing uranium can be expressed in the form of equations:

$$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_i + \frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}(e^{\lambda_8 t} - 1) \quad (1.3)$$

$$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} = \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_i + \frac{^{235}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}(e^{\lambda_5 t} - 1) \quad (1.4)$$

where $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}, ^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, — isotope ratios of lead in the mineral at the time of analysis, $(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i, (^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_i$, — primary isotope ratio of Pb included in the mineral during its formation, $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}, ^{235}\text{U}/^{204}\text{Pb}$, — isotopic ratios during analysis, λ_8, λ_5 — decay constants of $^{238}\text{U}, ^{235}\text{U}$ respectively, and t — the time elapsed after the mineral formed a closed system with respect to U, Pb and all intermediate products [Faure, 1989; Shukolyukov, 1982]. Using isochronous graphic methods for determining the age [Shukolyukov et al., 1974], in the coordinates $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} - ^{235}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} - ^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ these equations represent straight lines of the form:

$$y = a + bx \quad (1.5)$$

(U–Pb isochrones), where a is the point of intersection with the y axis and corresponds to the initial isotopic ratio of Pb in the rock (mineral), and b is the slope of the regression line from which can be calculated age t :

$$t = \frac{\ln(\text{tg}\alpha + 1)}{\lambda} \quad (1.6)$$

Age determination is also possible using the $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratios using a combination of

the equations 1.3 and 1.4:

$$\frac{{}^{207}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb} - ({}^{207}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb})_i}{{}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb} - ({}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb})_i} = \frac{{}^{235}\text{U}}{{}^{238}\text{U}} \times \left[\frac{e^{\lambda_5 t} - 1}{e^{\lambda_8 t} - 1} \right] \quad (1.7)$$

where the ratio is ${}^{235}\text{U}/{}^{238}\text{U}$, which is a constant currently equal to 1/137.88 for all samples of normal isotopic uranium, both Earth and Moon, and meteorites. The exception is the Oklo uranium deposit in Africa, which was a natural nuclear reactor that operated about 1.8 billion years ago [Shukolyukov, 1982]. The analyzed rocks form a straight line in the coordinates ${}^{207}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$ – ${}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$ (Pb–Pb isochrone), the tangent of the slope of which allows us to calculate the age. In any series of cogenetic samples, the quality of the isochrone does not depend on recent losses of uranium and lead, but is determined only by the fact that the samples must have the same age, the same ratio of primary lead, and remain closed systems until chemical weathering begins [Faure, 1989].

Ideally, U–Pb geochronometers should contain a sufficient amount of U , as well as zero or low concentrations of the original (or “common”) Pb at the time of their formation. This is usually expressed as the ratio of original uranium to original Pb i.e. ${}^{238}\text{U}/{}^{204}\text{Pb}$, or μ . In addition, both parent and daughter isotopes must remain a closed system from formation to the present. Many geochronometers do not have such ideal criteria but still make good dating materials. As a rule, «regular» lead timepieces include low to high initial concentrations of lead that have a uniform composition (eg, titanite, apatite). Ideal criteria are extremely rare in carbonate rocks, but many have proven to be successful chronometers with total lead.

1.2. U and Pb in carbonate rocks and minerals

Carbonate rocks form in a wide variety of geological environments, both primary and secondary mineral phases, including diagenetic, biogenic, igneous, metamorphic, tectonic, and hydrothermal environments. The time of formation of carbonates varies from the early Precambrian to the present. Therefore, these rocks offer great potential for age determination of events of geological interest that are just beginning to be exploited.

To study the U–Pb system in carbonate rocks and minerals, it is important to under-

stand how these elements behave during sedimentation and diagenesis. The geochemistry of uranium and lead will be considered mainly in calcite and dolomite, since they are the most successful materials for dating [Rasbury and Cole, 2009; Roberts et al., 2020] in contrast to aragonite and high-magnesian calcite, which are metastable and during diagenesis turn into calcite and dolomite [Morse et al., 2007].

The process of incorporation of uranium and lead into carbonate minerals is still not well understood. The difficulty lies in the fact that the inclusion of these elements does not depend on thermodynamically determined distribution coefficients, but depends on many factors, such as the growth rate of the mineral, temperature, pH, Eh, $p\text{CO}_2$ and $\text{Ca}^{2+} : \text{CO}_3^{2-}$ ratio in solution, ion size and U complexation [Rasbury and Cole, 2009]. Also, depending on the stage of growth and the growing face, different [Paquette and Reeder, 1995; Reeder, 1996; Roberts et al., 2020] elements can be preferably included (Fig. 1).

Uranium enters seawater mainly with continental runoff and has a relatively high concentration — about 0.1–10 ppm [Chung and Swart, 1990; Reeder et al., 2000; Kelly et al., 2006]. In addition, a long residence time (> 1 million years) leads to an equalization of its content in sea water [Dunk et al., 2002]. Uranium has several oxidation states, first, oxidized U^{6+} with an ionic radius of 0.73\AA [Shannon, 1976], which always forms a uranyl ion UO_2^{2+} with oxygen with bond length UO — 1.8\AA [Burns, 1997]. And the reduced U^{4+} with an ionic radius of 0.89\AA [Shannon, 1976]. In sea water, uranium is present mainly in the hexavalent state in the form of the compound UO_2CO_3 , and during the precipitation of calcium carbonates, it can replace the CO_3^{2-} anion by $UO_2(CO_3)O_2^{2-}$ in the crystal lattice according to the reaction: $CaCO_3 + UO_2(CO_3)O_2^{2-} \leftrightarrow CaUO_2(CO_3)_2 + CO_3^{2-}$ [Russell et al., 1994; Kaurova et al., 2010]. N. Sturchio et al. [1998] also found tetravalent uranium in natural calcite. Their study showed that in a calcite sample taken from a zinc ore deposit in the Mississippi Valley, U^{4+} replaces Ca^{2+} in the crystal lattice with relatively little structural distortion. By Goldschmidt's rule, an ionic radius like Ca^{2+} and a larger charge suggests that U^{4+} can replace Ca^{2+} . This and several other similar works [Cole et al., 2004; Drake et al., 2018] showed even more promising U–Pb geochronology of carbonates, since tetravalent uranium is much less mobile than U^{6+} , but the inclusion of U^{4+} requires reducing conditions, which is almost impossible, for example, in marine shelf sedimentation of

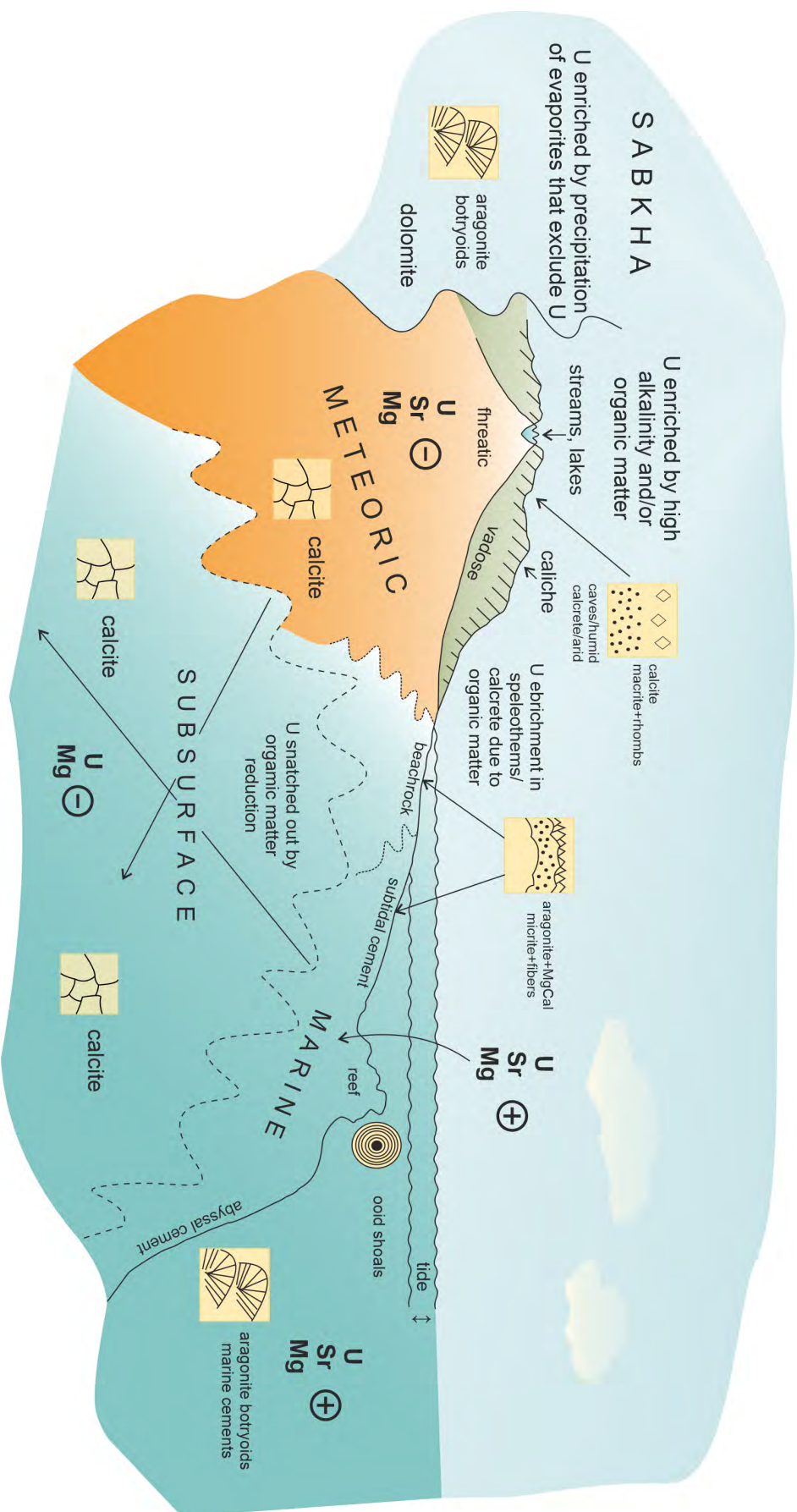


Figure 1: Illustration (after Rasbury and Cole [2009] modified) showing carbonate rocks of varying structure and texture formed in different hydrological environments and favorable settings for the deposition of carbonates with high U/Pb ratios.

calcite.

Lead in natural solutions exists mainly in the divalent state. Pb^{2+} has an ionic radius of 1.19\AA [Shannon and Prewitt, 1969], is reactive with particles, and is relatively insoluble in seawater. The content of lead is not uniform in the volume of the world's oceans and is about 0.005 ppm. Its entry into sea water is controlled by two sources — continental runoff and hydrothermal activity at the bottom of the oceans. Due to the short residence time in the ocean (no more than 50 years), its isotopic composition is not balanced and the isotope ratios in individual basins, as a rule, reflect the heterogeneity of Pb sources in the drift area. Under the oxidizing conditions of the upper layer of seawater, Pb can bind to the CO_3^{2-} anion to form the compound $PbCO_3$, but the concentration of such compounds rapidly decreases with depth due to adsorption of lead on clay minerals and organics [Kaurova et al., 2010]. R. Reeder et al. [1999] using X-ray studies also showed that Pb in natural and synthetic calcite can replace Ca in a lattice with a general expansion of the local environment, despite the fact that Ca^{2+} has a larger ionic radius (1.00\AA).

1.3. Limitations of the method and problems of the open isotope system

One of the main issues in dating carbonate rocks is understanding which geological event is being dated, as these rocks often form in complex, unstable, and long-lived systems. In order to successfully date rocks (minerals), a series of cogenetic samples is analyzed. Age calculation is possible if the samples meet the following [Rasbury and Cole, 2009; Kaurova et al., 2010] conditions: 1) they were formed at the same time t ; 2) during crystallization, they captured different amounts of ordinary Pb of the same isotopic composition; 3) throughout their existence, the samples were preserved as closed geochemical systems, that is, in addition to radioactive decay, there was no inflow or removal of U and Pb .

An important factor is the age of the dated material. When dating young rocks (< 10 Ma), the main problem is the sufficient amount of accumulated radiogenic Pb and the potential effect of the initial disequilibrium of daughter isotopes in uranium decay chains [Roberts et al., 2020]. Since both U decay chains contain long-lived daughter isotopes such as ^{234}U , ^{230}Th and ^{226}Ra in the ^{238}U decay chain, as well as ^{231}Pa in the ^{235}U decay chain. Of all the ^{234}U has the longest half-life and can affect U–Pb data. Without correction for the

excess of this isotope, one can obtain an overestimated $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ ratio and a younger age of the sample. The latter, however, matters if the ratios $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}-^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ are used to determine the age.

In the case of the analysis of ancient carbonates, the tendency of carbonate rocks to secondary changes becomes the main obstacle. Most marine carbonates go through several stages of diagenesis, including dissolution, recrystallization, and cementation under the influence of sea and meteoric waters. The tendency of uranium to migrate out of a primary carbonate sediment depends on many factors, such as the degree of disequilibrium between carbonate and diagenetic fluid, the water/rock ratio during diagenesis, the degree of dissolution, and the rate of diagenetic reaction [Land, 1980; Banner and Hanson, 1990; Maliva, 1998; Fantle et al., 2020; Zhang et al., 2019a, 2020b]. In addition, the redox state of pore water during diagenesis plays an important role in the behavior of uranium [Romaniello et al., 2013; Zhang et al., 2019b, 2020a]. During diagenesis under marine conditions, the reducing state of pore water is associated with the decomposition of organic matter. This process leads to the fractionation of uranium isotopes during the reduction of U^{6+} to U^{4+} and the incorporation of ^{238}U into secondary minerals [Rademacher et al., 2006; Weyer et al., 2008; Romaniello et al., 2013; Stylo et al., 2015; Andersen et al., 2014, 2017; Brown et al., 2018; Chen et al., 2018; Tissot et al., 2018]. Despite this, the uranium isotope composition of the primary sediment can be preserved if the composition of the sediment [Banner and Hanson, 1990; Higgins et al., 2018] dominates in the composition of the diagenetic fluid. This becomes possible because uranium in the U^{4+} form tends to become a low mobility element.

Meteoric diagenesis has a particularly strong effect on carbonate rocks. It can occur in both the vadose and phreatic zones, as well as in freshwater and mixed-freshwater marine environments [Swart and Oehlert, 2018]. In the vadose zone, the dissolution and recrystallization of carbonates can affect the initial isotopic composition of uranium due to the migration of U^{6+} under oxygen conditions. In the phreatic zone, the authigenic input of uranium may be associated with the restoration of pore water [Chen et al., 2018]. In general, the influence of meteoric waters depends on the initial isotopic composition of uranium and its redox history in the [Zhang et al., 2020b] meteor system.

The process of dolomitization can also affect the conduction of uranium in carbonate rocks. However, A. Hermann and co-authors [2018] in their work on the study of Jurassic dolomites of southern Germany attributed the lack of correlation between $\delta^{238}\text{U}$ and $\delta^{13}\text{C}$ or $\delta^{18}\text{O}$ with the fact that dolomitization did not change the isotopic composition of uranium, despite significant changes in the systems of stable isotopes. In addition, the study of dolomites in modern [Romaniello et al., 2013], Phanerozoic [Brennecke et al., 2011; Lau et al., 2016; Elrick et al., 2017; Zhang et al., 2020b] and Precambrian [Zhang et al., 2020b] carbonate sequences showed that syngenetic and early diagenetic dolomite can reflect the uranium isotopic composition of seawater. However, this process is accompanied by a high content of fluids and there is a high probability, especially in the later stages, of uranium migration and fractionation.

Lead, during diagenesis, generally behaves as an inert element and is not able to migrate from the primary marine sediment as easily as uranium. However, in the course of their post-sedimentary history, carbonate rocks can become enriched in Pb from the diagenetic fluid, silicate component, and sulfide impurities contained in the carbonates themselves. Also, when interacting with low-temperature fluids, carbonate rock can be enriched in lead from associated silicate rocks [Sarangi et al., 2007; Kaurova et al., 2010].

Thus, the safety of the U–Pb isotope system is practically not affected by such diagenetic processes as dissolution, recrystallization, and precipitation. Presumably, it is the composition and amount of the diagenetic fluid, together with the redox state of the pore waters of the sediments, that are the main factors determining the migration of uranium during the post-sedimentary evolution of carbonates [Herrmann et al., 2018; Chen et al., 2018; Zhang et al., 2020a,c].

1.4. Sampling strategy

Sampling is a large and important step in the dating of carbonate material. The selection procedure can differ significantly depending on the age of which geological process needs to be determined. To solve stratigraphic problems and obtain an accurate and precise Pb–Pb age of marine sedimentary carbonate rocks, a multi-stage sampling scheme is used, based on field, petrographic, mineralogical and geochemical studies. Such a consistent se-

lection, as far as possible, allows us to exclude samples with signs of a disturbed U–Pb system [Gorokhov et al., 1995; Ovchinnikova et al., 2001; Kuznetsov et al., 2014].

During field sampling, traces of post-diagenetic changes, such as cracks, veins, and the presence of detritus, are visually identified. Samples near tectonic and metamorphic zones are the most difficult to collect, since in such cases it is difficult to determine the age of which event will be obtained as a result. However, it should be noted that in some cases, when secondary changes affected only the surface of carbonate grains, the age of sedimentation can be determined even in metacarbonate rocks [Gorokhov et al., 2016; Kuznetsov et al., 2021].

Petrographic study involves the study of textures and structures of carbonates at the micro level. In thin sections of carbonate rocks at the micro level, signs of secondary changes are assessed, such as veinlets, cracks, the amount of detrital component, organic matter, dissolution/recrystallization, and the presence of several carbonate generations.

The next step in pre-sampling is mineral analysis. Its main task is to determine the ratio of calcite/dolomite in the rock, as well as to determine the mineral composition of the silicate component of the sample.

To assess the degree of diagenesis of marine carbonates, a geochemical test plays an important role. The following elemental and isotopic characteristics are commonly used: $\delta^{18}\text{O}$, *Mn*, *Fe* and *Sr* abundances, *Mn/Sr*, *Fe/Sr*, *Mg/Ca* ratios. Low content of *Mn* and *Fe*, high content of *Sr*, low ratios of *Mn/Sr*, *Fe/Sr* are characteristic of carbonate deposits with minimal influence of post-sedimentation processes [Banner and Hanson, 1990; Gorokhov et al., 1995; Kaufman and Knoll, 1995; Veizer et al., 1999; Jacobsen and Kaufman, 1999; Rasbury and Cole, 2009; Kaurova et al., 2010; Ovchinnikova et al., 2012; Kuznetsov et al., 2014; Lau et al., 2016; Gorokhov et al., 2016; Herrmann et al., 2018; Chen et al., 2018; Zhang et al., 2020c] The value of $\delta^{18}\text{O}$ in carbonate rock depends on the temperature of the sedimentation medium, the value of $\delta^{18}\text{O}$ of the sedimentary fluid, the mineral composition of the rock, the pH of the solution, any kinetic effects manifested in the process of sedimentation [Urey, 1947; Epstein and Mayeda, 1953; Emrich et al., 1970; Zeebe and Wolf-Gladrow, 2001; Cohen and McConnaughey, 2003] and is very sensitive to diagenetic changes. Typically, the best preserved carbonates are characterized by $\delta^{18}\text{O} > -8 \pm 2\text{‰}$

PDB [Veizer et al., 1999; Frimmel, 2010]. Variations in the Mg/Ca and Sr/Ca ratios are used to interpret mineral features (dolomitization, precipitation of aragonite and high magnesian calcite), which, however, does not affect the migration of uranium and the preservation of the U–Pb system [Chen et al., 2016; Zhang et al., 2020c]. The Mn/Sr and Fe/Sr ratios are used to define secondary alterations based on the assumption that during diagenesis carbonate rocks are in contact with fluids enriched in Mn , Fe and depleted in Sr [Brand and Veizer, 1980; Gorokhov et al., 1995; Kuznetsov et al., 2005, 2008; Rasbury and Cole, 2009]. The values of the ratios $Mn/Sr \leq 0.2$ and $Fe/Sr \leq 5$ [Kuznetsov et al., 2006, 2008, 2009, 2014] are the most stringent of all proposed by different authors and are used to select limestone samples. Similar values have not been determined for dolomites, however, the probability of early dolomitization of carbonate sediment [Land, 1980; Montanez and Read, 1992; Swart, 2015] and their ability to preserve the isotopic and geochemical characteristics of seawater [Gorokhov et al., 1998; Lau et al., 2016; Elrick et al., 2017; Montanez and Read, 1992; Zhang et al., 2020a] allow using the same values as for limestones. The ratio $^{87}Sr/^{86}Sr$ is also used to select samples, since the preservation of the Rb–Sr system and the correspondence of the values of the strontium isotopic composition to those in the assumed geological period may indirectly indicate that U–Pb system in the rock remained closed [Kaurova et al., 2010; Gorokhov et al., 2016; Ovchinnikova et al., 2012].

Despite the fact that the persistence of the U–Pb system in post-sedimentary processes depends on many factors, the geochemical characteristics described above, placed in an accurate petrographic context, are reliable tools for selecting samples for geochronological study of carbonate material.

1.5. Examples of Pb–Pb dating of carbonate rocks

In Russia, the Laboratory of Isotope Chemostratigraphy and Geochronology of Sedimentary Rocks of the IPGG RAS is practically the only one in the country engaged in dating carbonate rocks by the U–Pb (Pb–Pb) method. Laboratory staff successfully dated the Precambrian and Early Paleozoic stratotype carbonate sections of the Southern Urals, the Baltic Shield and the Siberian Platform. Only some examples of applying this method to solving stratigraphic problems are described below (Fig. 2).

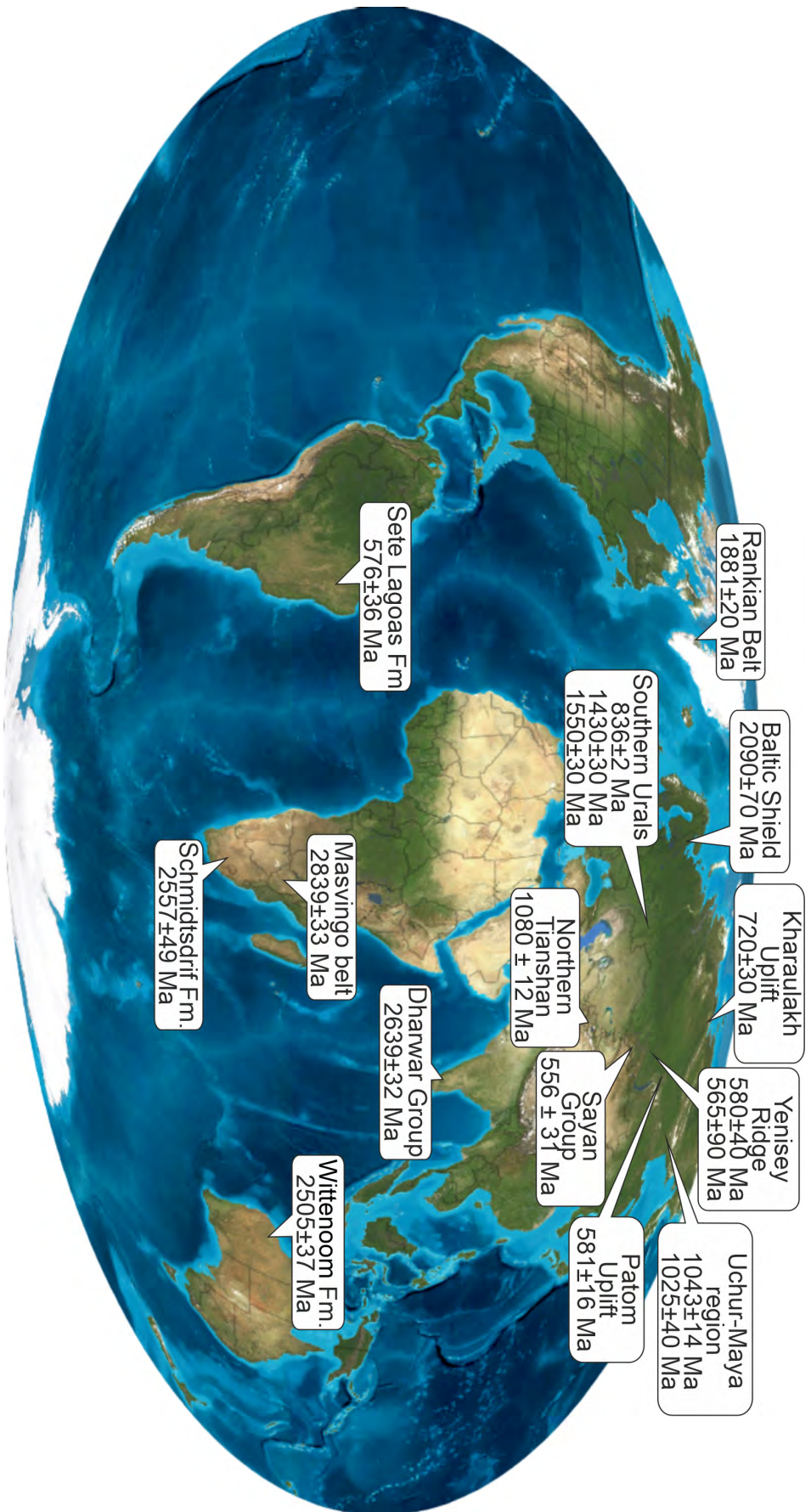


Figure 2: World map from the electronic resource deepimemaps.com with plotted carbonate formations dated by the Pb–Pb method.

Ural

The sections of the Burzyan and Karatav groups of the Bashkir anticlinorium of the Southern Urals are Lower and Upper Riphean stratotypes [Keller and Chumakov, 1983]. The Burzyan Group is divided into three correspondingly occurring formations: the Ai, Satka, and Bakal (Fig. 3a). The Ai Formation, about 2500 m thick, in the lower part is composed of sheets of alkaline basalts and porphyries, which are overlain by shales and siltstones. The Satka Formation (2300–2500 m) is composed mainly of dolomites with a limestone member in the upper part of the section. The Bakal Formation (1200–1300 m) consists of clayey shales, which overlie limestones with interlayers of shales, dolomites and siderites with a separate limestone unit. The Karatav Group consists of 6 formations with a total thickness of up to 5.5 km. The Zilmerdak and Krivoluk formations are composed of siliciclastic rocks. Katav, Inzer, Min'yar and Uk are represented mainly by carbonate rocks (Fig. 3b). The U–Pb system was studied in the carbonates of the Satka and Bakal formations of the Burzyan Group and the Inzer Formation of the Karatav Group [Ovchinnikova et al., 1998; Kuznetsov et al., 2005, 2008].

Samples of the Inzer Formation were studied in the west of the Bashkir anticlinorium and represented micritic and microsporite limestone [Ovchinnikova et al., 1998]. For Pb–Pb dating, samples were selected with ratios $Mn/Sr < 0.2$, $Fe/Sr < 5$, $Rb/Sr < 0.001$ and $\delta^{18}O$ from -7.5 to -8.5% PDB. Samples were treated with 1N NH_4OAc to separate carbonate phases of different ages. The calculated Pb–Pb age for unaltered phases is 836 ± 25 (MSWD = 3.9) and is determined as the age of early diagenesis of the Inzer sediments.

In the course of the isotope study of carbonates from the Kazymov Member of the Satka Formation and the Berezov Member of the Bakal Formation, the least altered samples were selected with ratios $Mn/Sr < 0.2$, $Fe/Sr < 5$, $Mg/Ca < 0.024$, $\delta^{87}Sr/^{86}Sr < 0.001$. To enrich the samples with the primary carbonate phase, the method of stepwise dissolution in 0.5N HBr was used. The middle fractions of the seven received were characterized by the highest values of $^{206}Pb/^{204}Pb$. The age obtained in the coordinates $^{206}Pb/^{204}Pb$ – $^{207}Pb/^{204}Pb$ is 1550 ± 30 Ma (MSWD = 0.7) and 1430 ± 30 Ma (MSWD = 4.6) for the Satka and Bakal formations, respectively, and was interpreted as the age of early diagenesis.

The obtained values of Pb–Pb age of carbonate rocks are in good agreement with the

Southern Urals

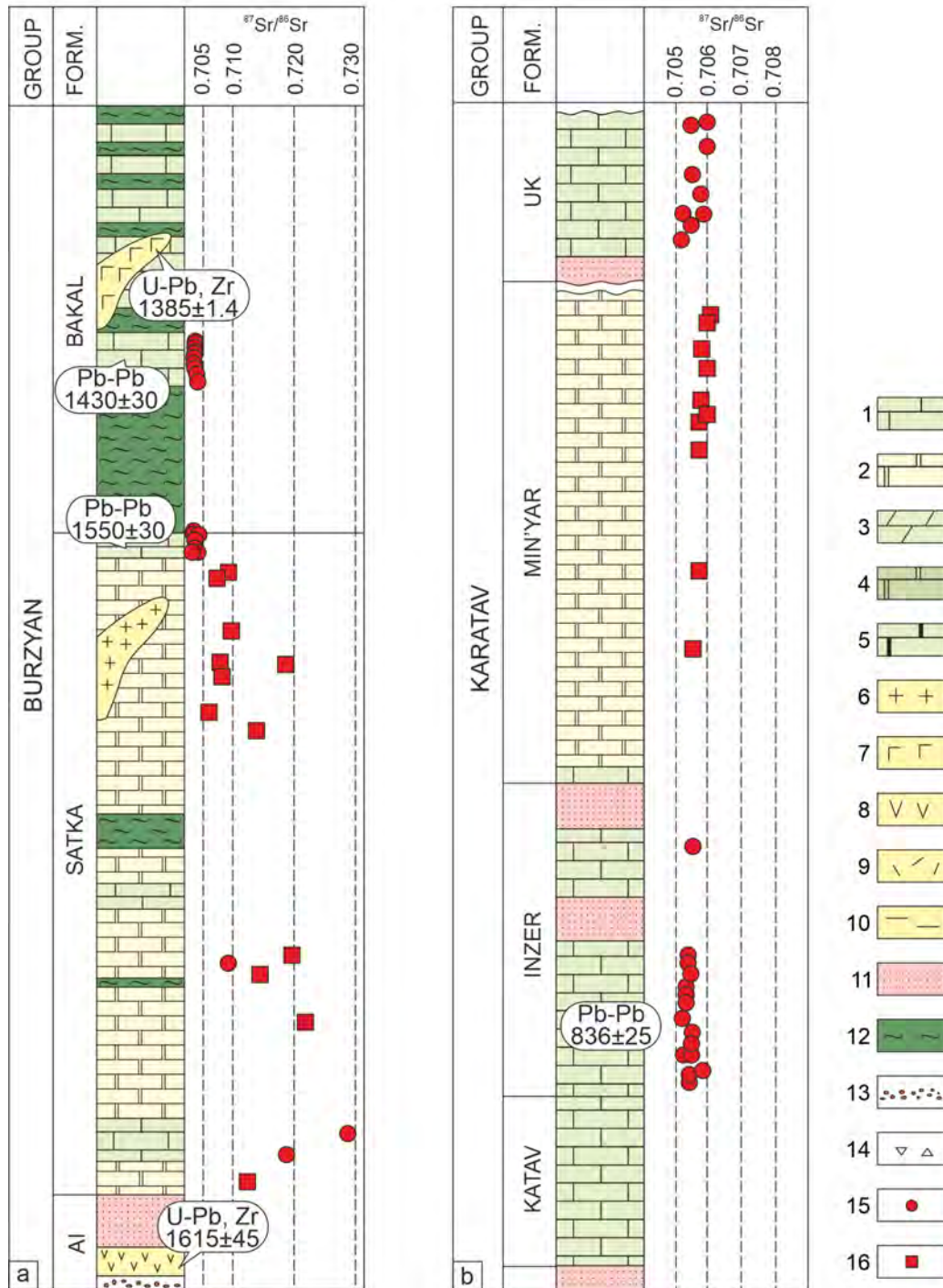


Figure 3: Stratigraphy of the Burzyan (a) and Karatav (b) groups of the Southern Urals. 1 – limestone, 2 – dolomite, 3 – marl, 4 – dolomitic limestone, 5 – marble, 6 – felsic intrusive rocks, 7 – mafic intrusive rocks, 8 – mafic extrusive rocks, 9 – felsic effusive rocks, 10 – phyllites, 11 – terrigenous rocks, 12 – shales, 13 – conglomerates, 14 – diamictites, 15 – $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio in limestones, 16 – in dolomites

value of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and the stratigraphic position of the formations in the section of the Lower Riphean of the Southern Urals.

Baltic Shield

On the Baltic Shield, typical Paleoproterozoic sections containing carbonate rocks are located in the southeast of Karelia in the Onega trough and on the Kola Peninsula in the Pechenga greenstone belt [Sokolov et al., 1970; Ovchinnikova et al., 2007]. The Lower Proterozoic complexes of the Baltic Shield are divided into six suprahorizons: Sumy, Sariolia, Jatulian, Ludician, Kalevian, Vepsian, covering a large period of geological time from 2.55 to 1.65 billion years. Carbonate rocks are present in the Jatulian superhorizon and are exposed in the Pechenga-Imandra-Varzug belt in the north, in the Kemi-Perapokhya, Kuasamo, Kainu belts in the northwest, in the Kiikhtelusvaara region in the southwest, and in the Karelian craton in the southeast. In the Onega structure in the southeast of the shield, there are the least metamorphosed Paleoproterozoic sections. They experienced low-temperature greenschist facies metamorphism in the interval 1.89–1.79 Ga [Sokolov et al., 1970; Satsuk, 1988]. Jatulian deposits with erosion and, in places, with weathering crust, overlie the Sariolian polymictic conglomerates, arkose sandstones, and tuffs of the main composition of the Seletskaya Formation and are unconformably overlain by the Ludicovian schungites of the Zaonezh Formation. The Jatulian superhorizon is divided into three correspondingly occurring formations: the quartzite-sandstone Yangozero Formation with a thickness of about 50–90 m, the volcanogenic Medvezhyegorsk Formation with a thickness of 30–70 m, and the variegated quartzite-carbonate Tulomozer Formation with a thickness of 400–800 m. The U–Pb system was studied in deposits of the Tulomozer Formation, which represents a typical section of the Jatulian in the Karelian region [Ovchinnikova et al., 2007].

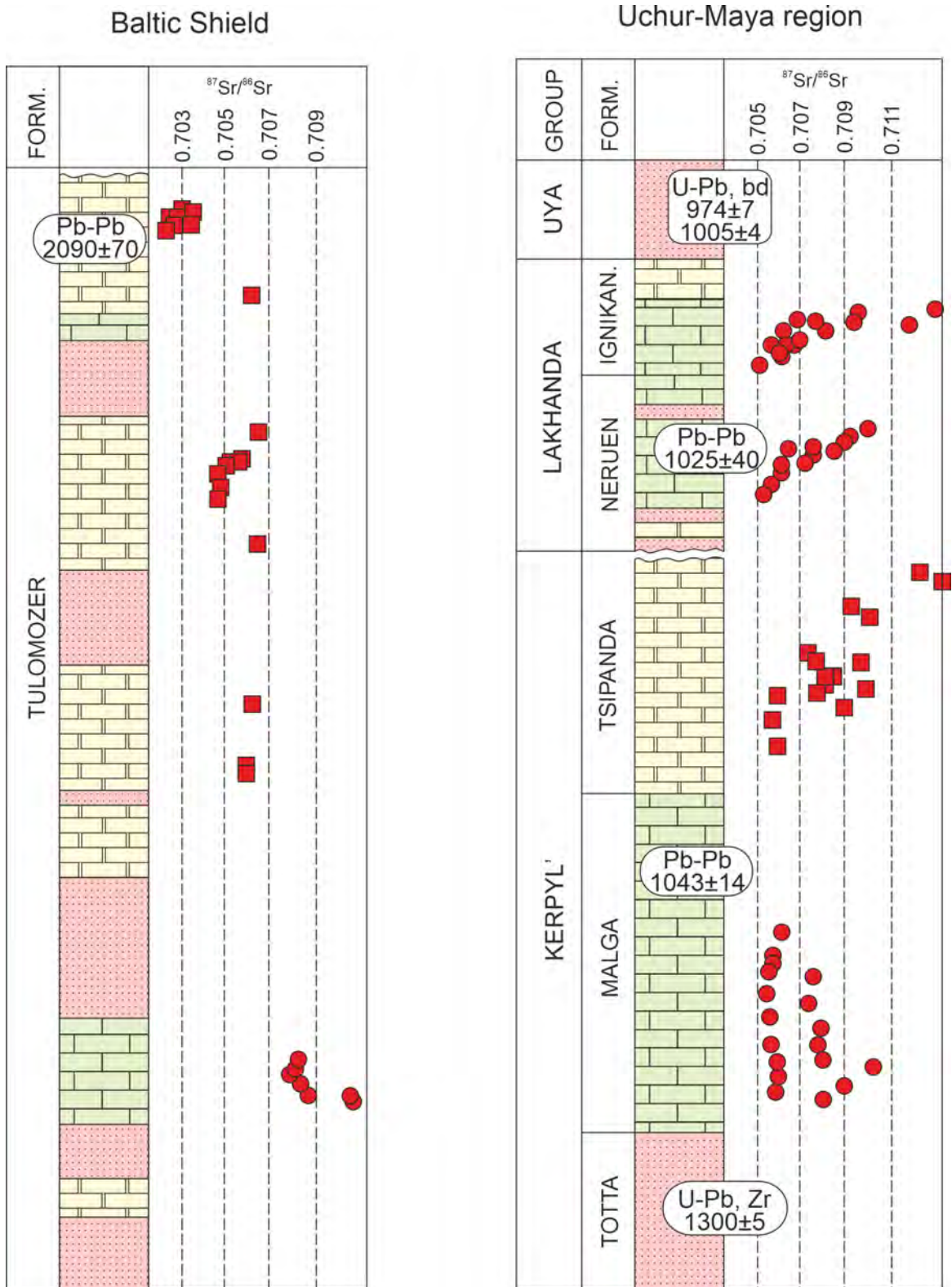


Figure 4: Stratigraphy of the Tulomozer Formation of the Baltic Shield (a) and the Kerpyl', Lakhanda, and Uya formation (b) of the Uchur-Maya region. Symbols see in Fig. 3.

The Tulomozer Formation is divided into eight units, five of which are carbonate rocks (Fig. 4a). Members with carbonate rocks are composed of layered and stromatolitic dolomites with a terrigenous admixture of quartz from 0.9 to 27.8%. Several members contain thin limestone packets. Dolomites and siltstones of the Tulomozer Formation contain dissolution breccia, pseudomorphs after gypsum-anhydrite crystals, and pseudomorphs after halite [Melezhik et al., 2005]. In the eastern part of the section, there are thin layers of magnesites.

Since the behavior of the U–Pb system under weak metamorphism is not well understood, it was assumed that the carbonates of the Tulomozer Formation would be only partially recrystallized. If recrystallization affected only the surface of mineral grains, then there is a possibility to detect premetamorphic phases in them. To separate the carbonate phases, various chemical reagents were used - ammonium acetate solution, hydrochloric and hydrobromic acids. At the first stage, the samples were treated with 1N NH_4OAc to remove surface contaminants. Then the same samples were dissolved in 0.5N HBr in three stages. Analysis of the three obtained fractions made it possible to divide the sediments into two groups, each of which represented a different paleobasin. Metamorphism led to a partial redistribution of Pb between the carbonate and silicate parts of the rock and the addition of Pb from the reacting fluid. The Pb–Pb age of the Tulomozer dolomites calculated from the least altered samples from the marine paleobasin and with the minimum amount of introduced Pb is 2090 ± 70 Ma (MSWD = 2.0). This age was in good agreement with other isotopic datings of the Jatulian volcanic rocks in the northern and western parts of the Baltic Shield [Ovchinnikova et al., 2007].

Siberian platform and its framing

Precambrian and Early Paleozoic carbonate rocks are especially widespread on the Siberian Platform and in its southern folded frame. Recently, the age of these rocks has been significantly refined, including using Pb–Pb dating. Below are some examples of dating carbonate rocks by this method.

Uchur-Maya region, southeast of the Siberian Platform

The region combines two large paleostructures — the Uchur-Maya plate, in which Precambrian and Cambrian deposits occur subhorizontally, and the Yudo-mo-Maya trough, in which the same deposits, but in a larger volume, compose large open folds complicated by reverse thrusts. [Semikhatov and Serebryakov, 1983]. Five groups are distinguished in these structures: Uchur, Aimchan, Kerpyl' and Lakhanda. Pb–Pb age was obtained for samples of the Kerpyl' [Ovchinnikova et al., 2001] and Lakhanda [Semikhatov et al., 2000] groups, which are part of the Siberian Riphean hypostratotype. The Kerpyl' Group, which rests unconformably on older Riphean and, in some places, on pre-Rifean rocks, is subdivided into the siliciclastic Totta (450–1100 m), limestone Malga (60–420 m) and dolomitic Tsipanda (190–450 m) Formations, connected by gradual transitions (Fig. 4b). The Lakhanda Group of predominantly carbonate composition, with an interruption and weathering crust, rests on the dolomites of the Tsipanda Formation. The section of the series consists of two formations, the Neryuen and the Ignikan. The isotopic study was carried out in the rocks of the Malga and Neryuen formations.

The Malga Formation is represented by thinly bedded micrites, which sometimes have microbial bedding and contain flakestone lenses, and at the top there are interlayers of bituminous carbonates. The carbonate rocks of the suite mainly have micritic and microsparitic structures with single veinlets of secondary recrystallization. Nine samples with silicate content $< 13\%$, $Mn/Sr < 0.2$, $Fe/Sr < 5$, $Mg/Ca < 0.066$, $Rb/Sr < 0.001$ were selected for analysis. Separation of non-cogenetic carbonates was carried out by successive dissolution of samples in *HBr* of various concentrations for 30 minutes at room temperature. The age obtained for the most radiogenic carbonate phases is 1043 ± 14 Ma (MSWD = 7.8).

The Neryuen Formation on the Uchur-Maya plate is represented by two members of a substantially clayey composition and a stratum of dolomites and limestones separating them. In the Yudomo-Maya trough, the suite is thicker and dominated by limestones. The U–Pb system was studied in nine limestone samples. The selection procedure is similar to the rocks of the Malga Formation. In one of the selected samples, the authors found small pyrite crystals and limonite rims. For chemical treatment of the samples, 0.5N *HBr* was chosen, since in this acid not only secondary carbonate phases, but also crystals of impurity

sulfides, and silicate minerals do not dissolve. The calculated Pb–Pb age of the limestones was 1025 ± 40 Ma (MSWD = 3.2). A distinctive feature of the Neryuen limestones was not an increase, but a consistent decrease in the radiogenicity of lead in fractions of stepwise dissolution. The authors attributed this to the fact that there are practically no secondary carbonate phases in the samples, and the progressive enrichment of lead in extracts occurs due to its extraction from pyrite and limonite contained in sulfide impurities. It was assumed that the sulfides contained in the deep-sea Neryuen rocks were formed at the stage of early diagenesis, during which the isotopic composition of lead between them and the limestones was balanced. Therefore, the obtained age was interpreted as the age of early diagenesis.

The Pb–Pb age of the Kerpyl' and Lakhanda groups corresponded to the stratigraphic position of the studied rocks in the Middle Riphean section and was consistent with the biostratigraphic and isotopic data for this region.

Kharaulakh uplift, northeast of the Siberian platform

Precambrian deposits in the section of the Kharaulakh uplift are represented in four formations — the Ukta, Eselekh, Neleger, and Sietachan formations (Fig. 5a). The Ukta Formation consists mainly of dolomitic limestones with a variety of columnar stromatolites, gently domed stromatolite bioherms, and brecciated carbonate rocks. The Eselekh Formation (320 m) is represented by an alternation of stromatolitic, biolaminite, and detrital dolomites and limestones. The Neleger Formation, about 160 m thick, is composed of dolomites with a predominance of limestones in the upper part of the section. The Sietachan Formation has a mixed carbonate-terrigenous composition, and its thickness is about 300 m.

Pb–Pb age was studied in carbonate rocks of the Eselekh Formation [Kochnev et al., 2021]. Eight samples were selected for the study with the ratio $Mn/Sr < 0.2$, $Fe/Sr < 3$ and $^{87}Sr/^{86}Sr = 0.70673–0.70715$. The chemical decomposition procedure included preliminary leaching of a sample sample of 0.03N *HCl*, which made it possible to remove up to 1–2% of surface contaminants and secondary carbonate generations. Next, the samples were dissolved in 1N *HCl* at room temperature. The measured ratios of $^{206}Pb/^{204}Pb$ and $^{207}Pb/^{204}Pb$ in limestones of the Eselekh Formation ranged from 20.336 to 38.979 and from

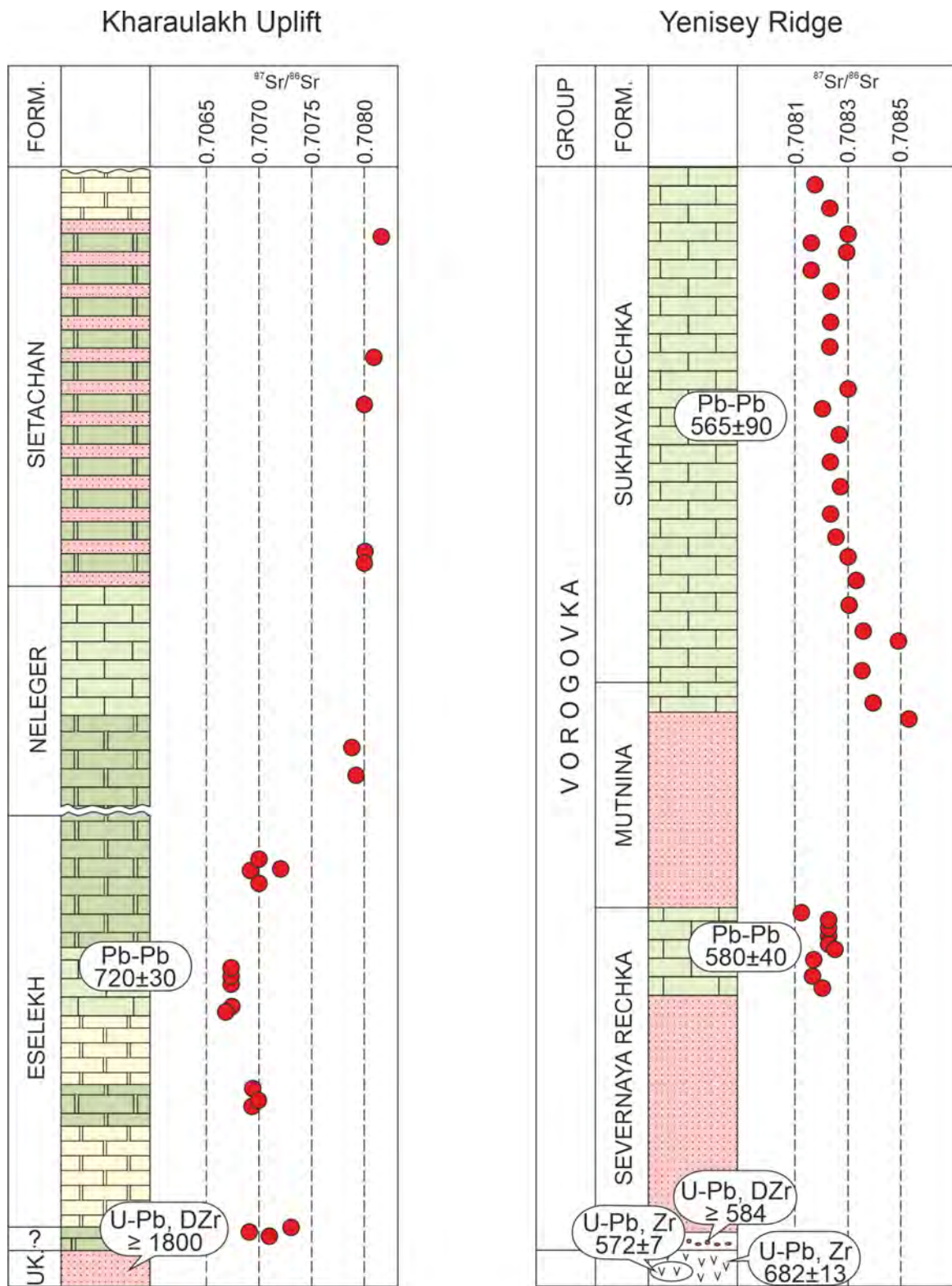


Figure 5: Stratigraphy of the Ukta, Eselekh, Neleger, and Sietachan formations of the Kharaulakh uplift (a) and the Vorogovka Group of the Yenisey Ridge (b). Symbols see Fig. 3.

15.644 to 16.828, respectively. The $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratio in limestones was in the range of 38.846–41.483, which is consistent with this ratio in Precambrian sedimentary carbonate

rocks and was interpreted as the absence of epigenetic thorogenic lead. The age of the limestones of the Eselekh Formation was obtained at 720 ± 30 Ma with a low MSWD of 1.9, which was in agreement with the previous results of carbon and strontium chemostratigraphy.

Vorogovka Group, Yenisey Ridge

The Vorogovka Group is mapped in the northwestern part of the Yenisey Ridge and is divided into three formations (Fig. 5b): Severnaya Rechka, Mutnina, and Sukhaya Rechka. Pb–Pb age was obtained for carbonate rocks of the Severnaya Rechka and Sukhaya Rechka formations in the stratotype section of the series in the lower reaches of the Vorogovka river [Kochnev et al., 2019]. The Severnaya Rechka Formation rests with unconformity on volcanic-sedimentary rocks of the Kiselikha Group with a U–Pb zircon age of 682 ± 13 Ma [Kuzmichev et al., 2008] and 572 ± 7 Ma [Likhanov and Nozhkin, 2018]. The lower part of the formation is composed of gravelstones, conglomerates, which are replaced by sandstones, siltstones and mudstones. The upper part consists of clayey, sandy and stromatolitic limestones with traces of dolomitization. The U–Pb age of the youngest clastic zircon cluster from the basal layers of the formation is 584 ± 3 [Vishnevskaya et al., 2017]. The Sukhaya Rechka Formation is essentially calcareous with lenses of sandstones and intraformational conglomerates.

The ratio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in the carbonate rocks of the Vorogovka Group is consistent along the section and varies from 0.70816 to 0.70828. The value of $\delta^{13}\text{C}$ in the carbonates of the upper part of the Severnaya Rechka Formation ranged from -1‰ to 1‰ PDB, increasing up to 2‰ PDB in the Sukhaya Rechka Formation. The U–Pb system was studied in 8 samples of the Severaya Rechka Formation and in 9 samples of the Sukhaya Rechka Formation. All selected limestones were characterized by the ratio $Mn/Sr < 0.2$, $Fe/Sr < 3$. Lead content was in the range of 0.17–2.01 ppm, and uranium — 0.15–0.27 ppm. The measured ratio of $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ in the North Rechen limestones is slightly higher than in the Sukhaya Rechka limestones and amounted to 21.632–38.283 and 19.807–25.555, respectively. The Pb–Pb age calculated in coordinates $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ – $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ for the Severnaya Rechka Formation was 580 ± 40 Ma, MSWD = 1.4, and for the Sukhaya Rechka Formation 565 ± 90 Ma. The obtained Pb–Pb age in combination with other isotopic data for the Vorogovka Group made

it possible to limit the time of its formation to the Ediacaran (Vendian).

Dal'nyaya Taiga Group, Patom Uplift

On the northeastern periphery of the Baikal-Patom folded zone, within the Ura uplift, Neoproterozoic deposits are exposed in the Dal'nyaya Taiga, Zhuya, and Trekhversta groups (Fig. 6a). The section of the Ura uplift is interesting in that it contains in a single sequence traces of «low-latitude» glaciations, complexes of acanthomorphic microfossils, occurrences of Cambrian small-shell fauna, and negative $\delta^{13}\text{C}$ anomalies similar to those in the Shuram, Vonoka, and EN3 formations of the Doushanto Formation, Oman, Australia and China respectively [Williams and Schmidt, 2018]. The Pb–Pb age was obtained for limestones of the Dal'nyaya Taiga Group, which underlies the Zhuya Group containing the «Shuram-Vonoka» anomaly [Rud'ko et al., 2021].

The Dal'nyaya Taiga Group is subdivided from bottom to top into the Bol'shoy patom, Barakun, Ura, and Kalancha formations. The Bol'shoy patom Formation is represented by a thick (up to 1100 m) stratum of diamictites of glacial origin comparable with the «Marino» glaciation. The overlying sandstones of the Barakun Formation with carbonate cement (about 150 m thick) contain traces of Vendian *Beltanelloides sorichevae*. The sandstones are overlain by a stratum (700–1000 m thick) of clayey-carbonate deposits, in which two limestone units are distinguished, separated by a silty mudstone unit. The Ura Formation (700–960 m thick) is represented by a sequence of silty mudstones interbedded with carbonate breccias and marls in the upper part. The Kalancha Formation (400 m thick) is represented by limestones and dolomites, as well as their clay varieties. Two positive $\delta^{13}\text{C}$ anomalies up to +9 and +15‰ PDB, separated by moderately positive $\delta^{13}\text{C}$ values at the base of the Kalancha Formation, are manifested in the carbonate rocks of the Dal'nyaya Taiga Group to +5‰ PDB, and the ratio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in them increases from 0.7075 to 0.7083. For Pb–Pb dating, two horizons of limestones of the Dal'nyaya Taiga Group were selected, which were characterized by the best preservation of the geochemical characteristics of the original sediment - the content of Sr from 649 to 3398 ppm, Fe from 210 to 2300 ppm, Mn from 4 to 77 ppm. The measurement of lead isotopic composition in the bulk carbonate component showed large variations in the $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratio. In the samples of the lower

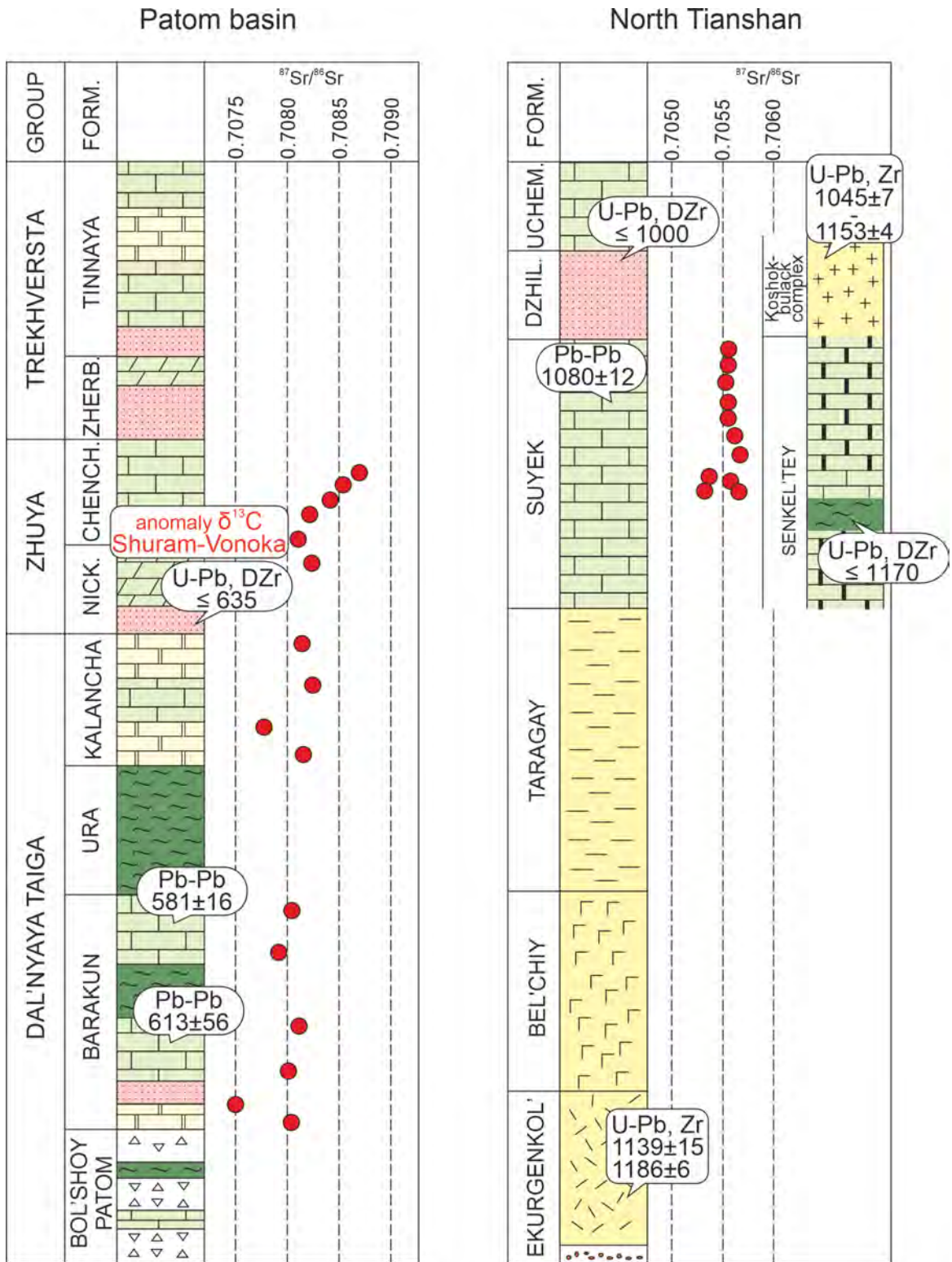


Figure 6: Stratigraphy of the Dal'nyaya Taiga, Zhuya, and Trekhversta groups of the Patom Uplift (a) and the Burkhan/Kochkor anticlinorium of the Northern Tianshan (b). Symbols see Fig. 3.

horizon, it varied from 33.96 to 108.08, and in the upper horizon, from 29.81 to 77.16. The obtained ratios of $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ for the lower part are 16.53–20.99 and 39.17–45.42, for the upper part 16.20–19.02 and 36.56–38.91, respectively. On the diagram in coordinates $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ – $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, the constructed isochrone showed the age for the lower part of the formation as 593 ± 100 Ma and MSWD = 65. A large error in determining the age and a high value of MSWD were associated with a strong deviation of the two samples from the obtained isochrone. In the same samples, the isotope ratio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ was observed, which is not typical for Precambrian and Early Paleozoic marine sediments up to 0.70928 and 0.71060. The recalculated Pb–Pb age excluding such samples was 613 ± 56 Ma (MSWD = 16). For the upper horizon, the calculated Pb–Pb age was equal to 581 ± 16 Ma (MSWD = 1.7), which for the first time served as a geochronological confirmation of the Ediacaran age of the deposits of the Dal'nyaya Taiga Group and a new limit on the maximum age (597 Ma) of the overlying Zhuya Group with an isotope anomaly «Shuram-Vonoka».

Sayan Group, Eastern Sayan

The Sayan Group is located in the central part of the Eastern Sayan and is divided into three formation: the Alygdzher, Derba, and Zhaima formations. The first is represented by a rhythmic alternation of various gneisses and schists, amphibole and graphitic marbles and calciphyres, micaceous and graphitic quartzites. The Derba Formation is composed of dominant white and light gray graphite-bearing medium-coarse-crystalline calcite marbles, graphitic and graphitic-micaceous quartzites and subordinate interbeds of plagiogneisses and calciphyres. The Derba Formation is overlain by deposits of the Zhaima Formation, which is represented by intercalation of graphitic gneisses, shales, quartzites, marmorized limestones, and calciphyres [Berzin, 1967]. The rocks of the group are metamorphosed under conditions of high-temperature amphibolite facies [Dmitrieva et al., 2006]. The dating of the rocks of the Derba Formation is a successful example of the application of the Pb–Pb method to clarify the age of metamorphosed carbonates [Gorokhov et al., 2016].

The carbonate component of marbles was used for the analysis. Samples were taken using geochemical criteria. The $\delta^{13}\text{C}$ values in the Derba marbles range from -0.6 to $+1.4\text{‰}$ PDB, and the $\delta^{18}\text{O}$ values — in the range from 21.5 to 28.6‰ SMOW. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios

in the two least altered samples, which fully meet the geochemical requirements for the preservation of Rb–Sr systems in highly metamorphosed carbonate rocks, are 0.70804 and 0.70829. The ages of the marble protolith determined using the Sr and C chemostratigraphy methods coincided within 560–530 Ma and are considered as the time of carbonate sedimentation. The Late Vendian age obtained for the points of the bulk carbonate components of all the studied samples, along with the points representing the fractions of stepwise dissolution of one of them in 0.5N *HBr*, is 556 ± 31 (2σ) Ma (MSWD = 19).

Burkhan and Kochkor anticlinorium, Northern Tianshan

Precambrian sedimentary rocks on the territory of the North Tianshan are exposed within the Kochkor and Burkhan anticlinorium. In the Burkhan anticlinorium, the sequence of rocks is represented by the Ekurgenkol', Bel'chiy, Taragay, Suyek, Dzhilusu, and Uchmchek formations (Fig. 6b). The Ekurgenkol' Formation is composed of felsic effusive rocks, and the U–Pb age of zircons from the porphyroids of this formation is 1139 ± 15 , 1186 ± 6 , 1365 ± 6 , and 1373 ± 5 Ma (SHRIMP) [Kröner et al., 2013]. The Belchiy Formation is composed of massive and almond stony basalts and tuffs with dolomite horizons in the lower part. The sequence of phyllites and sericite-chlorite schists of the Taragay Formation overlies. The carbonate rocks of the Suyek Formation are predominantly limestones with marl interbeds and dolomite horizons and limestone turbidites. The Suyek Formation contained Middle Riphean oncolites *Osagia tenuilamellata* Reitl. [Osmonbetov et al., 1982] and stromatolites *Baicalica baicalica* (Masl.) and *Baicalica kirgisisica* Kryl. [Krylov, 1967]. The Suyek Formation is overlain by terrigenous rocks of the Dzhilusu Formation with a minimum age of detrital zircons of about 1 Ga [Alexeiev et al., 2020]. In the Kochkor anticlinorium, carbonate rocks in the volume of the Senkel'tey Formation are composed of marbles, marmorized limestones, and carbonaceous limestones with horizons of biotite schists and quartzites. The U–Pb age of clastic zircon from biotite schists does not exceed 1170 Ma [Kröner et al., 2013]. Above the Senkel'tey Formation, there are granite-gneisses of the Koshokbulak complex with U–Pb (SHRIMP) zircon dates of 1045–1153 Ma [Kröner et al., 2013].

The carbonate rocks of the Suyek and Senkel'tey Formation selected for isotope-geochronological study were calcites ($Mg/Ca = 0.003\text{--}0.12$) with a high content of Sr — up

to 1800 ppm [Kuznetsov et al., 2022]. The ratio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in the samples of the Suyek Formation varied in the range of 0.70559–0.70573, in the samples of the Senkel'tey Formation 0.70536–0.70571. For Pb–Pb dating, 6 samples of the Suyek Formation were selected that meet the geochemical criteria $\text{Mg}/\text{Ca} < 0.03$, $\text{Mn}/\text{Sr} < 0.03$ and $\text{Fe}/\text{Sr} < 0.5$. The measured ratio $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ varied within wide limits for carbonates from 30.255 to 257.094, and $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ from 16.129 to 33.330. The calculated value of Pb–Pb age was 1080 ± 12 , $\text{MSWD} = 6.4$. The obtained Mesoproterozoic age was consistent with paleontological data and U–Pb age of zircons from the underlying and overlying rocks.

South Africa

The world practice of using the U–Pb or Pb–Pb method for dating carbonate rocks begins with the work of S. Moorbath [1987] on dating the stromatolitic limestones of Mushandike, South Zimbabwe. For isotopic dating, limestone samples were taken from the northern margin of the Masvingo greenstone belt. These rocks were subjected to regional metamorphism under greenschist facies conditions at low pressures and temperatures around 450–500°C. The carbonate component of the samples was leached using warm 3N *HCl*. The silicate component was dissolved in *HNO*₃ and *HF* to check the contamination of the carbonate part with lead from the silicate impurity. Pb–Pb obtained in the coordinates $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ – $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ was 2839 ± 33 Ma ($\text{MSWD} = 75$). The authors interpreted this age as either the time of sedimentation or the time of metamorphism of carbonate rocks.

Greenland

P. Taylor and F. Kalsbeek [1990] analyzed the U–Pb system of marbles from the metamorphic belts of Greenland. Marbles from the Rinkian belt (Marmorilik Formation), Nagssugtoqidian (Stromfjord zone) of eastern Greenland and the Ammassalik belt (Sermilik fjord) of southeastern Greenland were studied in this work. The marble samples were slowly dissolved in hydrochloric acid, the insoluble silicate residue was treated with a mixture of *HF* and *HNO*₃. The study of lead isotopic composition showed a wide range of $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ variations: 23.03–45.50 for the Marmorilik Formation, 19.49–44.65 for Stromfjord, 42.52–556.9 for Sermilik. At the same time, some of the Sermilik marbles were characterized

by a very high μ value for carbonates, about 1700. The Pb–Pb age of the marbles was 1881 ± 20 Ma (MSW = 1.73), 1845 ± 23 Ma (MSWD = 1.12) and 1773 ± 22 Ma (MSWD = 3.96), respectively. The obtained values were consistent with other isotopic data for the metamorphic rocks of these belts and made it possible to identify various stages of regional high-temperature metamorphism.

Australia

For carbonate rocks of the Paraburdoo Member of the Wittenoom Formation and dolomites of the Carawine Formation of the Pilbara Craton, the Pb–Pb method was used to obtain the age of early diagenesis [Jahn and Simonson, 1995]. The rocks of the Paraburdoo Member are represented by carbonate lutite with an elevated amount of carbonate arenite and silicate admixture. The rocks of this suite experienced slight tectonic deformation. The Carawine Dolomites was a shallow water Wittenoom Formation and contained stromatolites, oncolites, wave ripple marks. Visually unchanged parts of the samples were selected for geochemical and isotope analysis. Chemical treatment of the samples was standard, using hydrobromic and hydrochloric acids. All samples had low Sr contents, but different $\delta^{18}\text{O}$ values, from -7 to $+14$ and -7 to -5‰ Paraburdoo and Wittenoom PDBs, respectively. The $\delta^{18}\text{C}$ values for both batches were similar from -1 to $+1\text{‰}$ PDB. The samples from the Wittenoom Formation were relatively low in Fe and Mn compared to the Carawine dolomites. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio for the Carawine dolomites varied from 0.704 to 0.714, for the Wittenoom Formation from 0.707 to 0.717. The isochron plotted in the coordinates $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ – $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ showed an age of 2505 ± 37 (MSWD = 2.1) for carbonates packs of Paraburdoo. The Pb–Pb age for the Carawine dolomites was 2541 ± 32 (MSWD = 18.1). The obtained values coincided within the analytical error and were interpreted by the authors as the time of the early diagenesis of the carbonate sediment, which occurred from 50 to 100 Ma after its deposition.

Brazil

The study of Ediacaran-Cambrian sedimentary basins of Gondwana by F. Caxito et al. [2021] is a successful modern example of Pb–Pb dating of sedimentary carbonates by the Pb–Pb method. The study of the isotopic composition of Sr, O, C, U–Pb LA-ICP-MS and

Pb–Pb dating was used to check how interconnected the development of mountain belts and sedimentary basins containing metazoans, in western Gondwana. The samples were taken from various carbonate levels of the Bambui Group in east-central Brazil. At the base of the group is a member of glacial diamictites, which is replaced upsection by the essentially carbonate Sete-Lagoas Formation. The Sete-Lagoas Formation is composed of dolomites and fan-shaped limestones with pseudomorphs of calcite after aragonite in the lower part (Pedro Leopoldo Member), and in the upper part (Lagoa Santa Member), with a break in sedimentation, there are limestones with laminar and columnar stromatolites, traces of microfossils. Further along the section, the remainder of the series is practically devoid of organic residues and is an interbedding of limestones and dolomites. For isotope-geochronological analysis, samples of fan-shaped limestone were taken from three sections of the upper and lower parts of Sete Lagoas. For Pb–Pb dating, samples were taken from the lower part of the Lagoa Santa Member. The samples were divided into three «aliquots», two of which were purified using magnetic separation, and the third was left in its original state. Stepwise dissolution was carried out in all samples using *HBr*, *HCl*, acetic acid and aqua regia. As a result, the authors on the $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ – $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ diagram obtained a linear dependence (except for samples not purified by magnetic separation) corresponding to the age of 576 ± 36 Ma (MSWD = 0.72). This age has been interpreted as the growth time of the corresponding aragonite fans. Based on the obtained Pb–Pb age, together with other isotope data obtained in the work, the authors managed to compile an evolutionary model of the development of the Bambui basin and compare the stages of orogeny with changes in redox conditions, the global carbon cycle, climate, and Ediacaran-Cambrian life.

* * *

The above examples show the possibilities of using the Pb–Pb method for dating sedimentary carbonate strata of different ages from the Archean to the Early Paleozoic. Essential for Pb–Pb dating is the procedure for selecting the least altered samples by secondary processes, including preliminary lithological, petrographic, mineralogical, geochemical and isotopic studies. When determining the age of samples with a partially disturbed U–Pb system, an important role is played by the method of stepwise dissolution, which makes it

possible to separate carbonate phases of different ages and thus improve the accuracy of the obtained age values.

CHAPTER 2. Geological settings of the Eastern Sayan

The geological structure of the Eastern Sayan will be considered within the framework of the Tuva-Mongolian massif and the Tunka Ridge (“Tunkinskie goltsy”) (Fig. 7), since carbonate rocks studied in this work are somehow distributed within these structures.

2.1. Tuva-Mongolian massif

The Tuva-Mongolian massif is located in the southern fold frame of the Siberian Platform and is the northeastern segment of the Central Asian mobile belt. For the first time, the array was singled out as an independent unit by A. V. Ilyin [1971] after medium- and small-scale geological surveys in Eastern Tuva and Northern Mongolia. The composition, structure, and stages of the geological development of the massif are described in detail in the works of A. B. Kuzmichev [2000; 2001; 2004; 2005; 2007; 2011; 2013; 2015]. In the tectonic sense, the massif is a composite terrane limited from other blocks on all sides by sutures. The collisional events divided the history of the massif development into three stages. Early Baikalian stage (1000–800 Ma), Late Baikalian (800–600 Ma) and Early Caledonian (600–490 Ma) [Kuzmichev, 2004]. The first two stages were characterized by the formation of the basement of the massif by collision of Late Archean crystalline rocks, ophiolite complexes, and island arcs. After that, the Vendian-Cambrian carbonate cover begins to accumulate on the rocks of the basement of the massif. During the Early Caledonian stage, the Tuva-Mongolian massif, together with other surrounding blocks, were cratonized and became part of the Central Asian Fold Belt [Khain et al., 2003; Kuzmichev, 2004, 2015]. This stage was characterized by an extensive manifestation of metamorphic and tectonic processes, which led to a significant reworking of previously accumulated deposits.

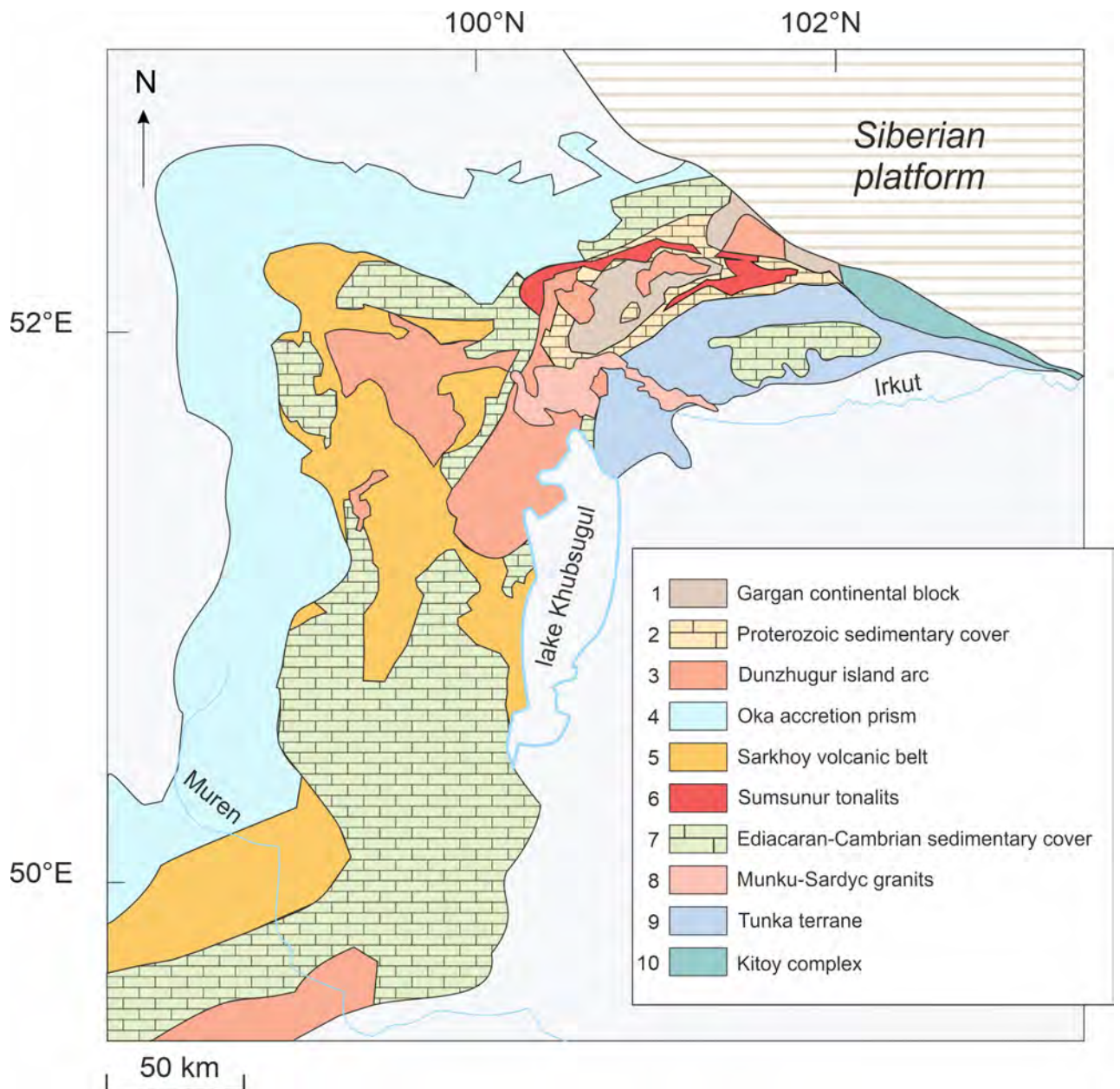


Figure 7: Simplified geological map of the Tuva-Mongolian massif and the Tunka terrane [after Kuzmichev, 2004, modified].

2.1.1. Crystalline basement

The heterogeneous structure of the basement of the massif is a combination of complexes of diverse composition, age, and origin: Neoproterozoic metamorphosed rocks of the Gargan block, overlying carbonate rocks, and Mesoproterozoic ophiolites of the Dunzhugur island arc [Belichenko et al., 2003; Kuzmichev, 2001, 2004; Kuzmichev and Larionov, 2013].

The Gargan continental block or “lump” is composed of plagiogneisses, biotite, gar-

net, amphibolite, clinopyroxenite, garnet-clinopyroxenite schists, amphibolites, migmatites, granites, and pegmatites [Kuzmichev, 2004; Levitsky et al., 2014]. The age of plagiogneisses is 2752 ± 10 Ma [Anisimova et al., 2009]. The rocks of the Gargan block underwent metamorphism from high grades of amphibolite facies to later greenschist facies. The age of metamorphism under the conditions of the amphibolite facies is estimated at 2664 ± 15 Ma [Kovach et al., 2004].

The rocks of the Dunzhugur island arc are fragments of deformed allochthon, which is thrust over the Gargan block from the north and northwest. The section of the ophiolite association is represented by serpentized gabbroites of the restite complex, rocks of the transition zone, gabbro with veins of plagiogranites, a dike complex, hyaloclastic breccias, massive and globular lavas of the volcanic complex, and deep-sea sediments. For volcanic rocks, the zircon age was obtained, which lies in the range 844 ± 8 – 1048 ± 12 Ma [Kuzmichev and Larionov, 2013].

After the collision of the Dunzhugur island arc and the Gargan block, which is marked by granite massifs with an age of 810 Ma [Kozakov et al., 2011], three tectonic structures emerged: the Sarkhoi continental arc [Kuzmichev and Larionov, 2011], the Oka accretionary prism [Kuzmichev et al., 2007] and the Shishkhid island arc [Kuzmichev et al., 2005].

The Sarkhoi continental arc is an extended volcanic belt, which within the Tuva-Mongolian massif is represented by the Sarkhoi Group [Kuzmichev and Larionov, 2011]. In the section, it is divided into four layers. The lower (terrigenous) sequence consists of variegated polymictic sandstones, gravelstones, and siltstones. Sandstones contain volcanic material, represented by fragments of chloritized glass, andesites and basalts. The middle (greenstone) sequence is composed of lavas and tuffs of basic, intermediate, and acidic composition. Locally, there are lava breccias and tuffs of basaltic and andesitic composition. In the upper part of the sequence — lava pile. On the border of the lower and middle strata at the source of the Zabit river contains outcrops of specific bright red aphyric flint-like rocks (granophyres). The upper (ignimbrite) sequence consists of ash flow deposits of rhyolite composition, dark-colored tuffs, mixed composition tuffites, and volcanic-sedimentary rocks. The dating of zircons isolated from the rocks of the upper sequence determined the

age of the ignimbrite eruption at 782 ± 7 Ma.

The Oka accretionary prism frames the ancient continental block of the Tuva-Mongolian massif from the north and west and thus is located between the active continental margin and the Shishkhid island arc [Kuzmichev et al., 2007]. The volcanoclastic rocks of the prism are divided into two sequences. The first is composed of variegated terrigenous rocks with tuffite lenses; the second, green shists, effusives and tuffs of basic and intermediate composition, terrigenous rocks; the third sequence consists of rhythmically layered terrigenous rocks [Katyukha and Rogachev, 1983]. The age of the Oka prism was determined from basic sills intruding it (753 ± 16 Ma) and from zircons from volcanoclastic rocks (814 ± 7 Ma and 775 ± 8 Ma).

The Shishkhid island arc frames the Oka prism and belongs to the vast Late Neoproterozoic island arc system that collided with the continental core of the Tuva-Mongolian massif at the end of the Neoproterozoic [Kuzmichev et al., 2005]. The Shishkhid ophiolite belt includes restite ultramafic rocks, cumulative and isotropic gabbro, a dike complex, and volcanics [Kuzmichev, 2004]. The U–Pb age of zircon from rhyolites is 800 ± 3 Ma.

2.1.2. Riphean sedimentary cover

The crystalline rocks of the Gargan block are unconformably overlain by a sedimentary cover in the Irkut and Ilchir formations [Boos, 1991; Belichenko et al., 2006].

Irkut Formation

The Irkut Formation overlaps the southwestern part of the Gargan block with an angular unconformity. At the base of the section, there are layers (about 250 m) of small-pebble conglomerates with boulders and pebbles of rocks from the Gargan block, gravelstones, coarse-grained arkose sandstones, and fine-grained sandstones. The sandstones contain a large amount of sieve plagioclase, garnet, clinopyroxene and amphibole, which are also erosion products of underlying rocks [Avdontsev, 1967]. The main part of the formation (about 700 m) is represented by marbled dolomites and limestones with intercalations of chlorite-micaceous schists. The carbonate rocks contain columnar stromatolites *Conophyton garganicus*, *C. cylindricus*, *Collumnacollenia giga* [Korolyuk, 1960]. In places, the rocks

of the formation contain layers of phyllites. The age of the Irkut Formation based on *Sr* chemostratigraphy and Pb–Pb dating is 1290 ± 40 Ma [Kuznetsov et al., 2018].

Ilchir Formation

The Ilchir Formation rests on carbonate rocks of the Irkut Formation. Its lower part is composed of dark gray microquartzites, dark gray hornfelsed biotite, garnet-biotite, and two-mica schists with lenses of microquartzites and marbled limestones. Most of the formation is composed of dark gray shists, fine-grained sandstones, and limestones. The upper part of the formation (sometimes distinguished as a separate Ospin Formation) consists of dark gray shists, carbonate rocks, quartz siltstones, green shists, and conglomerates. Among the carbonate rocks, light and dark gray layered limestones are distinguished, gradually turning into shists or massive dolomites. The upper horizons of the section also contain an ophiolitic olistostrome, which consists of blocks, lenses, and fragments of aposerpentine listvenites and tremolites occurring in brown-gray shists [Kuzmichev, 2004].

2.1.3. Vendian-Cambrian sedimentary cover

After the completion of the Late Baikal orogeny, the Tuva-Mongolian massif existed as a carbonate platform. Vendian-Cambrian carbonate deposits are distributed over a significant part of the massif [Belichenko et al., 2003; Kuzmichev, 2004; Kuznetsov et al., 2010, 2018; Letnikova and Gelety, 2005].

Bokson Group

The deposits of the Bokson Group are a stratotype section of the Vendian-Cambrian sedimentary cover of the Tuva-Mongolian massif. The reference sections of the group are located in the middle reaches of the Bokson river and in the upper reaches of the Sarkhoy river. The section of the group, with a total thickness of about 3000 m, is divided into five formations [Roshchektaev et al., 1983; Butov, 1980, 1996]: Zabit, Tabinzurta, Khuzhirta, Nurgata and Khyutena. The Bokson Group unconformably overlies the sediments of different horizons of the Dunzhugur Formation and the Sarkhoi Groups.

Zabit Formation. The base of the Zabit Formation (about 20 m) is composed of conglomerates, sandstones, and siltstones. Further along the section are dark gray dolomites (80 m), yellowish gray dolomites with silicified interlayers (40 m), light gray dolomites with quartz veins (320–350 m), massive dolomites (250–300 m), dolomites with interlayers of phosphorites (35–50), brecciated dolomites, stromatolitic dolomites with interlayers and lenses of green marls (140–200 m). The formation rocks contain microphytoliths *Vesicularites*, *Glebosites*, *Nubecularites*, *Radiosus* and stromatolites [Semikhatov and Serebryakov, 1967]. Carbonate rocks in the Zabit Formation are well studied by isotope-chemostratigraphic methods. The value of $\delta^{13}C$ in it varies from -5.2 to $+7.7\%$ PDB, $\delta^{18}O$ from 15.2 to 30.9 permil SMOW [Vishnevskaya and Letnikova, 2013], $^{87}Sr/^{86}Sr$ equals 0.7083–0.7087 [Kuznetsov et al., 2010]. The Pb–Pb age of the carbonates of the Zabit Formation is 620 ± 50 Ma [Kuznetsov et al., 2018].

Tabinzurta Formation. The deposits of the formation lie on the karstized surface of the Zabit Formation. The base is composed of bauxites (30 m) from the Bokson deposit. They are overlain by variegated black carbonaceous siltstones (up to 10 m) and brecciated dolomites (up to 30 m). The upper part of the formation is represented by red-brown quartz sandstones, dolomitic breccia (up to 30 m) and dolomites with flint interlayers (up to 1000 m). Dolomites contain *Osagia*, *Volvatella*, *Vesicularites*, *Nubecularites*, *Glebosites* microphytoliths and *Linella*, *Stratifera* stromatolites. The value of $\delta^{13}C$ varies from -3.5 to -0.3% PDB, $\delta^{18}O$ from 21 to 28.1% SMOW, $^{87}Sr/^{86}Sr$ about 0.7082 [Vishnevskaya and Letnikova, 2013].

Khuzhirta Formation. Carbonate rocks are formed by dolomites and dark gray limestones. Limestones contain archaeocyates, algae, trilobites and brachiopods. According to the complex of organic remains, the formation is dated to the Atdabanian Stage of the Lower Cambrian. In the rocks of the Khuzhirta Formation, the value of $\delta^{13}C$ -0.4 to -0.1% PDB, $\delta^{18}O$ about 25% SMOW, $^{87}Sr/^{86}Sr$ about 0.7085 [Vishnevskaya and Letnikova, 2013].

The Nyurgata and Khyutena Formations with a total thickness of about 1000 m are composed almost entirely of limestone with remains of trilobites and brachiopods, whose age is determined by the Amga superstage of the Middle Cambrian. The ratio $\delta^{13}C$ in them is about -0.9% PDB, $\delta^{18}O$ is about 25% SMOW, $^{87}Sr/^{86}Sr$ from 0.7083 to 0.7087 [Vishnevskaya and

Letnikova, 2013].

The deposits of the Bokson Group are conformably overlain by the rocks of the Mangatgol Formation. Its composition is dominated by thin-platy calcareous siltstones and marls. Based on the few finds of trilobites, algae, sponge spicules, and radiolarians, the age of the formation is Middle-Upper Cambrian.

Khubsugul Group

The Khubsugul Group (about 1500 m) is mapped within two phosphorite deposits — Khubsugul and Burenkhan in the eastern part of the Tuva-Mongolian massif. The section starts from the horizon of tillites [Osokin and Tyzhinov, 1998] which overlie terrigenous rocks of the Darkhat Group. The Khubsugul Group is divided into three formations [Osokin, 1999]: Ongolik, Khesen, and Khukheusugol.

Ongolik Formation (150–300 m) is represented by alternating black dolomites, dolomitic limestones and oncolitic limestones.

Khesen Formation (200–500 m) contains a phosphorite horizon on which lie gray dolomites and dolomitic limestones.

The Khukheusugol Formation (1000 m) consists of black and dark gray limestones with an admixture of clay matter.

The section of the formation contains paleontological remains related to the Botomian Stage of the Lower Cambrian [Korobov, 1989]. The value of $\delta^{13}C$ in rocks of the Khubsugul Group varies from -3.3 to $+3.1$ ‰ PDB, $\delta^{18}O$ from 21.4 to 26.6 ‰ SMOW, $^{87}Sr/^{86}Sr$ about 0.7080–0.7083 [Vishnevskaya and Letnikova, 2013].

Muren (Agaringol) Formation. In the southwestern part of the Tuva-Mongolian massif, carbonate deposits of the cover are represented by the Muren and its analogue, the Agaringol Group. The section with a thickness of 1000 m consists of eight members. Up the section are black thin-platy bituminous limestones (110 m); micaceous sandstones, siltstones and mudstones (25 m); black and dark gray limestones with an admixture of terrigenous rocks (415 m); black and gray mudstones with limestone lenses (60 m); black massive limestones

with flint lenses (100 m); black platy limestones with flint interbeds (130 m); dark gray massive limestones (105 m); bituminous limestones with interlayers of clays and cherts (130 m). The value of $\delta^{13}\text{C}$ varies from 2.2 to 10.5‰ PDB [Vishnevskaya and Letnikova, 2013]. The ratio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in the limestones of the formation is 0.70740–0.70748 [Kuznetsov et al., 2018]. The Pb–Pb age obtained from carbonate rocks is 621 ± 93 Ma [Sitkina et al., 2017a].

Dabanzhalga Formation. Outcrops of the Dabanzhalga Formation are located in the northern part of the Tuva-Mongolian massif, in the upper reaches of the Yakhoshop and Dayalik rivers and in the basin of the Daban-Zhalga stream. The deposits of the formation unconformably overlie the volcanic-terrigenous rocks of the Oka Group. The section of the formation, about 1000 m thick, is divided into two parts. The lower one is represented by bituminous limestones with sandstone horizons and lenses of black siliceous rocks. The upper part of the formation contains siliceous, argillaceous rocks and shists. The shists contain thin layers of tuffs, tuffites, and felsic volcanic rocks [Belichenko et al., 1988].

Ailyg Group

The Ailyg Group is located in the western part of the Tuva-Mongolian massif on the adjacent territory of northern Mongolia and eastern Tuva (the Bilin-Shishkhid highlands). The lower contact of the formation is everywhere tectonic. The stratotype section of the group is described in the Kyshtag-Ailyg interfluvium [Kuzmichev, 2004]. The basal horizons of the group (150 m) begin with a sequence of conglomerates with fragments of limestones, dolomites, and metavolcanics in carbonate-chlorite cement; green shist; interbedding of dolomites and green shists. The second and third sequences (400 m) are composed of thin-layered and massive oncolitic and calcareous dolomites with interlayers of sandy and gravel dolomites, black cherts, and variegated lumpy limestones. The fourth sequence (250–300) consists of thin-layered limestones with carbonaceous siltstones at the base. The fifth sequence (500–600 m) is represented by thin-layered crystalline limestones with lenses of carbonaceous shists. The sixth sequence (600–650 m) is an interbedding of complexly dislocated metaterrigenous rocks, amphibolites and marbled limestones. The section of the group ends with a sequence (about 500 m) of marmorized limestones with interlayers of

carbonaceous quartzites and shists. The age of the group is determined by the Late Vendian — Early Cambrian on the basis of finds of microphytoliths and algae [Korobeinikov et al., 1979].

2.2. Analogues of carbonate rocks of the Tuva-Mongolian massif in the area of the Tunka Ridge

The Tunka Ridge is located in the southeastern part of the Eastern Sayan, in the interfluvium of the Irkut and Kitoi rivers (Fig. 8). This mountain system stretches for 160 km from west to east. On the northern side, the ridge is bounded by the Kitoi fault, with the southern Tunka depression, and its northwestern border adjoins the northeastern part of the Tuva-Mongolian massif. The rocks of the Tunka Ridge are part of the folded frame of the Siberian Platform and belong to the northern margin of the Central Asian fold belt.

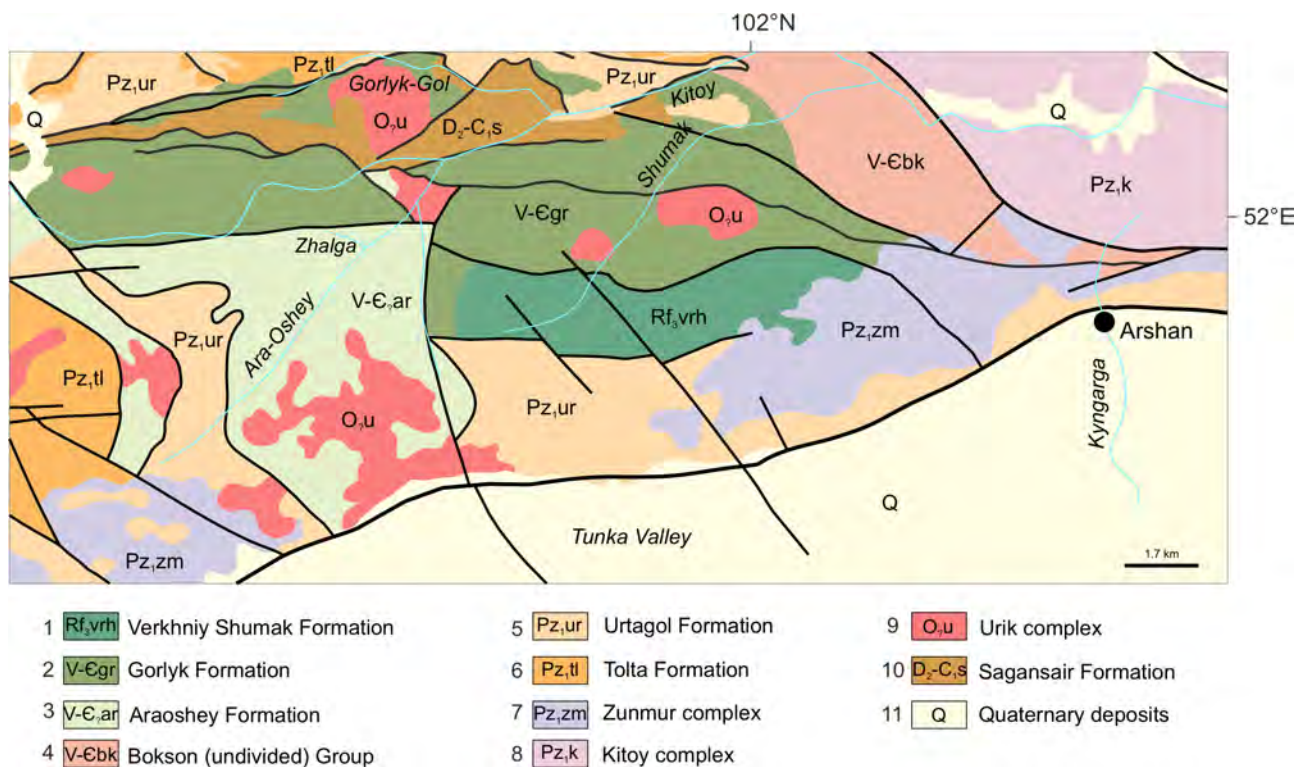


Figure 8: Detailed geological map of the southeastern part of the Eastern Sayan, [after State..., 2009; State..., 2011, sheets M-47, M-48, N-47, N-48, modified].

The Tunka Ridge is a complex tectonic structure that was formed during the Early Caledonian orogeny. Within its limits, nappe-thrust structures are widely developed, compli-

cated by later folding [Boos, 1991; Belichenko et al., 2002; Reznitsky et al., 2015; Shkol'nik et al., 2013]. The nappe-thrust structures were formed in two stages. The first is identified by the presence of an autochthonous complex (Fig. 9), composed of analogues of the Vendian-Cambrian cover of the Tuva-Mongolian massif, and an allochthonous complex (Fig. 10) consisting of rocks from the Tunka terrane [Belichenko et al., 2002]. The second stage is associated with the formation of a neoautochthon (Fig. 11), composed of a Devonian-Carboniferous collisional molasse [Boos, 1991]. The rocks of autochthon and allochthon jointly experienced polyfacial metamorphism, the degree of which increases from north to south, from greenschist facies to medium-temperature amphibolite. Feldspar Ar/Ar dating from the calciphyre of the Gorlyk Formation showed that the age of metamorphism is 487 ± 4.4 Ma [Reznitsky et al., 2013].

Due to the complex tectonic structure of the area and the strong deformity of many sections, there are several points of view on the structure and relationship of the rocks that make up the listed complexes. According to R. G. Boos [1991] and V. G. Belichenko [2002] The section of the autochthonous complex is represented bottom-up by the terrigenous Verkhniy Shumak, essentially dolomitic Gorlyk, and limestone-dolomitic Araoshey formations. And the allochthon complex is the terrigenous Urtagol and volcanogenic Tolta Formation. According to A. B. Kuzmichev [2004] The Verkhniy Shumak (or Bezymyannaya) Formation is heterogeneous, its lower part (Lower Bezymyannaya Unit) lies stratigraphically below the Gorlyk Formation and is separated from it by an unconformity, while the upper part (Upper Bezymyannaya Member) is above the Gorlyk carbonates. On the state geological map at a scale of 1:1 000 000 [State..., 2011] in the basin of the Ara-Oshey river, where R. G. Boos described the stratotype section of the Araoshey Formation, indicated terrigenous deposits of the Barungol Formation of Ordovician age. The named map not only contradicts the results of geological survey [Belichenko and Boos, 1984; Boos, 1991], but also does not correspond to reality, since the deposits in the valley of the Ara-Oshey river is represented mainly by carbonate rocks. Confusion also exists with cuts in the valley of the Kyngarga river on the southern slope of the Tunka Range.

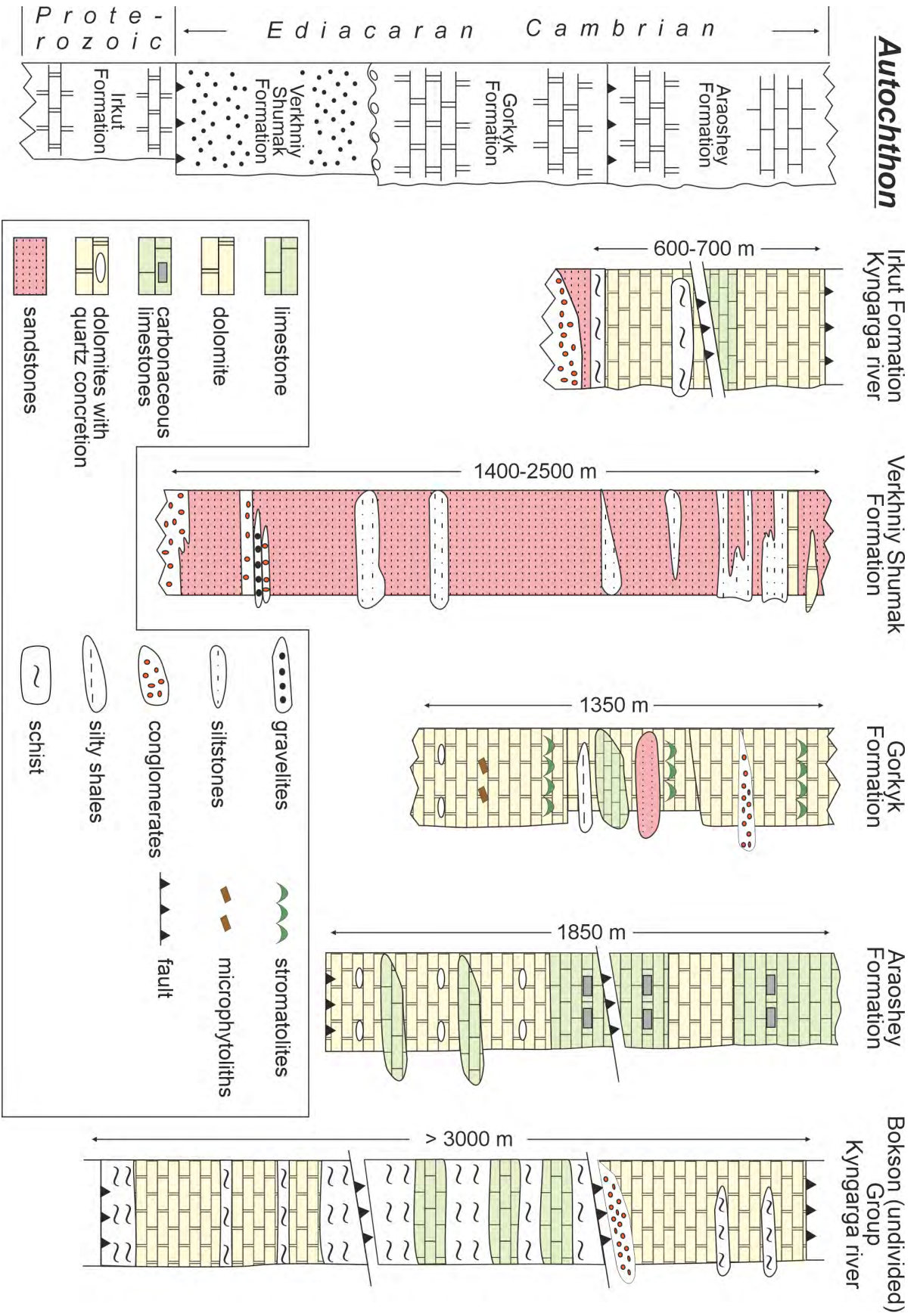


Figure 9: Stratigraphy for the autochthon complex [after Boos, 1991, modified].

On the geological map at a scale of 1:200 000 [Geological..., 1969], the section upstream of the river is represented by the Bezymyanskaya, Burungol, Mongosha, and Irkut formations of the Archean–Proterozoic age. On the map of the last generation at a scale of 1:1 000 000 [State..., 2009], the rocks of the Bezymyanskaya formation belong to the Khangarul (undivided) Group, and the rest belong to the Vendian–Cambrian Bokson (undivided) Group. A detailed description of the named stratigraphic units in the area of the Tunka Ridge will be based on generalized literature data and field observations of the author.

2.2.1. Autochthon

Irkut Formation

The only mention of the rocks of the Irkut Formation on the territory of the Tunka Ridge is the state geological map at a scale of 1:200 000 [Geological..., 1969]. According to the explanatory note, the Irkut Formation extends for 35 km in the form of a narrow submeridional strip about 0.5–2.5 km wide. The section of the formation described during geological survey work is composed from bottom to top of conglomerates, quartzites, carbonate-biotite schists, light gray marbled limestones, biotite-amphibole gneisses, white marbled limestones, quartz-biotite schists, light gray marbled limestones, quartz-biotite schists and gray banded marmorized limestones. The total thickness of the described section is about 630 m. Based on the regional correlation for a number of lithological features and position in the section, the age of the formation was determined to be Early Proterozoic.

Verkhniy Shumak Formation

The Verkhniy Shumak Formation as an independent stratigraphic subdivision was identified by E. F. Stavsky with co-authors [Stavsky et al., 1973] in the basin of the upper reaches of the Shumak river. This formation includes essentially terrigenous predominantly sandy-shist deposits. The most complete section of the Verkhniy Shumak Formation is exposed in the basin of the Arlyk-Gol — Barun-Gol rivers, where the upper and lower contacts of the formation can be observed. The formation section begins with a pack of conglomerates 30–50 m thick, which lie on different horizons of the underlying ophiolite complex. The clastic material of the conglomerates is unsorted and rounded to varying degrees. Pebbles

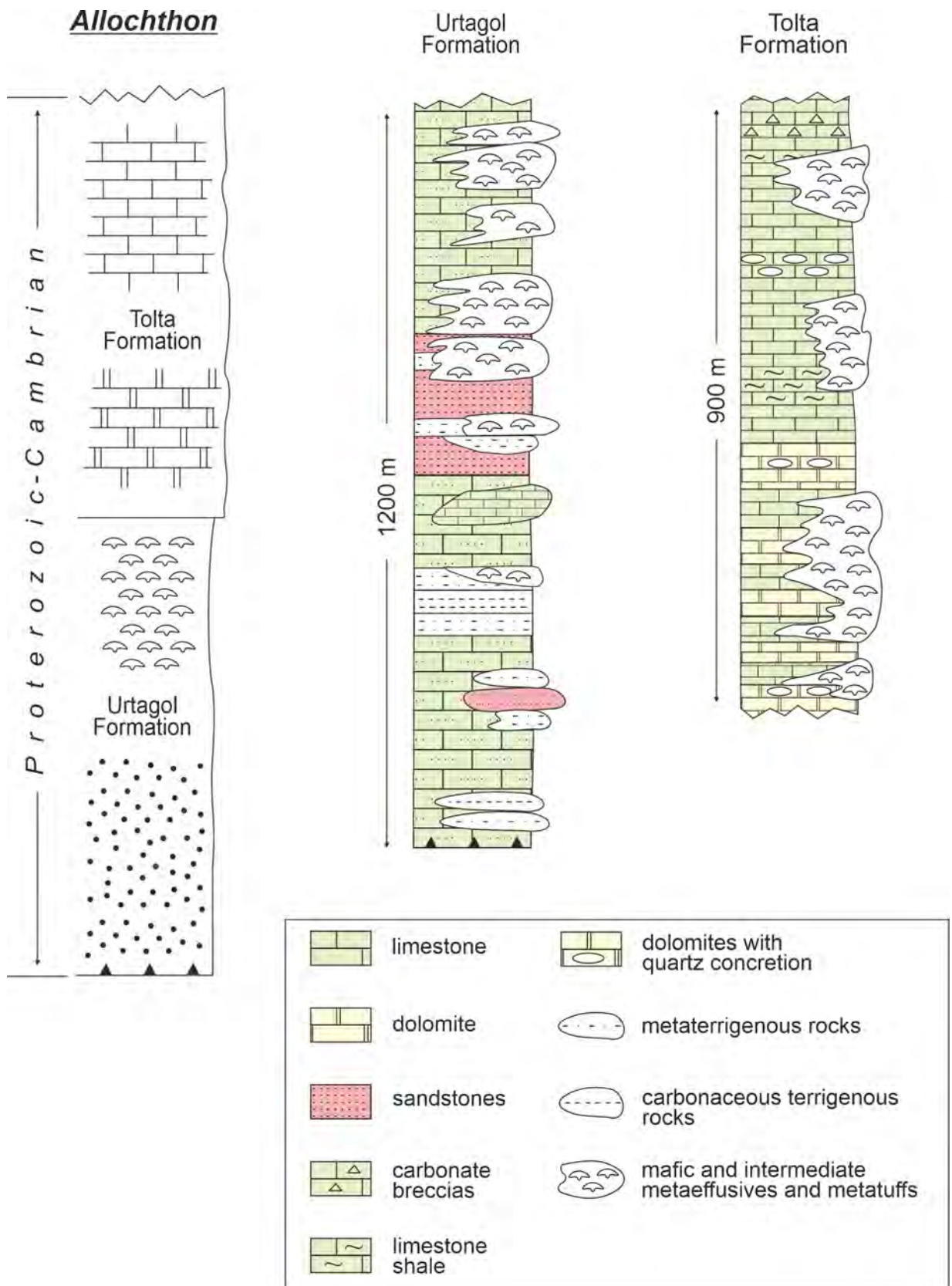


Figure 10: Stratigraphy for the allochthon complex [after Boos, 1991, modified].

are mostly flattened, rarely rounded or acute-angled, making up 10–15% of the rock. The size of the pebbles is about 3–5 cm, less often up to 15–20 cm. The composition of the pebbles: limestones, metavolcanics of basic and intermediate composition, carbonaceous-siliceous shists, highly altered ultrabasic rocks, less often granodiorites and granites. The cement of the conglomerates has a greenish-gray or green color and is intensely schistose; there is a brown weathering crust on the surface of the cement. The composition of the cement is sandy with a significant proportion of calcareous material; fuchsite is widely developed. The conglomerates are overlain by a member of sandstones 200–300 m thick. The sandstones are polymictic, greenish-gray in color, with a shist texture and psammite structure, the size of the fragments is 0.5 mm or less. The fragments are dominated by quartz, feldspars, and carbonate. The cement is chlorite-sericite, carbonate-bearing. The sandstones contain talcized and serpentine varieties. A member of sandstones is replaced by a member of coarse terrigenous rocks 50–100 m thick. This member is represented by intercalation of gravelstones, conglomerates, shists and sandstones. The clasts are dominated by carbonate varieties, as well as volcanic rocks of the basic composition. The cement is micaceous-carbonate, sheared. shists are light gray and brown in color, carbonate-sericite with porphyritic segregations of ferruginous-magnesian carbonate. Individual shist horizons are bright green due to the abundant fuchsite content. Higher in the section, there are rocks represented mainly by greenish-gray polymictic sandstones, among which there are thin horizons of phyllites. Taking into account folding, the thickness of the member is about 600–800 m. The upper part of the section is represented by horizons of variegated siltstones and carbonate rocks. Sandstones are quartz and quartz-carbonate, color from greenish-gray to brown and burgundy. Near the contact with the overlying Gorlyk Formation, a horizon of quartz-gravelites appears. Horizons of carbonate rocks with a thickness of a few tens of meters are composed of dolomites, with an admixture of sandy material. The color of dolomites is gray or dark gray, the structure is fine-crystalline, the texture is finely wavy-layered. The thickness of the upper part of the section is 300 m. The total thickness of the formation in the reference section is about 1200–1500 m. U–Pb dating of clastic zircons from terrigenous rocks of the described formation determined the lower age limit of the formation as 676 ± 4 Ma [Shkol'nik et al., 2014]. The deposits of the Verkhniy Shumak Formation are overlain

by the paleontologically characterized Vendian-Cambrian Gorlyk Formation, which allows us to consider the age of the Verkhniy Shumak Formation to be Vendian.

Gorlyk Formation

The Gorlyk Formation was identified by M. F. Shestopovalov and A. S. Ivanov during a geological survey at a scale of 1:1 000 000 in 1935. The most complete section of the formation is presented in the middle reaches of the Shumak river, where a concordant contact of the Gorlyk Formation was discovered on the underlying Upper Shumak Formation. According to the features of composition and structural and textural features, the section of the formation is conditionally divided into three parts [Roshchektaev et al., 1983]. The lower part of the formation is composed of massive light gray dolomites with interbeds and lenses of carbonate small pebble conglomerates. The upper horizons of this part contain interlayers of dark gray layered dolomites, which are characterized by phosphate content. Dolomites contain microphytoliths. The thickness of the lower part is about 1000 m. The middle part of the formation is characterized by the predominance of dark gray dolomites with thin layers of limestones, quartz sandstones, and carbonaceous-terrigenous shists. Dolomites in this part of the section contain stromatolite structures and microphytoliths. Fine terrigenous interlayers of this member are high alumina, Al_2O_3 content up to 30% [Boos, 1991]. The thickness of this part is 500 m. The upper part of the formation is represented by intercalation of light and dark gray dolomites. The lower part of this member is dominated by layered dolomites with the participation of talc-chlorite schists. The upper part of the member is represented mainly by massive dolomites interbedded with gray cherts and siliceous concretions. The thickness of this part is about 900 m. The total thickness of the Gorlyk formation is about 2300–2500 m. The upper contact of the Gorlyk Formation in the Shumak river basin is tectonic. The described section along the Shumak River is partly supplemented by rocks exposed in the upper reaches of the Gorlyk-Gol River, where terrigenous rocks of the Sagansair Formation occur with a pronounced unconformity on the eroded surface of dolomites. The following microphytoliths were identified in the lower part of the formation: *Vesicularites compositus* Z. Zhur., *Vermiculites anfractus* Z. Zhur., *Osagia tenuilamellata* Reitl, *stromatolites Jurusania* sp., *Boxonia* sp. [Roshchektaev et al., 1983]. Microphytoliths

Osagia nimia Z. Zhur., *Vesicularites bothrydioformis* (Krasnop.), *V. enormis* Z. Zhur., *V. rectus* Z. Zhur., *V. porrectus* Z. Zhur., *Ambigolamellatus horridus* Z. Zhur., *Volvatella zonalis* Nar., *V. vadoza* Z. Zhur., *Nubecularites punctatus* Reitl, stromatolites *Jurusania cf. jodomica* Kom. Et Semikh., *Linella f. indet.*, calcareous algae: *Renalcis* sp., *Katangasia* sp. (definitions by V. N. Alekseev). The rocks of the upper part of the formation contain sponge spicules *Hyalostelia* sp., small-shell fauna: anabaritids, as well as *Torella lentiformis* Sy s., *Hyolithellus* sp., brachiopods *Kutorgina* sp. [Roshchektaev et al., 1983], as well as trilobites of the Atdabanian Stage [State..., 2007]. The complex of organic remains allows the formation to be dated to the Late Vendian-Early Cambrian (Tommot and Atdabanian ages).

Araoshey Formation

The section of the Araoshey Formation in the valleys of the Ara-Oshei and Zhalga rivers is conditionally divided into two parts. The lower one is represented by a member of medium- and thin-slab dolomites of light gray color and has a thickness of about 500–600 m. Interlayers and lenses of quartz, as well as quartz concretions up to 4–5 cm in diameter, occur among the dolomites. A member (about 200 m) of carbonaceous limestones of dark gray or black color overlies the dolomites. A feature of these limestones is a sharp hydrogen sulfide smell when splitting. The upper part of the section of the Araoshey Formation is described from coastal outcrops in the Zhalga river valley [Boos, 1991]. This section builds up the previous one with a presumed gap of 300–400 m. In its lower part, gray and dark gray fine-grained limestones with a massive texture are exposed, the thickness of which is about 100 m. Further along the section, light gray and gray layered calcite-dolomite rocks occur, with lenticular nodules of flints and rare interlayers of essentially dolomite composition, with a total thickness of about 350 m. Above the section of the Araoshey Formation, limestone horizons form.

Light gray fine-grained limestones with a massive texture about 100 m thick and gray and dark gray unevenly crystalline limestones with a wavy-layered or spotted texture about 200 m thick stand out among them. Impregnation of ore minerals and carbonaceous matter with a total thickness of 250–300 m. Thus, the total thickness of the Araoshey Formation is about 2000 m. Carbonate rocks in some areas and near fault zones are metamorphosed and

turned into marbles.

The Araoshey Formation was first described by V. G. Belichenko and R. G. Boos [1984], but its age has not yet been precisely determined. [Boos, 1991] describes the only finding of chitinozoa *Lagenochitina ex gr. Sphaerica Collinson et Schwalb*, characteristic of Silurian and Devonian deposits. Previously, other researchers attributed the carbonate rocks of this formation to the Mongosha or Irkut Formation of the Late Proterozoic [Arsentyev Volkolakov, 1964; Geological..., 1968], whose reference sections are framed by the Gargan block in the northeast of the Tuva-Mongolian massif. On the modern state geological map at a scale of 1:1 000 000 [State..., 2011] in the basin of the Ara-Oshey river were described terrigenous deposits of the Barungol Formation of Ordovician age. The named map not only contradicts the results of geological survey [Belichenko and Boos, 1984; Boos, 1991], but also does not correspond to reality, since the deposits in the valley of the Ara-Oshey river is represented mainly by carbonate rocks.

Bokson (undivided) Group

To the Bokson (undivided) Group of the Vendian-Cambrian age in the Kyngarga river valley currently [State..., 2009] includes rocks previously described [Geological..., 1969] as the Proterozoic Bezymyanskaya, Burungol and Mongosha formations.

The Bezymyanskaya Formation with a total thickness of about 2000 m consists of muscovite-carbonate-quartz, carbonate-biotite-quartz, amphibole-quartz and other shists. Among these rocks there are thin (up to 20 m) interlayers of marbles.

The Burungol Formation is composed of chlorite shists with interlayers of carbonate rocks and effusives. Carbonate rocks are distributed as thin lenses in different parts of the section. The thickness of the formation is about 1800 m.

The Mongosha Formation conformably overlies the Burungol Formation and consists of carbonate rocks interbedded with conglomerates and mica-carbonaceous shists. Carbonate rocks are represented by limestones and dolomites, locally with quartz veins. The thickness of the formation is about 2000 m.

The age of the formations was determined from the finds of the Late Precambrian fauna

in similar deposits in the adjacent territory. It is very difficult to attribute the described rocks to the Bokson Group of the Tuva-Mongolian massif or to separate them into independent stratigraphic units. According to the author's field observations, all of the listed rocks in outcrops along the Kyngarga river occur in the form of tectonic sheets and normal stratigraphic contacts of the formations could not be found. Carbonate rocks are almost everywhere metamorphosed and deformed. Since in the listed sections along the Kyngarga river failed to find organic remains, the question of their age remains open.

2.2.2. Allochthon

Urtagol Formation

The terrigenous-volcanogenic Urtagol [by Boos, 1991] or Barungol [by Roshchektaev et al., 1983] is distributed in the basin of the Sagan-Sair, Barun-Gol, Ara-Khongoldoy rivers and composes two bands of the northern and southern edges release of allochthon. In most sections, the Urtagol Formation is clearly divided into two parts, the lower terrigenous and the upper, essentially volcanic. The terrigenous component in the zone of least metamorphism is composed of shists, sheared sandstones, and rarely conglomerates. Sandstones are polymictic, fine-grained. The clastic part is composed of quartz and feldspars, there are fragments of tourmaline. Sericite-carbonate cement, carbonate material is represented by calcite and dolomite. In zones of a higher degree of metamorphism, the lower part of the formation is composed of quartz-micaceous-carbonate and quartz-micaceous schists, garnet-micaceous, garnet-staurolite-micaceous, disthene-staurolite-garnet-micaceous, fibrolite-disthene-staurolite-garnet-micaceous shists and gneisses. The thickness of the lower part is from 200–300 to 500–600 m. The upper part of the formation in the zone of weak metamorphism is composed of interbedded volcanogenic, carbonate and terrigenous rocks. The volcanic rocks are represented by meta-effusives, corresponding in composition to basalts and andesites. They are accompanied by calcareous tuffites and tuff sandstones. The carbonate rocks are dominated by limestones with an admixture of chlorite, quartz, and plagioclase. The terrigenous interlayers of this member are similar in composition to the rocks of the lower part of the formation. In zones of high metamorphism, the upper part of the formation is represented by chlorite, chlorite- or epidote-actinolite schists, amphibolites and garnet-

amphibolites interbedded with mica-carbonate schists and marbles with tremolite, diopside and scapolite. The thickness of the upper part is about 300–500 m. The total thickness of the Urtagol formation is about 800–1000 m. The lower contact of the formation is tectonic; The upper boundary of the Urtagol Formation with the overlying Tolta Formation is sharp and distinct in some sections, and gradual and indistinct in others. In the upper horizons of the Urtagol Formation, Ordovician chitinozoans *Desmochitina ex gr. Minor (Eisenack)*, *Desmochitina complanata Eisenack*, colonies of Ordovician *Trepostomata* bryozoans are described in the lower part of the formation, but typical of older deposits. Thus, the Cambrian-Ordovician age of the formation is assumed.

Tolta Formation

The deposits of the Tolta Formation at different times were included by geologists in the Ekhekhair [Buzikov and Drugova, 1960], Irkut [Arsentiev and Volkolakov, 1964], Tolta [Buzikov and Obruchev, 1961] or Mongosha [Dodin et al., 1968] formations, whose age ranged from the Archean to the Late Proterozoic. At present, the name Tolta Formation is used for Paleozoic carbonate rocks, according to the deposits of the Urtagol Formation [Boos, 1991]. Deposits of the Tolta Formation are common in the basins of the Tolta, Sagan-Sair, Shumak, and Kitoy rivers. The carbonate rocks of the formation are represented by dolomites and limestones. Dolomites are light gray in color, dense, hidden or finely crystalline, massive texture. Limestones predominate over dolomites. The color of the limestones is light gray, the textures are massive, layered, lumpy-clotty. Interlayers of terrigenous and tuff material are found among carbonate rocks, represented by meta-effusive rocks of basic and intermediate composition. The total thickness of the formation is about 1000–1200 m. Chitinozoans founded in the Tolta Formation deposits — *Eisenachitina ex gr. bohémica (Eisenack)*, *Lagenochitina ex gr. brevicervicata Collinson et Schwalb*, *Lagenochitina sphaerica Collinson et Schwalb*, characteristic of the Silurian and Devonian; *Angochitina flasca Collinson et Schwalb*, dating the rocks to the Upper Silurian–Middle Devonian; Ordovician–Silurian *Rhabdochitia sp.* [Boos, 1991].

2.2.3. Neoautochthon

Sagansair Formation

The formation was first identified by M. F. Shestopalov and A. S. Ivanov in 1939. The stratotype section of the formation is located in the basin of the Sagan-Sair river and is represented by coarse-grained, mostly red-colored sediments fills the Sagansair graben-synclinal structure, complicated by packages of tectonic plates and wedges. The lower part of the formation is essentially conglomerate, with interlayers of red sandstones and siltstones. Conglomerates of pinkish-brown color with pebbles of silicified dolomites, limestones, cherry sandstones, siliceous-mica-disto-carbonate rocks on basal sandy-gravel quartz-feldspar-tomitic cement, including layers and lenses of cherry conglomerates, sandstones, dolomites. The thickness of the lower part of the formation is about 200 m. The upper part of the formation is monotonous (rhythmically layered in some areas), mostly gray-colored sequence of coarse-grained sandstones interbedded with gravelstones, including horizons of conglomerates, black siltstones and sandstones, felsic volcanics (tuffs of rhyolites, rhyodacites, metalavobreccias), metaandesites. The thickness exceeds 600 m. The Sagansair Formation rests on the carbonate rocks of the Gorlyk Formation with angular and stratigraphic unconformity [Skopintsev, 1995]. Overlapping of the conglomerates of the formation on the rocks of the Ordovician(?) Urtagol Formation can be seen only in a small area of the right bank of the Kita river [Stavsky et al., 1973]. The degree of metamorphism of the rocks of the formation is rather low, within the chlorite-sericite subfacies of the pumpellite-prenite facies. The dating of the Sagansair Formation was based on identification of poorly preserved flora imprints found in siltstones of the [Roshektaev et al., 1984] formation, belonging either to the arthropod *Archaeocalamites Paracalamites* of the Carboniferous, or as fragments of leaves similar to those of *Phoenicopsis*, large accumulations of which are common in the Jurassic and chalk of Siberia and Mongolia. In addition, foraminifers *Endothyroidae*, characteristic of the Famennian Stage of the Upper Devonian–Middle Carboniferous, and ostracods *Kloedinella sp.* were found in the deposits of the formation. Representatives of this genus are common in the Silurian, Devonian, and Carboniferous [Boos, 1991]. The age range of the Sagansair Formation is limited to the Middle Devonian–Early Carboniferous.

Neoautochthon

Sagansair Formation

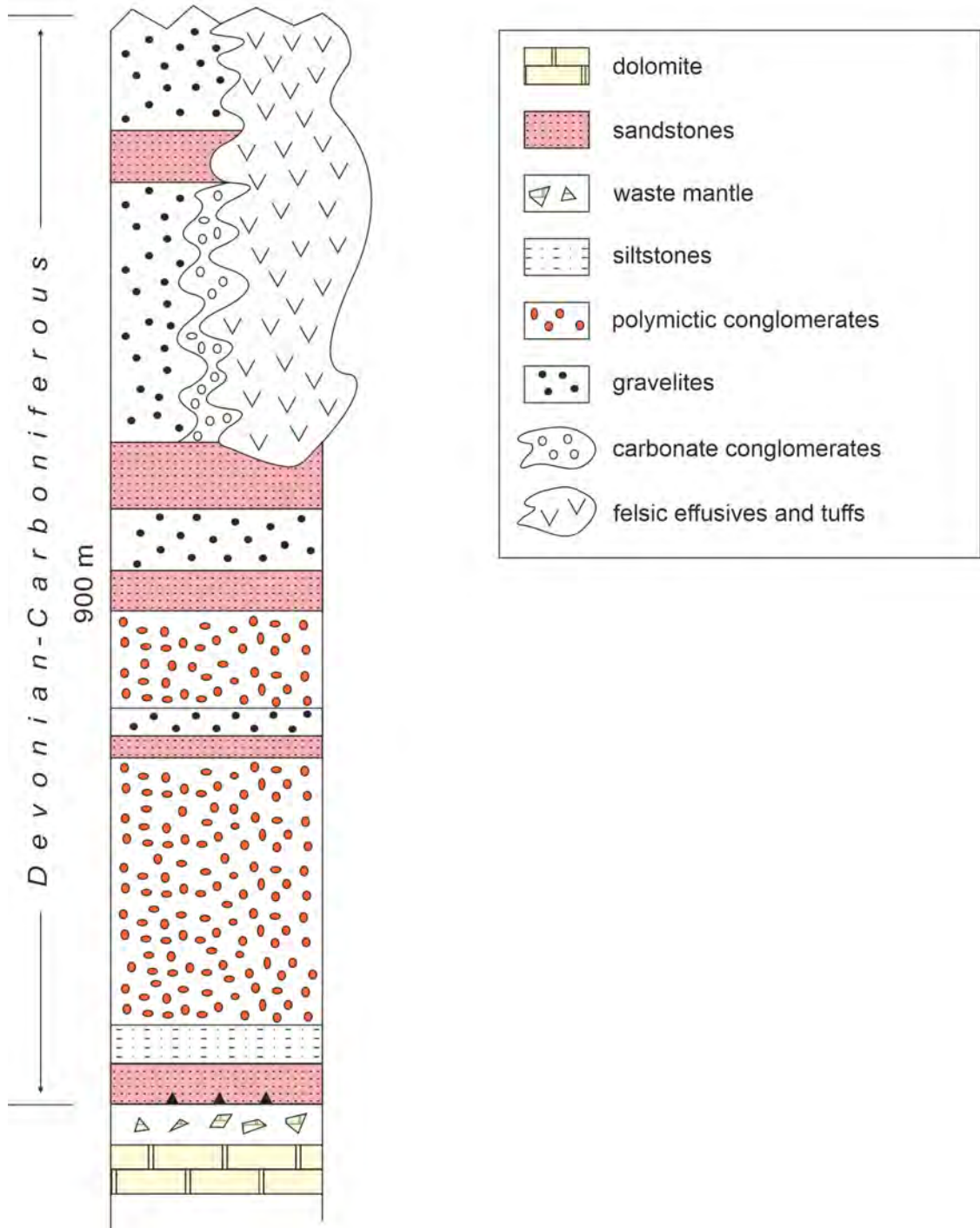


Figure 11: Stratigraphy for the neo-autochthonous complex [after Boos, 1991, modified].

The carbonate complexes of the Eastern Sayan have been sufficiently studied within the Tuva-Mongolian massif, while their counterparts in the Tunka Ridge have practically no geochronologically substantiated age restrictions. The only example of a direct comparison can be only the rocks of the Gorlyk Formation, which contains the remains of the Vendian-Cambrian fauna. Some of the longest carbonate sections in the Tunka Ridge are mapped in the basins of the Ara-Oshey, Zhalga, Ara-Khubuty, and Kyngarga rivers as part of the Araoshey Formation, the Bokson (undivided) Group, and the Irkut Formation. The rocks of these formations are actually devoid of finds of the leading fauna, and the sections in the Kyngarga valley are complicated by several stages of the Paleozoic sheet-thrust tectonics [Ryabinin et al., 2011]. All this makes the carbonate rocks of the Tunka Ridge interesting objects for geochronological research, both from a methodological and geological point of view.

CHAPTER 3. Analytical procedure

The analytical technique is conditionally divided into two stages — preparatory and main. The preparatory stage includes petrographic, mineralogical, geochemical analysis, the study of the isotopic composition of carbon, oxygen, strontium. The main stage involves the study of the U–Pb system: the measurement of the isotopic composition and abundances of *U* and *Pb*.

The studied collection contains 96 samples from three suites of Proterozoic and Early Paleozoic age. The studied carbonate rocks were selected in the southeastern part of the Eastern Sayan in the basins of the Ara-Oshey, Zhalga, and Kyngarga rivers. Samples were taken over the entire thickness of the section, the step between the samples was from 10 to 20 meters, depending on the turfiness and accessibility of the exposed part. Priority was given to samples without visible signs of secondary changes, however, for a better understanding of the geological evolution of rocks, some samples were taken from zones of partial crossover. Each of the selected samples was divided into two unequal parts. One part was transferred to a powdered state for isotope-geochemical studies, the other part was used to prepare petrographic thin sections.

3.1. Preparatory stage

The petrographic study of carbonate rocks was carried out in thin sections made in the grinding workshop of the Institute of Mining and Geology of the Russian Academy of Sciences and the Mining University, using an optical microscope Leica DM750P.

To refine the mineral composition, the samples were analyzed by the X-ray phase (XRD) method on a DRON-UM-1 diffractometer with Co-K α radiation at a counter speed of 2 r/min, a current of 20 mA, and a voltage of 35 kV. The phase composition of the carbonate component was determined by a semi-quantitative method by the ratio of the intensities of the (112) peaks of calcite (3.03Å) and dolomite (2.88Å), the values of the relative areas of these

peaks and the corresponding coefficients [Dyakonov, 1991] were used for recalculation.

Sample preparation of carbonate rock samples for measuring the concentrations of *Mg*, *Ca*, *Mn*, *Fe* and *Sr* was carried out in the laboratory of the IGGD RAS. A portion of the sample was dissolved in 0.5N HNO_3 for 30 minutes, after which the solution was filtered to separate the insoluble residue. The resulting solution was diluted 10 times with 0.1N HNO_3 . The concentrations of *Mn*, *Fe*, *Sr* were measured on a Shimadzu ICPE-9000 atomic emission spectrometer (MASV St. Petersburg State University resource center), as well as in the Mekhanobranalit laboratory (St. Petersburg).

Carbon ($\delta^{13}C$) and oxygen ($\delta^{18}O$) isotopic measurements in limestones and dolomites were carried out at the University of California, Riverside SIFIR laboratory using a mass spectrometer Thermo Scientific DELTA V Advantage (IRMS) with GasBench II sample preparation and injection system. The decomposition of carbonate rock powder was carried out in phosphoric acid for 24 hours. Two international standards, NBS 18 and NBS 19, and one intralaboratory dolomite standard (Tytyri, $\delta^{13}C = +0.78\text{‰}$ V-PDB and $\delta^{18}O = -7.07\text{‰}$ V-PDB; [Karhu, 1993]). The $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ values are given in ppm relative to the Vienna Pee Dee (V-PDB) belemnite standard. The analytical precision for $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ based on repeated standard analyzes was 0.2‰ (1σ).

The study of Rb–Sr isotope systematics included pre-treatment of a sample sample (about 50 mg) in 1N HCl at room temperature for an hour for limestones and for a day at a temperature of 60°C for dolomites. The resulting solution was centrifuged to separate the insoluble residue. The separation of *Sr* to determine its isotopic composition was carried out in a 2.5N HCl solution by the ion-exchange method with Dowex AG50Wx8 cation exchanger (200–400 mesh) and 2.5N HCl as an eluent [Gorokhov et al., 2016]. The isotopic composition of *Sr* was measured on a Triton TI multicollector mass spectrometer with Re-ribbons of the ion source. The mean values of $^{86}Sr/^{88}Sr$ in the NIST SRM 987 and EN-1 standard samples, normalized to the ratio $^{86}Sr/^{88}Sr = 0.1194$, were in the period work respectively 0.71031 ± 0.00001 (2σ , $n = 20$) and 0.70924 ± 0.00001 (2σ , $n = 19$).

3.2. Main Stage

Chemical treatment of samples for studying the U–Pb system is carried out at room temperature in a hydrochloric acid solution. About 200 mg is preliminarily dissolved in 0.03N *HCl*, which makes it possible to remove from 1 to 5% of surface contaminants and secondary carbonate phases. Further, the dissolution continues in 1N *HCl* until the complete transition of the carbonate component of the sample into the solution. After that, the carbonate solution is dried and converted into the *HBr* form to isolate *Pb* on chromatographic columns. *Pb* was isolated using chromatographic columns with Bio-Rad 1 × 8 anion exchange resin (100–200 mesh) in 0.5N *HBr* solution with *HCl*(conc) as eluent [Ovchinnikova et al., 2000, 2012]. *U* was extracted with UTEVA SPEC extraction resin at 0.05N *HNO*₃. The amount of *U* and *Pb* was determined by the isotopic dilution method using a mixed indicator WR3 (²³⁵*U*–²⁰⁸*Pb*).

In samples with a low-radiogenic *Pb/Pb* ratio, it is possible to use the method of stepwise dissolution of a sample to identify the phases most enriched in primary carbonate material. This approach is often justified because the grains of carbonate minerals are usually not homogeneous from the inside to the surface and secondary changes could only affect their outer parts. The stepwise dissolution method has proven itself well in the study of U–Pb systems of ancient carbonate rocks [Kaurova et al., 2010; Kuznetsov et al., 2013; Ovchinnikova et al., 2000, 2007, 2011, 2012; Semikhatov et al., 2003; Sitkina et al., 2017a]. This method is a successive dissolution of a sample in a weak solution of *HCl* for a short time, as a result of which up to 7 carbonate extracts can be obtained from one sample. As a rule, the middle fractions will be characterized by the highest values of the ratio ²⁰⁶*Pb*/²⁰⁴*Pb* and in terms of U–Pb systems can be considered «least changed» [Kaurova et al., 2010].

The isotopic composition of *Pb* and the content of *U* and *Pb* in the carbonate samples were determined by the TIMS method on a Triton TI multicollector mass spectrometer with Re-ribbons of the ion source. The measured *Pb* isotope ratios were corrected for a fractionation factor determined by multiple determinations of the *Pb* isotopic composition in the NIST SRM-982 standard, which is 0.13% per mass unit. The level of laboratory contamination during the isolation of *U* and *Pb* was determined by blank experiments. To recalculate the abundances and isotope ratios, the PbDAT plugin in the MS Excel was used. When calcu-

lating the age, the isochrone parameters were calculated using the ISOPLLOT [Ludwig, 2003] and IsoplotR [Vermeesch, 2018] softwares.

CHAPTER 4. Petrographic, mineralogical and isotope-geochemical study of carbonate rocks of the Tunka Ridge

4.1. Araoshey Formation

Two members [Sitkina et al., 2022] were studied in the section of the Araoshey Formation, the lower dolomitic and the overlying limestone (Fig. 12). Dolomites in outcrops are gray-yellow and light gray in color, with a medium- and thin-platy texture. The rock texture is bedded. In places there are quartz veinlets of subparallel bedding up to 0.5 cm wide and concretions 5–7 cm in diameter. Limestones are light and dark gray in color, fine-grained, with a massive texture. There are marbled stromatolite varieties, quartz veinlets 1–3 cm wide.

For isotope-geochemical analysis of carbonate rocks of the Araoshey Formation, 32 samples were taken from coastal outcrops of the Ara-Khubuty, Ara-Oshey, and Zhalga rivers. In the studied collection of images, all carbonate rocks are predominantly limestone (Fig. 13a) with an insignificant proportion of silicate admixture and finely dispersed carbonaceous matter (Fig. 13b) and dolomite (Fig. 13c). However, several samples contain a mineral amphibole (Fig. 13d), which is uncharacteristic for chemogenic carbonate rocks, which may indicate metamorphic transformation of the rocks. Rock structures are predominantly medium- and coarse-grained, textures are massive. Carbonate rock grains are characterized by polysynthetic twins.

Analysis of the mineral composition was carried out in 21 samples. Diffraction patterns typical for the main types of carbonate rocks of the Araoshey Formation are shown in Fig. 14. The samples are mainly represented by pure calcite or dolomite varieties, and only one (S16-25) has a mixed composition. A small terrigenous component includes mica, quartz, talc, and amphibole.

The Mg/Ca ratio in dolomites from the lower part of the Araoshey Formation (Fig. 15, Table 1) varies from 0.51 to 0.65. All studied samples contain no more than 6% of non-

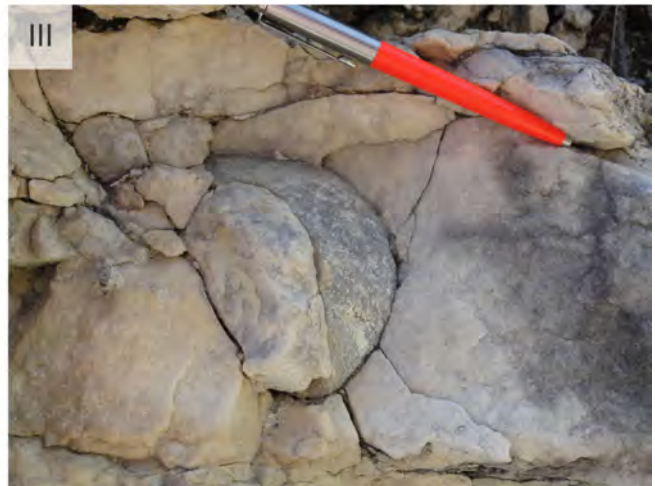
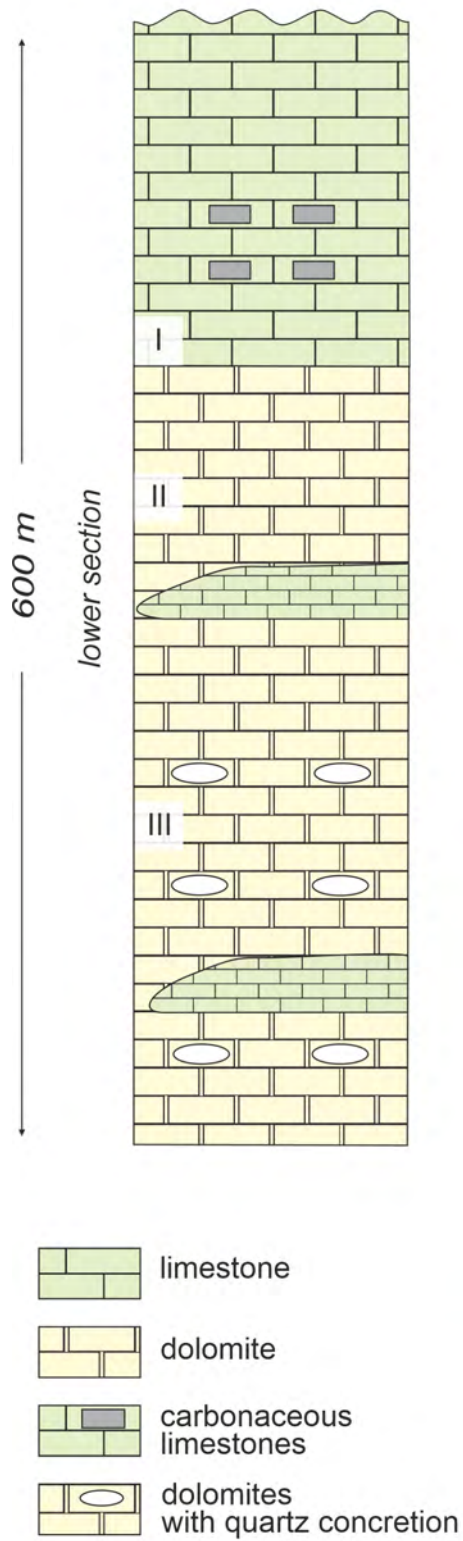


Figure 12: Stratigraphy for the lower part of the Araoshey Formation and photographs of the main lithological types of carbonate rocks.

carbonate impurities. In sections along the Ara-Oshey and Zhalga rivers, the contents of *Mn* and *Fe* are consistent and amount to 18–66 ppm and 188–916 ppm, respectively. In dolomites taken along the Ara-Khubuty river, the concentration of *Mn* increases to 98 ppm, and *Fe* to 1372 ppm. In all sections, the concentration of *Sr* is high for dolomites from 65 to 295 ppm, rising to 1594 ppm in one sample. The highest values of the *Mn/Sr* and *Fe/Sr* ratios for dolomites from the Ara-Khubuty river reach 1.39 and 18.53, respectively. In other carbonates, it does not exceed 0.3 and 5.24, respectively.

Limestones of the Araoshey Formation (Fig. 15) are characterized by low *Mg/Ca* ratio (0.004 to 0.07), low content of *Mn*, *Fe*, and high *Sr* in all the sections sampled (Table 1). Thus, in samples taken along the Ara-Oshey River, the concentration of *Mn* varies from 13 to 290 ppm, *Fe* from 127 to 536 ppm, and only in one sample does it reach 1588 ppm. The *Sr* content reaches 2647 ppm, averaging 1526 ppm. Relatively low values of *Sr* (313–360 ppm) are characteristic only for limestones selected near dolomite packs or in the interlayers between mini. The ratio of *Mn/Sr* and *Fe/Sr* varies from 0.01 to 0.19 and from 0.04 to 1.29, respectively, in all three sections. Only a limestone sample containing amphibole noticeably differs in its geochemical characteristics. The proportion of siliciclastic impurities in it is 83.9%. The content of strontium is relatively low - 59 ppm, while the concentrations of *Mn* and *Fe* are comparable with the rest of the samples and amount to 26 and 295 ppm, respectively.

The measured strontium isotopic composition does not correlate in any way with the mineral composition or geochemical parameters of carbonate rocks. The value of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ varies within narrow limits, from 0.70851 to 0.70864 in limestones and from 0.70844 to 0.70882 in dolomites. The established contents of *Mn* and *Sr* in limestones and dolomites are close to the concentrations of *Mn* (60–130 ppm) and *Sr* (180–1388 ppm), previously determined in the carbonate rocks of the Araoshey formation from shallow and deep water microfacies [Letnikova and Gelety, 2005]. Most of the limestones and several samples of dolomites of the Araoshey Formation meet the geochemical criteria described above and proved to be suitable for obtaining geochronological information.

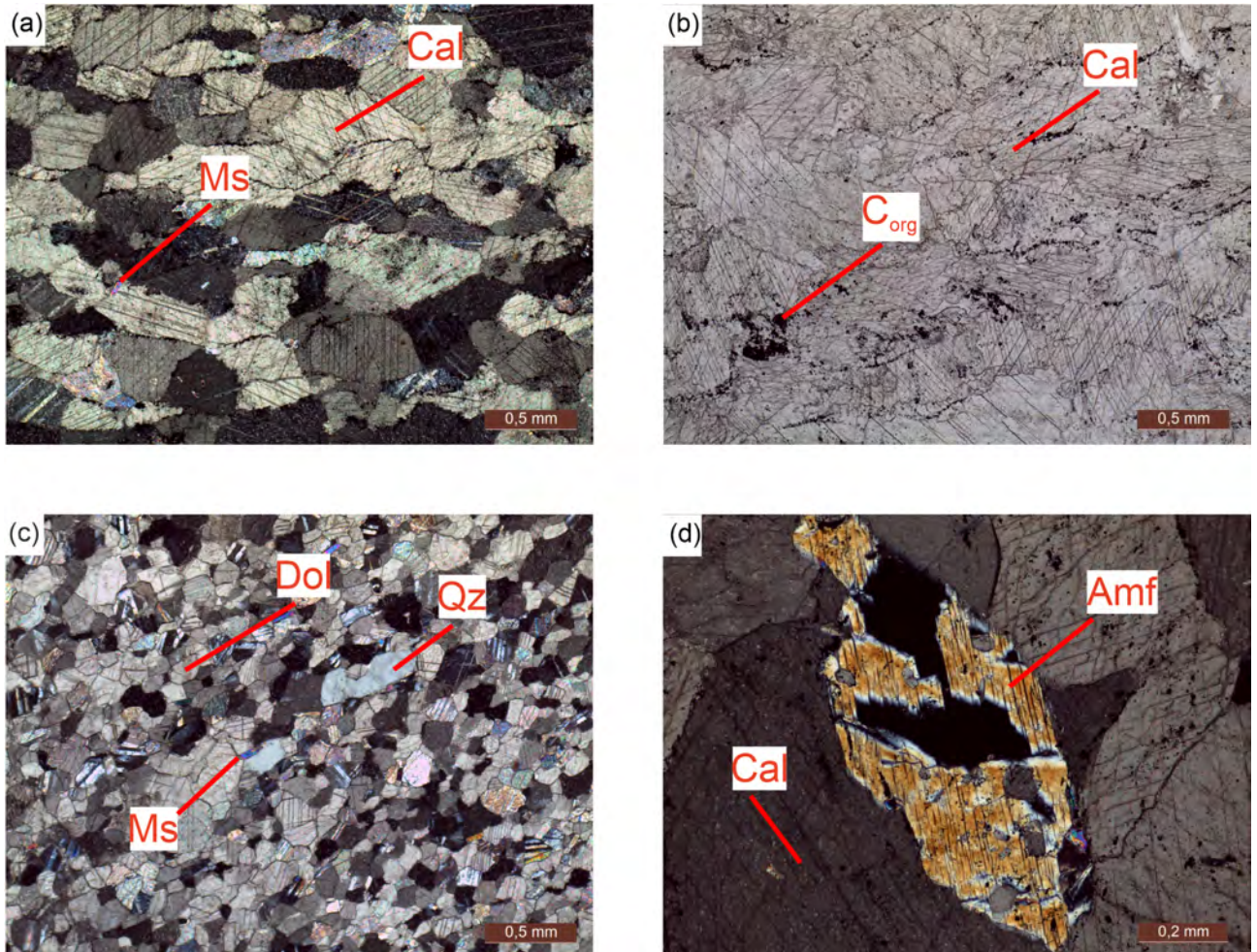


Figure 13: a) Limestone, coarse-grained structure, massive texture, calcite (Cal), muscovite (Ms). Photograph of section S16-5, with the analyzer inserted; b) Limestone, coarse-grained structure, massive texture, calcite (Cal), finely dispersed carbonaceous matter (C_{org}). Photograph of section S16-7, without analyzer; c) Dolomite, medium-grained structure, massive texture, dolomite (Dol), quartz (Qz), muscovite (Ms). Photograph of section S16-18, with the analyzer inserted; d) Prismatic amphibole grain (Amf) in a coarse-grained calcite veinlet. Photograph of section S16-13, with the analyzer inserted.

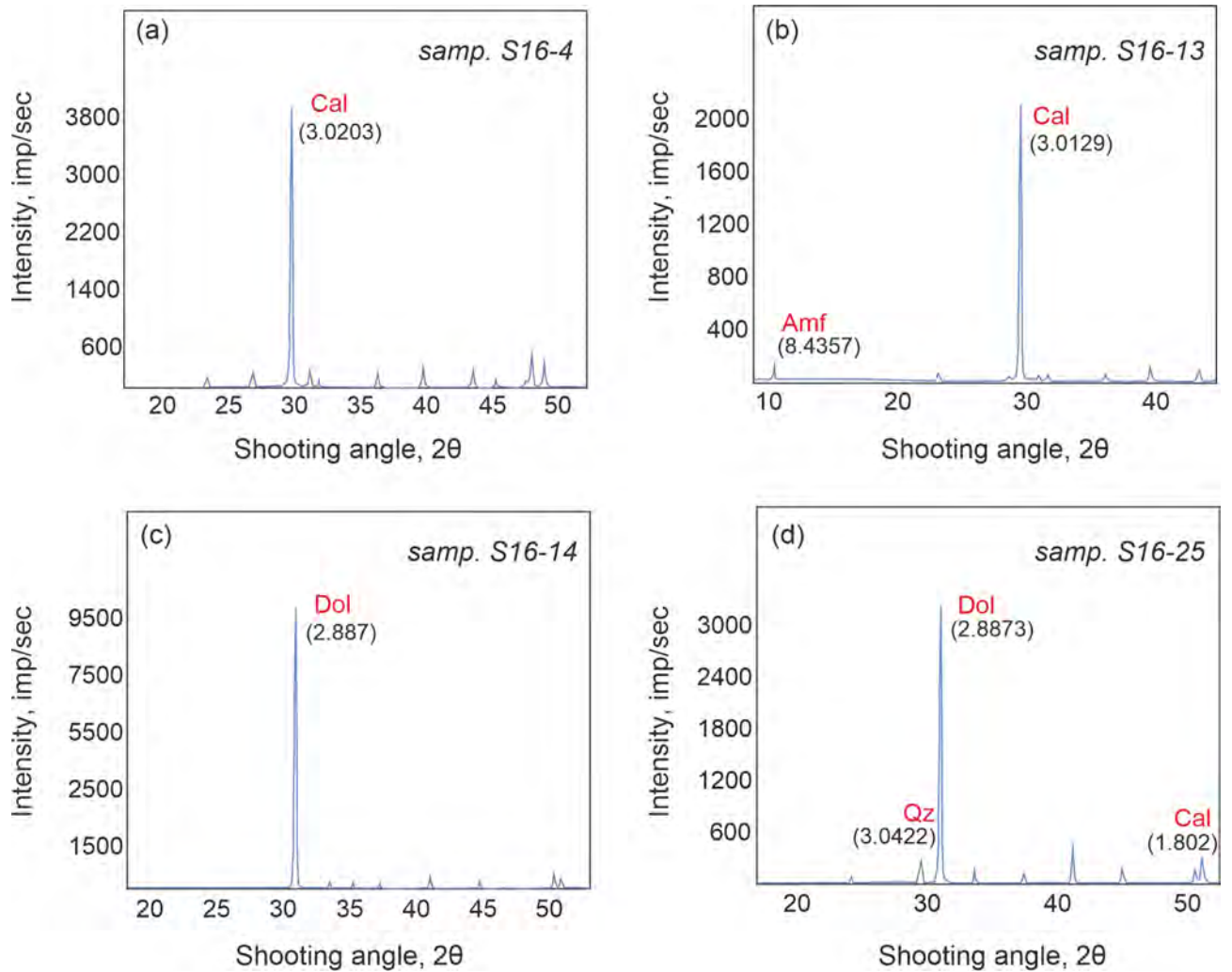


Figure 14: a) X-ray diffraction pattern for limestones without silicate impurity; b) X-ray diffraction pattern for a sample containing amphibole; c) X-ray diffraction pattern of dolomites not containing silicate impurities; d) X-ray diffraction pattern of calcareous dolomites containing 5% calcite. In parentheses are the values of the peaks in Angstrom.

Table 1: Geochemical data for carbonate rocks of the Araoshei Formation. Note. And — limestone; D — dolomite; SP — proportion of siliciclastic impurities.

Sample	Rock Type	CI, %	Ca%	Mg%	Mn, ppm	Fe, ppm	Mg/Ca	Mn/Sr	Fe/Sr
S16-1	L	4.2	39.1	2.4	21	146	0.06	0.01	0.04
S16-2	D	3.0	20.7	12.3	18	188	0.60	0.23	2.46
S16-3	L	7.6	36.0	2.4	89	467	0.07	0.05	0.27
S16-4	L	8.5	36.2	2.1	57	269	0.06	0.03	0.14
S16-5	L	3.1	38.1	1.1	278	209	0.03	0.17	0.13
S16-6	L	3.0	35.9	1.6	290	196	0.04	0.19	0.13
S16-7	L	2.5	40.6	0.1	30	127	0.00	0.03	0.13
S16-8	L	3.6	40.5	1.3	32	251	0.03	0.01	0.09
S16-9	L	4.8	39.7	1.4	44	536	0.03	0.03	0.35
S16-10	L	3.4	38.2	2.3	30	1588	0.06	0.02	1.29
S16-11	L	2.5	40.0	1.0	13	138	0.03	0.01	0.12
S16-12	L	2.9	39.5	1.4	20	462	0.04	0.02	0.39
S16-13	L	1.5	39.5	1.3	18	150	0.03	0.02	0.12
S16-14	D	2.1	21.1	12.5	26	259	0.59	0.29	2.89
S16-15	D	1.4	21.1	12.7	14	262	0.60	0.09	1.67
S16-17	D	1.1	17.0	10.4	14	571	0.61	0.10	3.77
S16-18	D	1.8	22.6	11.6	23	361	0.51	0.21	3.27
S16-20	D	1.7	21.1	12.8	21	433	0.61	0.24	4.91
S16-21	D	2.8	21.3	12.6	19	539	0.60	0.18	5.24
S16-22	D	1.5	20.9	12.9	66	277	0.61	0.22	0.94
S16-23	D	6.0	24.7	14.0	57	916	0.57	0.04	0.57
S16-24	L	2.0	40.4	1.1	19	—	0.03	0.00	0.00
S16-25	L/D	3.8	34.4	5.4	29	497	0.16	0.09	1.59
S16-26	L	2.5	40.7	1.3	36	530	0.03	0.02	0.33
S16-27	D	2.7	22.2	13.9	23	269	0.63	0.26	3.04
S16-28	D	5.7	21.8	13.7	27	304	0.63	0.30	3.44
S16-29	D	0.9	21.9	13.8	28	218	0.63	0.20	1.57
S16-30	L	1.4	41.3	1.0	17	165	0.02	0.05	0.46
S16-31	D	1.4	21.5	13.8	60	647	0.64	0.41	4.35
S16-32	D	1.0	21.7	14.1	98	1371	0.65	0.57	7.89
S16-33	D	2.0	22.2	14.0	90	1199	0.63	1.39	18.53
S16-34	D	1.1	21.4	13.8	97	1372	0.64	0.57	8.07
S16-35	L	83.9	11.6	0.9	26	295	0.08	0.44	4.98

Note. L — limestone; D — dolomite; SP — the proportion of siliciclastic impurities.

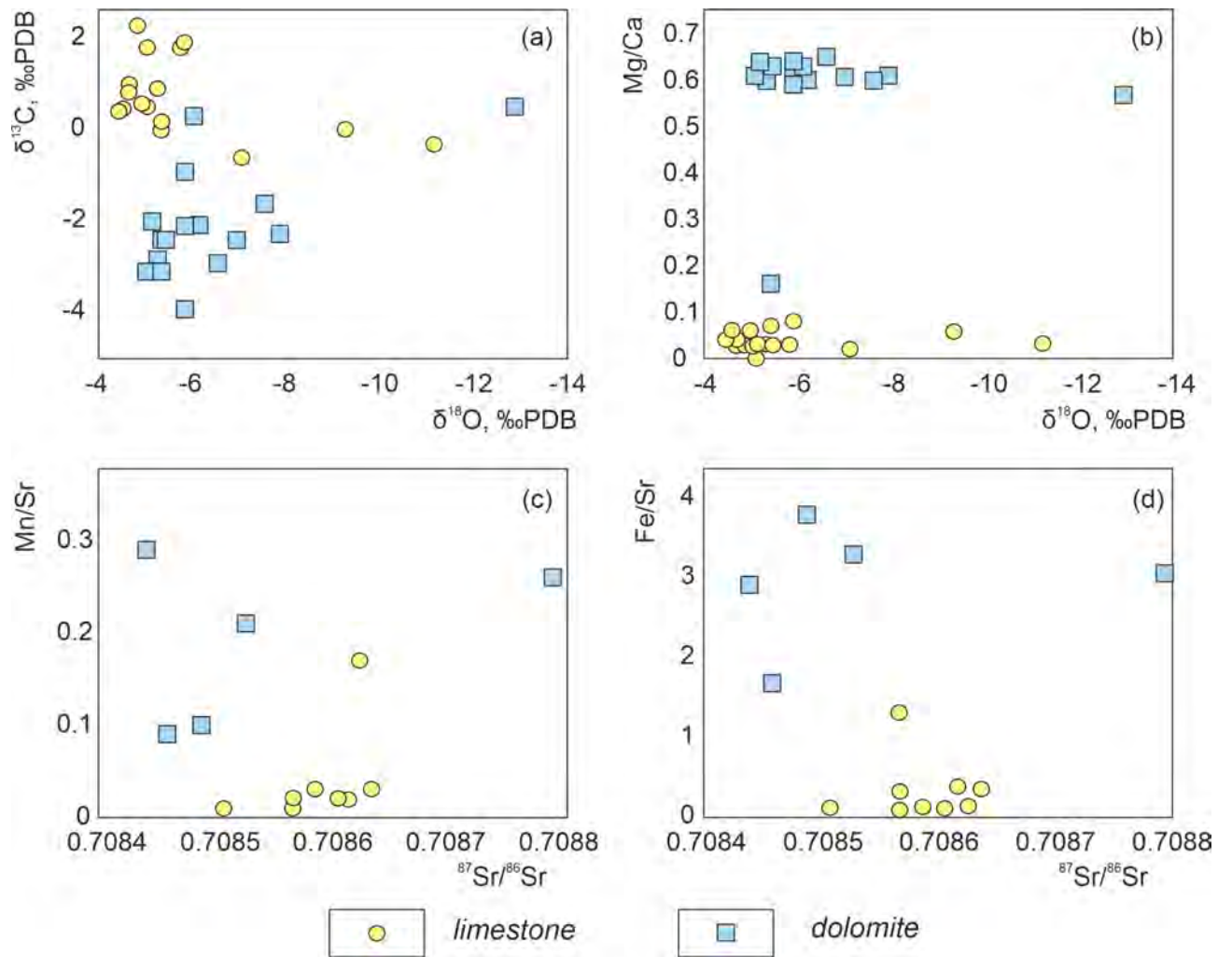


Figure 15: Ratios $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$, Mg/Ca - $\delta^{18}\text{O}$, Mn/Sr - $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and Fe/Sr - $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ for carbonate sedimentary rocks of the Araoshey Formation.

Table 2: *Sr* content and *Sr*, *C*, *O* isotopic compositions in carbonate rocks of the Araoshei Formation.

Sample	Rock type	<i>Sr</i> , ppm	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	δ ¹³ C, PDB	δ ¹⁸ O, PDB
S16-1	L	–	–	0	–9.3
S16-2	D	76	–	–2.8	–5.3
S16-3	L	1729	–	0	–5.4
S16-4	L	1924	–	0.5	–4.6
S16-5	L	1626	0.70863	0.2	–5.4
S16-6	L	1513	–	0.4	–4.5
S16-7	L	970	0.70859	0.5	–5.1
S16-8	L	2647	0.70857	2.3	–4.9
S16-9	L	1532	0.70864	1.8	–5.1
S16-10	L	1233	0.70857	0.6	–5.0
S16-11	L	1150	0.70851	1.0	–4.7
S16-12	L	1199	0.70862	0.8	–4.7
S16-13	L	1200	0.70861	0.9	–5.3
S16-14	D	89	0.70844	–0.9	–5.9
S16-15	D	157	0.70846	–2.1	–6.2
S16-17	D	151	0.70849	–2.4	–7.0
S16-18	D	110	0.70853	–	–
S16-20	D	88	–	–3.1	–5.1
S16-21	D	103	–	–1.6	–7.6
S16-22	D	295	–	–2.3	–7.9
S16-23	D	1594	–	0.5	–12.9
S16-24	L	–	–	–0.3	–11.2
S16-25	L/D	313	–	–2.4	–5.4
S16-26	L	1589	0.70857	1.8	–5.8
S16-27	D	88	0.70880	–2.1	–5.9
S16-28	D	89	–	–2.4	–5.5
S16-29	D	139	0.70852	–3.1	–5.4
S16-30	L	360	0.70826	–0.6	–7.1
S16-31	D	149	0.70886	–3.9	–5.9
S16-32	D	174	0.70886	–2.9	–6.6
S16-33	D	65	0.70882	0.3	–6.1
S16-34	D	170	0.70855	–2.0	–5.2
S16-35	L	59	0.70857	1.9	–5.9

Note. L — limestone; D — dolomite.

The study of carbon isotopic composition in carbonate rocks showed a clear difference between limestone and dolomite (Fig. 15). Limestones are rather characterized by positive values of $\delta^{13}\text{C}$ from -0.6 rising to 2.3‰ PDB (Table 2). For dolomites, on the contrary, a decrease from 0.5 to -3.9‰ PDB. In a sample of mixed calcite-dolomite composition, the value of $\delta^{13}\text{C}$ reaches -2.4‰ PDB. The $\delta^{18}\text{O}$ values in limestones range from -11.2 to -4.5‰ PDB, and in dolomites from -12.9 to -5.2‰ PDB. Limestone and dolomite samples show no $\delta^{13}\text{C}$ – $\delta^{18}\text{O}$ dependence, and most of the samples meet the criteria for the conservation of C-isotopic systems of Precambrian and Early Paleozoic carbonates [Derry et al., 1994; Kouchinsky et al., 2001; Maloof et al., 2005; Semikhatov et al., 2004].

4.2. Bokson (undivided) Group

The so-called Bokson (undivided) Group was studied in coastal outcrops of the Kyngarga river upstream from the Arshan town to the turn of the river to the northeast (Fig. 16). The structure of the section is a group of tectonic Sheets that differ in lithological composition and are separated by fault zones. The entire section is clearly deformed, the rocks have an overturned bedding. Normal stratigraphic contacts could not be found. Three carbonate thrust “Sheets” have been studied in the section. Green schists, plagioclase-biotite amphibolites, and crystalline schists occur between carbonate rocks.

Sheet I

Up the Kyngarga river the Sheet I is represented by gray and yellow-gray massive dolomites. The structure is mainly medium- and coarse-grained; there are areas with characteristic traces of leaching — pores and caverns. The apparent thickness of the unit is about 100–200 m. In thin sections (Fig. 17), the samples are coarse-grained (grain size up to 0.5 m), with a massive texture, polysynthetic twins are visible. Terrigenous admixture is practically not observed.

Analysis of the mineral composition showed (Fig. 18d) samples of predominantly dolomitic composition, with a small proportion of calcite (1–3%) in samples S17-44 and S17-45. A mixed composition was found in one sample — S17-42, where 55% calcite and 45% dolomite. Geochemical analysis (Fig. 19, table 3) of carbonates (ratio $Mg/Ca = 0.53$ – 0.56)

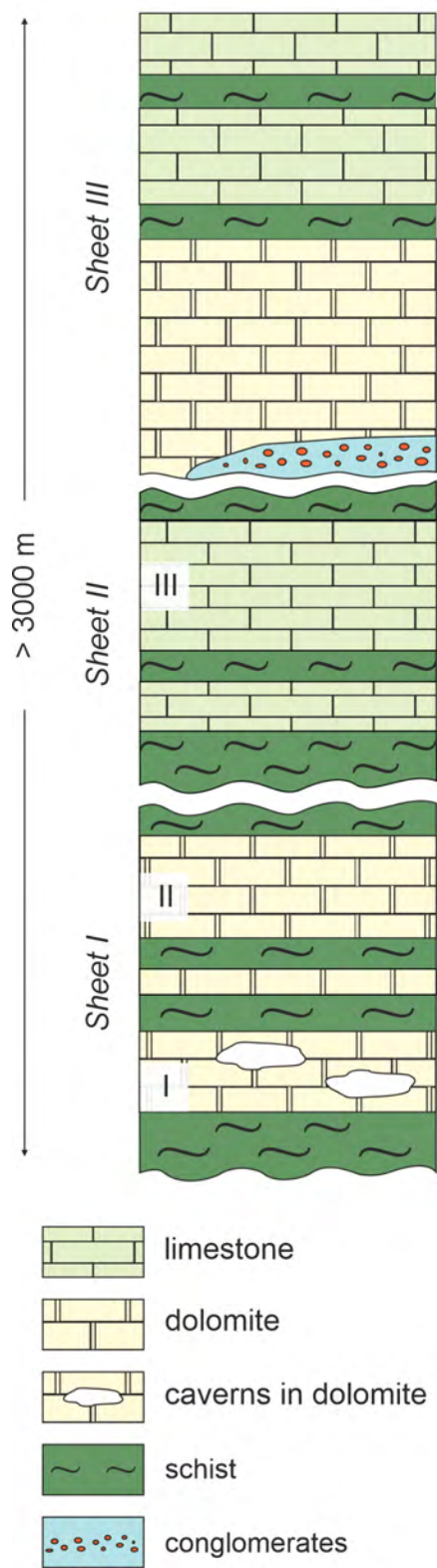


Figure 16: Stratigraphy for the Bokson (undivided) Group (Kynrga River) and photographs of the main lithological types of carbonate rocks.

from Sheet I showed that they contain a small amount of *Mn* and *Fe* — 53 to 88 and 205 to 710 ppm, respectively. The concentration of *Sr* is relatively high - up to 128 ppm, while in samples with traces of leaching, its content decreases to 59 ppm. The *Mn/Sr* and *Fe/Sr* ratios lie within 0.5-0.91 and 1.4-6.9, respectively. The insoluble silicate part in the analysis ranged from 5.7 to 10.0%. The measured $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios lie within narrow limits from 0.70838 to 0.70858. The value of $\delta^{13}\text{C}$ is mainly found in the negative region — from -2.2 to -0.1‰ PDB and only in one sample rises to 0.5‰ PDB. The value of $\delta^{18}\text{O}$ varies from -11.4 to -3.3‰ PDB.

Sheet II

Carbonate rocks from the Sheet II are gray and gray-pink platy marmorized limestones. The structure of the rocks is medium-grained. The bedding of the rocks is overturned. The visible thickness of the Sheet II is about 1000 m. In thin sections, carbonates have a massive texture and a medium-coarse-grained structure (grain size 0.05–0.3 mm). In one sample S17-11(Fig. 17c) the primary carbonate mineral is replaced by dolomite. A small terrigenous component is represented by few grains of quartz.

The mineral composition of the rocks is characterized by the predominance of dolomite with a proportion of calcite of 15–20% and traces of quartz $< 1\%$ (Fig. 18b and c). Sample S17-12 is a mixed composition, 55% calcite and 45% dolomite. In one sample (S17-13) amphibole — $< 1\%$ was found. The rocks selected from this Sheet have different degrees of dolomitization — the *Mg/Ca* ratio increases from 0.07 to 0.48. The content of *Mn* 15–57 ppm, *Fe* 195–750 ppm, *Sr* 170–760 ppm, while the highest contents of these elements were found in a sample of mixed calcite-dolomite composition (*Mg/Ca* = 0.29). The ratio of *Mn/Sr* and *Fe/Sr* does not exceed 0.09 and 3.8, respectively. The measured ratio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, as in the Sheet I, lies in a narrow range of 0.70829–0.70857. The value of $\delta^{13}\text{C}$ varies from -2.1 to 0.5‰ PDB, $\delta^{18}\text{O}$ from -11.8 to -18.0 permil PDB.

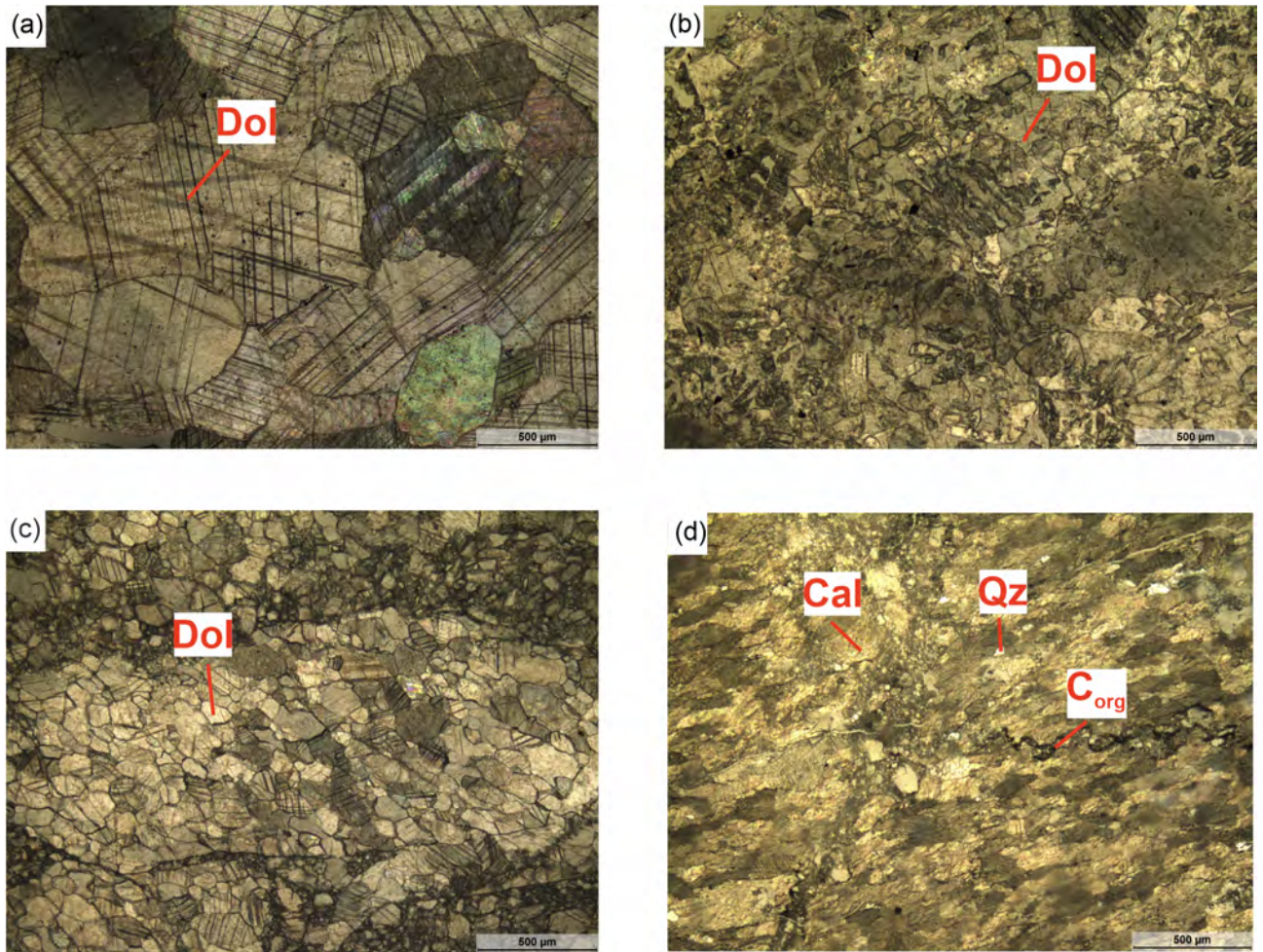


Figure 17: a) Coarse-grained dolomite (Dol) with massive texture. Photograph of section S17-46 with the analyzer inserted; b) traces of leaching in dolomite. Photograph of section S17-42 with the introduced analyzer; c) traces of replacement of primary carbonate by dolomite. Photograph of section S17-11 with the analyzer inserted; d) marbled limestone with a slate structure. Mineral composition: calcite (Cal), quartz (Qz), Photo of thin section S17-8 with the introduced analyzer.

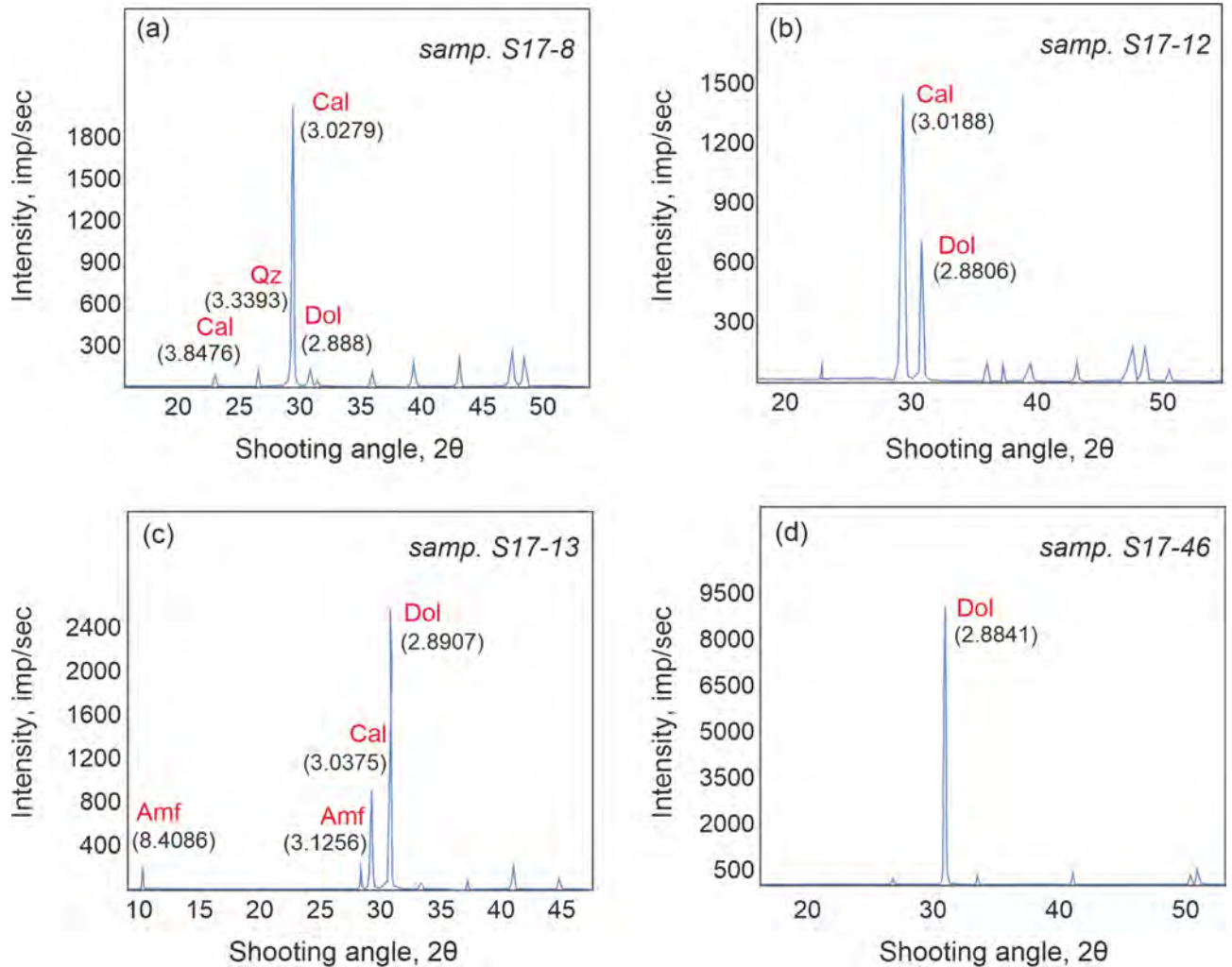


Figure 18: a) X-ray diffraction pattern for limestones of Sheet III containing less than 10% dolomite and traces of quartz; b) X-ray diffraction pattern for a sample from Sheet II of mixed calcite-dolomite composition; c) X-ray diffraction pattern for a sample of mixed calcite-dolomite composition with traces of amphibole from Sheet II; d) X-ray diffraction pattern for dolomites not containing impurities of other minerals from Sheet I. In parentheses are the values of the peaks in Angstrom.

Table 3: Geochemical data for carbonate rocks of the Bokson (undivided) Group.

	Sample	Rock type	СП, %	Ca%	Mg%	Mn, ppm	Fe, ppm	Mg/Ca	Mn/Sr	Fe/Sr
Sheet III	S17-1	L	1.9	35.6	1.8	33	127	0.050	0.1	0.5
	S17-2	D	2.0	20.2	11.3	12	80	0.56	0.02	0.2
	S17-3	L	19.7	35.4	0.6	14	94	0.016	0.02	0.1
	S17-7	L/D	6.2	22.2	10.2	36	880	0.46	0.56	13.4
	S17-8	L	6.3	37.1	0.7	29	590	0.018	0.01	0.2
	S17-9	L/D	8.9	25.6	8.0	38	1410	0.31	0.22	8.3
Sheet II	S17-11	D	3.9	22.2	10.7	15	650	0.48	0.09	3.8
	S17-12	L	3.8	34.4	2.4	27	195	0.07	0.06	0.4
	S17-13	L/D	13.7	23.9	6.8	57	750	0.29	0.07	1.0
Sheet I	S17-42	D	10.0	21.7	11.7	53	335	0.54	0.91	5.7
	S17-43	D	9.7	21.7	11.6	53	340	0.53	0.91	5.8
	S17-44	D	9.3	21.6	11.8	54	710	0.55	0.52	6.9
	S17-45	D	9.0	22.6	11.9	75	210	0.53	0.62	1.7
	S17-46	D	11.7	23.7	12.7	88	175	0.54	0.69	1.4
	S17-47	D	11.3	22.7	12.7	59	205	0.56	0.50	1.7
	S17-48	D	5.7	21.8	12.0	61	205	0.55	0.57	1.9

Note. L — limestone; D — dolomite; SP — the proportion of siliciclastic impurities.

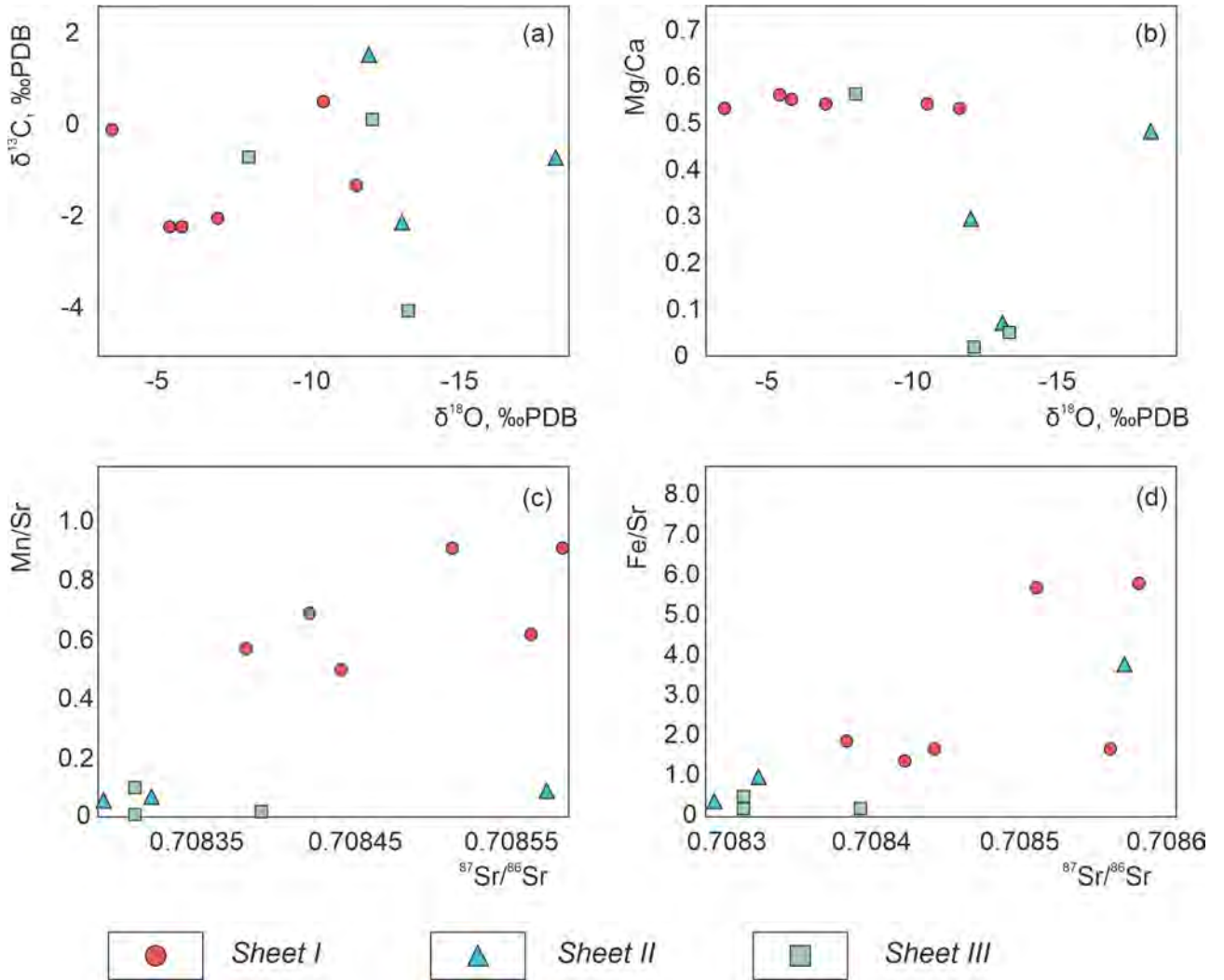


Figure 19: Ratios $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$, Mg/Ca - $\delta^{18}\text{O}$, Mn/Sr - $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and Fe/Sr - $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ for carbonate sedimentary rocks of the Bokson (undivided) Group (Kynrga River).

Table 4: *Sr* content and *Sr*, *C*, *O* isotopic compositions in carbonate rocks of the Boxson (undisected) Group.

	Sample	Rock type	<i>Sr</i> , ppm	⁸⁷ <i>Sr</i> / ⁸⁶ <i>Sr</i>	δ ¹³ <i>C</i> , PDB	δ ¹⁸ <i>O</i> ,PDB
Sheet III	S17-1	L	248	0.70831	−4.0	−13.1
	S17-2	D	505	0.70839	−0.7	−7.8
	S17-3	L	715	–		
	S17-7	L/D	66	–		
	S17-8	L	3210	0.70831	0.1	−11.9
	S17-9	L/D	170	–		
Sheet II	S17-11	D	170	0.70857	−0.7	−18.0
	S17-12	L	440	0.70829	−2.1	−12.9
	S17-13	L/D	760	0.70832	1.5	−11.8
Sheet I	S17-42	D	59	0.70851	0.5	−10.3
	S17-43	D	59	0.70858	−0.1	−3.3
	S17-44	D	104	–		
	S17-45	D	122	0.70856	−1.3	−11.4
	S17-46	D	128	0.70842	−2.0	−6.8
	S17-47	D	119	0.70844	−2.2	−5.2
	S17-48	D	107	0.70838	−2.2	−5.6

Note. L — limestone; D — dolomite.

Sheet III

The next outcrop of carbonate rocks is revealed in the bend of the Kyngarga river near its turn to the northeast. The rocks are light and dark gray in color, with a massive texture and a fine-medium-grained structure. As in the previous cases, the rocks have an overturned bedding. In thin sections, carbonate grains 0.05–0.2 mm in size, veinlets composed of a secondary carbonate mineral and stylolite seams are observed. The mineral composition of the rocks in this Sheet varies upstream from essentially calcite (more than 80% calcite) to dolomite (about 10% calcite) (Fig. 18a). A small terrigenous component is represented by quartz (less than 1%).

Geochemical analysis of limestones with the *Mg/Ca* ratio of 0.016–0.050 showed high *Sr* contents, up to 3210 ppm in one of the samples, and relatively low *Mn* and *Fe* contents, up to 29 ppm and 590 ppm, respectively. The ratio of *Mn/Sr* and *Fe/Sr* is 0.01–0.1 and

0.1–0.5. In intermediate varieties (ratio Mg/Ca 0.31, 0.46), the high content of Fe is 880 and 1410 ppm, while the low content of Mn is 36 and 38 ppm. The ratio Fe/Sr logically increases to 8.3 and 13.4, Mn/Sr — 0.22 and 0.56. In dolomite ($Mg/Ca = 0.56$) Sr — 505 ppm, Mn — 12 ppm, Fe — 80 ppm, Mn/Sr and Fe/Sr — 0.02 and 0.2 respectively. The $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio is practically the same in limestones and dolomites and is 0.70831–0.70839. In limestones, the $\delta^{13}C$ value is very different from 0.1 and -4.0‰ PDB, the $\delta^{18}O$ value is -11.9 and -13.1‰ PDB. In the dolomite $\delta^{13}C$ -0.7‰ PDB, and $\delta^{18}O$ -7.8‰ PDB (Table 4).

4.3. Irkut Formation

Outcrops of carbonate rocks of the supposed Irkut Formation were found along the right bank of the Kyngarga river after its turn to the northeast (Fig. 20). Upstream, the carbonate rocks are represented by two distinct, essentially carbonate Sheets separated by a watershed. The Sheet I upstream represented by interlayering of gray-yellow tyleshard carbonate rocks with veinlets of quartz and pink shales and yellow platy carbonates with veinlets of calcite. The bedding of the rocks is overturned. In the Sheet II, there is a transition of gray banded coarse-grained marmorized carbonates to light and dark gray carbonate shales with small elongated crystals of carbonate minerals and carbonaceous nodules. Due to the strong turfiness, contacts of rocks with different morphology could not be found.

Sheet I

In thin sections, the rock texture is massive (Fig. 21d), the structure is medium-grained (0.05–0.2 mm). In some samples, against the background of the general dolomite mass, veinlets and accumulations of quartz, as well as individual grains of calcite, are observed. The mineral composition is characterized by the predominance of dolomite with a share of calcite up to 20% (Fig. 22d). One sample (S19-12) of mixed composition — 55% calcite and 45% dolomite, and $< 1\%$ quartz and plagioclase. The Mg/Ca ratio in the carbonates of this Sheet varies from 0.45 to 0.60 (Table 5). They contain a minimum amount of silicate impurity — up to 1.8%. The concentration of Mn varies from 27 to 83 ppm, Fe from 198 to 962 ppm, Sr from 22 to 53 ppm. The ratio of Mn/Sr and Fe/Sr increases from 0.6 to 3.65 and from 6.5 to 44.5, respectively, and correlates with an increase in the dolomite

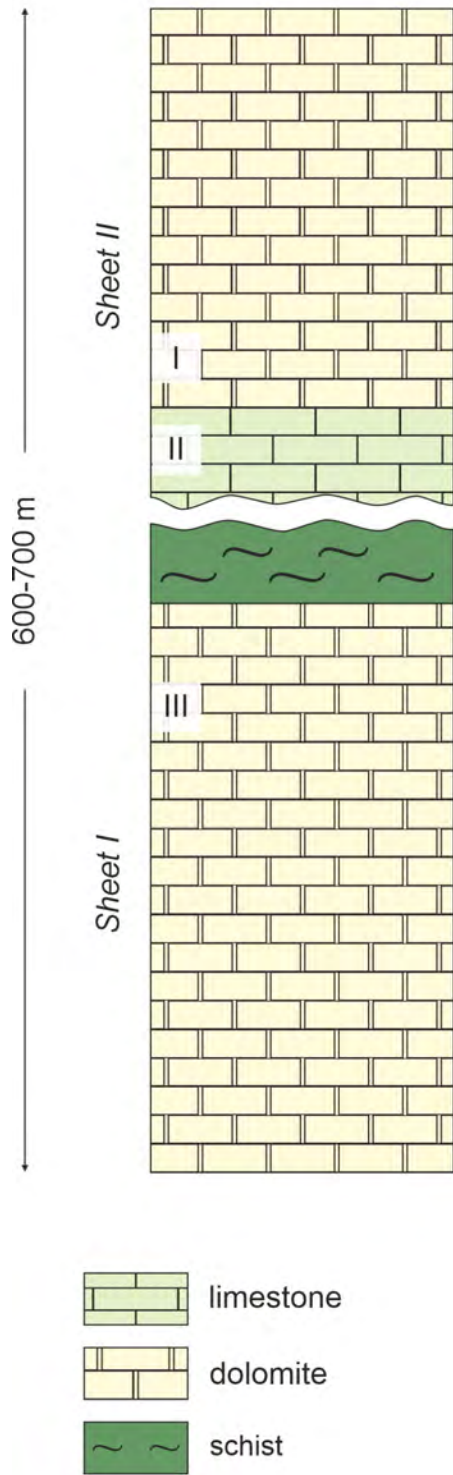


Figure 20: Stratigraphy for the Irkut Formation (Kynrga river) and photographs of the main lithological types of carbonate rocks.

component in the samples. The measured ratio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ varies around 0.70609–0.70673 and drops to 0.70569 in only one sample (S19-7). The values of $\delta^{13}\text{C}$ are close in all samples and are at the level of 1.5–1.9‰ PDB. $\delta^{18}\text{O}$ goes down from –5.4 to –8.6‰ PDB.

Sheet II

Two samples were taken from the bottom of the Sheet. The petrographic study showed that the banding observed in the samples is due to the presence of two varieties of carbonate mineral — coarse-grained (1–3 mm) calcite and medium-grained (< 0.5 mm) dolomite (Fig. 21c). Of the silicate minerals, there are finely dispersed quartz and mica. Mineral analysis showed that one sample has a mixed composition — 50% calcite and 50% dolomite, and in the second the proportion of calcite is predominant — 98% and 2% dolomite (Fig. 22b). The silicate impurity is less than 1%. The Mg/Ca ratio in the samples is 0.15 and 0.13. They contain an increased amount of Fe — 1604 and 979 ppm with a small amount of Mn — 62 and 60 ppm. Sr content 164 and 228 ppm. Hence the ratio of Mn/Sr and Fe/Sr is 0.38, 0.26 and 9.8, 4.3 (Fig. 23). The samples taken have different measured ratio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ — 0.70624 and 0.70577. The values of $\delta^{13}\text{C}$ are close and are in the positive region of 0.7 and 0.8‰ PDB. The value of $\delta^{18}\text{O}$ is –7.3 and –6.9‰ PDB.

Samples from the upper part of the Sheet in thin sections have a slate texture (dolomite grains oriented in one direction) and a medium-grained structure (0.05–0.2 mm) (Fig. 21a). There are accumulations of larger grains of calcite up to 1 cm in size. The non-carbonate component is represented by finely dispersed carbonaceous matter and single grains of quartz and mica. The rocks are composed mainly of dolomite, its share is 90–95%. The proportion of calcite, respectively, is from 5 to 10%. Mineral analysis of silicate minerals revealed quartz < 1% (Fig. 22a).

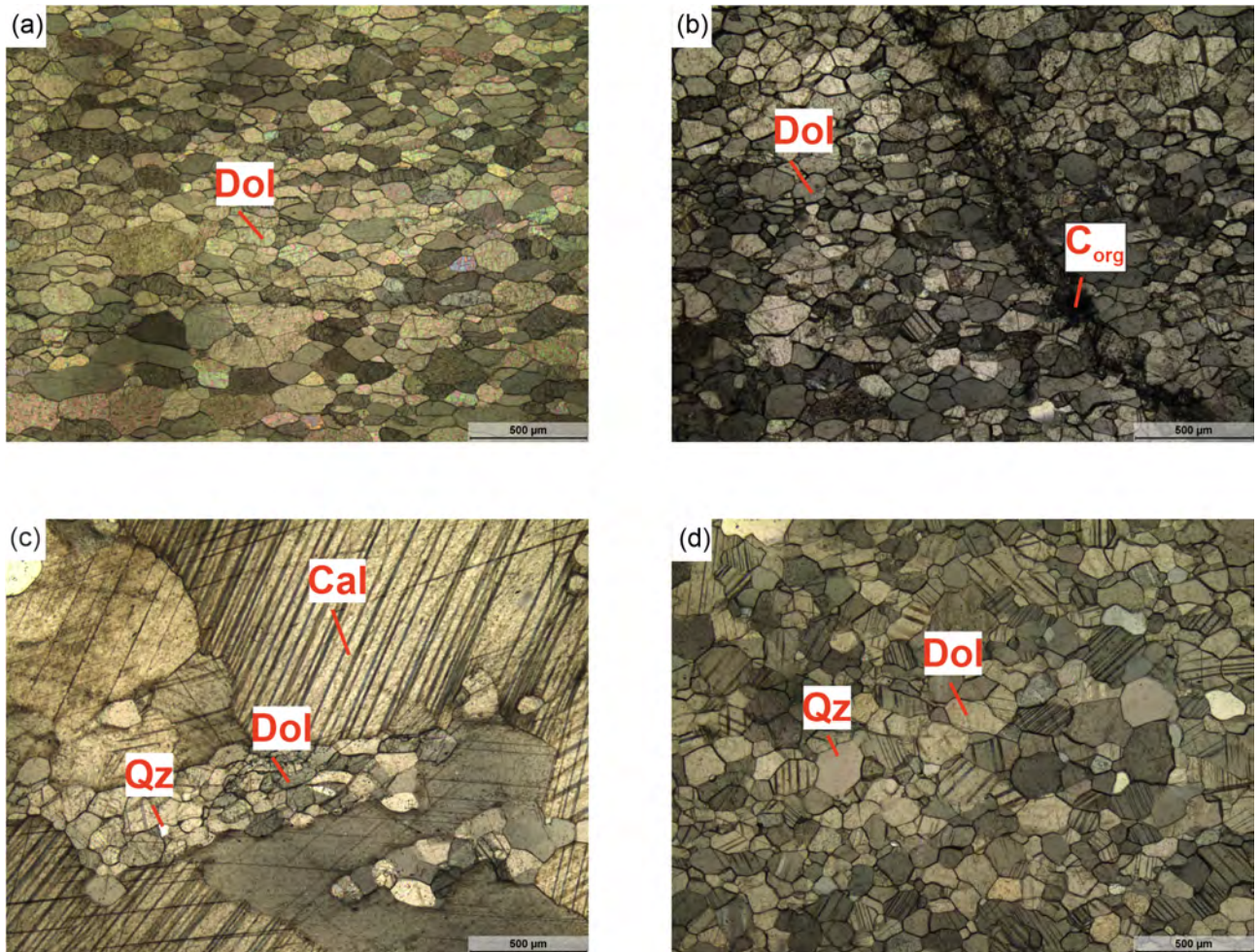


Figure 21: a) Medium-grained dolomite (Dol) with a slightly pronounced schistose texture. Photograph of section S19-1 with the analyzer inserted; b) finely dispersed carbonaceous matter (C_{org}) in dolomite (Dol). Photograph of section S19-3 without analyzer; c) sample of mixed composition with coarse-grained calcite (Cal) and medium-grained dolomite (Dol). Photograph of section S19-5 with the analyzer inserted; d) massive dolomite (Dol) with single grains of quartz (Qz). Photograph of section S19-10 with the introduced analyzer.

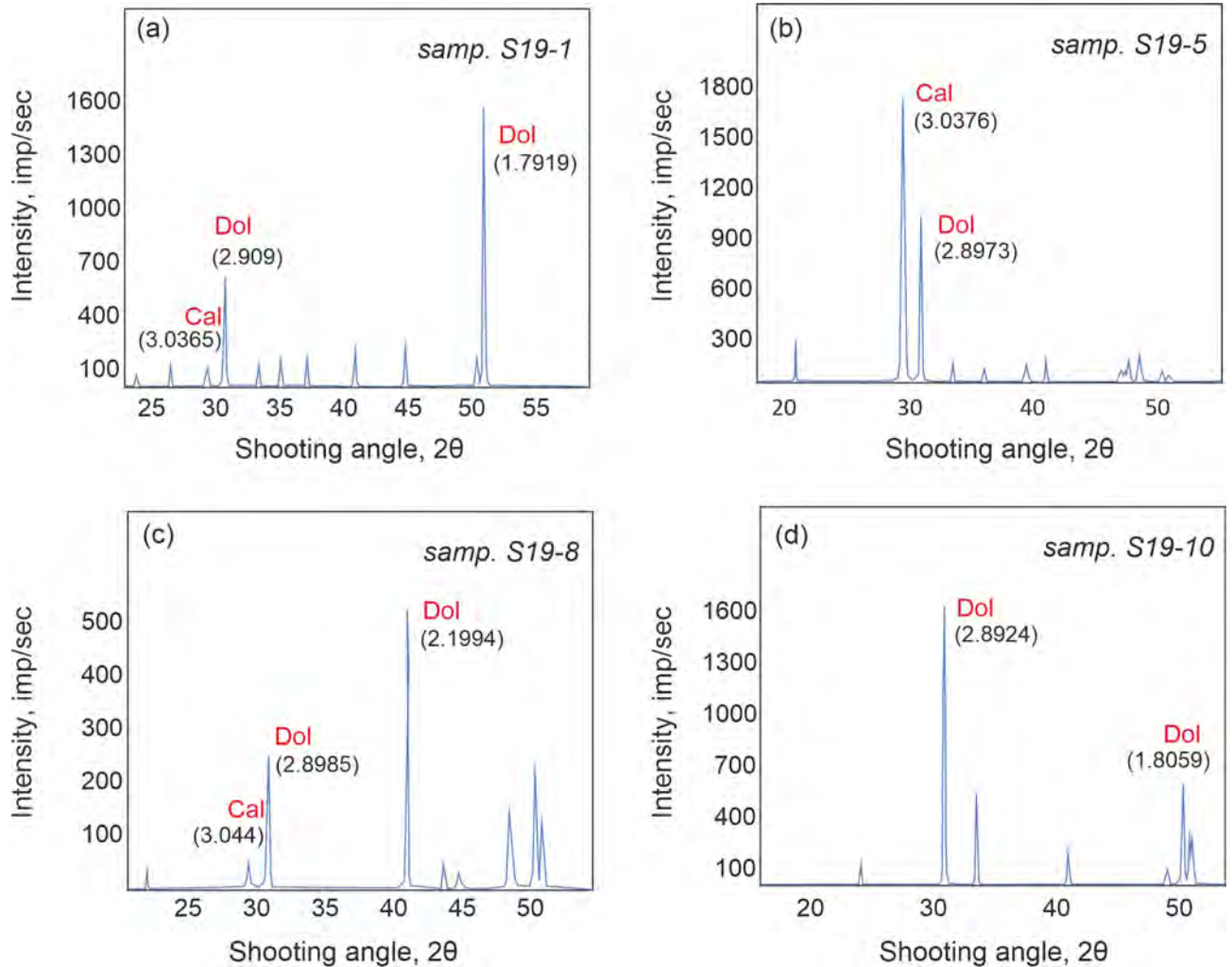


Figure 22: a) X-ray diffraction pattern for dolomites from the upper part of Sheet II containing about 10% calcite; b) X-ray diffraction pattern for a sample from the lower part of Sheet II of mixed calcite-dolomite composition; c) X-ray diffraction pattern for a sample of doomite from Sheet I containing about 20% calcite; d) X-ray diffraction pattern for dolomites not containing impurities of other minerals from Sheet I. In parentheses are the values of the peaks in Angstrom.

Table 5: Geochemical data for carbonate rocks of the Irkut Formation.

	Sample	Rock type	СП, %	Ca%	Mg%	Mn, ppm	Fe, ppm	Mg/Ca	Mn/Sr	Fe/Sr
Sheet II	s19-1	D	0.3	23.3	12.4	56	1278	0.53	1.80	41.3
	s19-2	D	2.5	23.5	12.5	56	1084	0.53	1.69	32.5
	s19-3	D	0.0	23.0	12.3	54	931	0.53	1.81	31.1
	s19-5	L/D	0.0	33.5	5.1	62	1604	0.15	0.38	9.8
	s19-6	L/D	1.5	35.5	4.6	60	979	0.13	0.26	4.3
Sheet I	s19-7	L/D	0.0	24.7	11.2	46	339	0.45	0.87	6.5
	s19-8	D	0.0	23.2	11.9	27	198	0.52	1.19	8.7
	s19-9	D	0.0	24.1	11.7	27	430	0.48	0.60	9.6
	s19-10	D	0.0	22.5	13.5	79	962	0.60	3.65	44.5
	s19-11	D	1.8	23.2	11.9	83	719	0.51	1.96	17.1
	s19-12	D	1.3	22.1	12.6	32	533	0.57	1.18	19.8
	s19-13	D	0.3	22.6	11.6	50	712	0.51	1.65	23.6

Note. L — limestone; D — dolomite; SP — the proportion of siliclastic impurities.

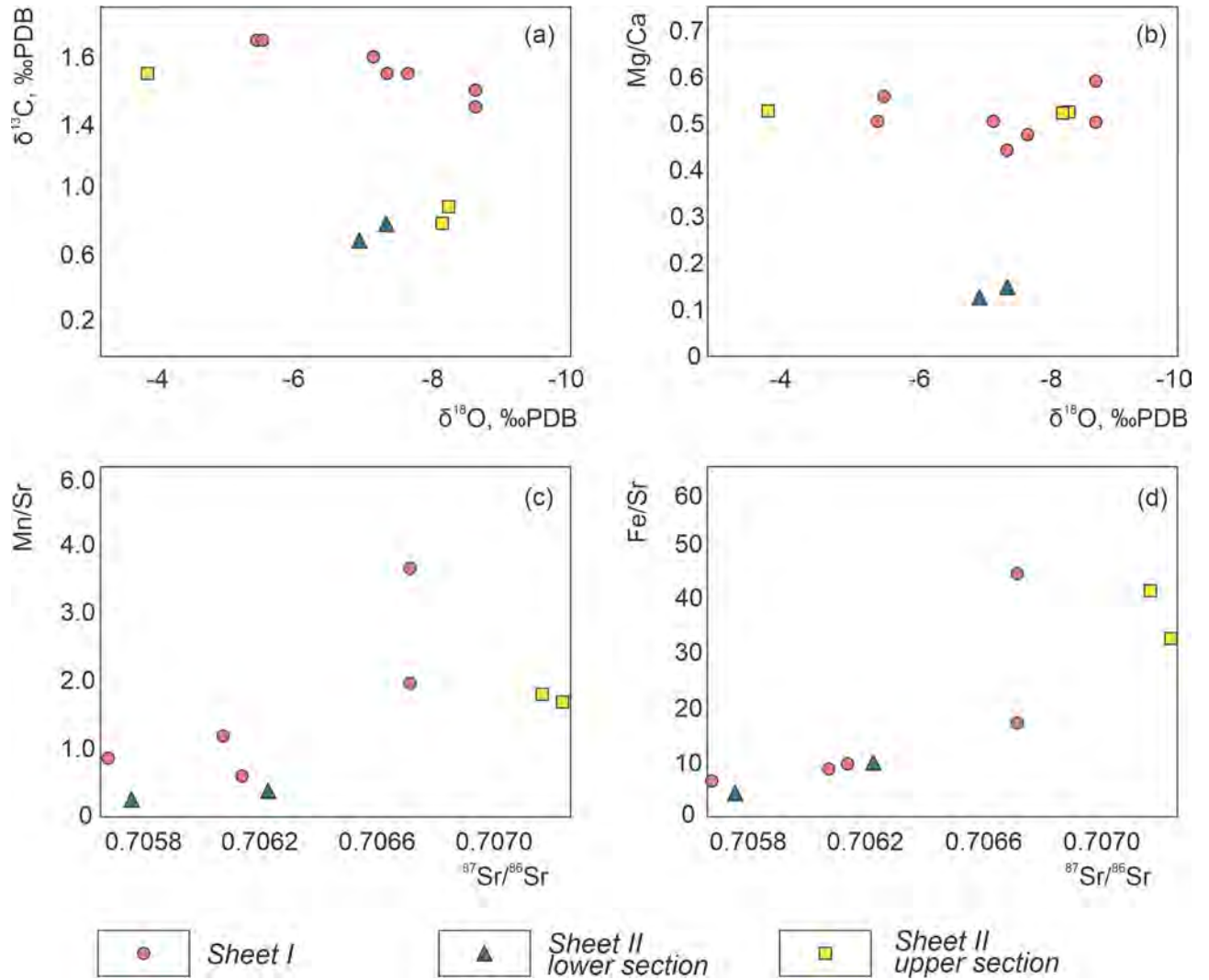


Figure 23: Ratios $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$, Mg/Ca - $\delta^{18}\text{O}$, Mn/Sr - $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and Fe/Sr - $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ for carbonate sedimentary rocks of the Irkut Formation (Kynrga River).

Table 6: *Sr* content and *Sr*, *C*, *O* isotopic compositions in carbonate rocks of the Irkut Formation.

	Sample	Rock type	<i>Sr</i> , ppm	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\delta^{13}\text{C}$, PDB	$\delta^{18}\text{O}$, PDB
Sheet II	S16-1	D	31	0.70718	1.7	-3.8
	S16-2	D	33	0.70725	0.8	-8.1
	S16-3	D	30	—	0.9	-8.2
	S16-5	L/D	164	0.70624	0.8	-7.3
	S16-6	L/D	228	0.70578	0.7	-6.9
Sheet I	S16-7	L/D	53	0.70569	1.7	-7.3
	S16-8	D	23	0.70609	1.9	-5.4
	S16-9	D	45	0.70615	1.7	-7.6
	S16-10	D	22	0.70673	1.6	-8.6
	S16-11	D	42	0.70673	1.5	-8.6
	S16-12	D	27	—	1.9	-5.5
	S16-13	D	30	—	1.8	-7.1

Note. L — limestone; D — dolomite.

Geochemical analysis showed that the ratio of *Mg/Ca* in all samples is the same — 0.53. The contents of *Mn*, *Fe* and *Sr* are typical for dolomites and are at the level of 54–56 ppm, 931–1278 ppm and 30–33 ppm. The *Mn/Sr* ratio is 1.69–1.81, *Fe/Sr* 31.1–41.3 (Fig. 23).

The measured ratio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in dolomites are close to each other — 0.70718–0.70725, but higher than in other carbonates. $\delta^{13}\text{C}$ rises from 0.8 to 1.7‰ PDB. The $\delta^{18}\text{O}$ value drops from -3.8 to -8.2‰ PDB (Table 6).

Thus, the analysis of petrographic, mineralogical, and isotope-geochemical data for the rocks of the Araoshey Formation, the Bokson (undivided) Group, and the Irkut Formation allows us to draw the following brief conclusions:

1. Most limestones and several samples of dolomites of the Araoshey Formation meet the geochemical criteria typical for the least altered carbonate rocks ($Mn/Sr \leq 0.2$, $Fe/Sr \leq 5$, $\delta^{18}\text{O} \leq 8\text{‰}$ PDB) and may be useful for obtaining geochronological information.
2. Of the selected samples of the Bokson (undivided) Group, only dolomites from Sheet I with the minimum values of the ratio $Mn/Sr \leq 0.7$ and $Fe/Sr \leq 1.9$ and without visible traces of recrystallization can be used for Pb–Pb dating.

3. The value of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio in the samples of the Araoshey Formation and the Bokson (undivided) Group are close to each other and do not go beyond 0.70826–0.70886. Such values are characteristic of marine carbonate rocks of the late Precambrian and early Paleozoic.
 4. The carbonate rocks of the Irkut Formation are characterized by a variable calcite-to-lomite composition, and their geochemical characteristics differ from those in the sections listed above. The ratios of geochemical markers in Irkut carbonates are an order of magnitude higher (Mn/Sr up to 3.65, Fe/Sr up to 44.5) and positively correlate with the Mg/Ca ratio. At the same time, the isotopic composition of Sr , C , and O remains characteristic of Precambrian sedimentary carbonate rocks.
-

CHAPTER 5. U–Pb (Pb–Pb) isotope system study results of carbonate rocks of the Tunka Ridge

5.1. Araoshey Formation

To study the U–Pb system, limestone and dolomite samples from the lower part of the Araoshey Formation were selected. All selected samples contained the minimum amount of terrigenous admixture and met the geochemical criteria for unaltered carbonate rocks ($Mn/Sr \leq 0.2$, $Fe/Sr \leq 5$, $\delta^{18}O \leq 7\text{‰}$ PDB).

The content of *Pb* in the carbonate rocks of the Araoshey Formation is typically low and lies in the range of 0.1–1.1 ppm (Table 7). At the same time, the lowest values are observed in dolomites (no more than 0.1 ppm). The measured ratio $^{206}Pb/^{204}Pb$ in the gross carbonate component of the samples varies over a wide range from 19.238 to 92.675. The widest variations in dolomites are from 22.015 to 92.675. In the limestones from 19.290 to 28.053. In sample S16-35 from the section of the Ara-Khubuty river, the $^{206}Pb/^{204}Pb$ ratio was measured both in the carbonate phase (ca. 30.9) and in the amphibole (32.746–34.572). Pb–Pb age of 7 limestone samples calculated by gross fractions in coordinates $^{207}Pb/^{204}Pb$ – $^{206}Pb/^{204}Pb$ is equal to 505.9 ± 44.9 Ma, MSWD = 1.6. In order to find carbonate phases more enriched in radiogenic lead, a three-stage dissolution of 6 limestone samples in 0.03N *HCl* was carried out. As a result, 3 carbonate fractions were obtained for each sample, in which the $^{206}Pb/^{204}Pb$ ratio was measured. On average, the isotopic composition of *Pb* in the obtained fractions does not differ much from that in the bulk component, however, in the last fractions (L3), the $^{206}Pb/^{204}Pb$ ratio becomes more radiogenic. The *Pb/Pb* age calculated taking into account the stepwise dissolution fractions is 521.2 ± 20.9 Ma, MSWD = 0.9 (Fig. 24). In 5 measured dolomite samples, the ratio $^{206}Pb/^{204}Pb$ varies from 22.015 to 92.675. The calculated age in coordinates $^{207}Pb/^{204}Pb$ – $^{206}Pb/^{204}Pb$ based on bulk dolomite fractions is 417.1 ± 8.1 Ma, MSWD = 2.5 (Fig. 24).

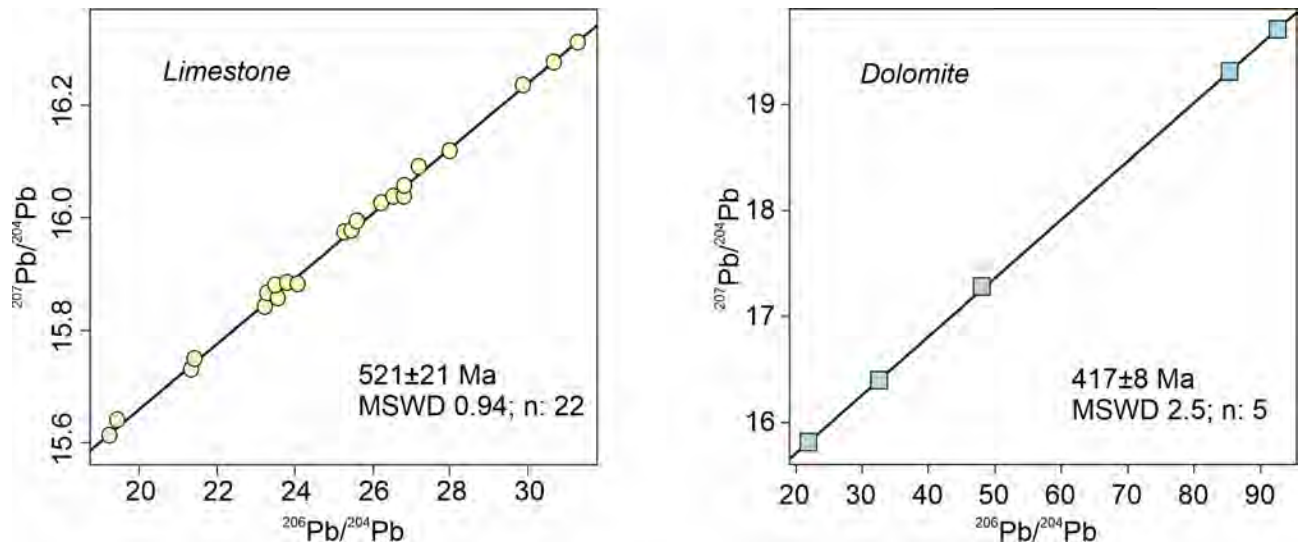


Figure 24: Plot of $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios for carbonate rocks of the Araoshey Formation and calculated age from 22 limestone samples and 5 dolomite samples.

Table 7: Isotopic data for carbonate rocks of the Araoshei Formation.

Sample number	Rock type	Fraction	Proportion of insoluble residue, %	Pb, ppb	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
S16-5	L	BCC	2.6	608	28.053	16.184	38.263
		L1	35.7		26.144	15.988	37.930
		L2	30.9		26.809	16.044	37.982
		L3	31.9		30.657	16.274	38.177
S16-6	L	L1	35.5		31.050	16.302	38.029
		L2	30.6		29.348	16.186	37.951
		L3	31.4		33.746	16.425	37.965
S16-7	L	BCC	4.7	157	21.486	15.808	38.290
S16-8	L	BCC	4.5	570	21.407	15.796	38.528
S16-9	L	BCC	6.5	1174	19.487	15.699	38.424
S16-10	L	L1	36.9		27.179	16.090	37.873
		L2	30.2		26.793	16.047	37.789
		L3	30.1		29.772	16.197	37.818
S16-11	L	BCC	1.6	409	23.566	15.926	37.976
		L1	37.6		23.463	15.873	37.814
		L2	34.7		23.256	15.847	37.754
		L3	26.9		23.348	15.866	37.806

S16-12	L	L1	39.9		25.481	15.985	37.796
		L2	32.9		26.550	16.041	37.811
		L3	24.3		31.196	16.291	37.871
S16-13	L	BCC	2.9	125	25.703	16.056	38.009
		L1	38.2		24.046	15.880	37.752
		L2	34.4		23.827	15.884	37.792
		L3	26.3		25.227	15.936	37.702
S16-14	D	BCC	2.0	107	22.114	15.864	38.380
S16-15	D	BCC	1.9	93	94.616	19.872	38.063
S16-17	D	BCC	2.0	78	87.610	19.513	38.177
S16-18	D	BCC	1.5	119	32.785	16.476	38.031
S16-26	L	BCC	3.2	708	19.291	15.675	38.159
S16-27	D	BCC	2.7	140	48.640	17.369	38.761
S16-35(a)	L	-	-	-	30.979	16.259	37.269
	A	-	-	-	34.572	16.455	37.399
S16-35(b)	L	-	-	-	30.900	16.257	37.282
	A	-	-	-	32.747	16.354	37.385

Note. L — limestone; D — dolomite; BCC — bulk carbonate constituent; L1, L2 — carbonate fractions obtained by stepwise dissolution in 1N *HCl*; dash — no definitions.

5.2. Bokson (undivided) Group

To determine the age, 4 samples of dolomite from Sheet I were selected. This choice is due to the absence of visible signs of secondary changes, the sustained *Mg/Ca* ratio in the samples along the section, and the low *Mn/Sr* ratio for dolomites (0.5–0.69) and *Fe/Sr* (1.4–1.9). *Pb/Pb* isotopic ratios were studied in the bulk carbonate component. With a visually small presence of a silicate impurity, its proportion after the dissolution of 1N *HCl* samples for 24 hours was 14.9–30.9%. The measured ratio $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ lies in a wide range of 28.699–88.379 (Table 8). The most radiogenic ones are observed in samples with smaller *Mn/Sr* and *Fe/Sr* ratios. *Pb–Pb* age calculated from 4 samples with the highest radiogenic ratio $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ in coordinates $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ – $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ is equal to 529 ± 20 Ma, MSWD = 1.9 (Fig. 25).

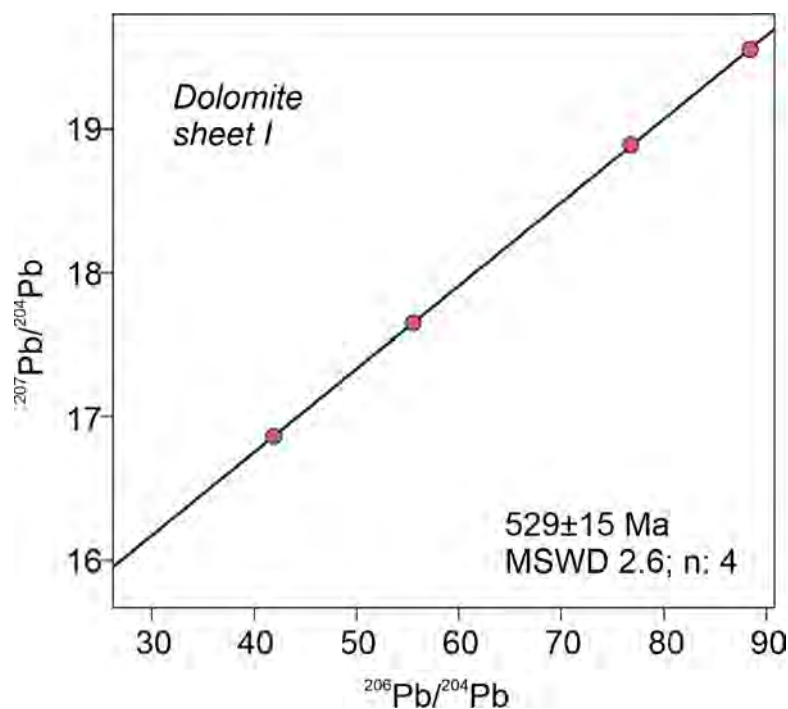


Figure 25: Graph of $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios for carbonate rocks of the Bokson (undivided) Group (Kynrga River) and calculated age of 4 samples dolomites from Sheet I.

Table 8: Isotopic data for carbonate rocks of the Bokson (undivided) Group.

Sample number	Rock type	Fraction	Proportion of insoluble residue, %	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
S17-45	D	BCC	23.48	41.956	16.858	37.967
S17-46	D	BCC	23.35	55.471	17.647	37.606
S17-47	D	BCC	20.09	76.759	18.893	39.518
S17-48	D	BCC	14.93	88.379	19.544	39.618

5.3. Irkut Formation

The U–Pb system was studied in 10 samples of carbonate rocks from the Sheet I and the Sheet II. At the first stage, Pb/Pb ratios were measured in the gross carbonate component. Dolomites from the Sheet I are characterized by variations in the $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratio from 16.418 to 39.549 (Table 9), in the carbonates of the Sheet II from 38.218 to 54.488. The regression line constructed in the coordinates $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ – $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ for all samples of the formation gives an age equal to 1459 ± 102 Ma, $\text{MSWD} = 42$ (Fig. 29). A significant scatter

of points and a high uncertainty in the age value suggests that the U–Pb isotopic system of some samples was partially or completely disturbed by secondary processes. For a detailed study of the U–Pb system, all samples with the most radiogenic $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratio from the Sheet II (S19-1, 2, 3) were subjected to stepwise dissolution in an attempt to separate the primary and secondary carbonate phases.

Stepwise dissolution of each sample was carried out in 4 stages. At the first stage, about 12–15% of the substance passed into the solution, at the second — from 22 to 29%, at the third — from 26 to 28%, at the fourth — from 27 to 34%. The measured isotope ratio $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ varied between fractions in different samples from 47.032 to 65.902 (Table 9), while the most radiogenic ratios were observed in the first dissolved phases (Fig. 27). In coordinates $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ – $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, the points of the first dissolved carbonate phases form a regression line with an age of 947 ± 74 Ma MSWD = 1.5 (Fig. 30). For points of the second dissolved fraction, the age is 1014 ± 398 Ma, MSWD = 0.03 (Fig. 30). The points of the third and fourth phases of successive dissolution are located along the regression line with an age of 1460 ± 215 Ma, MSWD = 0.8 (Fig. 30).

Mineral analysis of samples of dolomites S19-1, 2, 3 showed an admixture of calcite up to 5–10% in them. Given that calcite dissolves more easily in hydrochloric acid than dolomite, it can be assumed that the first fraction of stepwise dissolution reflects the Pb–Pb isotopic composition of calcite. The isotopic composition in the second fraction is close to that in the bulk carbonate component of these samples (Fig. 26). Therefore, the isochron with an age of 1014 ± 398 Ma most likely represents a mixing line between the age of the primary carbonate material and the age of the superimposed (metamorphic) process. The third and fourth fractions are similar in their Pb isotopic composition and most likely reflect the characteristics of the primary carbonate material.

Taking into account the features of the mineral composition of the studied carbonate rocks of the Irkut Formation, for the final calculation of their age, samples were selected represented by pure dolomite varieties from Sheet 1 and the third and quadruple fractions of stepwise dissolution of samples from the Sheet II. The Pb–Pb age calculated from 8 dolomite points is 1566 ± 16 Ma, MSWD = 1.3 (Fig. 31).

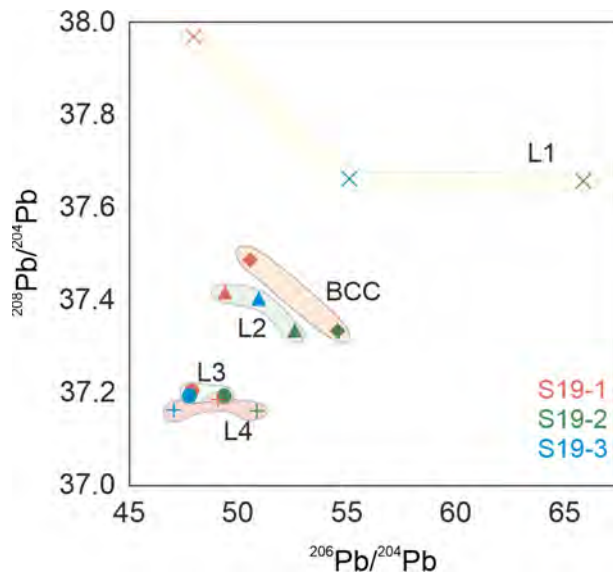


Figure 26: Relationship of $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios in fractions of step-wise dissolution (L1–L4) and gross carbonate component (BCC).

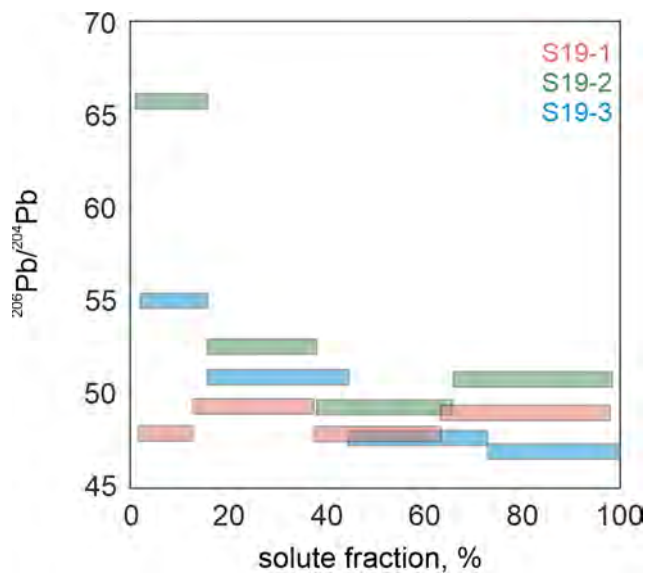


Figure 27: Dependence of the $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratio on the proportion of dissolved substance.

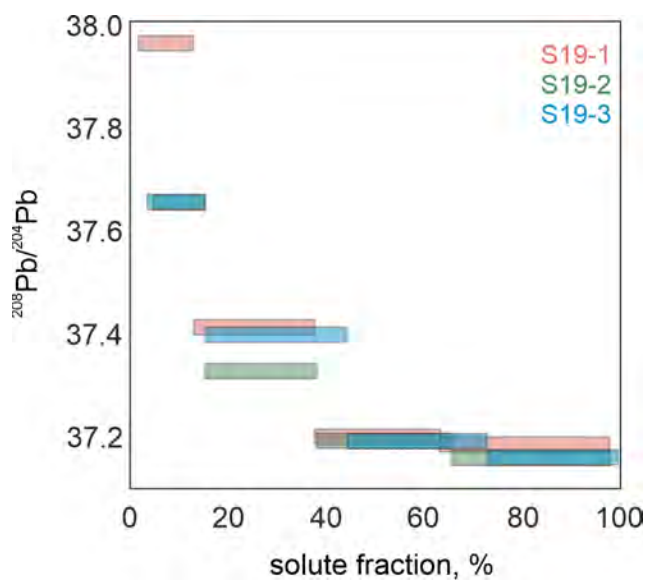


Figure 28: Dependence of the $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratio on the proportion of dissolved substance.

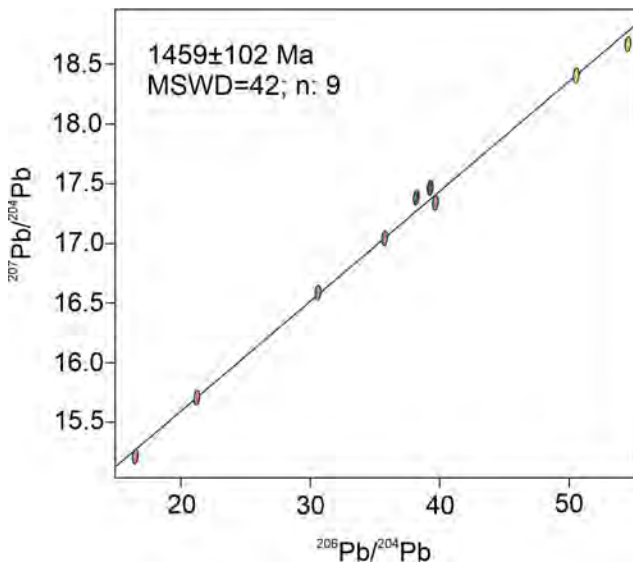


Figure 29: Plot of $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios for carbonate rocks of the Irkut Formation (Kyingarga River) and the calculated age for all samples from Sheets I and II.

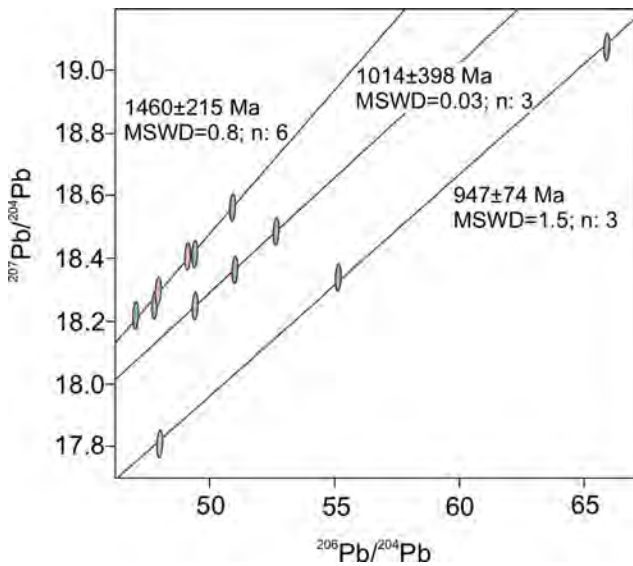


Figure 30: Plot of $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios for carbonate rocks of the Irkut Formation (Kyingarga River) and calculated age for fractions of stepwise dissolution of samples from the top of Sheet II.

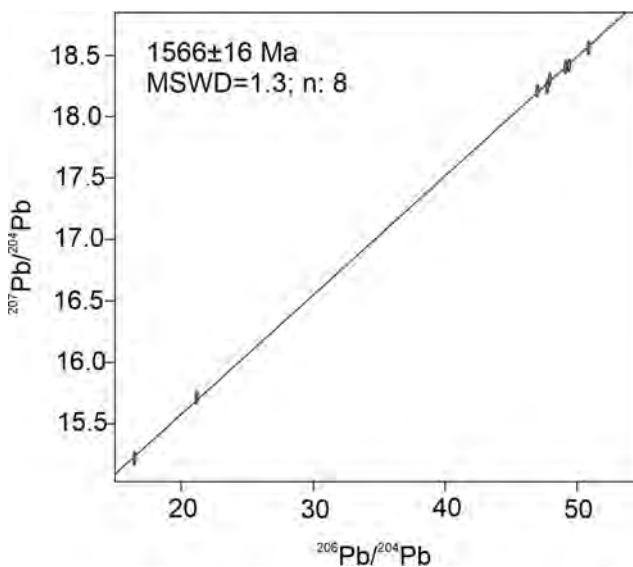


Figure 31: Graph of $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios for carbonate rocks of the Irkut Formation (Kyingarga River) and calculated age from 2 dolomite samples from Sheet I and the last fractions of stepwise dissolution of dolomites from the upper part of Sheet II.

Table 9: Isotopic data for carbonate rocks of the Irkut Formation.

Sample number	Rosk type	Fraction	Proportion of insoluble residue, %	U, ppb	Pb, ppb	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
S19-1	D	BCC	0.9	125.7	389.6	50.554	18.414	37.489
		L1	12.7	–	–	47.973	17.808	37.971
		L2	24.6	–	–	49.397	18.248	37.418
		L3	25.8			47.897	18.291	37.207
		L4	1.8			49.095	18.404	37.190
S19-2	D	BCC	2.7	173.3	343.9	54.590	18.672	37.336
		L1	15.1	–	–	65.902	19.078	37.660
		L2	22.4	–	–	52.628	18.484	37.334
		L3	27.7			49.364	18.410	37.197
		L4	0.9			50.874	18.561	37.165
S19-3	D	BCC	–	150.4	335.7	–	–	
		L1	15.0	–	–	55.118	18.339	37.665
		L2	29.1	–	–	50.979	18.360	37.405
		L3	28.5			47.773	18.251	37.197
		L4	0.7			47.032	18.217	37.167
S19-5	L/D	BCC	3.6	116.6	1438.8	39.286	17.462	37.168
S19-6	L/D	BCC	3.9	191.6	688.4	38.218	17.385	37.281
S19-7	D	BCC	3.0	–	–	35.765	17.039	37.014
S19-8	D	BCC	1.8	–	–	30.584	16.589	36.957
S19-9	D	BCC	2.0	–	–	39.651	17.352	37.167
S19-10	D	BCC	4.4	–	–	21.168	15.713	36.884
S19-11	D	BCC	3.2	–	–	16.460	15.214	36.663

Pb–Pb dating of carbonate rocks of the three studied formations allowed us to obtain the following results:

1. The Early Cambrian age of 521 ± 21 and 529 ± 15 Ma, respectively, was obtained for limestones of the Araoshey Formation and dolomites of the Bokson (undivided) Group.
2. Pb–Pb The age of the dolomites of the Araoshey Formation is younger than the overlying limestones and is 417 ± 8 Ma.
3. Gradual dissolution of carbonates of the Irkut Formation made it possible to identify two age carbonate generations. The Pb–Pb age of the older dolomitic phase is $1566 \pm$

16 Ma. A younger age was obtained from the calcite fraction in dolomites and is equal to 947 ± 74 Ma.

CHAPTER 6. Geochronological results and correlation

6.1. Cambrian carbonate rocks

6.1.1. Araoshey Formation

The obtained Pb–Pb age of the limestones of the Araoshey Formation (521 ± 21 Ma) corresponds to the Early Cambrian and is the first direct dating of sedimentary carbonate deposits in the Ara-Oshey river basin. Despite the large error, this age is also well supported by other isotopic data [Sitkina et al., 2022].

Limestones of the Araoshey Formation, having undoubted signs of shallow-water sedimentary carbonates, were deposited in an open shelf environment in connection with the World Ocean. Therefore, the obtained Sr– and C-isotope chemostratigraphic data can be used for their global correlation.

The ratio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ measured in limestone samples is about 0.70851–0.70864. The same values are observed in the Vendian-Cambrian marine sedimentary carbonate rocks in several age intervals, in particular, in the middle Vendian (590–560 Ma), late Vendian (about 550 Ma) and in the early Cambrian (about 520 Ma) [Derry et al., 1994; Halverson et al., 2009; Semikhatov et al., 2003](Fig. 10a). However, the limestones of the Araoshey Formation lack large positive and negative carbon anomalies, which were characteristic of the Late Precambrian [Halverson et al., 2009; Semikhatov et al., 2004]: from the middle of the Late Riphean (mid Neoproterozoic) to the middle of the Vendian (Ediacaran). The near-zero and weakly positive values of $\delta^{13}\text{C}$ (–0.6 to +2.3 ‰ PDB) obtained by us in the Araoshey carbonates are in good agreement with the C-isotope data for the Early Cambrian carbonate sections of the Siberian platform, Altay-Sayan folded region, Morocco and China (Fig. 10b). For example, $\delta^{13}\text{C}$ variations in sedimentary limestones of the Tommot-Atdabanian Stage in the Lena-Aldan region of Siberian platform from –1 to +3‰ PDB [Derry et al., 1994], while in archaeocyathic limestones of the Atdabanian-Botomian stage of the Udino-Vitim zone of Transbaikalia — from –0.2 to +2.7‰ PDB [Skripnikov et al., 2021]. Another example with

low values of $\delta^{13}\text{C}$ (from -2 to $+4\text{‰}$ PDB) is the organogenic limestones of the Emyaksa Formation of the Anabar Uplift, whose Early Cambrian age has been reliably established by the biostratigraphic method [Kouchinsky et al., 2001]. In the limestones of the Early Cambrian Sorna Formation of the Batenev Ridge in the Kuznetsk Alatau (Pb–Pb age, 523 ± 5 Ma, [Ovchinnikova et al., 2011]), the value of $\delta^{13}\text{C}$ varies from -0.5 to 3.7‰ PDB [Letnikova et al., 2011]. The Ly de Vin formation of the Anti-Atlas mountain range in Morocco, composed of algal limestones, has a U–Pb age based on zircons from tuff layers of $520\text{--}523$ Ma, and the $\delta^{13}\text{C}$ values in limestones vary from -5 to $+4\text{‰}$ PDB [Maloof et al., 2010]. In limestone black shales of the Early Cambrian Shujingtuo Formation of South China, $\delta^{13}\text{C}$ values range from -2.3 to $+2.5 \text{‰}$ PDB [Ishikawa et al., 2008]. The age of the Shujingtuo Formation was determined from the finds of trilobites characteristic of the Atdabanian Stage of the Lower Cambrian. Summarizing all the obtained Sr — and C-isotope data, we can conclude that the time of accumulation of limestones of the Araoshey Formation can be limited to the Early Cambrian, probably the Atdabanian (Stage 2/Stage 3) (Fig. 32).

The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio in the dolomites of the Araoshey Formation does not differ much from this ratio in limestones and varies in the range of $0.70844\text{--}0.70882$, which indicates that these rocks belong to the same stratigraphic unit. The values of $\delta^{13}\text{C}$ in dolomites, in contrast to limestones, are mostly negative up to -3.9‰ PDB, which does not contradict the Early Cambrian age of the rocks. However, the Pb–Pb age of the dolomites (417 ± 8 Ma, [Sitkina et al., 2022]) corresponds to the Early Devonian, which is much younger than the age of the overlying limestones. This result can be explained in two ways, the first suggests that the sequence of the formation layers is broken, the second that dolomites, unlike limestones, underwent secondary transformations during their post-sedimentary history. The second variant of interpretation is more probable, since the study of the literature data on the sections of the Araoshey Formation and field sampling did not reveal any signs of unconformity occurrence of the two studied carbonate units. The presence of siliceous nodules and concretions, as well as the presence of numerous calcite veinlets, in which amphibole is present, also serve as an argument for choosing the second option. Despite the fact that sampling for geochronological study was carried out on the basis of geochemical criteria for the preservation of carbonates, as mentioned earlier, such criteria have not yet been

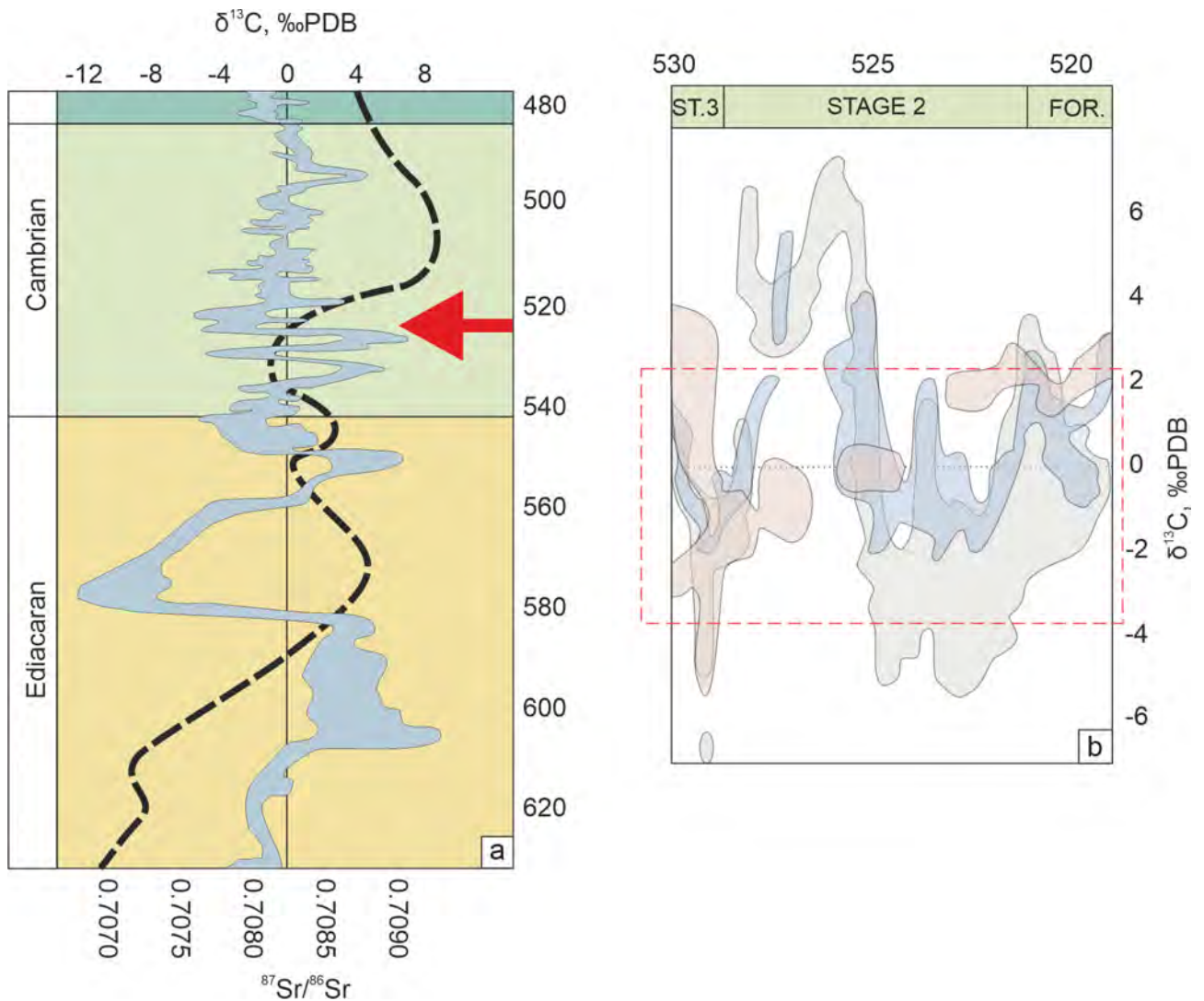


Figure 32: a) Age of the Araoshey Formation according to C and Sr isotopic chemostratigraphy. The dotted line is the curve of Sr isotopic composition variations according to [Chen et al., 2022; Kuznetsov et al., 2014], the gray field is the $\delta^{13}C$ variations according to [Saltzman and Thomas, 2012]. The arrow indicates the possible position of the Araoshey carbonates; b) Detailed fragment of the curve of $\delta^{13}C$ values for the Tommotian and Atdabanian Stages of the Lower Cambrian (after Maloof et al. [2005]), blue carbonate field of the Siberian Platform [Kirschvink et al., 1991; Kouchinsky et al., 2001, 2005, 2007]; gray field — Morocco [Maloof et al., 2005, 2010]; red field — China [Ishikawa et al., 2008].

determined for dolomites, so it is likely that the U–Pb isotope system was in the process of epigenesis and weak metamorphism. less stable than Rb–Sr and C .

6.1.2. Bokson (undivided) Group

Carbonate rocks of the Bokson (undivided) Group in the valley of the Kyngarga river compose separate tectonic sheets. Due to the complex structure of the section, it is practically impossible to assign them to one stratigraphic unit based on a set of lithological features. Preliminary petrographic and isotope-geochemical studies of rocks from three studied sheets showed that only 4 samples of dolomite from sheet I are suitable for dating by the Pb–Pb method. In contrast to the carbonates from the second and third sheets, they have a consistent Mg/Ca ratio along the section and do not contain obvious signs of secondary transformation. The calculated Pb–Pb age for them is 529 ± 15 Ma, which corresponds to the Early Cambrian. The Mn/Sr ratio (0.5–0.69) in dated dolomites is higher than is accepted for the least altered limestones ($Mn/Sr < 0.2$), however, for dolomites there are still no unambiguous criteria for assessing the preservation of isotope systems. It should be noted that similar values of the Mn/Sr ratios (up to 0.75) had, for example, the least altered dolomites of the Ruskeala deposit in the Sortavala Group of the northern Ladoga [Kuznetsov et al., 2021]. The least altered Jatulian dolomites of the Tulomozer Formation of the Karelian Craton also had high values of this ratio — the Mn/Sr ratio was in the range of 0.3–1.5 [Ovchinnikova et al., 2007]. The least altered Paleoproterozoic dolomites of the Nash Fork Formation of the Wyoming Craton had a Mn/Sr ratio of up to 2.5 [Bekker et al., 2003]. It is also important to take into account that the crystal structure of dolomite is more favorable for the incorporation of Mn into it than the structure of calcite [Reeder et al., 2000; Wright et al., 2002]. Therefore, even in dolomites that have not undergone significant epigenetic transformations in their geological history, the content of Mn can be significantly higher than in limestones.

The $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio in the dolomites of sheet I varies within a small range from 0.70838 to 0.70858. As described above, such relationships are typical for several age intervals from the Vendian to the Cambrian, but taking into account the variations in the value of $\delta^{13}C$ (from -2.2 to 0.5% PDB) and The obtained Pb–Pb age (529 ± 15 Ma) can limit the time of formation of dolomites of the Bokson (undivided) Group in the valley of the Kyngarga river by the Early Cambrian (Fig. 33).

Lithological and isotope-geochemical characteristics do not allow the use of carbonate

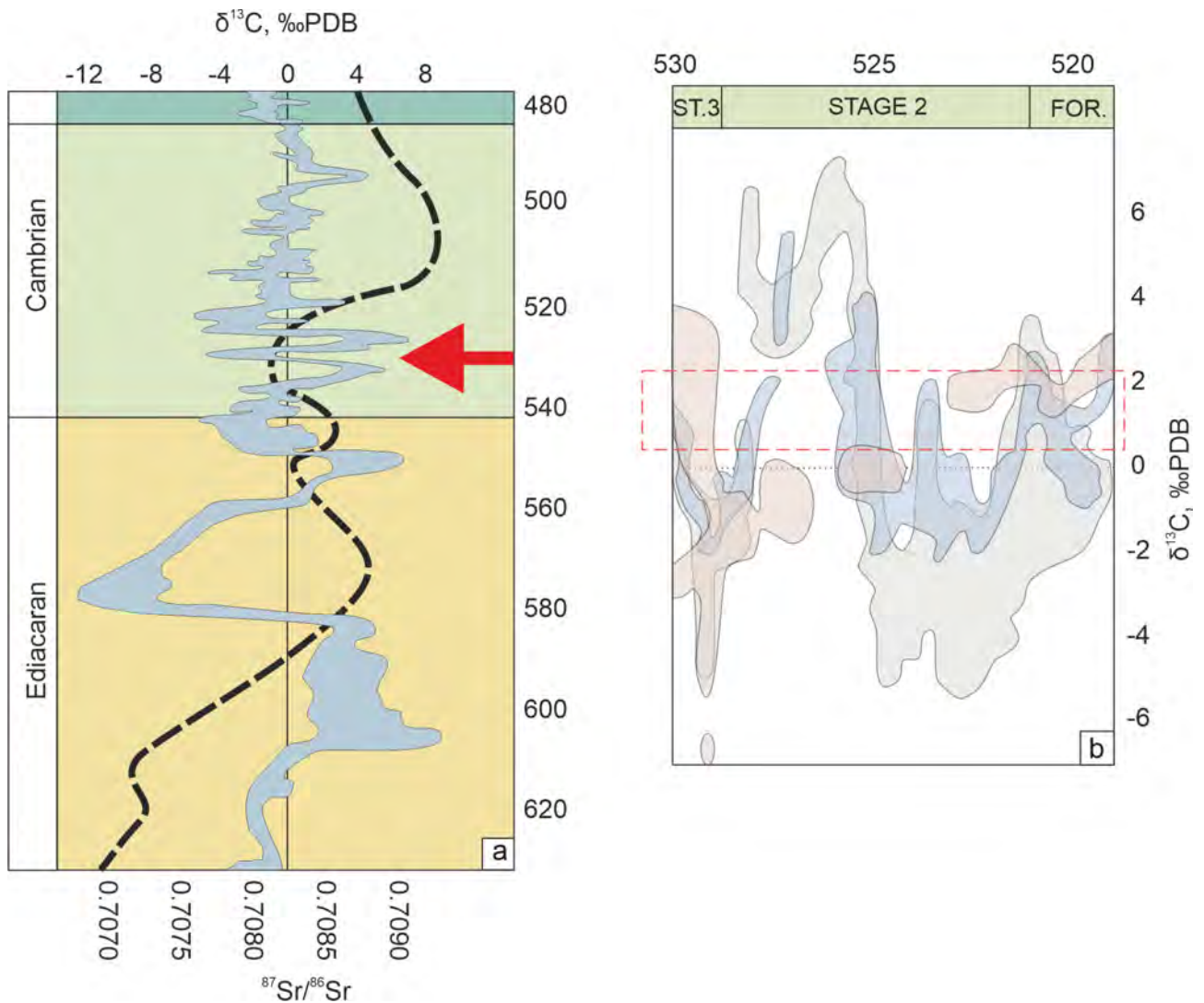


Figure 33: a) Age of the Bokson (undivided) Group according to C and Sr isotopic chemostratigraphy. The dotted line is the curve of Sr isotope composition variations according to [Chen et al., 2022; Kuznetsov et al., 2014], the gray field is $\delta^{13}C$ variations according to [Saltzman and Thomas, 2012]. The arrow indicates the possible position of the Araoshey carbonates; b) Detailed fragment of the $\delta^{13}C$ curve for the Tommotian and Atdabanian Stages of the Lower Cambrian (after Maloof et al. [2005]), blue carbonate field of the Siberian Platform [Kirschvink et al., 1991; Kouchinsky et al., 2001, 2005, 2007]; gray field — Morocco [Maloof et al., 2005, 2010]; red field — China [Ishikawa et al., 2008].

rocks from the second and third sheets for geochronological research, however, the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio in limestones and dolomites from these sheets varies from 0.70829 to 0.70857 and practically does not differ from that in dated dolomites from sheet I. This suggests that all sheets belong to the same stratigraphic horizon. The oxygen isotope system is less resistant

to post-sedimentary and metamorphic changes than Rb–Sr and even carbon, therefore, in gray-pink marmorized dolomites from the second sheet, not only traces of replacement of primary carbonate by dolomite are observed, but also a decrease in the value of $\delta^{18}\text{O}$ to -18‰ PDB. Oxygen isotopic composition is one of the geochemical markers of epigenetic alteration of carbonate rocks [Boulvais et al., 1998; Frimmel, 2010; Moore, 1989; Sial et al., 2018; Veizer et al., 1999] and depends on the recrystallization temperature, oxygen isotope composition in fluid, and fluid/mineral ratio. Sea water in which carbonate sediments are deposited silt, enriched in ^{18}O isotope compared to external fluids. At high temperatures in metamorphic processes, carbonate rocks lose their primary oxygen isotope characteristics, and secondary carbonate phases become enriched in light ^{16}O . Unaltered Neoproterozoic and Early Paleozoic marine carbonates are characterized by $\delta^{18}\text{O}$ values not lower than $-8\pm 2\text{‰}$ PDB [Frimmel, 2010; Veizer et al., 1999]. The primary value of $\delta^{13}\text{C}$ in carbonate rocks practically does not change even at high stages of metamorphism due to the high concentration of carbon in carbonate minerals [Banner and Hanson, 1990; Melezhik et al., 2006]. A decrease in the value of $\delta^{13}\text{C}$ during diagenesis is possible only in a few cases — during isotopic exchange between carbonate minerals and organic carbon formed during the transition of carbonaceous matter to graphite [Kitchen and Valley, 1995], or during decarbonization [Valley, 1986]. In the first case, the corresponding mineral paragenesis should be observed in the rock, in the second, a synchronous decrease in the value of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$. In the studied carbonates of the second and third sheets, there is no graphite and there is no correlation with $\delta^{18}\text{O}$ values, and the obtained $\delta^{13}\text{C}$ values (from +1.5 to -4 permil PDB) are typical of Vendian-Cambrian carbonates [Maloof et al., 2010]. Thus, carbonate rocks from all the studied sheets are united under the name of the Bokson (undivided) Group in the Kyngarga river may be part of the same stratigraphic unit or at least accumulated in nearby sedimentary basins.

6.1.3. Correlation and geodynamic interpretation

Carbonate rocks of the Araoshey Formation and the Bokson (undivided) Group have similar Pb–Pb age and Sr chemostratigraphic characteristics. Due to the severe deformation of the sections, it is currently difficult to combine the studied rocks into a single once

sedimentary complex, but it can be assumed that they were at least accumulated in nearby sedimentary basins.

On the territory of the Tunka Ridge there are other carbonate deposits similar in composition and age to the studied Vendian-Cambrian carbonate rocks. Such, for example, are the carbonates of the Gorlyk Formation. They are common in the valleys of the Shumak and Gorlyk-Gol rivers, which are within a radius of 20 km to the north and northeast of the Araoshey block. The deposits of the Gorlyk Formation are represented by limestones and dolomites with a predominance of the latter. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio in the rocks of this formation, taken along the Shumak River, is 0.7074–0.7076, Pb–Pb age is 610 ± 45 Ma [Sitkina et al., 2017b], and in the valley of the Gorlyk-Gol river, organic remains [State..., 2007; Roshektaev et al., 1983] characteristic of the Vendian-Cambrian period were discovered and described. In the reference section of the Bokson Group, the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio in carbonate rocks varies up the section from 0.7071–0.7085 at the base (Zabit Formation [Kuznetsov et al., 2010]) to 0.7083–0.7087 in the upper part of the Group (Tabinzurta, Khuzhirta, Nyurgata Formations). The $\delta^{13}\text{C}$ variation curve in the lower part of the Bokson Group is mainly in the region of negative values from -2.9 to -0.1‰ PDB with positive deviations up to $+0.3$ and $+4.9\text{‰}$ PDB, and in the upper part of the group, the values of $\delta^{13}\text{C}$ range from -3.5 to $+0.2\text{‰}$ PDB [Pokrovsky et al., 1999]. The Pb–Pb age of Zabit carbonates from the lower part of the Bokson Group is 620 ± 50 Ma [Kuznetsov et al., 2018]. Thus, the carbonate rocks of the Gorlyk Formation are close in their Sr-isotopic characteristics to the deposits of the lower (Zabit) part of the Bokson Group, while the deposits of the Araoshey Formation and carbonate sheets in the Kyngarga river are comparable with the upper part (Tabinzurta, Khuzhirta, Nyurgata formations) of the group (Fig. 34).

Regarding the obtained Devonian age (417 ± 8 Ma) for dolomites of the Araoshey Formation with It should be said that in the late Cambrian-Ordovician interval, the territory of the Eastern Sayan was subjected to extensive orogeny, as a result of which the Tunka block, the Tuva-Mongolian massif and the surrounding tectonic structures were cratonized and became part of the Central Asian fold belt [Khain et al., 2003]. Such a geological setting imposes severe restrictions on the accumulation of oceanic sedimentary deposits of syncollisional age in the region. All this also refutes the possibility of sedimentation of

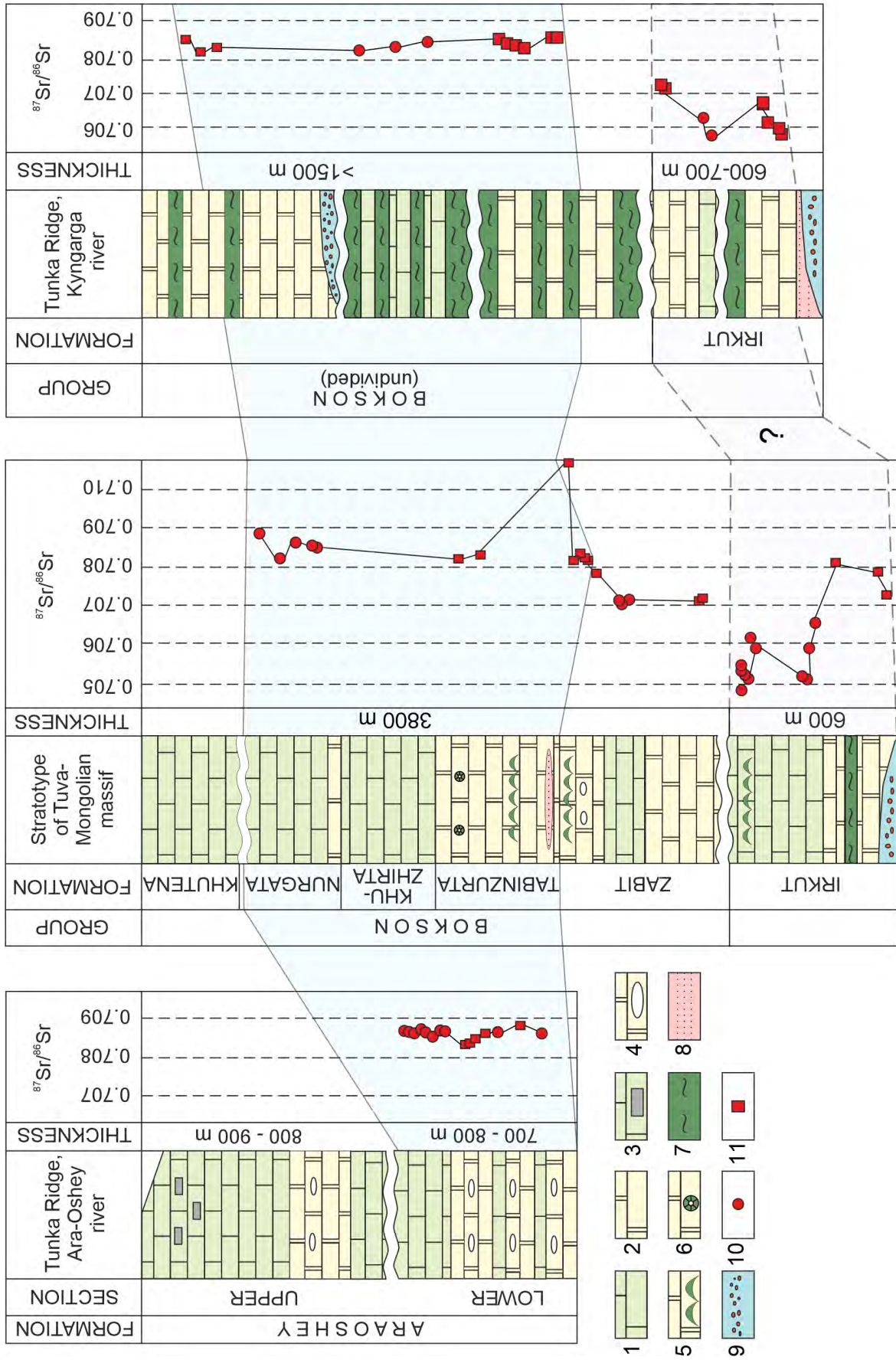


Figure 34: Stratigraphy, Sr isotope composition variations and correlation of carbonate rocks of the Araoshey Formation (Ara-Oshey river, Tunka Ridge, after Boos [1991]), the Bokson Group (stratotype, Tuva-Mongolian massif after [Pokrovsky et al., 1999]), the Bokson (undivided) Group (Kynrgarga river, Tunka Ridge, after Rudenko [2009] modified), the Irkut Formation (Kynrgarga river, Tunka Ridge, after Arsentiev [1969] modified). 1 – limestones, 2 – dolomites, 3 – carbonaceous limestones, 4 – dolomites with quartz concretions, 5 – stromatolites, 6 – archaeocyates, 7 – metamorphic shales, 8 – quartz sandstones, 9 – conglomerates, 10 – Sr isotopic composition of limestones, 11 – Sr isotopic composition of dolomites.

the dolomites of the Araoshey Formation in the Early Devonian. Early Paleozoic tectonic-magmatic activation, accompanied by extensive polyfacial metamorphism, ended in the middle of the Ordovician around 460–480 Ma [Kuzmichev, 2004; Reznitsky et al., 2007], however, folded dislocations continued here throughout the Paleozoic, complicating the structure of the Tunka Ridge and the northern part of the Tuva-Mongolian massif. An example of such dislocations is the orogenic molasse of the Late Devonian-Carboniferous Sagansair Formation filling the Sagansair graben [Butov et al., 2001]. It should be noted that the distribution field of the Araoshey carbonates is cut through by the granitoids of the Urik complex, the Munku-Sardyk massif, whose age is 481 ± 2 Ma [Reznitsky et al., 2007], is considered petrotypical for it. The Urik intrusions themselves are not dated, but given that they are in contact with the rocks of the Araoshey Formation (to the south of the sampling area) and are overlain by rocks of the Sagansair Formation in the adjacent territory, it is logical to assume that their crystallization age is younger than the Early Ordovician and it was they that were the catalyst that started the process of rock transformation lower part of the Aroshey Formation. As for the findings of the Paleozoic fauna, similar paleontological remains have been found in many carbonate complexes of the cover of the Tuva-Mongolian massif, and while the question of their origin remains controversial [Kuzmichev, 2004; Khomentovskiy, 1985], in our case the only sample of chitinozoa [Boos, 1991] can hardly be considered representative in order to solve the problem of the age of the extended carbonate section of the Araoshey Formation.

6.2. Proterozoic carbonate rocks

6.2.1. Irkut Formation

Carbonate rocks of the alleged Irkut Formation, selected from two tectonic sheets in the basin of the Kyngarga river are characterized by variable calcite-dolomite composition and high Mn/Sr , Fe/Sr ratios (up to 3.65 and 44.5 respectively). As described above, for dolomites, the critical values of geochemical indicators have not been determined, and the values of the Mn/Sr and Fe/Sr ratios in unaltered dolomites can significantly exceed those in similar limestones due to the special crystal lattice of dolomites. This is also indirectly confirmed in the case of dolomites of the studied Irkut Formation, since there is a trend

towards an increase in the Mn/Sr and Fe/Sr ratios depending on the Mg/Ca ratio. The value of another geochemical indicator — $\delta^{18}O$ in carbonates of the Irkut Formation is in the range of $-3.8 - -8.6\text{‰}$ PDB, which is typical for unaltered Precambrian marine carbonate rocks [Frimmel, 2010; Veizer et al., 1999].

The measured $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios and $\delta^{13}C$ values in the bulk carbonate component of the samples of the first and second sheets are close and do not show a significant correlation with the mineral composition of the rocks. The obtained values of the isotopic composition of strontium and carbon (0.70569–0.70725 and 0.7–1.9‰ PDB, respectively) are comparable with such values in the Precambrian ocean in a wide age interval from 1800 to 650 Ma (Fig. 35) [Chen et al., 2022; Kuznetsov et al., 2014].

The U–Pb carbonate rock system is generally more sensitive to secondary processes than Rb–Sr, C and O. The Pb–Pb age (1459 ± 102 Ma, MSWD = 42) obtained from the gross carbonate component of the samples of the first and second sheets did not give a significant geochronological result. In such cases, it is justified to use the method of stepwise dissolution of samples, which makes it possible to separate non-cogenetic carbonate phases [Kaurova et al., 2010; Ovchinnikova et al., 2007, 2012]. Sequential dissolution of samples and measurement of Pb/Pb ratios at each stage made it possible to identify at least two Proterozoic age events with an age of 1566 ± 16 million (MSWD = 1.3) years obtained from dolomites from the first and second sheets and an age of 947 ± 74 (MSWD = 1.5) Ma, obtained from calcite generations in dolomites of the second sheet. It is noteworthy that the ratio $^{206}Pb/^{204}Pb$ in the first (calcite) dissolution fraction is more radiogenic than in the latter (dolomitic), and the ratio $^{208}Pb/^{204}Pb$ is at least and higher in the first fraction (Fig. 26–28), but remains within the limits characteristic of sedimentary carbonate rocks [Ovchinnikova et al., 2007, 2008, 2012]. Carbonate rocks entering the zones of metamorphism react with solutions whose chemical and isotopic composition is controlled by the silicate rocks involved in this process. At the same time, the U–Th–Pb characteristics of the newly formed carbonate phases change towards equilibrium with the metamorphic fluid [Ovchinnikova et al., 2007]. Due to the poor solubility of *Th* compounds in water, marine sediments contain very little of this element, and the ratio $^{232}Th/^{238}U$ in them tends to zero. Metamorphic solutions tend to be enriched in this element and have high $^{232}Th/^{238}U$ and $^{208}Pb/^{204}Pb$ ratios [Jahn and

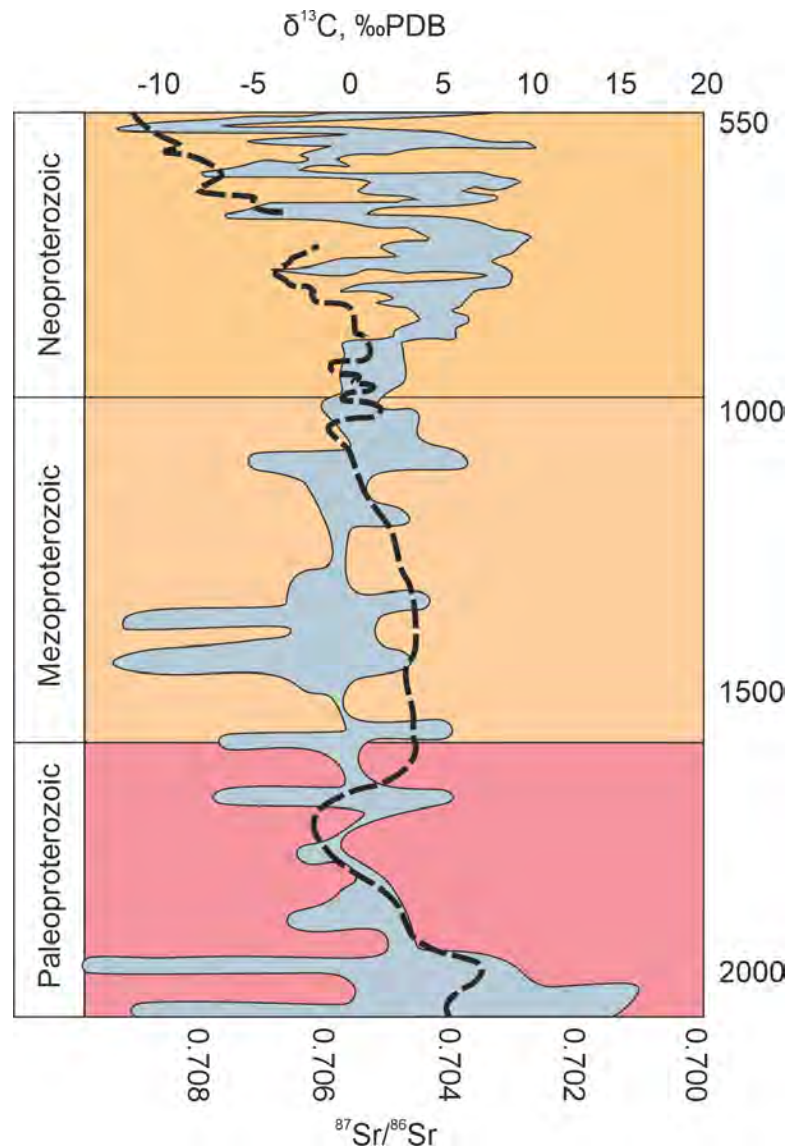


Figure 35: Curve of *Sr* isotope composition variations (dashed line) according to [Chen et al., 2022; Kuznetsov et al., 2014] and $\delta^{13}\text{C}$ variations (grey field) according to [Saltzman and Thomas, 2012] in the Precambrian ocean.

Cuvellier, 1994]. Therefore, in metamorphosed carbonates, due to the input of terrigenous *Pb* and migration of *U*, the ratio $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ is relatively high, and the ratio $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ low radiogenic in comparison with primary sedimentary carbonates. Based on the above, the isotope characteristics of *Pb* in the younger generation of calcite in the samples of the Irkut Formation most likely do not show a significant effect of metamorphic silicate solutions. Such a situation is possible when the access of epigenetic solutions to carbonate bodies was limited in sinking conditions, and the rearrangement of the *U*–*Pb* system occurred due to the redistribution of elements within the original carbonate rock. In this case, the introduction

of uranium and, as a consequence, an increase in the $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratio in the newly formed calcite phase could occur due to the decomposition of organic matter that was present in the original carbonate rock.

6.2.2. Correlation and geodynamic interpretation

Due to severe deformation, the carbonate sequence of the proposed Irkut Formation, like the previous studied rocks, cannot be described as a typical sedimentary complex. The absence of normal stratigraphic contacts and the difference in lithological features make it difficult to separate the studied sheets into a single section. However, a number of indirect signs, such as similar geochemical and chemostratigraphic characteristics, make it possible to separate them from Vendian-Cambrian carbonates, which are widespread in the region.

The oldest of the obtained ages (1566 Ma) does not correspond to any of the currently distinguished stages of carbonate accumulation on the territory of the Tuva-Mongolian massif and adjacent terranes. There are several hypotheses about the origin of the Tuva-Mongolian massif [Buslov et al., 2001; Kheraskova et al., 2003; Kuzmichev, 2004, 2015; Windley et al., 2007; Yakubchuk, 2004]. All of them suggest that the massif was a fragment of one of the ancient continents — the Siberian Craton, Eastern Gondwana, etc. In the west of the Siberian Platform, carbonate rocks of Early Mesoproterozoic age are described in the Kamov Group of the Baikite anteklise [Gorokhov et al., 2021]. The Pb–Pb age of the group is about 1490–1510 Ma, the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio in the rocks varied from 0.70533 to 0.71824, and the $\delta^{13}\text{C}$ from -2.5 to $+2\%$ PDB, $\delta^{18}\text{O}$ from -8 to -2.2% PDB. In the north of Siberia, for the Billyakh Group of the Anabar Uplift Pb–Pb, the age of dolomites is 1513 Ma [Gorokhov et al., 2019], the values of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in them vary from -3.0 to $+0.8\%$ PDB and 23.7 to 27.3‰ SMOW respectively. The terrigenous-dolomitic Kyutingda Formation of the Olenek uplift is dissected by a U–Pb sill after baddeleyite 1473 ± 24 Ma [Wingate et al., 2009]. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio in dolomites from this formation is about 0.70465 [Gorokhov et al., 1995]. It should also be noted that at the turn of 1500 Ma, the accumulation of carbonate deposits was of a global nature, rocks with a close age are known in the Southern Urals (Burzyan Group, [Kuznetsov et al., 2005, 2008]), in the cover of the San Francisco craton (Paranoa Group, [Alvarenga et al., 2014]), in sedimentary complexes of the North China

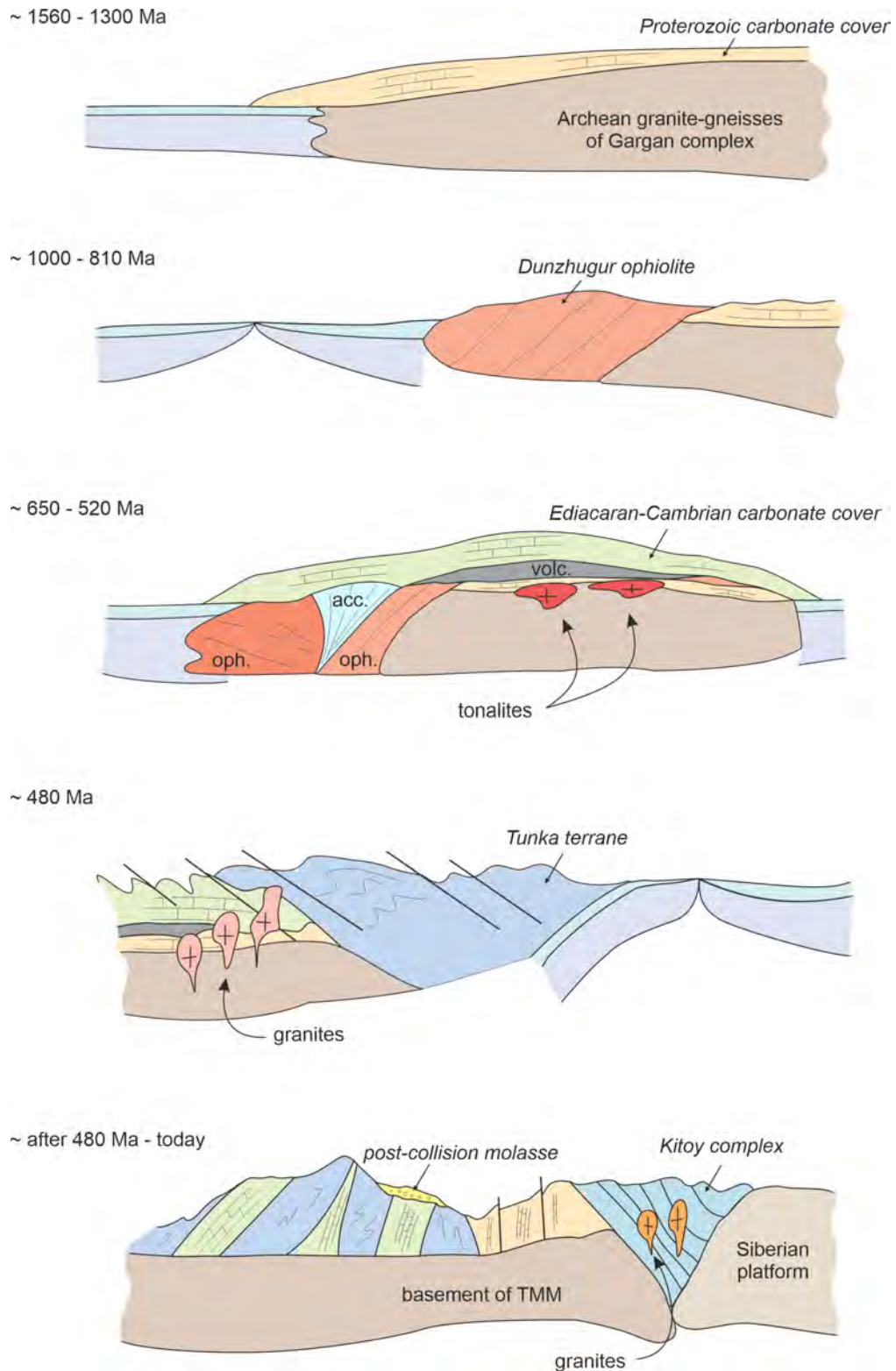


Figure 36: The main stages of the tectonic evolution of the Tuva-Mongolian massif reflected in the geological history of carbonate rocks [by Kuzmichev, 2004, 2015; Ryabinin et al., 2011, and the author's additions]. Oph — ophiolites, acc — accretionary prism, volcano — volcanic rocks, TMM — Tuva-Mongolian massif.

Craton (Gaoyuzhuang Group, [Lu et al., 2008]), in the Rocky Mountains of North America (Belt-Purcell Group, [Evans et al., 2000]), etc.

Stratotype section of the Irkut Formation of the Tuva-Mongolian massif mapped in the upper reaches of the Gargan river and on the left bank of the Chore river is composed of layered dolomites, stromatolitic limestones with Riphean *Conophyton garganicus*, *C. Cylindricus*, *Collumnacollenia giga* [Korolyuk, 1960] and coarse-medium-grained marbles with relics of layered structures [Kuzmichev, 2004; Kuznetsov et al., 2018]. The ratio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in dolomites varies from 0.70729 to 0.70835, and in limestones from 0.70481 to 0.70668. The value of $\delta^{13}\text{C}$ in most samples is 0.2–1.0‰ PDB. The Pb–Pb age of the limestones in the reference section is 1290 ± 40 Ma [Kuznetsov et al., 2018].

The Pb–Pb age of dolomites obtained in this work is significantly older than the age of limestones in the reference section of the Irkut Formation and cannot be directly correlated. At present, it is impossible to assess the possibility of continuous sedimentation on the passive margin of the Tuva-Mongolian massif in the interval of 1565–1290 Ma.

Paleotectonic reconstructions (Fig. 36) suggest that in the Early Neoproterozoic, the ancient core of the Tuva-Mongolian massif collided with the Dunzhugur island arc. The age of this event, about 810 Ma, was determined based on U–Pb dating of zircons from syncollisional granitoids [Kozakov et al., 2009b,a]. And the formation of the island arc began about 1034 Ma [Kuzmichev and Larionov, 2013; Kuzmichev, 2015]. For the carbonate rocks of the upper part of the Irkut Formation studied in this work, one of the obtained ages (ca. 947 Ma) agrees within the error with the age range of the Dunzhugur arc (1034–810 Ma). As described above, this age was obtained from calcite representing an admixture (up to 10%) in dolomite samples from the second sheet. Taking into account the isotope-geochemical features of secondary calcite, it can be assumed that a major tectonic event led to the redistribution of matter within the original rock, disruption of its U–Pb isotope system, and the formation of new carbonate generations.

Conclusions

This study presents the results of an isotope-geochemical and geochronological study of carbonate rocks of the Araosheiy Formation, the Bokson (undivided) Group, and the Irkut Formation in several sections along the coastal outcrops of the Ara-Oshey, Zhalga, Ara-Khubuty, and Kyngarga rivers in the Tunka Ridge of the Eastern Sayan.

U–Pb geochronological study of carbonate rocks involves careful sampling based on petrographic, mineralogical, geochemical and isotope analyses. Most of the analyzed samples met the criteria for preservation of isotope systems in carbonates ($Mn/Sr \leq 0.2$, $Fe/Sr \leq 5$, and $\delta^{18}O > -8 \pm 2\%$ PDB). However, in the case of carbonates common in zones of regional metamorphism and fold-thrust belts, the method of successive (stepwise) dissolution in a weak acidic solution makes it possible to date samples with a partially disturbed U–Pb isotopic system. With this approach, it is possible to separate parts of the sample containing information about the sedimentary or early diagenetic isotopic composition of *U*, *Pb* and about superimposed epigenetic processes.

On the territory of the Tunka Ridge in the upper reaches of the river. For the first time on a geochronological basis, two stages of carbonate accumulation have been identified in Kyngarga — Mesoproterozoic and Cambrian. The totality of the obtained geochemical, chemostratigraphic and geochronological data allows us to correlate the studied carbonates with similar rocks of the Tuva-Mongolian massif, as well as draw conclusions about the paleotectonic evolution of these structural units. In this sense, the carbonate rocks of the three studied formations turned out to be unique, as they captured the history of the geological development of the region from the Mesoproterozoic (ca. 1.5 Ga) to the Paleozoic era (ca. 417 Ma) (Fig. 36).

In addition, the results of the work done can make adjustments to the existing modern stratigraphic schemes, which assumed the distribution in the valley of the Ara-Oshey river Ordovician-Silurian rocks, and in the valley of the Kyngarga river only Vendian-Cambrian.

REFERENCES

- [1] *Alexeiev D. V., Khudoley A. K., DuFrane S. A.* Paleoproterozoic and Neoproterozoic Quartzites of the Kyrgyz North Tianshan: Age Determination according to the Results of Detrital Zircon Dating // *Doklady Earth Sciences*. — 2020. — Vol. 491, no. 2. — P. 191–194.
- [2] *Alvarenga Carlos J. S., Santos Roberto V., Vieira Lucieth C., Lima Barbara A.F., Mancini Luis H.* Meso-Neoproterozoic isotope stratigraphy on carbonates platforms in the Brasilia Belt of Brazil // *Precambrian Research*. — 2014. — Vol. 251. — P. 164–180.
- [3] *Andersen M. B., Romaniello S., Vance D., Little S. H. et al.* A modern framework for the interpretation of $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ in studies of ancient ocean redox // *Earth and Planetary Science Letters*. — 2014. — Vol. 400. — P. 184–194.
- [4] *Andersen Morten B., Stirling Claudine H., Weyer Stefan.* Uranium Isotope Fractionation // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. — 2017. — Vol. 82, no. 1. — P. 799–850.
- [5] *Anisimova I. V., Levitsky I. V., Salnikova E. B., Kotov A. B. et al.* Age of the basement of the Gargan block (Eastern Sayan): results of U–Pb geochronological studies // Isotope systems and time of geological processes (Proceedings of the IV Russian Conference on Isotope Geochronology, June 2-4, 2009, St. Petersburg). — 2009. — P. 34–35. (In Russian).
- [6] *Arsentiev V. P., Volkolakov F. K.* Proterozoic formations of the Eastern Sayan // *Geology of the USSR*. — 1964. — Vol. 35, no. 1. — P. 69–87. (In Russian).
- [7] *Avdontsev N. A.* Granitoids of the Gargan block. — Leningrad : Nauka Press, Leningrad. div., 1967. — P. 99. (In Russian).
- [8] *Banner Jay L., Hanson Gilbert N.* Calculation of simultaneous isotopic and trace element variations during water-rock interaction with applications to carbonate diagenesis // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 1990. — Vol. 54, no. 11. — P. 3123–3137.

- [9] *Bekker A., Karhu J. A., Eriksson K. A., Kaufman A. J.* Chemostratigraphy of Paleoproterozoic carbonate successions of the Wyoming Craton: tectonic forcing of biogeochemical change? // *Precambrian Research*. — 2003. — Vol. 120, no. 3–4. — P. 279–325.
- [10] *Belichenko V. G., Boos R. G.* Problems of Precambrian and Early Paleozoic stratigraphy of the eastern part of the Eastern Sayan and adjacent areas of Khamar-Daban // The problem of the age of geological formations in Eastern Siberia, the results and further directions of research in order to prepare for the publication of Geolmap-50. — Irkutsk, 1984. — P. 15–20. (In Russian).
- [11] *Belichenko V. G., Butov Yu. P., Dobretsov N. L.* Geology and Metamorphism of the Eastern Sayan. — Novosibirsk : Nauka Press, 1988. — P. 192. (In Russian).
- [12] *Belichenko V. G., Reznitsky L. Z., Gelety N. K., Barash I. G.* Tuva-Mongolian massif and its eastern frame // *Geology, Geochemistry and Geophysics at the Rubeda of the 20th and 21st Centuries (Proceedings of the All-Russian Scientific Conf.)*. — Irkutsk, 2002. — P. 19–21. (In Russian).
- [13] *Belichenko V. G., Reznitsky L. Z., Gelety N. K., Barash I. G.* Tuva-Mongolian massif (to the problem of microcontinents of the Paleasian Ocean) // *Geology and geophysics*. — 2003. — Vol. 6. — P. 554–565. (In Russian).
- [14] *Belichenko V. G., Reznitsky L. Z., Makrygina V. A., Barash I. G.* Terrains of the Baikal-Khubsugul fragment of the Central Asian Paleozoic mobile belt. Problem Status // *Geodynamic evolution of the lithosphere of the Central Asian mobile belt. From ocean to continent. T. 1. Materials of the meeting*. — Irkutsk : IZK SB RAS, 2006. — P. 37–40. (In Russian).
- [15] *Berzin N. A.* Zone of the Main Fault of the Eastern Sayan. — Moscow : Nauka Press, 1967. — P. 147. (In Russian).
- [16] *Boos R. G.* Paleozoic of the Tunka goltzy of the Eastern Sayan. — Novosibirsk : Nauka Press, 1991. — P. 144. (In Russian).

- [17] *Boulvais P., Fourcade S., Gruau G., Moine B., Cuney M.* Persistence of pre-metamorphic C and O isotopic signatures in marbles subject to Pan-African granulite-facies metamorphism and U–Th mineralization (Tranomaro, Southeast Madagascar) // *Chemical Geology*. — 1998. — Vol. 150, no. 3–4. — P. 247–262.
- [18] *Brand U., Veizer J.* Chemical Diagenesis of a Multicomponent Carbonate System–1: Trace Elements // *SEPM Journal of Sedimentary Research*. — 1980. — Vol. 50, no. 4. — P. 1219–1236.
- [19] *Brenneka Gregory A., Herrmann Achim D., Algeo Thomas J., Anbar Ariel D.* Rapid expansion of oceanic anoxia immediately before the end-Permian mass extinction // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. — 2011. — Vol. 108, no. 43. — P. 17631–17634.
- [20] *Brown Shaun T., Basu Anirban, Ding Xin, Christensen John N., DePaolo Donald J.* Uranium isotope fractionation by abiotic reductive precipitation // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. — 2018. — Vol. 115, no. 35. — P. 8688–8693.
- [21] *Burns P. C.* A new uranyl oxide hydrate sheet in vandendriesscheite; implications for mineral paragenesis and the corrosion of spent nuclear fuel // *American Mineralogist*. — 1997. — Vol. 82, no. 11-12. — P. 1176–1186.
- [22] *Buslov M. M., Saphonova I. Yu., Watanabe T., Obut O. T. et al.* Evolution of the Paleo-Asian Ocean (Altai-Sayan Region, Central Asia) and collision of possible Gondwana-derived terranes with the southern marginal part of the Siberian continent // *Geosciences Journal*. — 2001. — Vol. 5, no. 3. — P. 203–224.
- [23] *Butov Yu. P.* Finds of Paleozoic fauna in the Oka Formation (Eastern Sayan) // *DAN USSR*. — 1980. — Vol. 252, no. 1. — P. 167–170. (In Russian).
- [24] *Butov Yu. P.* Paleozoic sedimentary deposits of the Sayano-Baikal mountain region (problems of stratigraphy, characteristic formations, ore content). — Ulan-Ude : BSC SB RAS, 1996. — P. 151. (In Russian).
- [25] *Butov Yu. P., Minina O. R., Neberikutina L. M., Tregub T. F., Katyukha Yu. P.* Sagansair Formation — standard of the Late Paleozoic-Mesozoic molasse of the Buryat Eastern Sayan // *Vestn. Voronezh. University Geology*. — 2001. — Vol. 12. — P. 87–101. (In Russian).

- [26] Buzikov I. P., Drugova G. M. Conglomerates in the Archaean of the Tunka goltsy (Eastern Sayan Range) // *Proceedings of the Laboratory of Precambrian Geology*. — 1960. — no. 9. — P. 374–385. (In Russian).
- [27] Buzikov I. P., Obruchev S. V. New data on the Proterozoic stratigraphy of the Tunkinsky bald mountains of the Eastern Sayan // *Reports of the Academy of Sciences of the USSR*. — 1961. — Vol. 137, no. 4. — P. 919–922. (In Russian).
- [28] Caxito F., Lana Cr., Frei R., Uhlein G. J. et al. Goldilocks at the dawn of complex life: mountains might have damaged Ediacaran–Cambrian ecosystems and prompted an early Cambrian greenhouse world // *Scientific Reports*. — 2021. — Vol. 11, no. 1. — P. 20010.
- [29] Chen Xinming, Romaniello Stephen J., Herrmann Achim D., Hardisty Dalton et al. Diagenetic effects on uranium isotope fractionation in carbonate sediments from the Bahamas // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 2018. — Vol. 237. — P. 294–311.
- [30] Chen X., Romaniello S. J., Herrmann A. D., Wasylenki L. E., Anbar A. D. Uranium isotope fractionation during coprecipitation with aragonite and calcite // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 2016. — Vol. 188. — P. 189–207.
- [31] Chen Xi, Zhou Ying, Shields Graham A. Progress towards an improved Precambrian seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ curve // *Earth-Science Reviews*. — 2022. — Vol. 224. — P. 103869.
- [32] Chung G. S., Swart P. K. The Concentration of Uranium in Freshwater Vadose and Phreatic Cements in a Holocene Ooid Cay: A Method of Identifying Ancient Water Tables // *Journal of Sedimentary Research*. — 1990. — Vol. 60, no. 5. — P. 735–746.
- [33] Cohen A. L., McConnaughey T. A. Geochemical Perspectives on Coral Mineralization // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. — 2003. — Vol. 54, no. 1. — P. 151–187.
- [34] Cole Jennifer M., Rasbury E. Troy, Montañez Isabel P., Pedone Vicki A. et al. Petrographic and trace element analysis of uranium-rich tufa calcite, middle Miocene Barstow Formation, California, USA // *Sedimentology*. — 2004. — Vol. 51, no. 3. — P. 433–453.
- [35] Derry L. A., Brasier M. D., Corfield R. M., Rozanov A. Yu., Zhuravlev A. Yu. Sr and C isotopes in Lower Cambrian carbonates from the Siberian craton: A paleoenvironmental record

during the 'Cambrian explosion' // *Earth and Planetary Science Letters*. — 1994. — Vol. 128, no. 3-4. — P. 671–681.

- [36] *Dmitrieva N. V., Turkina O. M., Nozhkin A. D.* Geochemical features of metaterrigenous rocks of the Arzybey and Derbinsky blocks of the Neoproterozoic accretionary belt in the southwestern framing of the Siberian craton: reconstruction of provenance sources and sedimentation conditions // *lithosphere*. — 2006. — Vol. 3. — P. 28–44. (In Russian).
- [37] *Dodin A. L., Konnikov A. Z., Mankovsky V. K., Tashchilov A. F.* Stratigraphy of the Precambrian formations of the Eastern Sayan. — Moscow : Nedra Press, 1968. — P. 278. (In Russian).
- [38] *Drake Henrik, Mathurin Frédéric A., Zack Thomas, Schäfer Thorsten et al.* Incorporation of Metals into Calcite in a Deep Anoxic Granite Aquifer // *Environmental Science & Technology*. — 2018. — Vol. 52, no. 2. — P. 493–502.
- [39] *Dunk R. M., Mills R. A., Jenkins W. J.* A reevaluation of the oceanic uranium budget for the Holocene // *Chemical Geology*. — 2002. — Vol. 190, no. 1–4. — P. 45–67.
- [40] *Dyakonov Yu. S.* Phase Reference Standards for X-Ray Quantitative Phase Analysis // Catalog. Issue. 2. — Leningrad : VSEGEI, 1991. — P. 154. (In Russian).
- [41] *Elrick Maya, Polyak Victor, Algeo Thomas J., Romaniello Stephen et al.* Global-ocean redox variation during the middle-late Permian through Early Triassic based on uranium isotope and Th/U trends of marine carbonates // *Geology*. — 2017. — Vol. 45, no. 2. — P. 163–166.
- [42] *Emrich K., Ehhalt D. H., Vogel J. C.* Carbon isotope fractionation during the precipitation of calcium carbonate // *Earth and Planetary Science Letters*. — 1970. — Vol. 8, no. 5. — P. 363–371.
- [43] *Epstein S., Mayeda T.* Variation of O18 content of waters from natural sources // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 1953. — Vol. 4, no. 5. — P. 213–224.
- [44] *Evans Karl V, Aleinikoff John N, Obradovich John D, Fanning C Mark.* SHRIMP U-Pb geochronology of volcanic rocks, Belt Supergroup, western Montana: evidence for rapid deposition of sedimentary strata // *Canadian Journal of Earth Sciences*. — 2000. — Vol. 37, no. 9. — P. 1287–1300.

- [45] *Fantle Matthew S., Barnes B. Davis, Lau Kimberly V.* The Role of Diagenesis in Shaping the Geochemistry of the Marine Carbonate Record // *Annual Review of Earth and Planetary Sciences.* — 2020. — Vol. 48, no. 1. — P. 549–583.
- [46] *Faure G.* Fundamentals of Isotope Geology. — Moscow : Mir Press, 1989. — P. 590. (In Russian).
- [47] *Frimmel H. E.* On the reliability of stable carbon isotopes for Neoproterozoic chemostratigraphic correlation // *Precambrian Research.* — 2010. — Vol. 182, no. 4. — P. 239–253.
- [48] Geological map of the USSR, scale 1:200000. Sheet M-47-VI. East Sayan series. Explanatory letter / Compiler A. L. Samburgh ; Ed. by V. P. Arsentiev. — Moscow : Nedra Press, 1968. — P. 52. (In Russian).
- [49] Geological map of the USSR, scale 1:200000. Sheet M-48-I. East Sayan Series / Compiler A. L. Samburgh ; Ed. by V. P. Arsentiev. — Leningrad : VAGT Cartographic Factory. (In Russian), 1969.
- [50] *Gorokhov I. M., Kuznetsov A. B., Azimov P. Ya., Dubinina E. O. et al.* Sr and C Isotope Chemostratigraphy of the Paleoproterozoic Metacarbonate Rocks of the Sortavala Group: Fennoscandian Shield, Northern Ladoga Area // *Stratigraphy and Geological Correlation.* — 2021. — Vol. 29, no. 2. — P. 121–139.
- [51] *Gorokhov I. M., Kuznetsov A. B., Melezhik V. A., Konstantinova G. V., Melnikov N. N.* Sr isotopic composition in upper jatulian dolomites of the Tulomozero formation, south-eastern Karelia // *Doklady Akademii Nauk.* — 1998. — Vol. 360, no. 4. — P. 533–536. (In Russian).
- [52] *Gorokhov I. M., Kuznetsov A. B., Ovchinnikova G. V., Nozhkin A. D. et al.* Pb-Sr-O-C isotope compositions of metacarbonate rocks of the Derbina Formation (East Sayan): Chemostratigraphic and geochronological significance // *Stratigraphy and Geological Correlation.* — 2016. — Vol. 24, no. 1. — P. 1–18.
- [53] *Gorokhov I. M., Kuznetsov A. B., Semikhatov M. A., Vasil'eva I. M. et al.* Early Riphean Billyakh Group of the Anabar Uplift, North Siberia: C–O Isotopic Geochemistry and Pb–Pb Age of Dolomites // *Stratigraphy and Geological Correlation.* — 2019. — Vol. 27, no. 5. — P. 514–528.

- [54] *Gorokhov I. M., Semikhatov M. A., Baskakov A. V., Kutyavin E. P. et al.* Isotopic composition of strontium in carbonate rocks of the Riphean, Vendian and Lower Cambrian of Siberia // *Stratigraphy. Geological correlation*. — 1995. — Vol. 3, no. 1. — P. 3–33. (In Russian).
- [55] *Halverson Galen P., Hurtgen Matthew T., Porter Susannah M., Collins Alan S.* Neoproterozoic-Cambrian Biogeochemical Evolution // *Developments in Precambrian Geology* / Ed. by Claudio Gaucher, Alcides N. Sial, Hartwig E. Frimmel, Galen P. Halverson. — Elsevier, 2009. — P. 351–365. — URL:
- [56] *Herrmann Achim D., Gordon Gwyneth W., Anbar Ariel D.* Uranium isotope variations in a dolomitized Jurassic carbonate platform (Tithonian; Franconian Alb, Southern Germany) // *Chemical Geology*. — 2018. — Vol. 497. — P. 41–53.
- [57] *Higgins J. A., Blättler C. L., Lundstrom E. A., Santiago-Ramos D. P. et al.* Mineralogy, early marine diagenesis, and the chemistry of shallow-water carbonate sediments // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 2018. — Vol. 220. — P. 512–534.
- [58] *Ilyin A. V.* About the Tuva-Mongolian massif // *Materials on the regional geology of Africa and Foreign Asia*. — 1971. — P. 67–73. (In Russian).
- [59] *Ishikawa Tomoko, Ueno Yuichiro, Komiya Tsuyoshi, Sawaki Yusuke et al.* Carbon isotope chemostratigraphy of a Precambrian/Cambrian boundary section in the Three Gorge area, South China: Prominent global-scale isotope excursions just before the Cambrian Explosion // *Gondwana Research*. — 2008. — Vol. 14, no. 1–2. — P. 193–208.
- [60] *Jacobsen S. B., Kaufman A. J.* The Sr, C and O isotopic evolution of Neoproterozoic seawater // *Chemical Geology*. — 1999. — Vol. 161, no. 1–3. — P. 37–57.
- [61] *Jahn B., Cuvellier H.* Pb–Pb and U–Pb geochronology of carbonate rocks: an assessment // *Chemical Geology*. — 1994. — Vol. 115, no. 1–2. — P. 125–151.
- [62] *Jahn Bo., Simonson B. M.* Carbonate PbPb ages of the Wittenoom Formation and Carawine Dolomite, Hamersley Basin, Western Australia (with implications for their correlation with the Transvaal Dolomite of South Africa) // *Precambrian Research*. — 1995. — Vol. 72, no. 3–4. — P. 247–261.

- [63] *Karhu Juha*. Paleoproterozoic evolution of the carbon isotope ratios of sedimentary carbonates in the Fennoscandian Shield // *Geological Survey of Finland*. — 1993. — Vol. Bulletin 3. — P. 87.
- [64] *Katyukha Yu. P., Rogachev A. M.* On the age of the Mangatgol, Dabanzhalga formations and the Oka Group of the Eastern Sayan // *Geology and geophysics*. — 1983. — Vol. 5. — P. 68–78. (In Russian).
- [65] *Kaufman A. J., Knoll A.* Neoproterozoic variations in the C-isotopic composition of seawater: stratigraphic and biogeochemical implications // *Precambrian Research*. — 1995. — Vol. 73, no. 1-4. — P. 27–49.
- [66] *Kaurova O. K., Ovchinnikova G. V., Gorokhov I. M.* U-Th-Pb systematics of precambrian carbonate rocks: Dating of the formation and transformation of carbonate sediments // *Stratigraphy and Geological Correlation*. — 2010. — Vol. 18, no. 3. — P. 252–268.
- [67] *Kelly S. D., Rasbury E. T., Chattopadhyay S., Kropf A. J., Kemner K. M.* Evidence of a Stable Uranyl Site in Ancient Organic-Rich Calcite // *Environmental Science & Technology*. — 2006. — Vol. 40, no. 7. — P. 2262–2268.
- [68] *Khain E. V., Bibikova E. V., Salnikova E. B., Kröner A. et al.* The Palaeo-Asian ocean in the Neoproterozoic and early Palaeozoic: new geochronologic data and palaeotectonic reconstructions // *Precambrian Research*. — 2003. — Vol. 122, no. 1-4. — P. 329–358.
- [69] *Kheraskova T. N., Volozh Yu. A., Didenko A. N., Bush V. A.* The Vendian-Early Paleozoic History of the Continental Margin of Eastern Paleogondwana, Paleoasian Ocean, and Central Asian Foldbelt // *Russian Journal of Earth Sciences*. — 2003. — Vol. 5, no. 3. — P. 165–184.
- [70] *Khomentovsky V. V.* About the washing out of small fossils into ancient strata and related problems of stratigraphy // *Geology and geophysics*. — 1985. — Vol. 1. — P. 6–12.
- [71] *Kirschvink Joseph L., Magaritz Mordeckai, Ripperdan Robert, Zhuravlev A. Yu., Rozanov Alexei Yu.* The Precambrian-Cambrian boundary: Magnetostratigraphy and Carbon Isotopes resolve correlation problems between Siberia, Morocco, and South China // *GSA Today*. — 1991. — Vol. 1. — P. 69–91.

- [72] Kitchen N. E., Valley J. W. Carbon isotope thermometry in marbles of the Adirondack Mountains, New York // *Journal of Metamorphic Geology*. — 1995. — Vol. 13, no. 5. — P. 577–594.
- [73] Kochnev B. B., Kuznetsov A. B., Pokrovsky B. G., Sitkina D. R., Smirnova Z. B. C and Sr Isotope Chemostratigraphy and Pb–Pb Age of Carbonate Deposits of the Vorogovka Group (Neoproterozoic), Northwest of the Yenisei Range // *Stratigraphy and Geological Correlation*. — 2019. — sep. — Vol. 27, no. 5. — P. 588–602.
- [74] Kochnev B. B., Kuznetsov A. B., Sitkina D. R., Kramchaninov A. Yu. Sr Isotope Chemostratigraphy and Pb–Pb Age of the Riphean Carbonate Deposits of the Kharaulakh Uplift (North-eastern Margin of the Siberian Platform) // *Russian Geology and Geophysics*. — 2021. — Vol. 62, no. 03. — P. 377–387.
- [75] Korobeinikov V. P., Isakov V. M., Abramov A. V., etc. Upper Precambrian Stratigraphy of Eastern Tuva // *Upper Precambrian of the Altai-Sayan folded region (Tr. SNIIGGiMS)*. — 1979. — Vol. 268. — P. 120–179. (In Russian).
- [76] Korobov M. N. Biostratigraphy and Polymer Trilobites of the Lower Cambrian of Mongolia. — Moscow : Nauka Press, 1989. — P. 204. (In Russian).
- [77] Korolyuk I. K. Dissection of the Cambrian and Precambrian of Eastern Siberia according to stromatolites. // Intern. geol. congress. XXI session. Report owls. geol. Probl. 8. Stratigraphy of the late Precambrian and Cambrian. (In Russian). — Moscow : Publishing House of the Academy of Sciences of the USSR, 1960.
- [78] Kouchinsky A., Bengtson S., Missarzhevsky V. V., Pelechaty S. et al. Carbon isotope stratigraphy and the problem of a pre-Tommotian Stage in Siberia // *Geological Magazine*. — 2001. — Vol. 138, no. 4. — P. 387–396.
- [79] Kouchinsky A., Bengtson S., Pavlov V., Runnegar B. et al. Carbon isotope stratigraphy of the Precambrian–Cambrian Sukharikha River section, northwestern Siberian platform // *Geological Magazine*. — 2007. — Vol. 144, no. 4. — P. 609–618.

- [80] *Kouchinsky A., Bengtson S., Pavlov V., Runnegar B. et al.* Pre-Tommotian age of the lower Pestrotsvet Formation in the Selinde section on the Siberian platform: carbon isotopic evidence // *Geological Magazine*. — 2005. — Vol. 142, no. 4. — P. 319–325.
- [81] *Kovach V. P., Matukov D. I., Berezhnaya N. G., Kotov A. B. et al.* SHRIMP zircon age of the Gargan block tonalites—find early Precambrian basement of the Tuvino–Mongolian microcontinent // *Central Asia Mobile Belt. 32th Intern. Geological Congress, Abstract*. — 2004.
- [82] *Kozakov I. K., Anisimova I. V., Salnikova E. B., Kovach V. P. et al.* Riphean Metamorphic Complex of the Songinsky Swell of the Early Caledonian Superterrane of Central Asia // *Isotope systems and time of geological processes (Proceedings of the IV Russian Conference on Isotope Geochronology)*. T. 1. — SPb : IGGD RAS, 2009a. — P. 249–251. (In Russian).
- [83] *Kozakov I. K., Kirnozova T. I., Kovach V. P., Plotkina Yu. V., M. Fugzan M.* Crystalline complexes of the Tarbagatai high of the Early Caledonian superterrane of Central Asia: geodynamic implications // *Isotope systems and time of geological processes (Proceedings of the IV Russian Conference on Isotope Geochronology)*. T.1. — SPb : IGGD RAS, 2009b. — P. 246–249. (In Russian).
- [84] *Kozakov I. K., Kozlovsky A. M., Yarmolyuk V. V., Kovach V. P. et al.* Crystalline complexes of the Tarbagatai block of the Early Caledonian superterrane of Central Asia // *Petrology*. — 2011. — Vol. 19, no. 4. — P. 426–444.
- [85] *Kröner A., Alexeiev D. V., Rojas-Agramonte Y., Hegner E. et al.* Mesoproterozoic (Grenville-age) terranes in the Kyrgyz North Tianshan: Zircon ages and Nd–Hf isotopic constraints on the origin and evolution of basement blocks in the southern Central Asian Orogen // *Gondwana Research*. — 2013. — jan. — Vol. 23, no. 1. — P. 272–295.
- [86] *Krylov I. N.* Riphean and Lower Cambrian stromatolites of Tien Shan and Karatau. Geological Institute, Proceedings Vol. 171. — M. : Nauka Press, 1967. — P. 89. (In Russian).
- [87] *Kuzmichev A., Kröner A., Hegner E., Dunyi Liu, Yusheng Wan.* The Shishkhid ophiolite, northern Mongolia: A key to the reconstruction of a Neoproterozoic island-arc system in central Asia // *Precambrian Research*. — 2005. — Vol. 138, no. 1-2. — P. 125–150.

- [88] *Kuzmichev A. B.* Tectonic significance of the Paleozoic granitic magmatism in the Baikals of the Tuva-Mongolian massif // *Geotectonics*. — 2000. — Vol. 6. — P. 76–92. (In Russian).
- [89] *Kuzmichev A. B.* Early Baikalian tectonic events in the Tuva-Mongolian massif: arc-microcontinent collision // *Geotectonics*. — 2001. — Vol. 3. — P. 44–59. (In Russian).
- [90] *Kuzmichev A. B.* Tectonic history of the Tuva-Mongolian massif: Early Baikal, Late Baikal and Early Caledonian stages. — Moscow : SPACE-2000, 2004. — P. 192. (In Russian).
- [91] *Kuzmichev A. B.* Neoproterozoic accretion of the Tuva-Mongolian massif, one of the Precambrian terranes in the Central Asian Orogenic Belt // *Composition and evolution of Central Asian Orogenic Belt: Geology, Evolution, Tectonics, and Models*. — 2015. — P. 66–92.
- [92] *Kuzmichev A. B., Larionov A. N.* The Sarkhoi Group in East Sayan: Neoproterozoic (~770–800 Ma) volcanic belt of the Andean type // *Russian Geology and Geophysics*. — 2011. — Vol. 52, no. 7. — P. 685–700.
- [93] *Kuzmichev A. B., Larionov A. N.* Neoproterozoic island arcs in East Sayan: duration of magmatism (from U–Pb zircon dating of volcanic clastics) // *Russian Geology and Geophysics*. — 2013. — Vol. 54, no. 1. — P. 34–43.
- [94] *Kuzmichev A. B., Paderin I. P., Antonov A. V.* Late Riphean Borisikha ophiolite (Yenisei Ridge): U–Pb zircon age and tectonic setting // *Russian Geology and Geophysics*. — 2008. — dec. — Vol. 49, no. 12. — P. 883–893.
- [95] *Kuzmichev A. B., Sklyarov E. V., Postnikov A., Bibikova E.* The Oka Belt (Southern Siberia and Northern Mongolia): A Neoproterozoic analog of the Japanese Shimanto Belt? // *Island Arc*. — 2007. — Vol. 16, no. 2. — P. 224–242.
- [96] *Kuznetsov A. B., Alexeiev D. V., Kaurova O. K., Sitkina D. R.* The Sr Isotope Signature and Pb–Pb Age of Mesoproterozoic Carbonates of the Kyrgyz North Tianshan // *Doklady Earth Sciences*. — 2022. — Vol. 506, no. 2. — P. 703–709.
- [97] *Kuznetsov A. B., Gorokhov I. M., Azimov P. Ya., Dubinina E. O.* Sr- and C-Chemostratigraphy Potential of the Paleoproterozoic Sedimentary Carbonates under Medium-Temperature

Metamorphism: the Ruskeala Marble, Karelia // *Petrology*. — 2021. — Vol. 29, no. 2. — P. 175–194.

- [98] *Kuznetsov A. B., Krupenin M. T., Ovchinnikova G. V., Gorokhov I. M. et al.* Diagenesis of Carbonate and Siderite Deposits of the Lower Riphean Bakal Formation, the Southern Urals: Sr Isotopic Characteristics and Pb-Pb Age // *Lithology and Mineral Resources*. — 2005. — Vol. 40, no. 3. — P. 195–215.
- [99] *Kuznetsov A. B., Letnikova E. F., Terleev A. A., Konstantinova G. V., Kutyavin E. P.* Sr-isotope chemostratigraphy of carbonate deposits from the Yenisei Group, Azyrtal ridge, eastern slope of Kuznetsk Alatau // *Doklady Earth Sciences*. — 2009. — Vol. 424, no. 1. — P. 57–63.
- [100] *Kuznetsov A. B., Letnikova E. F., Vishnevskaya I. A., Konstantinova G. V. et al.* Sr chemostratigraphy of carbonate sedimentary cover of the Tuva-Mongolian microcontinent // *Doklady Earth Sciences*. — 2010. — Vol. 432. — P. 577–582.
- [101] *Kuznetsov A. B., Ovchinnikova G. V., Gorokhov I. M., Letnikova E. F. et al.* Age constraints on the Neoproterozoic Baikal Group from combined Sr isotopes and Pb–Pb dating of carbonates from the Baikal type section, southeastern Siberia // *Journal of Asian Earth Sciences*. — 2013. — Vol. 62. — P. 51–66.
- [102] *Kuznetsov A. B., Ovchinnikova G. V., Semikhatov M. A., Gorokhov I. M. et al.* The Sr isotopic characterization and Pb-Pb age of carbonate rocks from the Satka formation, the Lower Riphean Burzyan Group of the southern Urals // *Stratigraphy and Geological Correlation*. — 2008. — Vol. 16, no. 2. — P. 120–137.
- [103] *Kuznetsov A. B., Semikhatov M. A., Gorokhov I. M.* The Sr isotope chemostratigraphy as a tool for solving stratigraphic problems of the Upper Proterozoic (Riphean and Vendian) // *Stratigraphy and Geological Correlation*. — 2014. — Vol. 22, no. 6. — P. 553–575.
- [104] *Kuznetsov A. B., Semikhatov M. A., Maslov A. V., Gorokhov I. M. et al.* New data on Sr- and C-isotopic chemostratigraphy of the Upper Riphean type section (Southern Urals) // *Stratigraphy and Geological Correlation*. — 2006. — Vol. 14, no. 6. — P. 602–628.

- [105] *Kuznetsov A. B., Vasilieva I. M., Sitkina D. R., Smirnova Z. B., Kaurova O. K.* Age of Carbonates and Phosphorites in the Sedimentary Cover of the Tuva–Mongolian Microcontinent // *Doklady Earth Sciences*. — 2018. — Vol. 479, no. 1. — P. 282–285.
- [106] *Land Lynton S.* The Isotopic and Trace Element Geochemistry of Dolomite: The State of the Art // *Concepts and Models of Dolomitization*. — SEPM (Society for Sedimentary Geology), 1980. — P. 87–110.
- [107] *Lau Kimberly V., Maher Kate, Altiner Demir, Kelley Brian M. et al.* Marine anoxia and delayed Earth system recovery after the end-Permian extinction // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. — 2016. — Vol. 113, no. 9. — P. 2360–2365.
- [108] *Letnikova E. F., Gelety N. K.* Carbonate deposits of the Vendian-Cambrian cover of the Tuva-Mongolian microcontinent // *lithology and minerals*. — 2005. — Vol. 2. — P. 192–204. (In Russian).
- [109] *Letnikova E. F., Kuznetsov A. B., Vishnevskaya I. A., Terleev A. A., Konstantinova G. V.* The geochemical and isotope (Sr, C, O) characteristics of the Vendian–Cambrian carbonate deposits of the Azyr-Tal Ridge (Kuznetsk Alatau): chemostratigraphy and sedimentogenesis environments // *Russian Geology and Geophysics*. — 2011. — Vol. 52, no. 10. — P. 1154–1170.
- [110] *Levitsky I. V., Levitsky V. I., Efremov S. V.* Petrology and geochemistry of the basement rocks of the Gargan block (Eastern Sayan) // *News of the Siberian Branch of the Russian Academy of Natural Sciences. Geology, prospecting and exploration of ore deposits*. — 2014. — Vol. 4, no. 47. — P. 43–55. (In Russian).
- [111] *Likhanov I. I., Nozhkin A. D.* Geochemistry, Tectonic Settings, and Age of Metavolcanic Rocks of the Isakovskii Terrane, Yenisei Range: Indicators of the Early Evolution of the Paleo-Asian Ocean // *Geochemistry International*. — 2018. — Vol. 56, no. 4. — P. 292–303.
- [112] *Lu Songnian, Li Huaikun, Zhang Chuanlin, Niu Guanghua.* Geological and geochronological evidence for the Precambrian evolution of the Tarim Craton and surrounding continental fragments // *Precambrian Research*. — 2008. — Vol. 160, no. 1-2. — P. 94–107.

- [113] *Ludwig K. R.* User's manual for isoplot 3.00, a geochronological toolkit for microsoft excel // *Berkeley Geochronl. Cent. Spec. Publ.* — 2003. — Vol. 4. — P. 25–32.
- [114] *Maliva Robert G.* Skeletal aragonite neomorphism — quantitative modelling of a two-water diagenetic system // *Sedimentary Geology.* — 1998. — Vol. 121, no. 3-4. — P. 179–190.
- [115] *Maloof Adam C., Ramezani Jahandar, Bowring Samuel A., Fike David A. et al.* Constraints on early Cambrian carbon cycling from the duration of the Nemakit-Daldynian–Tommotian boundary $\delta^{13}\text{C}$ shift, Morocco // *Geology.* — 2010. — Vol. 38, no. 7. — P. 623–626.
- [116] *Maloof Adam C, Schrag Daniel P, Crowley James L, Bowring Samuel A.* An expanded record of Early Cambrian carbon cycling from the Anti-Atlas Margin, Morocco // *Canadian Journal of Earth Sciences.* — 2005. — Vol. 42, no. 12. — P. 2195–2216.
- [117] *Melezhik V. A., Kuznetsov A. B., Fallick A. F., Smith R. A. et al.* Depositional environments and an apparent age for the Geci meta-limestones: Constraints on the geological history of northern Mozambique // *Precambrian Research.* — 2006. — Vol. 148, no. 1–2. — P. 19–31.
- [118] *Melezhik V. A., Roberts D., Fallick A. E., Gorokhov I. M., Kusnetzov A. B.* Geochemical preservation potential of high-grade calcite marble versus dolomite marble: implication for isotope chemostratigraphy // *Chemical Geology.* — 2005. — Vol. 216, no. 3–4. — P. 203–224.
- [119] *Montanez I. P., Read J. F.* Fluid-Rock Interaction History During Stabilization of Early Dolomites, Upper Knox Group (Lower Ordovician), U.S. Appalachians // *SEPM Journal of Sedimentary Research.* — 1992. — Vol. 62, no. 5. — P. 753–778.
- [120] *Moorbath S., Taylor P. N., Orpen J. L., Treloar P., Wilson J. F.* First direct radiometric dating of Archaean stromatolitic limestone // *Nature.* — 1987. — Vol. 326, no. 6116. — P. 865–867.
- [121] *Moore C. H.* Carbonate Diagenesis and Porosity. Developments in sedimentology. — Elsevier, 1989. — P. 337. — ISBN: 9780444874153.
- [122] *Morse J. W., Arvidson R. S., Lüttge A.* Calcium Carbonate Formation and Dissolution // *Chemical Reviews.* — 2007. — Vol. 107, no. 2. — P. 342–381.

- [123] *Osokin P. V.* Central Asian phosphorite province (stratigraphy and phosphorite content) : Thesis in the form of a scientific report ... PhD / P. V. Osokin ; Ulan-Ude, GI SB RAS. — 1999. — P. 121. (In Russian).
- [124] *Osokin P. V., Tyzhinov A. V.* Tilloid (mixtite) formations of the Okino-Khubsugul phosphorite-bearing basin (Eastern Sayan, Northwestern Mongolia) // *lithology and minerals*. — 1998. — Vol. 2. — P. 162–176. (In Russian).
- [125] *Ovchinnikova G. V., Kuznetsov A. B., Gorokhov I. M., Letnikova E. F. et al.* U-Pb age and Sr-chemostratigraphy of limestone from the Sorna Formation, Azyr-Tal Range, Kuznetsk Alatau // *Doklady Earth Sciences*. — 2011. — Vol. 437, no. 1. — P. 331–334.
- [126] *Ovchinnikova G. V., Kuznetsov A. B., Melezhik V. A., Gorokhov I. M. et al.* Pb–Pb age of Jatulian carbonate rocks: The Tulomozero Formation of southeast Karelia // *Stratigraphy and Geological Correlation*. — 2007. — Vol. 15, no. 4. — P. 359–372.
- [127] *Ovchinnikova G. V., Kuznetsov A. B., Vasil'eva I. M., Gorokhov I. M. et al.* Pb–Pb age of sedimentary phosphorite reworking in Lower Riphean carbonate sediments, the Satka Formation of Southern Urals // *Stratigraphy and Geological Correlation*. — 2008. — Vol. 16, no. 2. — P. 138–142.
- [128] *Ovchinnikova G. V., Kuznetsov A. B., Vasil'eva I. M., Gorokhov I. M. et al.* U–Pb age and Sr isotope signature of cap limestones from the Neoproterozoic Tsagaan Oloom Formation, Dzabkhan River Basin, Western Mongolia // *Stratigraphy and Geological Correlation*. — 2012. — Vol. 20, no. 6. — P. 516–527.
- [129] *Ovchinnikova G. V., Semikhatov M. A., Vasil'eva I. M., Gorokhov I. M. et al.* Pb–Pb age of limestones of the Middle Riphean Malgina Formation, Uchur-Maya region of East Siberia // *Stratigraphy. Geological correlation*. — 2001. — Vol. 9, no. 6. — P. 3–16. (In Russian).
- [130] *Ovchinnikova G. V., Vasil'eva I. M., Semikhatov M. A., Gorokhov I. M. et al.* Possibilities of Pb–Pb dating of carbonate rocks with disturbed U–Pb systems: Minyar Formation of the Upper Riphean stratotype, Southern Urals // *Stratigraphy and Geological Correlation*. — 2000. — Vol. 8, no. 6. — P. 3–19. (In Russian).

- [131] *Ovchinnikova G. V., Vasilyeva I. M., Semikhatov M. A., Kuznetsov A. B. et al.* U–Pb taxonomy of Proterozoic carbonate rocks: Inzer Formation of the Upper Riphean stratotype, Southern Urals // *Stratigraphy. Geological correlation.* — 1998. — Vol. 6, no. 4. — P. 20–31. (In Russian).
- [132] *Paquette J., Reeder R. J.* Relationship between surface structure, growth mechanism, and trace element incorporation in calcite // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* — 1995. — Vol. 59, no. 4. — P. 735–749.
- [133] *Pokrovsky B. G., Letnikova E. F., Samygin S. G.* Isotope stratigraphy of the Boxson Series, Vendian — Cambrian of the Eastern Sayan // *Stratigraphy. Geological correlation.* — 1999. — Vol. 7, no. 3. — P. 23–41. (In Russian).
- [134] *Rademacher Laura K., Lundstrom Craig C., Johnson Thomas M., Sanford Robert A. et al.* Experimentally Determined Uranium Isotope Fractionation During Reduction of Hexavalent U by Bacteria and Zero Valent Iron // *Environmental Science & Technology.* — 2006. — Vol. 40, no. 22. — P. 6943–6948.
- [135] *Rasbury E. Troy, Cole Jennifer M.* Directly dating geologic events: U–Pb dating of carbonates // *Reviews of Geophysics.* — 2009. — Vol. 47, no. 3. — P. RG3001.
- [136] *Reeder R. J.* Interaction of divalent cobalt, zinc, cadmium, and barium with the calcite surface during layer growth // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* — 1996. — Vol. 60, no. 9. — P. 1543–1552.
- [137] *Reeder R. J., Lamble G. M., Northrup P. A.* XAFS study of the coordination and local relaxation around Co^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , and Ba^{2+} trace elements in calcite // *American Mineralogist.* — 1999. — Vol. 84, no. 7-8. — P. 1049–1060.
- [138] *Reeder R. J., Nugent M., Lamble G. M., Tait C. D., Morris D. E.* Uranyl Incorporation into Calcite and Aragonite: XAFS and Luminescence Studies // *Environmental Science & Technology.* — 2000. — Vol. 34, no. 4. — P. 638–644.
- [139] *Reznitsky L. Z., Demonterova E. I., Barash I. G., Chien-Hui Hunh, Sun-Lin Chung.* Lower age limit and provenance areas of metaterrestrial rocks of the allochthon of Tunka

- Bald Mountains (East Sayan) // *Doklady Earth Sciences*. — 2015. — Vol. 461, no. 2. — P. 356–359.
- [140] *Reznitsky L. Z., Salnikova E. B., Barash I. G., Belichenko V. G. et al.* Upper age limit of accretion of terranes in the northwestern part of the eastern segment of the Central Asian Fold Belt // *Reports of the Academy of Sciences*. — 2007. — Vol. 414, no. 4. — P. 79–83. (In Russian).
- [141] *Reznitsky L. Z., Travin A. V., Belichenko V. G., Shkol'nik S. I. et al.* ^{40}Ar – ^{39}Ar age of the poly-facies metamorphism of sedimentary-volcanogenic sequences of Tunka Goltsy, Eastern Sayan // *Doklady Earth Sciences*. — 2013. — Vol. 448, no. 2. — P. 175–179.
- [142] Riphean stratotype. Stratigraphy, geochronology / Ed. by B. N. Keller, N. M. Chumakov. — Moscow : Nauka Press, 1983. — P. 194. (In Russian).
- [143] *Roberts N. M. W., Drost K., Horstwood M. S. A., Condon D. J. et al.* Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) U–Pb carbonate geochronology: strategies, progress, and limitations // *Geochronology*. — 2020. — Vol. 2, no. 1. — P. 33–61.
- [144] *Romaniello Stephen J., Herrmann Achim D., Anbar Ariel D.* Uranium concentrations and $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ isotope ratios in modern carbonates from the Bahamas: Assessing a novel paleoredox proxy // *Chemical Geology*. — 2013. — Vol. 362. — P. 305–316.
- [145] *Roshchektaev P. A., Katyukha Yu. P., Rogachev A. M.* Main features of the stratigraphy of the southeastern part of the Eastern Sayan // Late Precambrian and Paleozoic Stratigraphy of Central Siberia. — Novosibirsk : Nauka. Sib. department, 1983. — P. 19–43. (In Russian).
- [146] *Roshektaev P. A., Belichenko V. G., Vorontsova G. A., Boos R. G.* New data on the age of the Sagansair Formation (Eastern Sayan) // *Russian Geology and Geophysics*. — 1984. — Vol. 1. — P. 134–140. (In Russian).
- [147] *Rosman K. J. R., Taylor P. D. P.* Isotopic Compositions of the Elements 1997 // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. — 1998. — Vol. 27, no. 6. — P. 1275–1287.
- [148] *Rud'ko S. V., Kuznetsov A. B., Petrov P. Yu., Sitkina D. R., Kaurova O. K.* Pb–Pb dating of the Dal'nyaya Taiga Group in the Ura uplift of southern Siberia: Implications for correlation

of C-isotopic and biotic events in the Ediacaran // *Precambrian Research*. — 2021. — Vol. 362. — P. 106285.

- [149] *Russell Ann D., Emerson Steven, Nelson Bruce K., Erez Jonathan, Lea David W.* Uranium in foraminiferal calcite as a recorder of seawater uranium concentrations // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 1994. — Vol. 58, no. 2. — P. 671–681.
- [150] *Ryabinin A. B., Buslov M. M., Zhimulev F. I., Travin A. V.* The Late Paleozoic fold-thrust structure of the Tunka bald mountains, East Sayan (southern framing of the Siberian Platform) // *Russian Geology and Geophysics*. — 2011. — Vol. 52, no. 12. — P. 1643–1661.
- [151] *Saltzman M. R., Thomas E.* Carbon Isotope Stratigraphy // *The Geologic Time Scale*. — Elsevier, 2012. — P. 207–232. — URL:
- [152] *Sarangi S., Gopalan K., Srinivasan R.* Small scale sampling for Pb–Pb dating of marbles: Example from the Sargur supracrustal rocks, Dharwar Craton, South India // *Precambrian Research*. — 2007. — Vol. 152, no. 1–2. — P. 83–91.
- [153] *Satsuk Yu. I.* Geology of the Jatulian of the Onego-Segozero watershed. — Leningrad : Nauka Press, 1988. — P. 96. (In Russian).
- [154] *Semikhatov M. A., Kuznetsov A. B., Podkovyrov V. N., Bartley J., Davydov Yu. V.* The Yudoma complex of stratotype area: C-isotope chemostratigraphic correlations and Yudomian-Vendian relationship // *Stratigraphy and Geological Correlation*. — 2004. — Vol. 12, no. 5. — P. 3–29.
- [155] *Semikhatov M. A., Ovchinnikova G. V., Gorokhov I. M., Kuznetsov A. B. et al.* Pb–Pb isochron age and Sr-isotope characteristics of the Upper Yudoma carbonate deposits (Vendian of the Yudomo-Maya trough, Eastern Siberia) // *Reports of the Academy of Sciences*. — 2003. — Vol. 393, no. 1. — P. 83–87. (In Russian).
- [156] *Semikhatov M. A., Ovchinnikova G. V., Gorokhov I. M., Kuznetsov A. B. et al.* Isotopic age of the Middle-Upper Riphean boundary: Pb–Pb geochronology of carbonate rocks of the Lakhanda Group, Eastern Siberia // *Doklady Akademii Nauk*. — 2000. — Vol. 372, no. 2. — P. 216–221. (In Russian).

- [157] *Semikhatov M. A., Serebryakov S. N.* Vendian and Lower Cambrian of the southeastern part of the Eastern Sayan // *Izv. Academy of Sciences of the USSR. Ser. geol.* — 1967. — Vol. 4. — P. 87–102. (In Russian).
- [158] *Semikhatov M. A., Serebryakov S. N.* Siberian Hypostratotype of Riphean. — Moscow : Nauka Press, 1983. — P. 223. (In Russian).
- [159] *Shannon R. D.* Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallographica Section A.* — 1976. — Vol. 32, no. 5. — P. 751–767.
- [160] *Shannon R. D., Prewitt C. T.* Effective ionic radii in oxides and fluorides // *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry.* — 1969. — Vol. 25, no. 5. — P. 925–946.
- [161] *Shkol'nik S. I., Belichenko V. G., Reznitskii L. Z.* High-magnesium picrite–basalt associations of the Tunka terrane (Baikal – Hövsgöl region) as an indicator of the back-arc basin spreading // *Russian Geology and Geophysics.* — 2013. — Vol. 54, no. 2. — P. 153–165.
- [162] *Shkol'nik S. I., Letnikova E. F., Belichenko V. G., Proshenkin A. I. et al.* LA-ICP-MS U-Pb dating of detrital zircons from metaterrestrial deposits of the Vendian-Cambrian cover of the Tuva-Mongolian microcontinent (Tunka Bald Mountains, East Sayan) // *Doklady Earth Sciences.* — 2014. — Vol. 454, no. 2. — P. 154–157.
- [163] *Shukolyukov Yu. A.* Fission products of heavy elements on Earth. — Moscow : Nedra Press, 1982. — P. 126. (In Russian).
- [164] *Shukolyukov Yu. A., Gorokhov I. M., Levchenkov O. A.* Graphic methods of isotope geology. — Moscow : Nedra Press, 1974. — P. 207. (In Russian).
- [165] *Sial Alcides Nobrega, Gaucher Claudio, Ramkumar Muthuvairavasamy, Ferreira Valdez Pinto.* Chemostratigraphy as a Formal Stratigraphic Method // *Chemostratigraphy Across Major Chronological Boundaries* / Ed. by A.N. Sial, C. Gaucher, M. Ramkumar, V.P. Ferreira. — American Geophysical Union, 2018. — P. 1–25.

- [166] *Sitkina D. R., Kuznetsov A. B., Konstantinova G. V., Turchenko T. L.* The Isotopic Age and Correlation of Carbonate Rocks of the Ara-Oshei Formation (Tunka Ridge, East Sayan) // *Russian Geology and Geophysics*. — 2022. — Vol. 63, no. 8. — P. 901–914.
- [167] *Sitkina D. R., Kuznetsov A. B., Smirnova Z. B.* Age of carbonate rocks of the Agaringol formation (Northern Mongolia): possibilities of Pb–Pb dating // *Vestnik of Saint Petersburg University. Earth Sciences*. — 2017a. — Vol. 62, no. 2. — P. 192–208. (In Russian).
- [168] *Sitkina D. R., Kuznetsov A. B., Smirnova Z. B.* Paleogeography and age of carbonate rocks of the folded margin of the Siberian Platform // Geodynamic evolution of the lithosphere of the Central Asian mobile belt (from ocean to continent): Proceedings of the meeting. Issue. 15. — Irkutsk : IZK SB RAS, 2017b. — P. 252–253. (In Russian).
- [169] *Skopintsev V. G.* Geological structure and minerals of the upper reaches of the rivers Gargan, Urik, Kitoy, Onot; results of exploration work on the Kitoysky site (Eastern Sayan) // Report of the Samarta and Kitoi parties. Book. 1. — 1995. — P. 319. (In Russian).
- [170] *Skripnikov M. S., Kuznetsov A. B., Vetluzhskikh L. I., Kaurova O. K.* Diversity of Archaeocyaths and Sr Chemostratigraphy of the Lower Cambrian of West Transbaikalia, Uda–Vitim and Birami–Yanguda Zones // *Doklady Earth Sciences*. — 2021. — Vol. 501, no. 2. — P. 1052–1058.
- [171] *Sokolov V. A., Galdobina L. P., Ryleev A. V., Satsuk Yu. I. et al.* Geology, Lithology and Paleogeography of the Jatulian of Central Karelia. — Proceedings inst. edition. — Petrozavodsk : Institute of Geology, KF AS USSR, 1970. — P. 366. (In Russian).
- [172] State geological map of the Russian Federation. Scale 1 : 1,000,000 (third generation). Aldan-Zabaikalskaya series. Sheet M-48. Ulan-Ude. Explanatory letter. / Compiler V. S. Platov, A. A. Savchenko, A. M. Ignatov et al. ; Ed. by V. E. Rudenko. — SPb : Cartographic factory VSEGEI, 2009. — P. 271. (In Russian).
- [173] State geological map of the Russian Federation. Scale 1 : 1,000,000 (third generation). Altai-Sayan series. Sheet M-47 – Kungurtug. Explanatory letter. / Compiler Yu. S. Aleksandrovsky, M. I. Semenov, T. A. Shatalina et al. ; Ed. by V. E. Rudenko. — SPb : Cartographic factory VSEGEI, 2011. — P. 273. (In Russian).

- [174] State geological map of the Russian Federation. Scale 1 : 1,000,000 (third generation). Altai-Sayan series. Sheet N-45 – Novokuznetsk. Explanatory letter. / Compiler G. A. Babin, N. I. Gusev, A. A. Yuriev et al. ; Ed. by G. A. Babin. — SPb : Cartographic factory VSEGEI, 2007. — P. 665.
- [175] *Stavsky E. F., Roschektaev P. A., et al.* Geological structure and minerals of the river basin. Shumak. Sheets N-47-144-D, N-48-133-B (a, c), M-47-12-B (a, b). Report on the work of the Shumak PSP for 1970–1973. — Ulan-Ude. (In Russian), 1973.
- [176] Stratified and intrusive formations of Kyrgyzstan / Ed. by K. O. Osmonbetov, V. I. Knauf, V. G. Korolev. — Frunze : Ilim, 1982. — P. 357. (In Russian).
- [177] *Sturchio N. C., Antonio M. R., Soderholm L., Sutton S. R., Brannon J. C.* Tetravalent Uranium in Calcite // *Nauka Press.* — 1998. — Vol. 281, no. 5379. — P. 971–973.
- [178] *Stylo Malgorzata, Neubert Nadja, Wang Yuheng, Monga Nikhil et al.* Uranium isotopes fingerprint biotic reduction // *Proceedings of the National Academy of Sciences.* — 2015. — Vol. 112, no. 18. — P. 5619–5624.
- [179] *Swart P. K.* The geochemistry of carbonate diagenesis: The past, present and future // *Sedimentology.* — 2015. — Vol. 62, no. 5. — P. 1233–1304.
- [180] *Swart Peter K., Oehlert Amanda M.* Revised interpretations of stable C and O patterns in carbonate rocks resulting from meteoric diagenesis // *Sedimentary Geology.* — 2018. — Vol. 364. — P. 14–23.
- [181] *Taylor P. N., Kalsbeek F.* Dating the metamorphism of Precambrian marbles: Examples from Proterozoic mobile belts in Greenland // *Chemical Geology: Isotope Geoscience section.* — 1990. — Vol. 86, no. 1. — P. 21–28.
- [182] *Tissot François L. H., Chen Cindy, Go Benjamin M., Naziemiec Magdalena et al.* Controls of eustasy and diagenesis on the $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ of carbonates and evolution of the seawater ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) during the last 1.4 Myr // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* — 2018. — Vol. 242. — P. 233–265.

- [183] Urey H. C. The thermodynamic properties of isotopic substances // *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. — 1947. — P. 562.
- [184] Valley John W. Stable isotope geochemistry of metamorphic rocks // *Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes* / Ed. by J.W. Valley, H.P. Taylor, J.R. O'Neil. — De Gruyter, 1986. — Vol. 16. — P. 445–490. — URL:
- [185] Veizer J., Ala D., Azmy K., Bruckschen P. et al. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Phanerozoic seawater // *Chemical Geology*. — 1999. — Vol. 161, no. 1–3. — P. 59–88.
- [186] Vermeesch P. IsoplotR: a free and open toolbox for geochronology // *Geoscience Frontiers*. — 2018. — Vol. 9, no. 5. — P. 1479–1493.
- [187] Vishnevskaya I. A., Letnikova E. F. Chemostratigraphy of the Vendian–Cambrian carbonate sedimentary cover of the Tuva-Mongolian microcontinent // *Russian Geology and Geophysics*. — 2013. — Vol. 54, no. 6. — P. 567–586.
- [188] Vishnevskaya I. A., Letnikova E. F., Proshenkin A. I., Maslov A. V. et al. The Vendian Vorogovka Group of Yenisei Ridge: Chemostratigraphy and results of U–Pb dating of detrital zircons // *Doklady Earth Sciences*. — 2017. — Vol. 476, no. 1. — P. 1016–1020.
- [189] Weyer S., Anbar A. D., Gerdes A., Gordon G. W. et al. Natural fractionation of $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 2008. — Vol. 72, no. 2. — P. 345–359.
- [190] Williams G. E., Schmidt P. W. Shuram–Wonoka carbon isotope excursion: Ediacaran revolution in the world ocean's meridional overturning circulation // *Geoscience Frontiers*. — 2018. — Vol. 9, no. 2. — P. 391–402.
- [191] Windley Brian F., Alexeiev Dmitriy, Xiao Wenjiao, Kröner Alfred, Badarch Gombosuren. Tectonic models for accretion of the Central Asian Orogenic Belt // *Journal of the Geological Society*. — 2007. — Vol. 164, no. 1. — P. 31–47.
- [192] Wingate M. T. D., Pisarevsky S. A., Gladkochub D. P., Donskaya T. V. et al. Geochronology and paleomagnetism of mafic igneous rocks in the Olenek Uplift, northern Siberia: Implications for Mesoproterozoic supercontinents and paleogeography // *Precambrian Research*. — 2009. — Vol. 170, no. 3. — P. 256–266.

- [193] *Wright Kate, Cygan Randall T, Slater Ben.* Impurities and nonstoichiometry in the bulk and on the (10 $\bar{1}$ 4) surface of dolomite // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* — 2002. — Vol. 66, no. 14. — P. 2541–2546.
- [194] *Yakubchuk A.* Architecture and mineral deposit settings of the Altaid orogenic collage: a revised model // *Journal of Asian Earth Sciences.* — 2004. — Vol. 23, no. 5. — P. 761–779.
- [195] *Zeebe R. E, Wolf-Gladrow D.* CO₂ in seawater: equilibrium, kinetics, isotopes. — Elsevier Oceanography Series 65, 2001. — P. 346.
- [196] *Zhang Feifei, Dahl Tais W., Lenton Timothy M., Luo Genming et al.* Extensive marine anoxia associated with the Late Devonian Hangenberg Crisis // *Earth and Planetary Science Letters.* — 2020a. — Vol. 533. — P. 115976.
- [197] *Zhang Feifei, Lenton Timothy M., del Rey Álvaro, Romaniello Stephen J. et al.* Uranium isotopes in marine carbonates as a global ocean paleoredox proxy: A critical review // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* — 2020b. — Vol. 287. — P. 27–49.
- [198] *Zhang Feifei, Shen Shu-zhong, Cui Ying, Lenton Timothy M. et al.* Two distinct episodes of marine anoxia during the Permian-Triassic crisis evidenced by uranium isotopes in marine dolostones // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* — 2020c. — Vol. 287. — P. 165–179.
- [199] *Zhang Feifei, Xiao Shuhai, Romaniello Stephen J., Hardisty Dalton et al.* Global marine redox changes drove the rise and fall of the Ediacara biota // *Geobiology.* — 2019a. — Vol. 17, no. 6. — P. 594–610.
- [200] *Zhang Feifei, Xiao Shuhai, Romaniello Stephen J., Hardisty Dalton et al.* Global marine redox changes drove the rise and fall of the Ediacara biota // *Geobiology.* — 2019b. — Vol. 17, no. 6. — P. 594–610.