УДК 550.428

DOI: 10.31431/1816-5524-2019-2-42-77-83

# НАКОПЛЕНИЕ УРАНА И ИТТРИЯ КОСТНЫМ ДЕТРИТОМ В УГЛЕРОДИСТЫХ ПОРОДАХ П-ОВА КАМЧАТСКИЙ МЫС

© 2019 О.Л. Савельева, Д.П. Савельев, Т.М. Философова

Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, 683006, Петропавловск-Камчатский, Россия; e-mail: savelyeva@kscnet.ru

Углеродистые породы, слагающие прослои в меловых карбонатно-кремнистых палеоокеанических отложениях п-ова Камчатский Мыс (Восточная Камчатка), изучены с помощью сканирующего электронного микроскопа. В матриксе, состоящем из органического и кремнистого вещества, обнаружен обильный костный детрит, а также фосфатные копролиты. В обломках костей рыб выявлены микровключения, обогащенные ураном и, в меньшей степени, иттрием. Накопление этих элементов связано с их сорбцией из морской воды и из осадка костным детритом. Концентрации урана способствовали эвксинные условия в придонных водах, вызванные высокой биопродуктивностью в поверхностных водах океана, а также низкая скорость седиментации, предотвратившая разбавление органики и биогенных фосфатов терригенным материалом и способствовавшая длительной экспозиции костного детрита на дне.

Ключевые слова: уран, иттрий, костный детрит, Камчатка, углеродистые породы.

## **ВВЕДЕНИЕ**

В углеродистых породах, также именуемых черными сланцами, часто наблюдается повышенное содержание органогенных фосфатов (костей, костного детрита и копролитов) (Батурин, Дубинчук, 2011; Занин и др., 2016; Чернышов и др., 2012). В молодых углеродистых осадках биогенные фосфаты описаны на шельфах Намибии, Перу и Чили (Батурин, 2001, 2004; Коченов, Батурин, 2002). Формирование этих осадков определяется высокой биопродуктивностью в зонах апвеллингов. Повышенные концентрации костного детрита связаны с обилием рыб и морских млекопитающих, характерным для этих зон, а также в некоторых случаях с перемывом костного материала течениями. Другой фактор, способствующий обогащению черных сланцев органогенными фосфатами — замедленная скорость осадконакопления. Костный фосфат концентрируется в этих осадках за счет минимального его разбавления терригенным материалом (Юдович, 2006), и в этом случае высокая биопродуктивность не обязательна. Однако, в некоторых обстановках (например, на шельфе Намибии) возможно совместное действие повышенной биопродуктивности и замедленной седиментации (Батурин, 2004; Юдович, 2006).

Мангышлак и Северного Кавказа (майкопская серия) (Батурин, Дубинчук, 2011; Чернышов и др., 2012; Шарков, 2000); в титоне — нижнем берриасе Западной Сибири (баженовская свита) (Занин и др., 2016); в перми запада США (формация Фосфория) (Бушинский, 1969); в верхнем девоне востока США (формация Чаттануга) (Li, Schieber, 2015); на севере Австралии (горючие сланцы формации Тулебак мелового возраста) (Patterson et al., 1986). Такие отложения обычно содержат повышенные концентрации различных металлов, в том числе редкоземельных элементов (РЗЭ) и урана, связанных с фосфатами; в связи с этим они хорошо изучены. Установлено, что аноксидная обстановка в сочетании с высокой биопродуктивностью наиболее благоприятствуют концентрации урана при осадконакоплении (Коченов, Батурин, 2002). Главный процесс обогащения осадка ураном — диффузия UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>4-</sup> из водной толщи, восстановление урана и сорбция или осаждение в виде самостоятельных минералов, главным образом уранинита (Батурин, 2004; Tribovillard et al., 2006). Ряд вопросов, связанных с концентрацией урана фосфатами черных сланцев, требует уточнения. Исследователями предлагаются

Древние аналоги углеродистых осадков, содержащие биогенные фосфаты, известны,

например, в олигоцене — низах миоцена п-ова

различные модели накопления урана: замещение ураном кальция в структуре апатита (Tribovillard et al., 2006) или кальцита (Занин и др., 2016), а также сорбционная связь урана с органическим веществом (Батурин, Коченов, 2001; Занин и др., 2016). Дискутируется вопрос об источниках поступления урана в бассейн седиментации; предполагается его привнос из гидротерм (Чернышов и др., 2012; Шарков, 2000) или с размываемой суши (Батурин, Дубинчук, 2011; Занин и др., 2016).

Содержание иттрия в черных сланцах нередко коррелирует с содержанием фосфора (Vine, 1969). Иттрий, как и РЗЭ, часто концентрируется в осадках органогенными фосфатами (Ohta et al., 2016; Toyoda et al., 1990).

На п-ове Камчатский Мыс (п-ов Камчатский) (Восточная Камчатка) в составе карбонатнокремнистых палеоокеанических отложений смагинской ассоциации описаны углеродистые прослои (Савельев и др., 2007), обогащенные по сравнению с вмещающими яшмами и известняками многими рудными элементами, в том числе ураном и иттрием (Савельева, 2009). В настоящей статье представлены результаты изучения этих углеродистых пород с помощью электронного микроскопа. Рассматривается механизм накопления в них U и Y.

## ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОЛОЖЕНИЕ СМАГИНСКОЙ ПОРОДНОЙ АССОЦИАЦИИ

Южная часть п-ова Камчатский Мыс характеризуется сложным покровно-складчатым строением; здесь развиты преимущественно вулканогенно-осадочные породы мелового возраста, гипербазиты, габброиды и долериты (Зинкевич и др., 1985, 1993). При геологосъемочных работах вулканогенно-осадочные отложения были выделены в смагинскую свиту альб-сеноманского возраста (Бояринова и др., 2007; Хотин, 1976). Эта свита сложена серо-зелеными туфосилицитами, туффитами, туфами, а также породами красных, красно-бурых и розовых оттенков: гиалокластитами, яшмами и известняками. Яшмы и кремнистые известняки обычно образуют пакеты ритмичного переслаивания, иногда залегающие на потоках базальтов и включающие силлы того же состава (Бояринова и др., 2007). Однако, уже М.Ю. Хотин (1976) показал, что отложения смагинской свиты сложены генетически разнородными образованиями. Впоследствии выяснилось, что эти образования имеют разный возраст (Федорчук и др., 1989). В связи с этим в составе смагинской свиты были выделены две породные ассоциации (Хотин, Шапиро, 2006). Смагинская ассоциация альб-сеноманского возраста и палеоокеанического генезиса включает гиалокластиты, известняки, яшмы и базальты, а

также углеродистые породы, которым посвящена данная статья. Пикежская ассоциация сантонкампанского возраста и островодужного генезиса сложена туфосилицитами, туффитами и туфами. Породы смагинской ассоциации залегают в виде олистолитов и тектонических пластин в матриксе, сложенном породами пикежской ассоциации.

### ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В состав смагинской породной ассоциации входят пакеты мощностью до 20 м, представленные ритмичным чередованием красно-бурых радиоляриевых яшм и розовых наннопланктонных известняков. Углеродистые породы присутствуют в нескольких разрезах; содержание Сорг в этих породах меняется от 18 до 53 вес.% (Савельева, 2009). Мы представляем данные, полученные при анализе образцов углеродистых пород, отобранных из разреза на левом притоке р. Каменной (рис. 1*a*). Мощность разреза около 10 м. Два прослоя углеродистых пород мощностью 2 см и 5-7 см присутствуют в средней и верхней части разреза (рис. 1б). Для изучения минерального состава пород применялись методы оптической микроскопии и электроннозондового анализа. Микрозондовый анализ минералов углеродистых пород в полированных шашках проведен на сканирующем электронном микроскопе VEGA3 с аналитической приставкой Х-МАХ80 в Институте вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, г. Петропавловск-Камчатский.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

При изучении углеродистых пород в прозрачных шлифах и на сканирующем микроскопе хорошо видны линзовидно-слоистая текстура и скелеты радиолярий плохой сохранности, сложенные кварц-халцедоном (рис. 2а). Электроннозондовый микроанализ углеродистых пород показал наличие следующих фаз: кремнезем, пирит, монтмориллонит, апатит, барит, сидерит, сфалерит, сульфат железа, фосфат железа. Кремнезем рассеян в породе, а также образует изометричные скопления, представляющие собой полурастворенные скелеты радиолярий. Тонкодисперсный пирит был подробно изучен ранее (Савельева и др., 2013). Он представлен в основном фрамбоидами размером от 5 до 60 мкм (рис.  $2\delta$ ), полифрамбоидами размером 40-45 мкм, кубическими кристаллами размером 15-20 мкм, а также микрокристаллическими выделениями неправильной формы. Часто все эти морфологические типы приурочены к внутренней части скелетов радиолярий плохой сохранности и к микрокопролитам, иногда происходит замещение



**Рис. 1.** Положение изученного разреза (показано треугольником) на левом притоке р. Каменной (*a*) и фото углеродистого прослоя (*б*).

Fig. 1. The location of the studied section (denoted as a triangle) on the left tributary of the Kamennaya River (a) and photo of a carbonaceous bed ( $\delta$ ).

пиритом скелетов радиолярий. Монтмориллонит наблюдается в виде пятнистых выделений. Барит наблюдается в виде кристаллических зерен размером до 0.03 мм, стяжений округлой формы, выделений неправильной формы (рис. 2*в*) и микропрожилков мощностью до 0.01 мм. Сидерит выполняет микропрожилки, нарастает на стенки микропустот, а также слагает отдельные зерна. Сфалерит встречен в одном зерне изометричной формы размером 0.01 мм. Сульфат железа часто наблюдается в срастаниях с пиритом, кроме того он выполняет микропрожилки мощностью до 0.01 мм. Фосфат железа образует почковидные стяжения (рис. 2*в*).

Особое внимание уделено включениям, сложенным апатитом. Среди них преобладают частицы костного детрита размером до 0.2-1 мм (рис. 2г-з, 2к). Вероятно, это фрагменты костей рыб. В ряде случаев заметно их слоистое строение и внутренние поры. Кроме того, отмечены комочки овальной формы размером около 0.1×0.05 мм, сложенные фосфатным материалом (рис. 2*u*). Они имеют однородный тонкозернистый матрикс, в котором наблюдаются более крупные фрагменты костей со следами травления, что является признаком копролитов по (Anderson, Kowallis, 2005; Lamboy et al., 1994). Поскольку найденные нами копролиты содержат костные остатки рыб в виде включений, можно предположить, что первоначально они являлись экскрементами хищных рыб. В частицах костного детрита выявлены микровключения, обогащенные ураном и, в меньшей степени, иттрием (рис. 2л, 2м). Точный химический состав микровключений определить не удалось из-за их малых размеров (<1 мкм) и попадания в анализируемую область вмещающего апатита. Возможно, эти микровключения сложены уранинитом, в котором обычна примесь иттрия.

# ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наши предыдущие исследования показали, что минеральная часть (зола) углеродистых пород смагинской ассоциации по сравнению с вмещающими их яшмами и известняками обогащена многими примесными элементами (Савельева, 2009, 2011). В частности, среднее содержание урана в золе углеродистых пород составляет 97 г/т, что в 7-8 раз превосходит среднее содержание урана в кремнистых черных сланцах, которое составляет 13±2 г/т по (Ketris, Yudovich, 2009). Близкие к полученным нами содержания U зафиксированы в углеродистых породах некоторых известных формаций, содержащих костный детрит, например, в баженовской свите (Занин и др., 2016), формации Чаттануга (Li, Schieber, 2015), а также в диатомовых илах шельфа Намибии (Батурин, 2004; Коченов, Батурин, 2002). В то же время, содержания U в рыбных слоях Мангышлака (Чернышов и др., 2012) и формации Тулебак в Австралии (Patterson et al., 1986), подвергшихся обогащению за счет перемыва костного материала, превосходят в несколько раз содержания U в изученных нами углеродистых породах. Таким образом, в обстановке открытого океана, в которой формировались отложения смагинской ассоциации, САВЕЛЬЕВА и др.



**Рис. 2.** Микротекстуры и минералы углеродистых пород под сканирующим электронным микроскопом: *а* — линзовидная слоистость и скелеты радиолярий; *б* — пиритовый фрамбоид; *в* — стяжения фосфата железа (Ф) с выделениями барита (Б); *г*-з, *к* — частицы костного детрита; *и* — копролит; *л* — увеличенный фрагмент частицы костного детрита с микровключениями урана и иттрия (яркие точки), показан микрозондовый анализ одного из таких микровключений с захватом вмещающего фосфата.

**Fig. 2.** Microtextures and minerals of carbonaceous rocks under a scanning electron microscope: a — lenticular lamination and skeletons of radiolarians;  $\delta$  — pyrite framboid; e — concretions of iron phosphate ( $\Phi$ ) with barite secretions (B); e-3,  $\kappa$  — particles of bone debris; u — a coprolite; n — an enlarged fragment of a bone detritus particle with microinclusions of uranium and yttrium (bright dots), microprobe analysis of one of such microinclusions with capture of phosphate.

при определенных условиях возможно накопление U в осадках, сопоставимое с наблюдаемым в прибрежных зонах апвеллингов. Определяющими факторами послужили эвксинные условия в придонных водах, обусловленные высокой биопродуктивностью планктона и нектона в поверхностных водах океана, что полностью согласуется с общими закономерностями концентрации U в осадках по (Коченов, Батурин, 2002). Осадки, преобразовавшиеся впоследствии в углеродистые прослои в составе смагинской ассоциации, отлагались на вершине подводной возвышенности в течение времени, когда вершина этой возвышенности находилась в зоне кислородного минимума (Савельева, 2009), что и обусловило такие необычные для открытого океана условия осадконакопления. Никакого дополнительного привноса урана в воды океана в районе рассматриваемой подводной возвышенности, например, из гидротерм, не происходило. Помимо эвксинных условий, большую роль в концентрации урана играла низкая скорость седиментации, которая предотвращала разбавление органики и биогенных фосфатов терригенным и литогенным материалом. При этом осуществлялась длительная экспозиция костного материала на дне и было достаточно времени для диффузии уранил-ионов из водной толщи в осадок.

Обнаружение нами микровключений, обогащенных ураном, в составе костного детрита согласуется с представлениями о том, что в поровых водах восстановленных осадков происходит образование тонкодисперсных выделений урановых минералов, которые могут захватываться (возможно, сорбироваться) фосфатным веществом, в том числе и костным детритом в процессе его фоссилизации (Батурин, 2004).

В костных остатках при их длительной экспозиции на дне происходит также накопление Ү и РЗЭ (Батурин, 2004; Дубинин, 2006; Ohta et al., 2016; Toyoda et al., 1990). Среднее содержание иттрия в углеродистых породах смагинской ассоциации составляет 204 г/т (Савельева, 2009), что почти на порядок больше среднего содержания в кремнистых черных сланцах, составляющего 25±2 г/т по (Ketris, Yudovich, 2009). Наличие иттрия в микровключениях в изученном нами костном детрите вносит вклад в понимание форм нахождения иттрия в черных сланцах. Возможно, с обнаруженными нами урановыми минералами связаны также РЗЭ или хотя бы их часть. На эту мысль наводит одновременное обогащение ураном и редкими землями углеродистых пород смагинской ассоциации (Савельева, 2009). Такое совместное обогащение U и РЗЭ в осадках характерно, например, для шельфа Намибии, где оно объясняется тем, что формирующиеся в фосфатном материале оксиды урана захватывают растворенные РЗЭ в виде изоморфной примеси (Батурин, Дубинчук, 2003).

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Углеродистые прослои, входящие в смагинскую породную ассоциацию, изучены методами оптической микроскопии и электронно-зондового анализа. В их составе определены остатки радиолярий, пирит, монтмориллонит, барит, фосфат железа и другие минералы. В углеродистых породах присутствуют фосфатные копролиты и костный детрит. В частицах костного детрита выявлены микровключения, обогащенные ураном и, в меньшей степени, иттрием. Это подтверждает концепцию Г.Н. Батурина (2004) о формировании ураном собственных минералов в восстановленных осадках и захвате их фосфатами, в том числе биогенными. Содержания U в углеродистых породах смагинской ассоциации сопоставимы с содержаниями в обогащенных костными остатками слоях некоторых черносланцевых формаций и в молодых осадках некоторых зон апвеллингов. Концентрации урана способствовали эвксинные условия в придонных водах, высокая биопродуктивность в поверхностных водах океана и низкая скорость седиментации.

Представленное исследование может приблизить нас к пониманию механизма сингенетического накопления металлов в черных сланцах.

#### Список литературы [References]

- Батурин Г.Н. Уран и торий в фосфатизированных костных остатках со дна океана // Литология и полезные ископаемые. 2001. № 2. С. 115–125 [*Baturin G.N.* Uranium and thorium in phosphatic bone debris from the ocean bottom // Lithology and Mineral Resources. 2001. V. 36. Iss. 2. Р. 99–108. https://doi. org/10.1023/A:1004866215497].
- Батурин Г.Н. Фосфатонакопление вокеане. М.: Наука, 2004. 464 с. [*Baturin G.N.* Phosphate accumulation in the Ocean / Ed. by Bogdanov Y.A. Moscow: Nauka, 2004. 464 p. (in Russian)].
- Батурин Г.Н., Дубинчук В.Т. Генезис минералов урана и редких земель в костном детрите редкометальных месторождений // ДАН. 2011. Т. 438. № 4. С. 506–509 [Baturin G.N., Dubinchuk V.T. Origin of uranium and rare earth minerals in bone detritus from rare metal deposits // Doklady Earth Sciences. 2011. V. 438. Pt. 2. P. 766–769. https://doi.org/10.1134/S1028334X1106002X].
- Батурин Г.Н., Дубинчук В.Т. О составе фосфатизированных костей в современных осадках // Литология и полезные ископаемые. 2003. № 3. С. 313–323 [Baturin G.N., Dubinchuk V.T. The composition of phosphatized bones in recent sediments // Lithology and Mineral Resources. 2003. V. 38. Iss. 3. P. 265–274. https://doi. org/10.1023/A:1023987820590].
- Батурин Г.Н., Коченов А.В. Уран в фосфоритах // Литология и полезные ископаемые. 2001. № 4. С. 353–373 [Baturin G.N., Kochenov A.V. Uranium in phosphorites

// Lithology and Mineral Resources. 2001. V. 36. Iss. 4. P. 303–321. https://doi.org/10.1023/A:1010406103447].

- Бояринова М.Е., Вешняков Н.А., Коркин А.Г., Савельев Д.П. Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1:200 000. Изд. 2-е. Серия Восточно-Камчатская. Лист 0-58-XXVI, XXXI, XXXII (Усть-Камчатск). Объяснительная записка. СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2007. 226 с. + 2 вкладки. [Boyarinova M.E., Veshnyakov N.A., Korkin A.G., Savelyev D.P. Gosudarstvennaya geologicheskaya karta Rossiiskoi Federatsii masshtaba 1:200 000 (State Geological Map of the Russian Federation to Scale 1:200000), 2nd ed., Seriya Vostochno-Kamchatskaya (Eastern Kamchatka Series), Sheet 0-58-XXVI, XXXI, XXXII (Ust'Kamchatsk), Explanatory Note, St.Petersburg: Kartograficheskaya fabrika VSEGEI, 2007, 226 p. (in Russian)].
- *Бушинский Г.И.* Формация Фосфория. М.: Наука, 1969. (Труды ГИН. Вып. 201). 112 с. [*Bushinsky G.I.* The Phosphoria Formation. Moscow, Nauka, 1969. 112 p. (in Russian)].
- Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане / Под ред. Волкова И.И. М.: Наука, 2006. 360 с. [Dubinin A.V. Rare earth element geochemistry in the ocean / Ed. by Volkov I.I. Moscow: Nauka, 2006. 360 p. (in Russian)].
- Занин Ю.Н., Замирайлова А.Г., Эдер В.Г. Уран, торий и калий в черных сланцах баженовской свиты Западно-Сибирского морского бассейна Литология и полезные ископаемые. 2016. № 1. С. 82–94. https://doi.org//: 10.7868/S0024497X16010079 [Zanin Y.N., Zamirailova A.G., Eder V.G. Uranium, thorium, and potassium in black shales of the Bazhenov Formation of the West Siberian marine basin // Lithology and Mineral Resources. 2016. V. 51. Iss. 1. P. 74–85. https:// doi.org/10.1134/S0024490216010077].
- Зинкевич В.П., Казимиров А.Д., Пейве А.А., Чураков Г.М. Новые данные о тектоническом строении полуострова Камчатский Мыс (Восточная Камчатка) // ДАН. 1985. Т. 285. № 4. С. 954–958. [Zinkevich V.P., Kazimirov A.D., Peive A.A., Churakov G.M. New data on the tectonic structure of the Kamchatsky Mys Peninsula, eastern Kamchatka // Doklady Earth Sciences. 1985. V. 285. № 4. P. 89–92].
- Зинкевич В.П., Константиновская Е.А., Цуканов Н.В. и др. Аккреционная тектоника Восточной Камчатки. М.: Наука, 1993. 272 с. [Zinkevich V.P., Konstantinovskaya E.A., Tsukanov N.V. et al. Accretionary Tectonics of the Eastern Kamchatka. Moscow, Nauka, 1993, 272 p. (in Russian)].
- Коченов А.В., Батурин Г.Н. К вопросу о парагенезе органического вещества, фосфора и урана в морских отложениях // Литология и полезные ископаемые. 2002. № 2. С. 126–140 [Kochenov A.V., Baturin G.N. The paragenesis of organic matter, phosphorus, and uranium in marine sediments // Lithology and Mineral Resources. 2002. V. 37. Iss. 2. P. 107–120. https://doi. org/10.1023/A:1014816315203].

- Савельев Д.П., Ландер А.В., Пронина Н.В., Савельева О.Л. Первая находка углистых пород в меловых палеоокеанических комплексах Восточной Камчатки // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 2007. № 2. Вып. 10. С. 102–104. [Savelyev D.P., Lander A.V., Pronina N.V., Savelyeva O.L. Coaly rocks first found in Cretaceous paleoceanic complexes of the Eastern Kamchatka // Vestnik KRAUNTs. Nauki o Zemle. 2007. № 2(10). Р. 102–104 (in Russian)].
- Савельева О.Л. Меловой палеоклимат. Ритмичность осадконакопления и следы аноксических событий в меловых (альб-сеноманских) отложениях Восточной Камчатки. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2011. 156 с. [Savelyeva O.L. Cretaceous paleoclimate. The rhythmicity of sedimentation and footprints of anoxic events in the Cretaceous (Albian-Cenomanian) sediments of Eastern Kamchatka. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2011. 156 p. (in Russian)].
- Савельева О.Л. Ритмичность осадконакопления и следы аноксических событий в меловых (альбсеноманских) отложениях Восточной Камчатки: Автореф. дисс. канд. геол.-мин. наук. Москва, 2009. 25 с. [Savelyeva O.L. The rhythmicity of sedimentation and footprints of anoxic events in the Cretaceous (Albian-Cenomanian) sediments of Eastern Kamchatka. Author's abstract of PhD Thesis. Moscow, 2009. 25 p. (in Russian)].
- Савельева О.Л., Савельев Д.П., Чубаров В.М. Фрамбоиды пирита в углеродистых породах смагинской ассоциации п-ова Камчатский Мыс // Вестник КРА-УНЦ. Науки о Земле. 2013. № 2. Вып. 22. С. 144–151 [Savelyeva O.L., Savelyev D.P., Chubarov V.M. Pyrite framboids in carbonaceous rocks of Smagin Assotiation of the Kamchatsky Mys Peninsula // Vestnik KRAUNTs. Nauki o Zemle. 2013. № 2(22). Р. 144–151 (in Russian)].
- Федорчук А.В., Вишневская А.С., Извеков И.Н., Румянцева Ю.С. Новые данные о строении и возрасте кремнисто-вулканогенных пород полуострова Камчатский Мыс (Восточная Камчатка) // Известия вузов. Геология и разведка. 1989. № 11. С. 27–33 [Fedorchuk A.V., Vishnevskaya V.S., Izvekov I.N., Rumyantseva Yu.S. New data on the structure and age of cherty-volcanic rocks in the Kamchatsky Mys Peninsula (Eastern Kamchatka) // Izvestiya Vysshyh Uchebnyh Zavedeniy. Geologia i Razvedka. 1989. № 11. Р. 27–33 (in Russian)].
- Хотин М.Ю. Эффузивно-туфово-кремнистая формация Камчатского Мыса. М.: Наука, 1976. (Труды ГИН. Вып. 281). 196 с. [*Khotin M.Yu*. Effusive-Tuff-Cherty Rock Association in the Kamchatsky Mys Peninsula. Moscow, Nauka, 1976, 196 p. (in Russian)].
- Хотин М.Ю., Шапиро М.Н. Офиолиты Камчатского Мыса (Восточная Камчатка): строение, состав, геодинамические условия формирования // Геотектоника. 2006. № 4. С. 61–89 [Khotin M.Yu., Shapiro M.N. Ophiolites of the Kamchatsky Mys Peninsula, Eastern Kamchatka: Structure, Composition, and Geodynamic

Setting // Geotectonics. 2006. V. 40. № 4. P. 297–320. https://doi.org/10.1134/S0016852106040042].

- Чернышов Н.М., Шарков А.А., Молотков С.П. Сравнительная характеристика верхнеолигоценовых ураново-редкометалльных органогенно-фосфатных месторождений Мангышлака и верхнедевонского однотипного оруденения в кровле Михайловского месторождения КМА // Регион: системы, экономика, управление. 2012. № 1 (16). С. 42–54 [*Chernyshov N.M., Sharkov A.A., Molotkov S.P.* Comparative characteristics of the Upper-Oligocenian U-TR organogenic phosphate deposits of Mangyshlak with Upper-Devonian ores of the same type in the roof of Mikhailovskoye deposit // Region: systems, economics, management. 2012. № 1 (16). Р. 42–54 (in Russian)].
- Шарков А.А. Особенности строения и условия формирования органогенно-фосфатных месторождений урана и редких земель Южного Мангышлака // Литология и полезные ископаемые. 2000. № 3. С. 290–307 [Sharkov A.A. Specific features of the structure and evolution of U- and REE-bearing organic phosphate deposits in the Southern Mangyshlak region // Lithology and Mineral Resources. 2000. V. 35. Iss. 3. P. 252–266. https://doi.org/10.1007/BF02821958].
- *Юдович Я.Э.* Семь типов фосфогенеза // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2006. № 6. С. 2–6 [*Yudovich Y.E.* Seven types of phosphogenesis // Vestnik IG Komi NC UrO RAN. 2006. № 6. Р. 2–6 (in Russian)].
- Anderson A.D., Kowallis B.J. Storm deposited fish debris in the Cretaceous Mowry Shale near Vernal, Utah // Ed. by Dehler C.M., Pederson J.L., Sprinkel D.A., Kowallis B.J. Uinta Mountain geology: Utah Geological Association Publication 33, 2005. P. 125–130.
- *Ketris M.P., Yudovich Y.E.* Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element

contents in black shales and coals // International Journal of Coal Geology. 2009. V. 78. P. 135–148. https:// doi.org/10.1016/j.coal.2009.01.002.

- Lamboy M., Purnachandra Rao V., Ahmed E., Azzouzi N. Nannostructure and significance of fish coprolites in phosphorites // Marine Geology. 1994. V. 120. P. 373– 383. https://doi.org/10.1016/0025-3227(94)90068-X.
- Li Y., Schieber J. On the origin of a phosphate enriched interval in the Chattanooga Shale (Upper Devonian) of Tennessee – A combined sedimentologic, petrographic, and geochemical study // Sedimentary Geology. 2015. V. 329. P. 40–61. https://doi.org/10.1016/j. sedgeo.2015.09.005.
- Ohta J., Yasukawa K., Machida S. et al. Geological factors responsible for REY-rich mud in the western North Pacific Ocean: Implications from mineralogy and grain size distributions // Geochemical Journal. 2016. V. 50. P. 591–603. https://doi.org/10.2343/geochemj.2.0435.
- Patterson J.H., Ramsden A.R., Dale L.S., Fardy J.J. Geochemistry and mineralogical residences of trace elements in oil shales from Julia Creek, Queensland, Australia // Chemical Geology. 1986. V. 55. P. 1–16. https://doi.org/10.1016/0009-2541(86)90123-3.
- *Toyoda K., Nakamura Y., Masuda A.* Rare earth elements of Pacific pelagic sediments // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1990. V. 54. P. 1093–1103. https:// doi.org/10.1016/0016-7037(90)90441-M.
- *Tribovillard N., Algeo T.J., Lyons T., Riboulleau A.* Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update // Chemical Geology. 2006. V. 232. P. 12–32. https://doi. org/10.1016/j.chemgeo.2006.02.012.
- *Vine J.D.* Element Distribution in Some Paleozoic Black Shales and Associated Rocks. Washington: United States Government Printing Office, 1969. 32 p.

# URANIUM AND YTTRIUM ACCUMULATION IN THE BONE DEBRIS IN CARBONACEOUS ROCKS OF THE KAMCHATSKY MYS PENINSULA

# O.L. Savelyeva, D.P. Savelyev, T.M. Philosofova

### Institute of Volcanology and Seismology FEB RAS, 683006, Petropavlovsk-Kamchatsky, Russia

The carbonaceous rocks composing the beds in the Cretaceous carbonate-siliceous paleoceanic sediments of the Kamchatsky Mys Peninsula (Eastern Kamchatka) were studied using a scanning electron microscope. In the matrix, which consists of organic and siliceous matter, abundant bone debris and phosphate coprolites have been revealed. In the fragments of fish bones, the authors have revealed microinclusions enriched with uranium and, to a lesser extent, yttrium. The accumulation of these elements is associated with their sorption from seawater and from sediment in bone debris. The concentration of uranium was boosted by euxinic conditions in the near-bottom waters caused by high biological productivity in the surface waters of the ocean, as well as low sedimentation rate, which prevented the dilution of organic matter and biogenic phosphates by terrigenous material and promoted long-term exposure of bone debris at the bottom.

Keywords: uranium, yttrium, bone debris, Kamchatka, carbonaceous rocks.