

А.И. Гусев

Алтайский государственный гуманитарно-педагогический университет
имени В.М. Шукшина, г. Бийск (Россия)

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В СТАЛАГМИТЕ РАЗБОЙНИЧЬЕЙ ПЕЩЕРЫ (ГОРНЫЙ АЛТАЙ)

Аннотация. Разбойничья пещера находится в Усть-Канском районе Республики Алтай. Приведены данные о распространении редкоземельных элементов в сталагмите указанной пещеры, имеющем зональное строение. Концентрации элементов определены в 10 пробах из центральной (5) и периферической (5) частей сталагмита. Выявлены сложные зависимости распределения редкоземельных элементов в разных частях сталагмита, вызванные сменой физико-химических условий осаждения кальцита: различными фугитивностями кислорода, редокс-условиями и другими. В ядерной части сталагмита проявлены негативная аномалия по церию и позитивная по европию, а в периферической части отмечены позитивная и негативная аномалии по европию. В кальците проявлен тетрадный эффект фракционирования редкоземельных элементов (ТЭФ РЗЭ) W-типа, обусловленный активностью таких летучих компонентов в воде, как CO₂ и H₂O. В периферической части сталагмита ТЭФ РЗЭ проявлен в более сильной форме, что связано с более активной ролью CO₂ и большей насыщенностью углекислотой на заключительной стадии формирования натёчного образования. Скорость роста сталагмита менялась от 18 до 22 микрон в год. Время формирования сталагмита составляло 6363,6 лет.

Ключевые слова: сталагмит, редкоземельные элементы, тетрадный эффект фракционирования редкоземельных элементов, аномалии европия и церия.

A.I. Gusev

Shukshin Altai State Humanities Pedagogical University, Biysk (Russia)

RARE EARTH ELEMENTS IN STALAGMIT OF RAZBOYNIC CAVE (GORNYY ALTAI)

Abstract. Razboynic cave located in Ust-Kan district of Republic Alyai. Data about exponation of rare earth elements in stalagmite indicate cave lead, that has zone construction. Concentration of elements define in 10 probes centric (5) and periphery (5) sites of stalagmite. Composite dependences of distribution rare earth elements in different part of stalagmite discovered that it is calling by shift of physic-chemical conditions of precipitation calcite: different fugacity oxygen, redox-conditions and other. Negative anomaly on cerium and positive on europium display in the central part of stalagmite, but positive and negative anomaly europium noted in periphery part. Tetradic effect fractionation of rare earth elements (TEF REE) W-type discover in calcite, that it is causing active so volatile components in water how CO₂ and H₂O. TEF REE W-type display in periphery part of stalagmite, that it related with more active role of CO₂ and more saturation carbonate acidic on the end stage of forming flowstones. Rate of growth stalagmite exchanged from 18 to 22 micron in year. Time of forming stalagmite composed 6363, 6years.

Keywords: stalagmite, rare earth elements, tetradic effect fractionation of rare earth elements, anomalies of europium and cerium.

Введение

Сталагмиты не только являются эстетическим украшением пещер, радуя глаз туристов, но и являются важным инструментом для практического использования в научных целях. Они используются для познания многих направлений современной и древней географии. Сталагмиты содержат скрытые метки, заключающие в себе архивы спелеотерм и земных палеоклиматов [9]. Состав стабильного изотопа кислорода ($\delta^{18}\text{O}$) сталагмитов отражает режим осадков, помогающих использовать его в расшифровке палеомуссонов [3, 24-26, 28]. Составы стабильного изотопа углерода ($\delta^{13}\text{C}$) могут использоваться для определения условий роста сталагмитов [6], или реконструкции влажности среды [11]. Отношения щелочно-земельных металлов (Mg/Ca , Sr/Ca и Ba/Ca) варьируют в сталагмитах в зависимости от температуры, скорости роста и других изменений в водной химии, что позволяет использовать их для выявления условий палеообстановок [4; 8; 10; 14; 18]. Мультисложные использования меток в сталагмитах могут значительно продвинуть наше понимание прошлых климатических изменений и обстановок от сезонного до орбитального масштабов [10, 19].

Изучение вариаций концентраций редкоземельных элементов (REE) в сталагмитах является ещё одной возможностью реконструкции географических обстановок прошлого. Редкоземельные элементы известны как серия лантаноидов, традиционно-используемых для реконструкции атмосферы, создания моделей гидрологической циркуляции, идентификации очистных процессов, определения соосаждения и редокс реакций в водных фазах [5, 13, 17, 22]. Редкоземельные элементы обычно трёхвалентные, за исключением, церия и европия, которые могут также быть четырёх – двухвалентными, соответственно. Оба, Ce и Eu, часто присутствуют в аномальных концентрациях относительно соседних элементов в серии. Ce аномалия используется для идентификации редокс-условий местных вод [12], в то время как Eu аномалии контролируются фугитивностью кислорода, источниками пород [7], и могут быть использованы для идентификации источников REE. Недавние анализы моделей распределения REE в сталагмитах идентифицировали квазилинейное обогащение редкоземельных элементов с увеличением атомного номера в отношении к концентрациям в коренных породах [2, 30-32]. Экспериментальное изучение показывает, что систематические вариации в концентрациях REE, вероятно, связаны с фракционированием элементов в процессе осаждения кальцита в сталагмитах [23, 29].

Результаты исследований

Разбойничья пещера входит в состав кластера Каракольских пещер. Они находятся в 5 км выше одноименного селения по р. Каракол (Пещерский лог). Пещера находится на высоте 1400 м. Сталактиты и сталагмиты карбонатного состава в изобилии встречаются в Каракольских пещерах, приуроченных к ордовикским известнякам техтенской свиты. Особенно много сталактитов и сталагмитов наблюдается на дне (в виде обломков) и на стенах пещеры Разбойничьей. Она приурочена к ядру запрокинутой антиклинальной складки шириной до 20 м, осложнённой серией разломов, по которым наблюдаются корки и желваки мраморного оникса.



Рис. 1. Фото входа в пещеру

Пещера имеет простое строение. Это протяженный коридор длиной более 100 м и высотой от 3 до 10 м. В пещере имеется несколько колодцев глубиной в несколько десятков метров. Колодцы явно связаны с тектоническими трещинами, по которым активно протекал карстовый процесс. Стенки и дно пещеры выполнены натечными желваками, сталактитами и сталагмитами, обнаруживающими при распиловке красивые причудливые рисунки, обусловленные концентрическими «напластованиями» кальцита и арагонита. Окраска стяжений (в разрезе) светлая: полосчатая с чередованием белых, коричневатых, медовых и розоватых колец. Сталагмиты на сколах имеют различные текстурные узоры пещерного оникса (рис. 2).



Рис. 2. Тектурные узоры пещерного оникса в сколах сталагмитов

Нередки линейные формы мраморного оникса, иногда пloyчатые и гофрированные. В пещере ранее были драпировки каменных цветов, остатки которых сохранились на некоторых участках стенок пещеры. Местами отмечаются участки полностью соединившихся сталактитов и сталагмитов, образующих своеобразный «орган» (рис. 3) с прекрасным звучанием.



Рис. 3. Фото «органа» пещеры

Стяжения имеют размеры до 1 м. В одном из фрагментов сталагмита диаметром 14 см проведены исследования по определению содержания редкоземельных элементов. Так как сталагмит зонален, то было отобрано по 5 проб из центральной и периферической частей. Состав редкоземельных элементов (РЗЭ, REE) приведен в табл. 1.

Таблица 1. Состав редкоземельных элементов в сталагмите пещеры Разбойничьей

Элементы г/т	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
La	10	7,4	10,4	30	15,3	0,8	0,95	4	6,6	1,8
Ce	2,4	3,8	5,3	21,4	12,1	0,9	1,5	4,5	8,2	1,2
Pr	0,4	0,9	2,6	9,3	4,6	0,07	0,45	0,53	1,03	0,4
Nd	1,75	2,4	15	59	27,4	0,45	1,98	1,91	4,05	2,2
Sm	1,1	2,1	4,3	10,5	4,7	0,15	0,52	0,53	0,7	1,11
Eu	5,5	2,1	2,8	2,4	5,5	0,01	0,01	0,01	0,3	2
Gd	0,85	4,6	10,6	40	24,1	0,18	1,4	0,96	1,1	1,6
Tb	0,35	1,72	2,5	8,2	3,5	0,02	0,26	0,08	0,05	0,45
Dy	0,32	8,2	24,3	83	41,2	0,03	3,22	0,95	0,48	3,2
Ho	0,11	2,7	8	29,1	14,4	0,05	0,95	0,24	0,23	1,3
Er	0,3	10,2	34	110,1	55	0,02	3,18	0,84	0,75	4,4
Tm	0,15	1,04	0,4	17	8,11	0,01	0,6	0,16	0,24	0,7
Yb	0,63	11,3	36	113	55,6	0,18	3,64	1,56	1,1	5,3
Lu	0,11	1,9	6,2	19,2	10,5	0,025	0,36	0,28	0,3	0,85
Σ REE	23,97	81,96	162,4	552,2	282	2,9	14,3	16,55	25,13	26,51
$(La/Yb)_N$	10,8	0,44	0,2	0,18	0,19	3,0	0,18	1,7	4,0	0,23
Eu/Eu*	0,94	0,11	0,07	0,04	0,09	5,7	0,02	0,02	0,06	0,34
$TE_{1,3}$	0,76	1,02	0,67	0,67	0,61	0,43	0,85	0,7	0,56	0,69

Примечание. Анализы выполнены методом ICP-MS в Лаборатории ИМГРЭ (г. Москва). N – элементы нормированы по [21]. $TE_{1,3}$ – тетрадный эффект фракционирования РЗЭ (среднее между первой и третьей тетрадами) по [16]; $Eu^* = (Sm_N + Gd_N)/2$. 1-5 центр сталагмита; 6-10 – периферия сталагмита.

Распределение РЗЭ в разрезе сталагмита неоднородное. В центральной части, кристаллизовавшейся ранее, сумма РЗЭ выше и варьирует от 23,97 до 552,2 г/т; в периферической части эти значения ниже – от 2,9 до 26,51 г/т. Отличия наблюдаются и для других характеристик: нормированное отношение лёгких к тяжёлым лантаноидам изменяется в центре от 0,18 до 10,8, а во внешней зоне – от 0,18 до 4,0. Почти повсеместно наблюдается отрицательная аномалия по европию, за исключением одной пробы периферической зоны, где отмечена позитивная аномалия (табл. 1). Так как основными летучими компонентами в водных растворах

при формировании сталагмита были CO_2 и H_2O , то в распределении REE проявился тетрадный эффект фракционирования РЗЭ (ТЭФ РЗЭ) W-типа (граничное значение менее (0,9)) с величинами от 0,43 до 0,85. Во второй пробе из центра сталагмита ТЭФ РЗЭ имеет незначительную величину (1,02). Средние значения ТЭФ РЗЭ для центральной части сталагмита составляют 0,746, а для периферической части – 0,646. Вероятно, это связано с более активной ролью CO_2 и большей насыщенностью углекислотой на заключительной стадии формирования сталагмита. Увеличение CO_2 в водах связано с трансформацией соотношений летучих компонентов, обусловленной индустриальной стадией развития региона.

На спайдер-диаграммах выявляются чёткие негативные и позитивные аномалии по европию для периферической части сталагмита, а также одна положительная аномалия и отсутствие её в большинстве проб центральной части сталагмита (рис. 4.). Для центральной части натёчного образования характерны негативные аномалии по церию и позитивная европиевая аномалия, которые интерпретируются нами двумя источниками обогащения РЗЭ (известняками и сланцами). Особый вклад тяжёлых РЗЭ, вероятно, давали сланцевые разрезы.

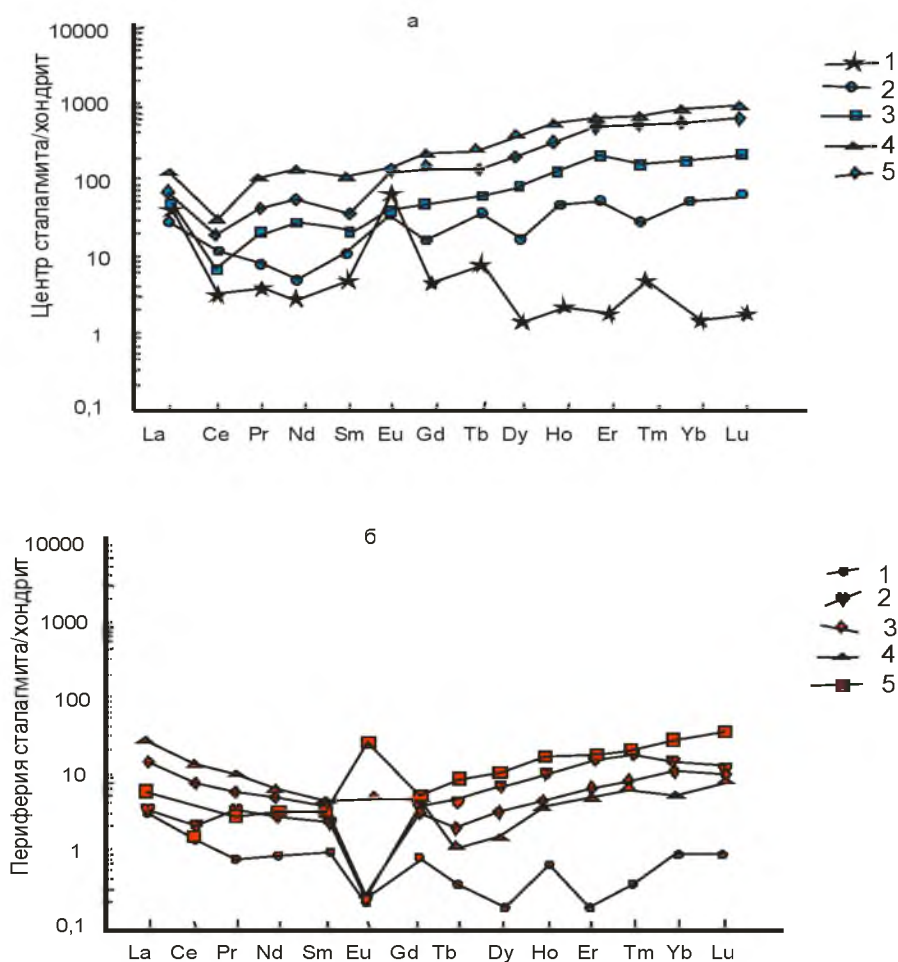


Рис. 4. Спайдер-диаграммы распределения РЗЭ в сталагмите: а – для центральной части, б – для периферии. Нормализация относительно хондрита по [21].

Эти данные показывают, что кристаллизация центральной и периферической частей сталагмита протекали в различных условиях редокс-потенциала и фугитивности кислорода в водах. Кальцит периферической части сталагмита осаждался в условиях значительно меньшей фугитивности кислорода и более высокой – углекислоты.

Для определения характера изменения соотношений тяжёлых, лёгких и средних редкоземельных элементов в центральной и периферической частях сталагмита воспользуемся диаграммой Д.А. Минеева [1] (рис. 5).

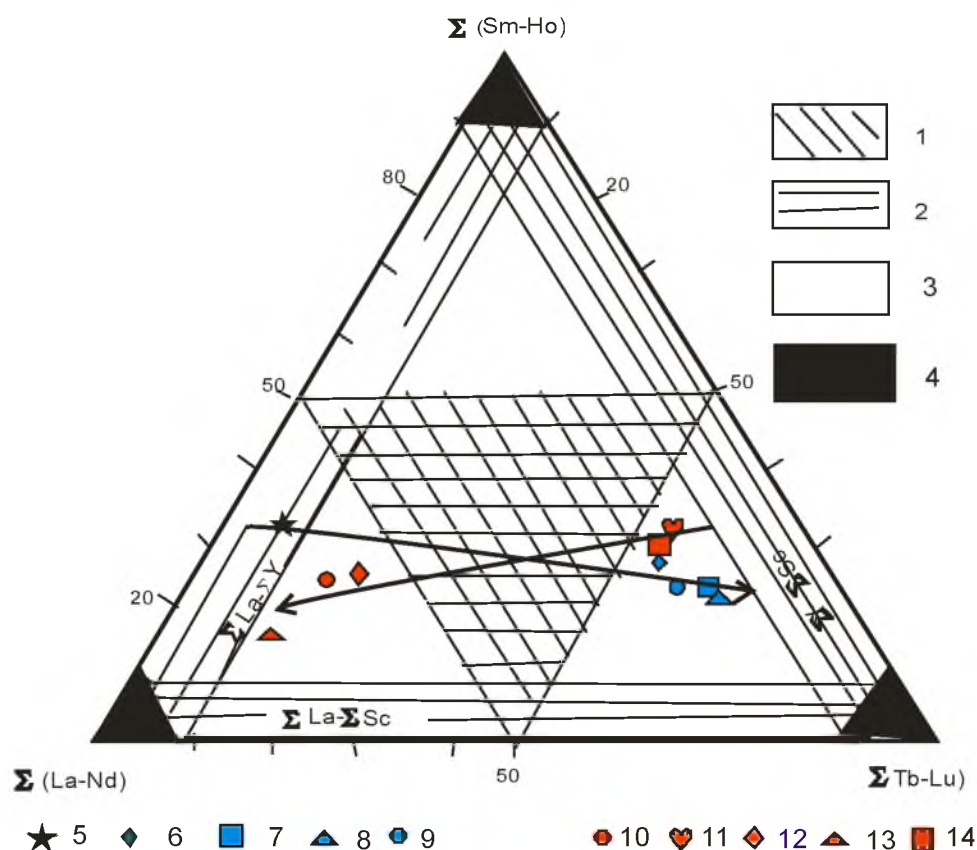


Рис. 5. Диаграмма Σ (La-Nd) – Σ (Sm-Ho) – Σ (Tb-Lu) составов РЗЭ в сталагмите. Составы лантаноидов по Д.А. Минсеву [1]: 1 – полные, 2 – комплексные, 3 – селективные, 4 – редкоселективные. 5-9 – пробы центральной части сталагмита, 10-14 – пробы периферической части сталагмита.

Диаграмма показывает, что в ядерной части сталагмита происходит увеличение количества проб в направлении от существенно преобладающих лёгких составов (Σ La-Nd) к тяжёлым (Σ Tb-Lu), а в периферической части тренд обратный – происходит увеличение числа проб с более лёгкими лантанидами.

Установлено, что высокие скорости осаждения кальцита в сталагмитах отвечают более низким отношениям La_N/Nd_N и Nd_N/Yb_N , нормированным по средним составам постархейских австралийских осадочных пород [15].

С этой целью нами составлена таблица значений указанных элементов и их отношений, нормированных на PAAS (постархейская средняя австралийская осадочная порода) по [20].

Таблица 2. Содержания La, Nd, Yb, нормированные относительно PAAS [20]

Элементы и отношения	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
La_N	0,26	0,19	0,27	0,78	0,4	0,02	0,02	0,1	0,17	0,05
Nd_N	0,07	0,09	0,58	2,26	1,05	0,017	0,076	0,073	0,156	0,085
Yb_N	0,22	4	12,7	40	19,7	0,063	1,29	0,55	0,39	1,88
La_N/Nd_N	3,7	2,1	0,46	0,34	0,38	1,17	0,26	1,37	1,09	0,59
Nd_N/Yb_N	0,32	0,02	0,04	0,056	0,053	0,27	0,059	0,13	0,4	0,045

Среднее значение отношения La_N/Nd_N для центральной части сталагмита составляет 1,396, а для периферической части – 0,896, а отношений Nd_N/Yb_N , соответственно 0,0978 и 0,18. Следовательно, скорость роста по первому отношению была выше в периферической части, а по второму отношению в центральной части сталагмита.

По двум пробам кальцита из центральной и периферической частей определены содержания CaO, MgO и SrO (%) (49,5; 1,2; 0,04, соответственно в центре и 50,1; 1,1; 0,038 по пе-

риферии сталагмита). На основе этих данных в соответствии с методикой, изложенной в работе [27], была определена скорость отложения кальцита в натёчном образовании. Скорость роста сталагмита составляла 22 и 18 микрон/год в соответствии с приведенными выше значениями кальция, магния и стронция. Если принять среднюю скорость роста в 20 микрон, то общее время роста сталагмита составляет 6363,6 года. Эта временная метка указывает на то, что формирование сталагмита началось после знакового природного рубежа на Алтае – после полной деградации горного оледенения в регионе и резкого изменения климата.

Заключение

Редкоземельные элементы в сталагмите имеют сложные сценарии распределения, обусловленные изменениями физико-химических условий в процессе осаждения кальцита. Замещение редкоземельных элементов в процессе фракционирования происходило из известняков и сланцев. Формирование сталагмитов началось после полной деградации горного оледенения, что связано с изменением климатических условий в экстрагляциальной области Горного Алтая в голоценовый оптимум.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Минеев Д.А. Лантаноиды в минералах. – М.: Недра, 1969. – 184 с.
2. Bourdin C., Eouville E., Genty D. Alkaline-earth metal and rare-earth element incorporation control by ionic radius and growth rate on a stalagmite from the Chauvet Cave, Southeastern France // *Chem. Geol.* – 2011. – V. 290. – P. 1–11.
3. Cheng H., Fleitmann D., Edwards R. L., Wang X., Cruz F. W., Auler A. S., Mangini A., Wang Y., Kong X., Burns S. J., Matter A. Timing and structure of the 8.2 kyr B.P. event inferred from $\delta^{18}\text{O}$ records of stalagmites from China, Oman, and Brazil // *Geology.* – 2009. – V. 37. – P. 1007–1010.
4. Cruz F.W., Burns S.J., Jercinovic M., Karmann I., Sharp W.D., Vuille M. Evidence of rainfall variations in Southern Brazil from trace element ratios (Mg/Ca and Sr/Ca) in a Late Pleistocene stalagmite // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2007. – V. 71. – P. 2250–2263.
5. Dia A., Gruau G., Olivié-Lauquet G., Riou C., Molénat J., Curmi P. The distribution of rare earth elements in groundwaters: assessing the role of source-rock composition, redox changes and colloidal particles // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2000. – V. 64. – P. 4131–4151.
6. Dorale J.A., Edwards R.L., Ito E., González L.A. Climate and vegetation history of the midcontinent from 75 to 25 ka: A speleothem record from Crevice Cave, Missouri, USA // *Science.* – 1998. – V. 282. – P. 1871–1874.
7. Drake M.J. The oxidation state of europium as an indicator of oxygen fugacity // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1975. – V. 39. – P. 55–64.
8. Fairchild I.J., Borsato A., Tooth A.F., Frisia S., Hawkesworth C.J., Huang Y., McDermott F., Spiro B. Controls on trace element (Sr–Mg) compositions of carbonate cave waters: implications for speleothem climatic records // *Chem. Geol.* – 2000. – V. 166. – P. 255–269.
9. Fairchild I.J., Smith C.L., Baker A., Fuller L., Spötl C., Matthey D., McDermott F. Modification and preservation of environmental signals in speleothems // *Earth Sci. Rev.* – 2006. – V. 75. – P. 105–153.
10. Fairchild I.J., Treble P.C. Trace elements in speleothems as recorders of environmental change // *Quat. Sci. Rev.* – 2009. – V. 28. – P. 449–468.
11. Frappier A., Sahagian D., González L.A., Carpenter S.J. El Niño events recorded by stalagmite carbon isotopes // *Science.* – 2002. – V. 298. – P. 565.
12. German C.R., Elderfield H. Application of the Ce anomaly as a paleoredox indicator: The ground rules // *Paleoceanography.* – 1990. – V. 5. – P. 823–833.
13. Greaves M.J., Elderfield H., Sholkovitz E.R. Aeolian sources of rare earth elements to the Western Pacific Ocean // *Mar. Chem.* – 1999. – V. 68. – P. 31–38.

14. Hori M., Ishikawa T., Nagaishi K., Lin K., Wang B.-S., You C.-F., Shen C.-C., Kano A. Prior calcite precipitation and source mixing process influence Sr/Ca, Ba/Ca and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of a stalagmite developed in southwestern Japan during 18.0–4.5 ka // *Chem. Geol.* – 2013. – V. 347. – P. 190–198.
15. Hori M., Ishikawa T., Nagaishe K. et al. Rare earth elements in a stalagmite from southwestern Japan: A potential proxy for chemical weathering // *Geochemical Journal.* – 2014. – V. 48. – P. 73–84.
16. Irber W. The lanthanide tetrad effect and its correlation with K/Rb, Eu/Eu*, Sr/Eu, Y/Ho, and Zr/Hf of evolving peraluminous granite suites // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1999. – V. 63. – №3/4. – P. 489–508.
17. Johannesson K.H., Lyons W.B., Stetzenbach K.J., Byrne R.H. The solubility control of rare earth elements in natural terrestrial waters and the significance of PO_4^{3-} and CO_3^{2-} in limiting dissolved rare earth concentrations: A review of recent information // *Aquat. Geochem.* – 1995. – V. 1. – P. 157–173.
18. Johnson K.R., Hu C., Belshaw N.S., Henderson G.M. Seasonal trace-element and stable-isotope variations in a Chinese speleothem: The potential for high-resolution paleomonsoon reconstruction // *Earth Planet. Sci. Lett.* – 2006. – V. 244. – P. 394–407.
19. Lachniet M.S. Climatic and environmental controls on speleothem oxygen-isotope values // *Quat. Sci. Rev.* – 2009. – V. 28. – P. 412–432.
20. Martin H. Effect of steeper Archean geothermal gradient on geochemistry of subduction zone magmas // *Geology.* – 1986. – V. 14. – P. 753–756.
21. Mc Donough W.F., Sun S. The composition of the Earth // *Chem. Geol.* – 1995. – Vol. 120. – P. 223–253.
22. Playà E., Cendón D. I., Travé A., Chivas A. R., García A. Non-marine evaporates with both inherited marine and continental signatures: the Gulf of Carpentaria, Australia, at ~70 Ka // *Sediment. Geol.* – 2007. – V. 201. – P. 267–285.
23. Qu C., Lu B., Liu G. Enrichment of lanthanides in aragonite // *J. Rare Earth.* – 2009. – V. 27. – P. 1062–1065.
24. Wang Y. J., Cheng H., Edwards R. L., An Z. S., Wu J. Y., Shen C.-C., Dorale J. A. A high-resolution absolute-dated late Pleistocene monsoon record from Hulu cave, China // *Science.* – 2001. – V. 14. – P. 2345–2348.
25. Wang Y., Cheng H., Edwards R.L., He Y., Kong X., An Z., Wu J., Kelly M.J., Dykoski C.A., Li X. The Holocene Asian Monsoon: Links to solar changes and North Atlantic climate // *Science.* – 2005. – V. 308. – P. 854–857.
26. Wang Y., Cheng H., Edwards R.L., Kong X., Shao X., Chen S., Wu J., Jiang X., Wang X., An Z. Millennia land orbital-scale changes in the east Asian monsoon over the past 224,000 years // *Nature.* – 2008. – V. 451. – P. 1090–1093.
27. Wassenburg J.A., Sylvia Riechelmann S., Schroöder-Ritzrau A. et al. Calcite Mg and Sr partition coefficients in cave environments: Implications for interpreting prior calcite precipitation in speleothems // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 2020. – V. 269. – P. 581–596.
28. Yuan D., Cheng H., Edwards R.L., Dykoski C.A., Kelly M.J., Zhang M., Qing J., Lin, Y., Wang Y., Wu J., Dorale J.A., An Z., Cai Y. Timing, duration, and transitions of the Last Interglacial Asian monsoon // *Science.* – 2004. – V. 304. – P. 575–578.
29. Zhong S., Mucci A. Partitioning of rare earth elements (REEs) between calcite and seawater solutions at 25°C and 1 atm, and high dissolved REE concentrations // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1995. – V. 59. – P. 443–453.
30. Zhou H., Chi B., Lawrence M., Zhao J., Yan J., Greig A., Feng Y. High-resolution and precisely dated record of weathering and hydrological dynamics recorded by manganese and rare-earth elements in a stalagmite from Central China // *Quat. Res.* – 2008. – V. 69. – P. 438–446.
31. Zhou H., Wang Q., Zhao J., Zheng L., Guan H., Feng Y., Greig A. Rare earth elements and yttrium in a stalagmite from Central China and potential paleoclimatic Implications // *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* – 2008. – V. 270. – P. 128–138.

32. Zhou H., Greig A., Tang J., You C.-F., Yuan D., Tong X., Huang Y. Rare earth element patterns in a Chinese stalagmite controlled by sources and scavenging from karst groundwater // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2012. – V. 83. – P. 1–18.

REFERENCES

1. Mineev D.A. *Lantanoidy v mineralakh* [Lanthanides in minerals]. Moscow, Nedra Publ., 1969. 184 p.
2. Bourdin C., Eouville E., Genty D. Alkaline-earth metal and rare-earth element incorporation control by ionic radius and growth rate on a stalagmite from the Chauvet Cave, Southeastern France. *Chem. Geol.*, 2011, vol. 290, pp. 1–11.
3. Cheng H., Fleitmann D., Edwards R. L., Wang X., Cruz F. W., Auler A. S., Mangini A., Wang Y., Kong X., Burns S. J., Matter A. Timing and structure of the 8.2 kyr B.P. event inferred from $\delta^{18}\text{O}$ records of stalagmites from China, Oman, and Brazil. *Geology*, 2009, vol. 37, pp. 1007–1010.
4. Cruz F. W., Burns S. J., Jercinovic M., Karmann I., Sharp W. D., Vuille M. Evidence of rainfall variations in Southern Brazil from trace element ratios (Mg/Ca and Sr/Ca) in a Late Pleistocene stalagmite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2007. vol. 71, pp. 2250–2263.
5. Dia A., Gruau G., Olivie-Lauquet G., Riou C., Molénat J., Curmi P. The distribution of rare earth elements in groundwaters: assessing the role of source-rock composition, redox changes and colloidal particles. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2000, vol. 64, pp. 4131–4151.
6. Dorale J. A., Edwards R. L., Ito E., González L. A. Climate and vegetation history of the midcontinent from 75 to 25 ka: A speleothem record from Crevice Cave, Missouri, USA. *Science*, 1998, vol. 282, pp. 1871–1874.
7. Drake M. J. The oxidation state of europium as an indicator of oxygen fugacity. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1975, vol. 39, pp. 55–64.
8. Fairchild I. J., Borsato A., Tooth A. F., Frisia S., Hawkesworth C. J., Huang Y., McDermott F., Spiro B. Controls on trace element (Sr–Mg) compositions of carbonate cave waters: implications for speleothem climatic records. *Chem. Geol.*, 2000, vol. 166, pp. 255–269.
9. Fairchild I. J., Smith C. L., Baker A., Fuller L., Spötl C., Matthey D., McDermott F. Modification and preservation of environmental signals in speleothems. *Earth Sci. Rev.*, 2006, vol. 75, pp. 105–153.
10. Fairchild I.J., Treble P.C. Trace elements in speleothems as recorders of environmental change. *Quat. Sci. Rev.*, 2009, vol. 28, pp. 449–468.
11. Frappier A., Sahagian D., González L.A., Carpenter S.J. El Niño events recorded by stalagmite carbon isotopes. *Science*, 2002, vol. 298, pp. 565.
12. German C. R., Elderfield H. Application of the Ce anomaly as a paleoredox indicator: The ground rules. *Paleoceanography*, 1990, vol. 5, pp. 823–833.
13. Greaves M. J., Elderfield H., Sholkovitz E. R. Aeolian sources of rare earth elements to the Western Pacific Ocean. *Mar. Chem.*, 1999, vol. 68, pp. 31–38.
14. Hori M., Ishikawa T., Nagaishi K., Lin K., Wang B.-S., You C.-F., Shen C.-C., Kano A. Prior calcite precipitation and source mixing process influence Sr/Ca, Ba/Ca and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of a stalagmite developed in southwestern Japan during 18.0–4.5 ka. *Chem. Geol.*, 2013, vol. 347, pp. 190–198.
15. Hori M., Ishikawa T., Nagaishe K. et al. Rare earth elements in a stalagmite from southwestern Japan: A potential proxy for chemical weathering // *Geochemical Journal*, 2014, vol. 48, pp. 73 – 84.
16. *Irber W.* The lanthanide tetrad effect and its correlation with K/Rb, Eu/Eu*, Sr/Eu, Y/Ho, and Zr/Hf of evolving peraluminous granite suites. *Geochim Cosmochim Acta.*, 1999, vol. 63, no. 3/4, pp. 489-508.
17. Johannesson K. H., Lyons W. B., Stetzenbach K. J., Byrne R. H. The solubility control of rare earth elements in natural terrestrial waters and the significance of PO_4^{3-} and CO_3^{2-} in limiting

dissolved rare earth concentrations: A review of recent information. *Aquat. Geochem.*, 1995, vol. 1, pp. 157–173.

18. Johnson K. R., Hu C., Belshaw N. S., Henderson G. M. Seasonal trace-element and stable-isotope variations in a Chinese speleothem: The potential for high-resolution paleomonsoon reconstruction. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2006, vol. 244, pp. 394–407.

19. Lachniet M. S. Climatic and environmental controls on speleothem oxygen-isotope values. *Quat. Sci. Rev.*, 2009, vol. 28, pp. 412–432.

20. Martin H. Effect of steeper Archean geothermal gradient on geochemistry of subduction zone magmas. *Geology*, 1986, vol. 14, pp. 753–756.

21. Mc Donough W.F., Sun S. The composition of the Earth. *Chem. Geol.*, 1995, vol. 120, pp. 223–253.

22. Playa E., Cendón D. I., Travé A., Chivas A. R., García A. Non-marine evaporates with both inherited marine and continental signatures: the Gulf of Carpentaria, Australia, at ~70 Ka. *Sediment. Geol.*, 2007, vol. 201, pp. 267–285.

23. Qu C., Lu B., Liu G. Enrichment of lanthanides in aragonite. *J. Rare Earth.*, 2009, vol. 27, pp. 1062–1065.

24. Wang Y.J., Cheng H., Edwards R.L., An Z.S., Wu J. Y., Shen C.-C., Dorale J. A. A high-resolution absolute-dated late Pleistocene monsoon record from Hulu cave, China. *Science*, 2001, vol. 292, pp. 2345–2348.

25. Wang Y., Cheng H., Edwards R. L., He Y., Kong X., An Z., Wu J., Kelly M. J., Dykoski C. A., Li X. The Holocene Asian Monsoon: Links to solar changes and North Atlantic climate. // *Science*, 2005. – V. 308. – P. 854–857.

26. Wang Y., Cheng H., Edwards R. L., Kong X., Shao X., Chen S., Wu J., Jiang X., Wang X., An Z. Millennia land orbital-scale changes in the east Asian monsoon over the past 224,000 years. *Nature*, 2008, vol. 451, pp. 1090–1093.

27. Wassenburg J.A., Sylvia Riechelmann S, Schroder-Ritzrau A. et al. Calcite Mg and Sr partition coefficients in cave environments: Implications for interpreting prior calcite precipitation in speleothems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2020, vol. 269, pp. 581–596.

28. Yuan D., Cheng H., Edwards R. L., Dykoski C. A., Kelly M. J., Zhang M., Qing J., Lin, Y., Wang Y., Wu J., Dorale J. A., An Z., Cai Y. Timing, duration, and transitions of the Last Interglacial Asian monsoon. *Science*, 2004, vol. 304, pp. 575–578.

29. Zhong S., Mucci A. Partitioning of rare earth elements (REEs) between calcite and seawater solutions at 25°C and 1 atm, and high dissolved REE concentrations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, vol. 59, pp. 443–453.

30. Zhou H., Chi B., Lawrence M., Zhao J., Yan J., Greig A., Feng Y. High-resolution and precisely dated record of weathering and hydrological dynamics recorded by manganese and rare-earth elements in a stalagmite from Central China. *Quat. Res.*, 2008, vol. 69, pp. 438–446.

31. Zhou H., Wang Q., Zhao J., Zheng L., Guan H., Feng Y., Greig A. Rare earth elements and yttrium in a stalagmite from Central China and potential paleoclimatic Implications. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 2008, vol. 270, pp. 128–138.

32. Zhou H., Greig A., Tang J., You C.-F., Yuan D., Tong X., Huang Y. Rare earth element patterns in a Chinese stalagmite controlled by sources and scavenging from karst groundwater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2012, vol. 83, pp. 1–18.

Информация об авторе:

Гусев Анатолий Иванович, доктор геолого-минералогических наук, профессор, Алтайский государственный гуманитарно-педагогический университет им. В.М. Шукшина; 659333, Алтайский край, г. Бийск, ул. Владимира Короленко, 53. anzer@mail.ru

Anatoly I. Gusev, Shukshin Altai State Humanities Pedagogical University, 53, Vladimir Korolenko street, Biysk, 659333, Russia. E-mail: anzer@mail.ru