

Sr- и C-ХЕМОСТРАТИГРАФИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ПАЛЕОПРОТЕРОЗОЙСКИХ ОСАДОЧНЫХ КАРБОНАТОВ В УСЛОВИЯХ СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНОГО МЕТАМОРФИЗМА: МРАМОРЫ РУСКАЕАЛЫ, КАРЕЛИЯ

© 2021 г. А. Б. Кузнецов^a, *, И. М. Горюхов^a, П. Я. Азимов^a, Е. О. Дубинина^b

^aИнститут геологии и геохронологии докембрия РАН, Санкт-Петербург, Россия

^bИнститут геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия

*e-mail: antonbor9@mail.ru

Поступила в редакцию 20.05.2020 г.

После доработки 15.06.2020 г.

Принята к публикации 07.10.2020 г.

Впервые проведено комплексное петрологическое и изотопно-геохимическое изучение мраморов верхнего горизонта сортавальской серии северо-восточной линзы месторождения Рускеала в Северном Приладожье. Петрологическое исследование показало, что карбонатные породы сортавальской серии подверглись метаморфизму среднетемпературной амфиболитовой фации низких давлений. Минеральные парагенезисы рускеальских мраморов сформированы при температурах 550–600°C и давлениях ~3–5 кбар в равновесии со смешанным водно-углекислотным флюидом с X_{CO_2} ~ 0.5–0.8. Доломитовые мраморы содержат примесь (до 2%) тонкодисперсного углеродистого вещества и около 8–15% кальцита. Доломиты содержат небольшие количества Mn (70–110 мкг/г) и Fe (1600–3600 мкг/г) и много Sr (122–256 мкг/г). Первичные отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в доломитах лежат в диапазоне 0.70465–0.70522, значения $\delta^{13}\text{C}$ варьируют в пределах +0.6 ... +1.9 ‰, а $\delta^{18}\text{O}$ – –13.2...–10.2 ‰ (V-PDB). Кальцитовые мраморы лишены углеродистой примеси, имеют очень низкие содержания Mg (0.2–0.8%), Mn (10–90 мкг/г) и Fe (160–640 мкг/г) и высокую концентрацию Sr (850–2750 мкг/г). Первичные отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в кальцитовых мраморах колеблются от 0.70482 до 0.70489, значения $\delta^{13}\text{C}$ – от 1.5 до 2.1 ‰, а $\delta^{18}\text{O}$ – от –10.9 до –8.1 ‰ (V-PDB). В мраморах с tremolitом отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ повышается до 0.70522, а значения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ поникаются до 0.1 ‰ и –12.2 ‰ соответственно. Установлен изохимический характер метаморфизма, при котором кальцитовые и доломитовые мраморы месторождения Рускеала даже в условиях среднетемпературной амфиболитовой фации сохранили уникальный Sr- и C-хемостратиграфический потенциал для реконструкции $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ и $\delta^{13}\text{C}$ в среде отложения палеопротерозойских карбонатных осадков. Отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в свекофенном океане около 1.9–2.0 млрд лет назад составляло 0.70463–0.70492 при $\delta^{13}\text{C} = +1.5 \pm 1\text{‰}$. Новые Sr-изотопные данные указывают на увеличение доли радиогенного Sr в океане на рубеже около 2 млрд лет назад, вероятно, из-за прироста континентальной коры и усиления интенсивности ее выветривания. Значения величины $\delta^{13}\text{C}$ в людиковийских карбонатах определяют начало C-изотопного стазиса в океане после ломагунди-ятулийской аномалии.

Ключевые слова: мраморы, региональный метаморфизм, Северное Приладожье, изотопы стронция, изотопы углерода, палеопротерозой, людиковий

DOI: 10.31857/S0869590321010039

ВВЕДЕНИЕ

Осадочные и метаосадочные карбонатные породы являются важнейшим источником информации о химическом и изотопном составе океанов в геологическом прошлом. Фундаментальное значение этой информации определяется тем, что долговременные тренды в изотопном составе химических элементов, растворенных в морской воде, вызваны изменениями глобальных интегрированных потоков вещества в океан. Эти изменения происходили под влиянием эволюции земной коры, гидросферы, атмосферы и биосферы. Нарушение

баланса как внутри, так и между геосферами неизбежно отражалось на составе океана, в котором хемогенные осадки накапливались и исправно регистрировали крупные изотопно-геохимические изменения. Помимо этого, полученные кривые вариаций изотопных составов стронция и углерода в океане оказались пригодными для нового инструмента датирования и корреляций морских хемогенных осадков – изотопной хемостратиграфии.

Идея использования изотопного отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в морских хемогенных осадках в качестве геохронометра и средства их корреляции была

выдвинута в середине прошлого столетия (Wickman, 1948). Она основывалась на том, что отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в океане формируется при выветривании пород земной коры и равномерно увеличивается во времени. Первые попытки воплотить эту гипотезу в жизнь опирались на изучение трех образцов докембрийских метакарбонатных пород из провинций Булавайо, Гренвилль и Белт (Gast, 1955) и мраморов Балтийского щита – месторождения Рускеала в Приладожье и острова Мраморный в Белом море (Герлинг, Шуколюков, 1957). Пионерские исследования показали, что рост отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в хемогенных породах Земли очень невелик и поэтому не мог быть надежно измерен на масс-спектрометрах того времени. Кроме того, авторы высказали предположение, что докембрийские породы были “загрязнены стронцием неизвестного происхождения”. Это, наряду с недостаточностью знаний о геохимическом цикле стронция в океанах и сообщавшихся с ними морских бассейнах, надолго отодвинуло реализацию идеи изотопной хемостратиграфии.

Несколько десятилетий потребовалось для того, чтобы точность масс-спектрометрических измерений стала достаточной для успешного возрождения этой идеи. К тому времени стало известно, что величина отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в океане не увеличивается монотонно, а управляет соотношением двух глобальных потоков, которые формируются в пределах изотопно различных резервуаров: мантийного с низким отношением $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ и континентального с высоким значением этого отношения (Spooner, 1976). Первые исследования изотопного состава углерода в хемогенных осадках открыли связь вариаций $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ с палеоклиматическими, биотическими и вулканическими событиями и показали пригодность этих вариаций для хемостратиграфической корреляции (Галимов и др., 1975; Schidlowski et al., 1976; Veizer, Hoefs, 1976; Scholle, Arthur, 1980; Veizer et al., 1980).

Реконструкция докембрийской истории океанов, охватывающей 2–3 млрд лет, требует изучения преимущественно метаосадочных карбонатных пород, обнаженных на архейских–протерозойских щитах и в орогенных поясах. Сегодняшний химический состав метаморфизованных карбонатных пород отражает не только комбинацию характеристик, унаследованных от первичных карбонатных осадков, но и признаки, которые являются следствием диагенетической и метаморфической перекристаллизации. Превращение осадочных известняков и доломитов в мраморы происходит при высоких температурах, давлениях и участии различных флюидов, которые изменяют структуру породы и могут образовывать новые минералы. Чтобы получить информацию о химическом и изотопном составе морской воды, из которой

осаждались карбонаты, необходимо взглянуть сквозь эту постседиментационную перестройку. Многочисленные работы продемонстрировали, что метаморфизованные карбонаты, и даже мраморы амфиболитовой фации, при определенных условиях действительно способны сохранять Sr- и С-изотопные метки исходного осадка до настоящего времени (Ghent, O’Neil, 1985; Baker, Fallick, 1988; Veizer et al., 1990; Boulvais et al., 1998; Горохов и др., 1998, 2016; Melezhik et al., 2002, 2003, 2005; Bolhar et al., 2002; Овчинникова и др., 2007; Дюфур и др., 2007; Satish-Kumar et al., 2008; Maheshwari et al., 2010; Frimmel, 2010; Kuznetsov et al., 2010; Кузнецов и др., 2018; Sial et al., 2019 и др.).

В настоящей работе мы реконструируем Sr- и С-изотопные характеристики карбонатных осадков свекофенновского океана в людиковии. Мы применяем комплексный подход, включающий: (1) оценку и уточнение уровня метаморфизма изучаемой карбонатной последовательности на основе минеральных парагенезисов силикатно-карбонатных и силикатных пород, ассоциирующих с мраморами; и (2) идентификацию с помощью геохимических критериев образцов с наименее нарушенными изотопными системами. Предметом изучения явились метаморфизованные карбонатные породы сортавальской серии Северного Приладожья – мраморы месторождения Рускеала. Образец этого месторождения был одним из первых объектов для восстановления изотопных характеристик океана древней Земли. Таким образом, предлагаемая статья продолжает исследование наших выдающихся соотечественников Э.К. Герлинга и Ю.А. Шуколюкова (1957).

ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

Месторождение мраморов Рускеала находится вблизи г. Сортавала. Оно является старейшим и крупнейшим местом добычи облицовочных мраморов в Северном Приладожье. Благодаря высокому декоративному качеству, рускеальские мраморы широко использовались в архитектуре и отделке интерьеров с середины XVII в.

Северное Приладожье расположено на юго-восточном фланге Раахе-Ладожской шовной зоны (рис. 1) – области сочленения двух крупных структур Фенноскандинавского щита: архейского Карельского кратона и палеопротерозойского Свекофенского аккреционного орогена (Геология и петрология ..., 2000; Bushmin, Glebovitsky, 2016). Нижний структурно-стратиграфический этаж образуют архейские гранито-гнейсы краевой части Карельского кратона, на которые ложатся породы верхнего структурного этажа: сортавальской и ладожской серий. Сортавальская серия (Кратц, 1963; Светов, Свириденко, 1992; Шульдинер и др., 1996) сложена, главным образом, метаморфизованными лавами и туфами основного и реже

среднего состава, среди которых выделяются два карбонатных горизонта (Кратц, 1963; Кицул, 1963) и небольшие прослои терригенных пород. Ладожская серия состоит преимущественно из метатерригенных пород, протолитом которых были граувакк-глинистые турбидитовые осадки (Демидов, Кратц, 1958).

Время формирования метавулканитов сортавальской серии до сих пор точно не определено. Оценки возраста вулканических процессов для этой серии колеблются от 1.96–1.99 млрд лет (U-Pb возраст цирконов из сортавальских метадиабазов и дайки метагаббро, рассматриваемой как подводящий канал вулканитов; Геология и петрология ..., 2000) до 2.05–2.10 млрд лет (Sm-Nd метод по валовым пробам вулканогенных пород серии; Матреничев, Матреничев, 2010). Возможности корректной интерпретации имеющихся данных снижаются из-за отсутствия в обеих цитированных публикациях методики геохронологических исследований и сведений об анализе стандартных образцов.

Согласно геологическим данным, отложения сортавальской серии (ее большей верхней части) относят к людиковийскому надгоризонту Фенноскандинавского щита, который был выделен для обозначения вулканогенно-осадочных пород среднего палеопротерозоя, обогащенных рассеянным углеродистым веществом и сульфидами (Соколов, Галдобина, 1982; Стратиграфия ..., 1984; Светов, Свириденко, 1992). На Карельском кратоне людиковийские углеродсодержащие осадки перекрывают отложения ятулийского надгоризонта, сложенного пестроцветными строматолитовыми карбонатами и высокозрелыми песчаниками с гематитом (Кратц, 1963; Стратиграфия ..., 1984). Важной характеристикой ятулийских карбонатных пород стало их аномально высокое обогащение изотопом ^{13}C (Юдович и др., 1990; Melezhik, Fallick, 1996; Karhu, 1993). Эта особенность служит маркирующим признаком карбонатных пород ятулийского надгоризонта в пределах всего Фенноскандинавского щита, а во времени совпадает с глобальной положительной изотопной аномалией в раннем палеопротерозое (Галимов и др., 1975; Schidlowski et al., 1976; Melezhik, Fallick, 1996; Karhu, 1993; Melezhik et al., 2007, 2013a; Maheshwari et al., 2010 и др.).

Возраст ятулийских доломитов туломозерской свиты в Прионежье равен 2.09 ± 0.07 млрд лет (Овчинникова и др., 2007), а возраст границы людиковия и ятулия на основании U-Pb данных для вулканитов Куэтсярви, перекрывающих ятулийские доломиты на севере щита в Печенгском прогибе, оценивается как 2.06 млрд лет (Melezhik et al., 2007, 2013a). Минимальный же возраст людиковия и тем самым пород сортавальской серии ограничивается значениями 1.99 ± 0.03 и 1.99 ± 0.06 млрд лет,

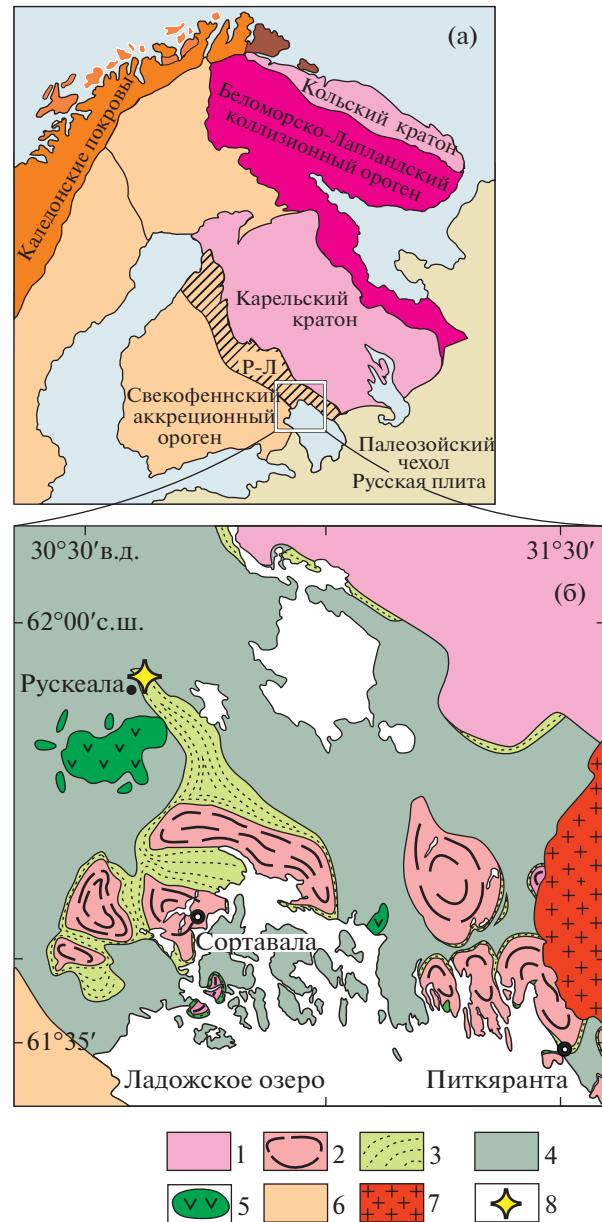


Рис. 1. (а) Раахе-Ладожская шовная зона (Р-Л) на упрощенной схеме тектонического строения Фенноскандинавского щита (Bushmin, Glebovitsky, 2016) и геологическое строение района Северного Приладожья (б).

На врезке (б). *Архей*: 1 – Карельский кратон; 2 – купола гранитогнейсов. *Палеопротерозой*: 3 – метавулканиты и метаосадки, сортавальская серия; 4 – метатерригенные породы, ладожская серия; 5 – интрузии основного-ультраосновного состава; 6 – метаморфические и магматические породы Свеофеннского орогена. *Мезопротерозой*: 7 – граниты-рапакиви, Салминский массив. 8 – месторождение мраморов Рускеала (район изучения).

полученными соответственно Sm-Nd и Pb-Pb изохронными методами для силла, комагматичного с людиковийскими базальтовыми лавами в Онежском прогибе (Puchtel et al., 1998, 1999).

Породы сортавальской и ладожской серий подверглись зональному региональному метаморфизму андалузит-силлманитовой фациальной серии 1.85–1.89 млрд лет назад (Gorokhov et al., 1970; Балтыбаев и др., 2009). Уровень этого метаморфизма нарастал от зеленосланцевой фации у края Карельского кратона до высокотемпературной амфиболитовой фации вблизи Мейерского надвига, ограничивающего с юга Раахе-Ладожскую зону (Геология и петрология ..., 2000). Линии границ метаморфических зон конформны краю кратона, хотя и имеют более сложную конфигурацию. В условиях эпидот-амфиболитовой и низко-среднетемпературной амфиболитовой фации основные и средние вулканиты превращены в амфиболиты и амфиболовые сланцы, песчаники и граувакки – в биотитовые и гранат-биотитовые сланцы, аргиллиты – в гранат-биотитовые сланцы с глиноземистыми минералами (ставролитом, андалузитом, кордиеритом, силлманитом, мусковитом), а известняки и доломиты – в кальцитовые и доломитовые мраморы. В южной части зонального комплекса сланцы переходят в гнейсы, в которых появляется мигматизация. Метаморфизм амфиболитовой фации и сопряженные сдвиговые деформации привели к образованию гранито-гнейсовых куполов, обрамленных осадочно-вулканогенными толщами сортавальской и ладожской серий (Геология и петрология ..., 2000).

Карбонатные породы сортавальской серии в Северном Приладожье представлены преимущественно доломитовыми и кальцит-доломитовыми, реже кальцитовыми, мраморами (Кицул, 1963). Они могут содержать Ca-Mg силикатные минералы, главным образом tremolit, diopсид или форстерит, в зависимости от степени метаморфизма. Месторождение мраморов Рускеала находится в периклинальном замыкании Рускеальского поднятия, где породы сортавальской серии в виде широкой полосы протягиваются примерно на 13 км на северо-запад от Кирьяволахтинского купола. Рускеальские мраморы относятся к верхнему карбонатному горизонту (Кицул, 1963; Karhu, 1993), образующему в районе Рускеала две линзы (Metzger, 1925), мощность которых достигает 600 м. Породы сортавальской серии разлинованы и смяты в складки, в том числе изоклинальные и колчановидные. Полосчатость мраморов обусловлена чередованием мелкозернистых серых (от светло-серых до почти черных) и крупнозернистых белых разновидностей, первые из которых сложены преимущественно доломитом, а вторые – существенно кальцитовые. Серый цвет мраморов обусловлен примесью рассеянного углеродистого вещества. В некоторых мраморах присутствуют линзочки и жилки бледно-желтого или зеленоватого цвета, сложенные tremolитом, реже diopсидом. Иногда в центре таких линзочек присутствует

кварц, не контактирующий с карбонатными минералами.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ МЕТОДИКА

Образцы мраморов для изотопно-геохимического изучения и петрографического исследования были отобраны в северо-восточном карьере месторождения Рускеала. Шесть образцов представляют кальцитовые мраморы и шесть – доломитовые. Содержания Ca и Mg в карбонатной составляющей мраморов определены весовым, а Mn и Fe – атомно-абсорбционным методом после растворения истертых образцов в 1N HCl (табл. 1). Значения концентраций химических элементов в тексте приведены в весовых единицах – процентах или мкг/г.

При изучении Rb-Sr систематики истертые образцы предварительно обрабатывались 0.1N раствором соляной кислоты и растворялись в 1N HCl. Rb и Sr выделяли ионообменным способом на катионите Dowex AG50Wx8 (Горохов и др., 1998, 2016). Концентрации этих элементов определяли масс-спектрометрическим методом изотопного разбавления с применением смешанного индикатора ^{87}Rb - ^{84}Sr . Изотопные составы Rb и Sr измеряли на многоколлекторном масс-спектрометре Triton TI в статическом режиме. Средние значения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в стандартных образцах NIST SRM-987 и USGS EN-1, нормированные к отношению $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0.1194$, составляли в период работы соответственно 0.710281 ± 0.000004 ($2\sigma_{\text{cp}}$, $n = 26$) и 0.709211 ± 0.000005 ($2\sigma_{\text{cp}}$, $n = 20$).

Изотопный анализ С и О после разложения в ортофосфорной кислоте при 95°C проводился на масс-спектрометре Delta V+ (Thermo, Германия) в режиме постоянного потока гелия с использованием периферийного комплекса GasBench II с пробоотборником PAL (Дубинина и др., 2014). Точность изотопного анализа составляла ± 0.1 и $\pm 0.2\%$ (2σ) для величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ соответственно. Изотопный состав углерода и кислорода выражен относительно международного стандарта V-PDB.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Химический и изотопный состав рускеальных мраморов

Различные оттенки рускеальных мраморов (белые, светло-серые, темно-серые и зеленоватые) обусловлены примесью осадочного углеродистого вещества и различных метаморфических минералов. Текстурные особенности позволяют выделить полосчатые и узорчатые разности. Однако главными типами являются белые кальцитовые и темно-серые доломитовые мраморы.

Таблица 1. Аналитические данные для мраморов сортавальской серии Северного Приладожья, карьер Рускеала

Номер образца	H ₂ O, %	Mg, %	Mn, мкг/г	Fe, мкг/г	Rb, мкг/г	Sr, мкг/г	Mg/Ca	Mn/Sr	Fe/Sr	Rb/Sr	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr измер.	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr первичн.*	δ ¹³ C, ‰ V-PDB	δ ¹⁸ O, ‰ V-PDB
Доломитовые мраморы														
K14-10	1.6	11.5	80	1600	0.03	122	0.49	0.66	13	0.0002	0.70494	0.70492	1.9	-11.9
K14-11	5.0	11.4	93	3600	0.11	178	0.52	0.52	20	0.0006	0.70473	0.70468	0.6	-12.9
K14-12	1.9	10.8	95	1900	0.09	153	0.45	0.62	12	0.0006	0.70484	0.70479	0.9	-13.2
K14-13	5.5	11.2	110	2900	0.17	146	0.50	0.75	20	0.0012	0.70495	0.70486	1.5	-10.5
K14-14	5.5	11.4	86	3100	0.04	158	0.51	0.54	20	0.0003	0.70465	0.70463	1.1	-12.8
K14-17	6.8	10.5	72	2800	0.22	256	0.47	0.28	11	0.0009	0.70529	0.70522	1.5	-11.5
Кальцитовые мраморы														
K14-15	0.2	0.7	89	640	0.26	850	0.02	0.10	0.75	0.0003	0.70488	0.70485	1.5	-9.5
K14-16	4.0	0.8	65	380	0.14	924	0.02	0.07	0.41	0.0002	0.70490	0.70489	1.6	-10.7
K14-18	0.2	0.3	14	200	0.12	2320	0.01	0.01	0.09	<0.0001	0.70486	0.70486	1.9	-8.1
K14-19	0.1	0.2	25	170	0.18	2790	0.01	0.01	0.06	<0.0001	0.70483	0.70482	1.5	-10.9
K14-20	0.1	0.3	10	160	0.10	1900	0.01	0.01	0.08	<0.0001	0.70485	0.70485	2.1	-9.6
K14-21	9.1	2.8	150	1900	0.20	405	0.09	0.37	4.7	0.0005	0.70486	0.70482	0.1	-12.2

* Первичные отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ вычислены в предположении, что возраст мраморов составляет 2.0 млрд лет.

Кальцитовые мраморы лишены углеродистой примеси и сложены преимущественно крупно-зернистым кальцитом с размером кристаллов до 3 мм (рис. 2а). Большинство изученных образцов имеют очень низкие содержания Mg (0.2–0.8%), Mn (10–90 мкг/г) и Fe (160–640 мкг/г) и одновременно с этим высокую концентрацию Sr (850–2750 мкг/г). Лишь в одном образце, включающем небольшое (до 9%) количество кварца и tremolita (рис. 2б), концентрация Mg повышается до 2.8%, Mn до 150 мкг/г, Fe до 1900 мкг/г, а концентрация Sr понижается до 405 мкг/г (табл. 1). Измеренные изотопные отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ заключены в пределах 0.70483–0.70490, первичные отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (вычисленные в предположении, что возраст мраморов равен 2.0 млрд лет) – 0.70482–0.70489. Значения δ¹³C в большинстве кальцитовых мраморов колеблются от 1.5 до 2.1‰, а δ¹⁸O от -10.9 до -8.1‰ (табл. 1). Значения δ¹³C и δ¹⁸O в образце с tremolitom понижаются до 0.1 и -12.2‰ соответственно.

Доломитовые мраморы имеют преимущественно мелкокристаллическую, реже среднекристаллическую структуру (рис. 2в, 2г). Они содержат примесь тонкодисперсного углеродистого вещества, иногда включения силикатных минералов. Последние, чаще всего tremolit, могут быть рассеяны в породе или локализованы в тонких прожилках (рис. 2г). Количество некарбонатной примеси в изученных образцах варьирует от 1.6 до 6.8%. Отношение Mg/Ca (0.45–0.52) в рускеальных доломитовых мраморах значительно ниже,

чем в стехиометрическом доломите (0.61), что предполагает присутствие около 8–15% кальцита. Доломитовые мраморы содержат относительно мало Mn (70–110 мкг/г) и Fe (1600–3600 мкг/г) и много Sr (122–256 мкг/г). Высокое содержание Sr в этих породах нетипично для доломитов и объясняется присутствием кальцита. Измеренные и первичные отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ лежат соответственно в диапазонах 0.70465–0.70529 и 0.70463–0.70522. Значения величины δ¹³C варьируют от 0.6 до 1.9‰, а δ¹⁸O – от -13.2 до -10.2‰ (табл. 1).

Оценка условий метаморфизма карбонатных пород

Прямое определение *P*-условий метаморфизма для изученных образцов рускеальных мраморов невозможно из-за отсутствия в них подходящих минеральных парагенезисов. Однако возможен другой способ – оценка условий метаморфизма по петрогенетическим сеткам для мраморов. В.И. Кицул (Кицул, 1963) показал характер изменения минеральных парагенезисов в мраморах Северного Приладожья по мере возрастания степени метаморфизма в зональном метаморфическом комплексе. Состав большинства мраморов, содержащих силикатные минералы, может быть описан в рамках системы CaO–MgO–FeO–SiO₂–H₂O–CO₂ (CFMASH–CO₂). Низкое содержание FeO в мраморах месторождения Рускеала (<0.36% Fe) допускает упрощенный расчет в рамках системы CaO–MgO–SiO₂–H₂O–CO₂ (CMASH–CO₂,

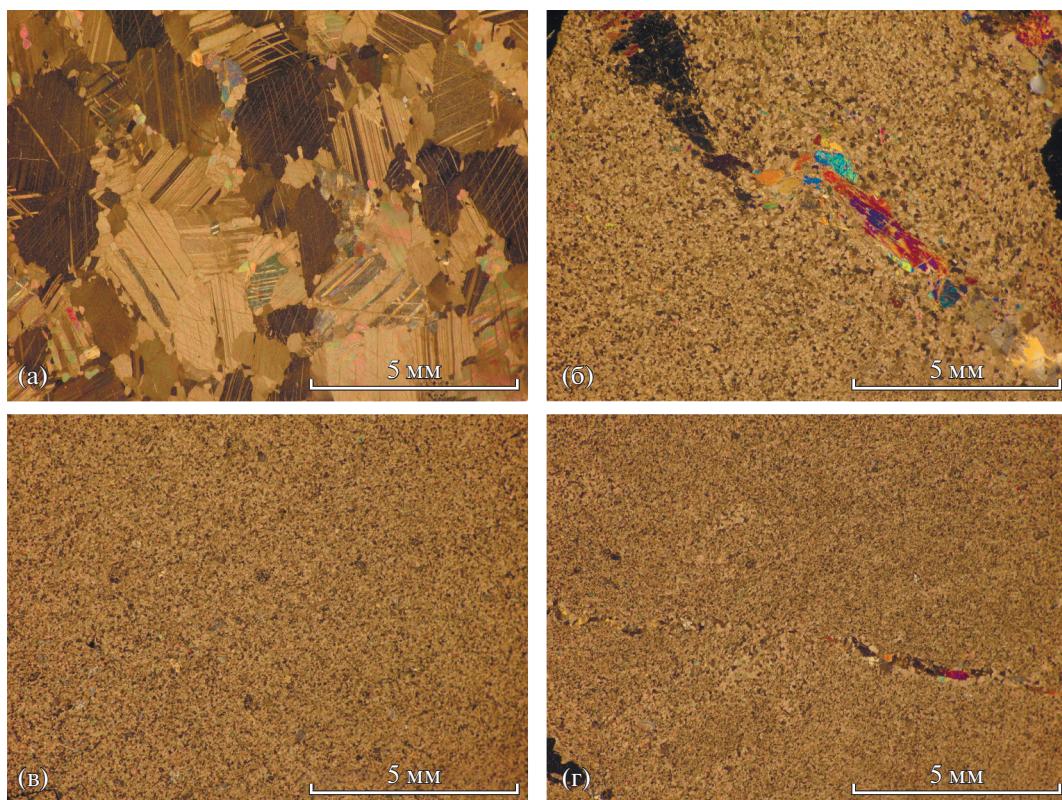


Рис. 2. Микрофотографии шлифов мраморов (скрещенные николи): (а) – крупнозернистый кальцитовый мрамор; (б) – tremolитовый прожилок в мелкозернистом доломитовом мраморе; (в) – мелкозернистый доломитовый мрамор с примесью углеродистого вещества и зернами силикатов; (г) – кальцит-доломитовый мрамор с линзочками и прожилками кальцита и силикатного минерала (тремолита) в мелкозернистой доломитовой массе.

табл. 1) без учета Fe-Mg твердых растворов. Мраморы, не содержащие SiO_2 или MgO , не рассматриваются в этом разделе, так как они малоинформативны для оценки степени метаморфизма. Мраморы с высоким содержанием Al_2O_3 не обсуждаются, так как в североладожском метаморфическом комплексе они редки.

Опубликованные в литературе петрогенетические сетки для силикатно-карбонатных пород были рассчитаны или получены экспериментально для условий kontaktового метаморфизма при 0.5–2 кбар (Metz, Trommsdorff, 1968; Trommsdorff, Evans, 1977; Winkler, 1979; Eggert, Kerrick, 1981; Flowers, Helgeson, 1983; Masch, Heuss-Assbichler, 1991; Bucher, Frey, 1994; Luttge et al., 2004 и др.). Такой диапазон давлений не соответствует условиям метаморфизма в Северном Приладожье, поэтому опубликованные петрогенетические сетки здесь оказались неинформативными.

В настоящей работе нами рассчитаны петрогенетические сетки для интервала 0.5–10 кбар и 400–800°C в системе CMASH– CO_2 . Для упрощения расчетов не рассматриваются твердые растворы в сольвусной системе кальцит–доломит, поскольку их взаимная растворимость при усло-

виях низко- и среднетемпературного метаморфизма не очень велика. Расчет петрогенетических сеток выполнен в программе winTWQ 2.34 (Berman, 2007) с термодинамической базой данных JUN92 (Berman, 1988). Методика расчета таких сеток подробно разобрана в литературе (Kerrick, 1974; Trommsdorff, Connolly, 1990; Baker et al., 1991; Carmichael, 1991; Connolly, Trommsdorff, 1991). Выбор базы данных обусловлен присутствием в мраморах водосодержащих минералов, в частности амфибола. Поскольку при метаморфизме карбонатных пород ключевыми переменными являются не только температура и давление, но и состав флюида, петрогенетические сетки построены в координатах $P-T$ для разных значений X_{CO_2} (мольной доли CO_2) во флюиде (полибарические) и в координатах $T-X_{\text{CO}_2}$ для разных значений общего давления (изобарические). Результаты расчета в виде термодинамических диаграмм для минеральных равновесий в силикатно-карбонатной системе $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ (CMASH– CO_2) приведены на рис. 3–6. Реакции между Ca-Mg силикатными минералами (без твердых растворов и со стехиометрическим доломитом) в системе

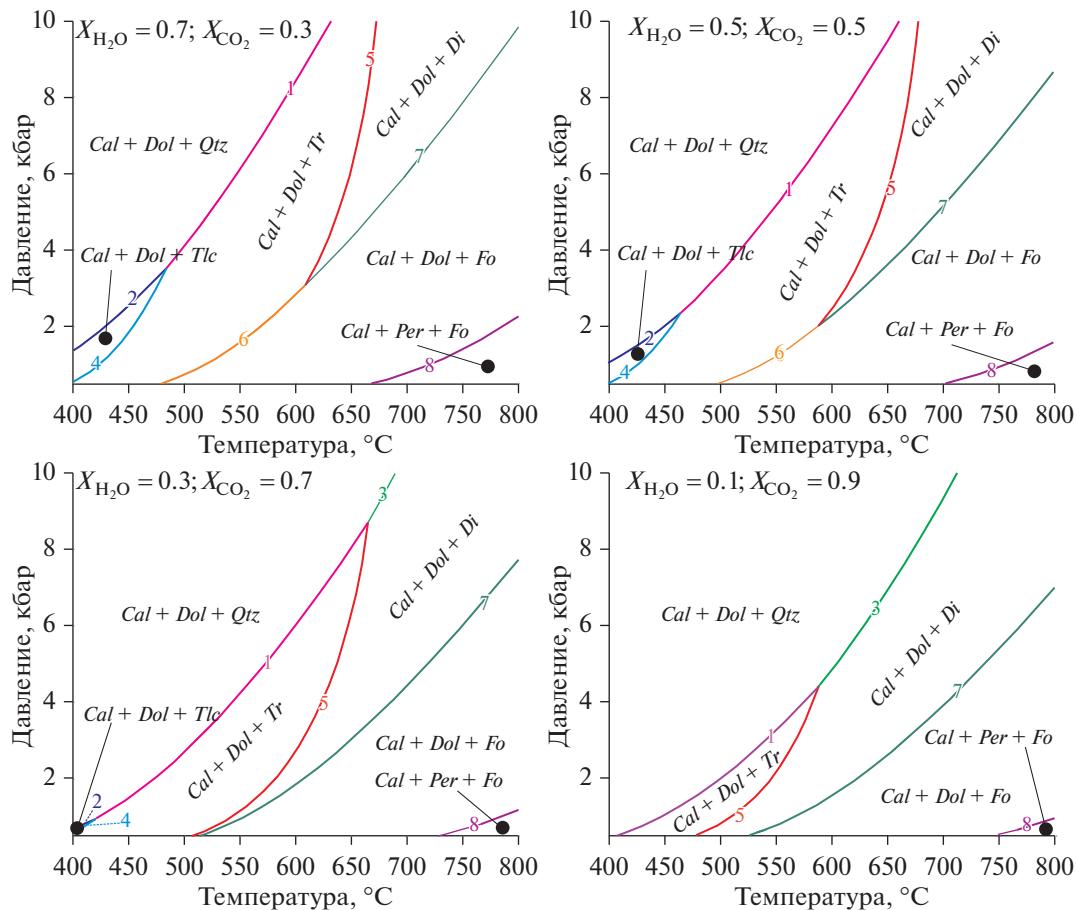


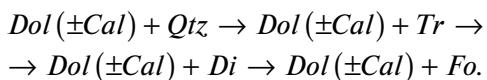
Рис. 3. Полибарические P – T диаграммы для силикатно-карбонатных пород в системе CMASH– CO_2 с избытком кальцита и доломита над кремнеземом и различных соотношениях H_2O и CO_2 во флюиде. Номера минеральных реакций на диаграммах:

- (1) $5\text{Dol} + 8\text{Qtz} + \text{H}_2\text{O} = 3\text{Cal} + \text{Tr} + 7\text{CO}_2$
- (2) $3\text{Dol} + 4\text{Qtz} + \text{H}_2\text{O} = 3\text{Cal} + \text{Tlc} + 3\text{CO}_2$
- (3) $\text{Dol} + 2\text{Qtz} = \text{Di} + 2\text{CO}_2$
- (4) $3\text{Cal} + 2\text{Tlc} = \text{Dol} + \text{Tr} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
- (5) $3\text{Cal} + \text{Tr} = \text{Dol} + 4\text{Di} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
- (6) $11\text{Dol} + \text{Tr} = 13\text{Cal} + 8\text{Fo} + \text{H}_2\text{O} + 9\text{CO}_2$
- (7) $3\text{Dol} + \text{Di} = 4\text{Cal} + 2\text{Fo} + 2\text{CO}_2$
- (8) $\text{Dol} = \text{Cal} + \text{Per} + \text{CO}_2$

Подробности расчета диаграмм на этом и последующих рисунках (рис. 4–6) описаны в тексте. Dol – доломит, Cal – кальцит, Qtz – кварц, Tr – tremolit, Tlc – тальк, Di – диопсид, Fo – форстерит, Per – перовскит.

ме CMASH– CO_2 при двух независимых переменных являются моновариантными.

Согласно В.И. Кицулу (Кицулу, 1963), общая последовательность смены парагенезисов в мраморах Северного Приладожья с возрастанием степени метаморфизма выглядит следующим образом (символы минералов по (Kretz, 1983)):



В мраморах месторождения Рускеала преобладающий Ca–Mg силикатный минерал – tremolit (Tr), но отмечается также и диопсид (Di). Эти минералы имеют обычно желтоватый или желтова-

то-зеленый цвет, так как содержат незначительное количество железа. Диопсид более широко распространен в южной части Рускеальского поднятия. Форстерит (Fo) встречается исключительно в самой южной части зонального метаморфического комплекса. Важно отметить отсутствие талька в доломитовых мраморах Северного Приладожья, так как при низкобарном kontaktово-метаморфическом преобразовании кальцит-доломитовых (Cal - Dol) пород, содержащих кремнезем (Qtz), тальк является обязательным компонентом пород на ранних стадиях преобразования (Mason, 1990).

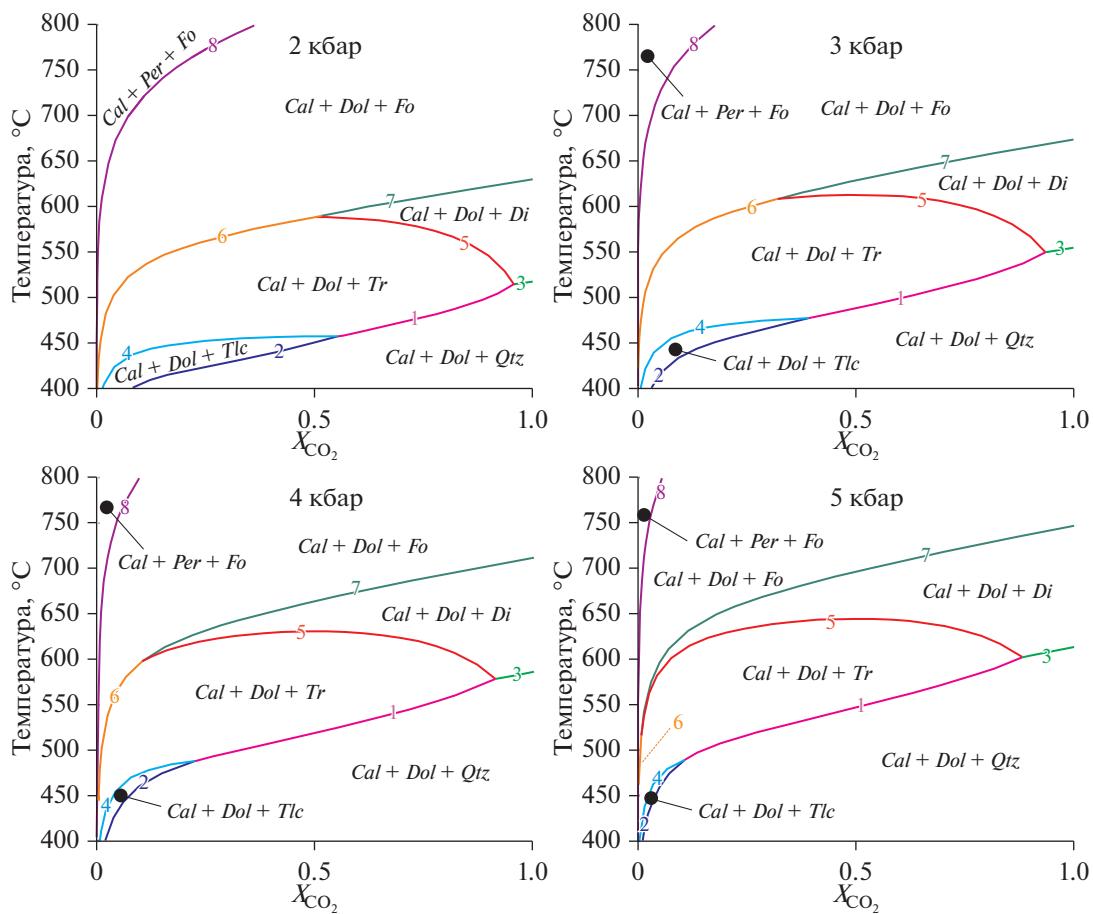


Рис. 4. Изобарические T – X_{CO_2} диаграммы для силикатно-карбонатных пород в системе CMASH– CO_2 с избытком кальцита и доломита над кремнеземом.

Номера минеральных реакций на диаграммах те же, что и на рис. 3.

В системе CMASH– CO_2 в дивариантных условиях диопсид с tremolитом могут сосуществовать в мраморах только с одним карбонатом – либо с доломитом без кальцита, либо с кальцитом без доломита на линиях моновариантных равновесий (рис. 7). Появление в этой системе одновременно диопсида и tremolита вместе с двумя карбонатами (кальцитом и доломитом) возможно лишь при повышении вариантности системы в присутствии двухвалентного железа. В нашем случае, благодаря незначительным содержаниям железа ($<0.36\%$), дивариантные области чрезвычайно узки, и смещением линий реакций можно пренебречь. Tremolит и диопсид могут сосуществовать также в локальных участках породы, содержащих только один карбонат. Наконец, совместное присутствие нескольких силикатных минералов, не находящихся в равновесии, может быть следствием неполного протекания минеральных реакций.

Анализ рассчитанных фазовых диаграмм (рис. 3–6) показывает, что наблюдаемая в зональном североладожском метаморфическом комплексе

последовательность смены минеральных парagenезисов хорошо согласуется с результатами моделирования для давлений больше 3 кбар и смешанного водно-углекислотного состава флюида с $X_{\text{CO}_2} \sim 0.5$ –0.8. Присутствие воды во флюиде обязательно, так как в противном случае tremolit в карбонатных породах не устойчив. При давлениях 3–5 кбар, характерных для северо-ладожского метаморфического комплекса, переход от tremolit-содержащих кальцит-доломитовых мраморов к диопсид-содержащим при названном соотношении воды и углекислоты во флюиде происходит при температурах 550–600°C, соответствующих уровню ставролитовых субфаций амфиболитовой фации. Эти значения согласуются с парагенезисами метапелитов ладожской серии в районе Рускеалы (Геология и петрология ..., 2000).

Таким образом, можно заключить, что карбонатные породы сортавальской серии в районе Рускеалы метаморфизованы в условиях среднетемпературной амфиболитовой фации низких давлений – в средней части метаморфической зо-

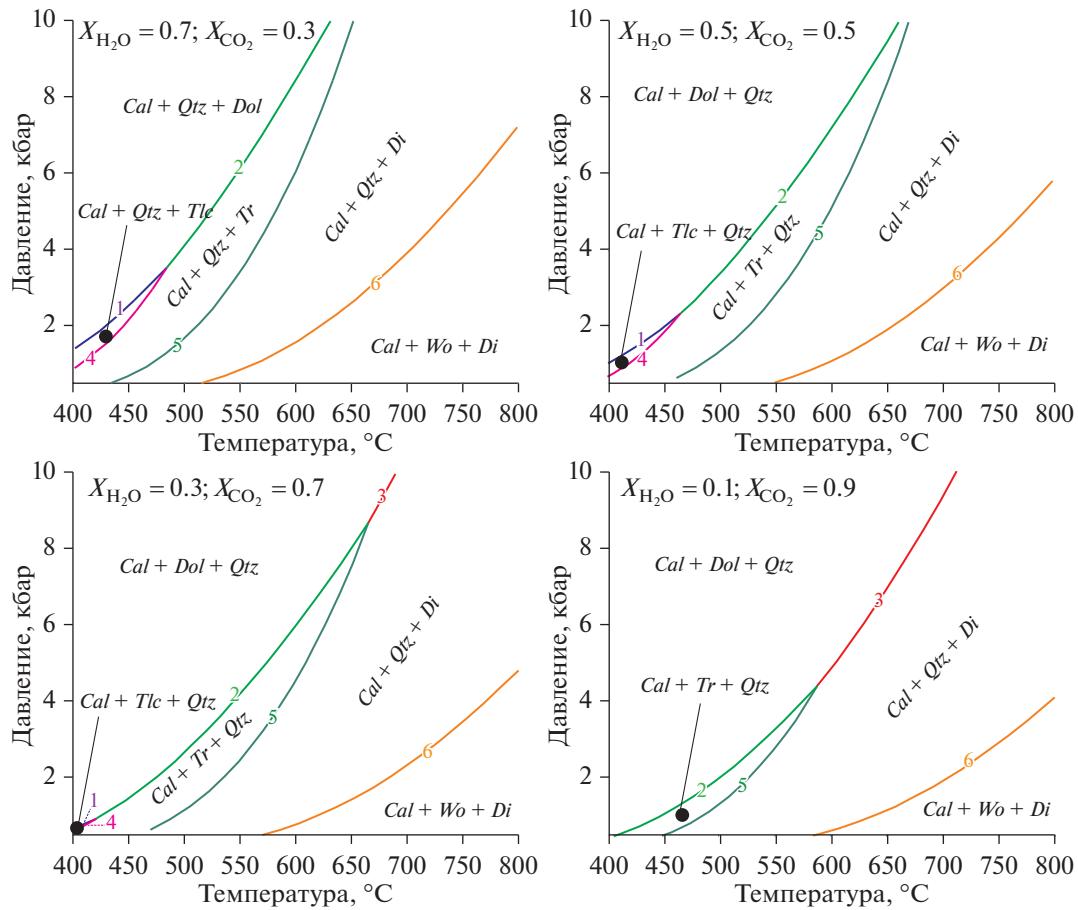


Рис. 5. Полибарические P – T -диаграммы для силикатно-карбонатных пород в системе CMASH– CO_2 с избытком кальцита и кремнезема над доломитом и различных соотношениях H_2O и CO_2 во флюиде. Номера минеральных реакций на диаграммах:

- (1) $3\text{Dol} + 4\text{Qtz} + \text{H}_2\text{O} = 3\text{Cal} + \text{Tr} + 3\text{CO}_2$
- (2) $5\text{Dol} + 8\text{Qtz} + \text{H}_2\text{O} = 3\text{Cal} + \text{Tr} + 7\text{CO}_2$
- (3) $\text{Dol} + 2\text{Qtz} = \text{Di} + 2\text{CO}_2$
- (4) $6\text{Cal} + 4\text{Qtz} + 5\text{Tr} = 3\text{Tr} + 6\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- (5) $3\text{Cal} + \text{Tr} + 2\text{Qtz} = 5\text{Di} + 3\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- (6) $\text{Cal} + \text{Qtz} = \text{Wo} + \text{CO}_2$.

нальности североладожского метаморфического комплекса.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изотопно-геохимические индикаторы преобразования карбонатных осадков и пород

После отложения карбонатного осадка с ним может происходить ряд необратимых преобразований: ранняя литификация, сингенетичная (ранняя) доломитизация, механическое уплотнение, минеральная стабилизация, эпигенетическая цементация и доломитизация в подземных условиях, а также растворение и цементация при взаимодействии с метеорными водами (Moore, 1989). Совокупность изменений карбонатного вещества от

момента седиментации до метаморфизма объединяется под термином “диагенез” в значении “перерождение”. В ходе диагенеза осадок достигает состояния внутренне уравновешенной системы, превращается в породу, состав которой определяется исходным веществом и/или потенциальным взаимодействием с внешними флюидами. В данных процессах Rb-Sr, C- и O-изотопные системы карбонатной породы ведут себя по-разному, и только часть из перечисленных выше преобразований, причем только в определенной обстановке, может привести к нарушению Rb-Sr и C-изотопных систем первичных карбонатных осадков.

В диагенезе перекристаллизация происходит за счет частичного растворения и переотложения исходного осадочного карбоната в поровом про-

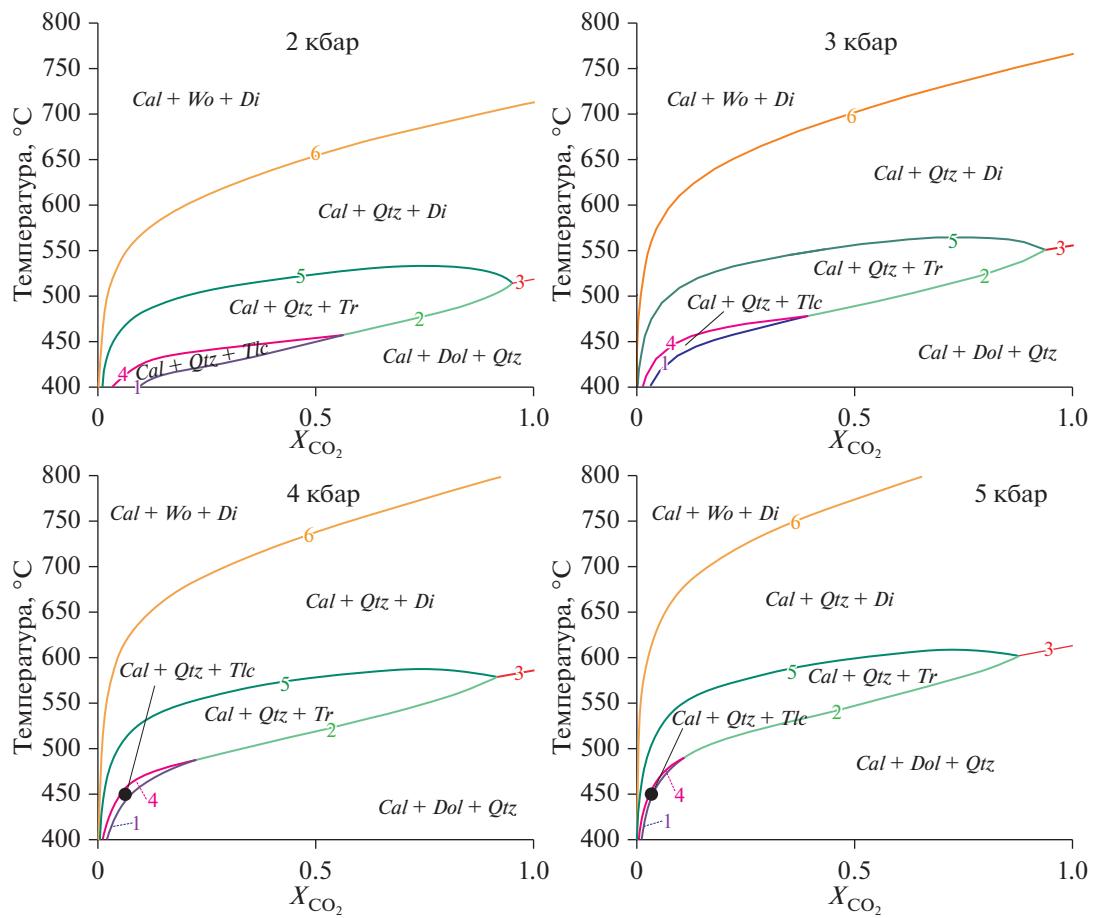


Рис. 6. Изобарические T – X_{CO_2} диаграммы для силикатно-карбонатных пород в системе CMASH– CO_2 с избытком кальцита и кремнезема над доломитом.
Номера минеральных реакций на диаграммах те же, что и на рис. 5.

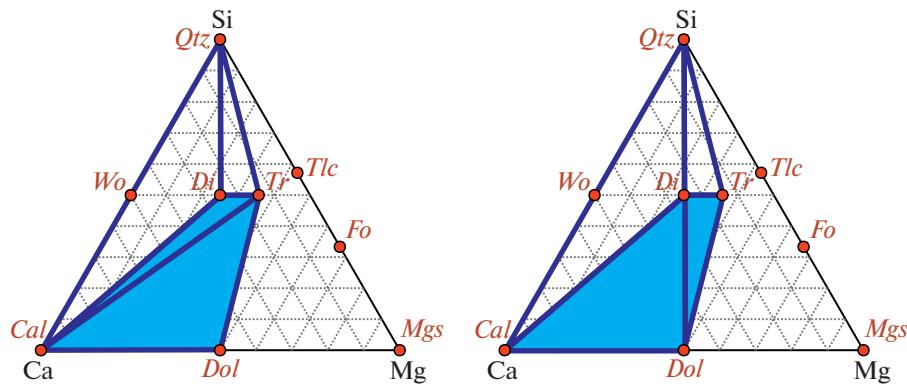


Рис. 7. Минеральные парагенезисы в среднетемпературных силикатно-карбонатных системах $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ (CMASH– CO_2) с разными соотношениями компонентов.
В такой системе кальцит существует с диопсидом и tremolитом только в отсутствие доломита. Mgs – магнезит.

странстве осадка. При этом растворимость мелких кристаллов выше, чем крупных, поэтому раннедиагенетическая перекристаллизация мелкозернистых осадков (карбонатных илов) происходит быстрее.

В ходе раннедиагенетической перекристаллизации происходит переход неустойчивых метастабильных модификаций CaCO_3 (арагонита и высокомагнезиального кальцита) или $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$

(кальциевого доломита, или протодоломита) в устойчивые модификации – низкомагнезиальный кальцит и доломит. Кристаллохимические особенности названных модификаций обеспечивают принципиальные различия концентраций стронция в первичных карбонатных осадках. В современных арагонитовых морских осадках концентрация стронция на порядок выше, чем в магнезиальных кальцитах, а в кальциевых доломитах – на порядок ниже, чем в кальцитах. В ходе раннедиагенетической перекристаллизации арагонит частично теряет стронций, который насыщает поровое пространство, и переосаждается в новообразованный диагенетический кальцит. Подобная же потеря происходит при трансформации высокомагнезиального кальцита в диагенетический кальцит и доломит. При этом величина $\delta^{18}\text{O}$ диагенетического доломита должна определяться изотопным составом кислорода в доломитизирующем флюиде. Если доломитизация происходит при участии флюида, имеющего изотопный состав кислорода, отличающийся от состава морской воды, а также при температуре, отличающейся от условий осадкообразования, величина $\delta^{18}\text{O}$ доломита будет отличаться от таковой в первичной осадочной породе. Кроме того, возможно, что при доломитизации изотопное равновесие между кальцитом, доломитом и флюидом не устанавливается (Фор, 1989). Что же касается стронция, то, несмотря на частичную его потерю, диагенетические карбонатные фазы, формирующиеся в закрытых поровых пространствах, содержат стронций того же изотопного состава, что и первичная фаза. Это общее правило справедливо и в случае доломитизации, при установлении химического равновесия между осадком и его поровыми водами – изотопный состав стронция новообразованного и вмещающего карбоната является одним и тем же. Таким образом, раннедиагенетическая перекристаллизация должна приводить к сдвигам в изотопной системе кислорода при отсутствии изменений в стронциевой изотопной системе породы.

В дальнейшем первичные изотопно-геохимические характеристики карбонатных пород могут изменяться в ходе постседиментационной перекристаллизации в зависимости от состава взаимодействующих с ними растворов. Различие химического состава потенциальных эпигенетических растворов и морской воды приводит к отложению вторичных карбонатных генераций, которые, как правило, обогащены Mn, Fe и обеднены Sr по сравнению с первичными морскими осадками (Veizer et al., 1990; Горохов и др., 1995, 2016; Кузнецов и др., 2006). Главными поставщиками Mn и Fe и радиогенного

^{87}Sr в эпигенетические флюиды являются силикатные породы, которые обогащены этими элементами по сравнению с карбонатными породами. В большинстве случаев диагенетические и метасоматические растворы могли проникать в карбонатные резервуары в обстановках погружения и тектонических смещений. Однако в силу геологических условий и большой мощности карбонатного тела (от нескольких десятков до сотен метров) на Рускеальском месторождении поступление внешних флюидов в карбонатные толщи могло быть весьма ограниченным, что должно было способствовать изолированности породы на всех стадиях диагенеза.

Обзор опубликованных данных по концентрациям малых элементов в известняках и доломитах, сохранивших изотопные характеристики стронция архейской и палеопротерозойской морской воды, показывает, что многие образцы этого возраста существенно обогащены Mn и Fe по сравнению с современными и неопротерозойскими аналогами (рис. 8). Однако палеопротерозойские известняки содержат несколько меньше Mn и Fe, чем архейские (Veizer et al., 1990; Farquhar et al., 2011). Это отличие объясняется химическим составом океана, который в архее был резко обеднен свободным кислородом. По этой причине поливалентные элементы Mn и Fe находились в полуэвоставленном состоянии и легко соосаждались вместе с кальцитом в виде изоморфной примеси. Тем не менее во многих случаях палеопротерозойские карбонатные породы с минимальными Mn/Sr и Fe/Sr характеризуются низкими отношениями $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Kuznetsov et al., 2013).

Одним из геохимических индикаторов диагенетических и метаморфических преобразований карбонатных пород служит изотопный состав кислорода, который зависит от температуры перекристаллизации карбонатного осадка, изотопного состава кислорода реагирующего флюида и отношения флюид/минерал. Поскольку по сравнению с морской водой внешние флюиды, как правило, обеднены изотопом ^{18}O , и в силу повышенных температур метаморфических процессов диагенетические и метаморфические карбонатные генерации обогащаются легким ^{16}O (Фор, 1989; Moore, 1989; Banner, Hanson, 1990; Boulvais et al., 1998; Дубинина и др., 2020 и др.). Согласно многочисленным работам, величина $\delta^{18}\text{O}$ в наименее измененных морских карбонатах позднего протерозоя обычно составляет $-6.5 \pm 2.5\text{\textperthousand}$ (Veizer, Hoefs, 1976; Покровский, Виноградов, 1991; Подковыров и др., 1998; Walter et al., 2000; Ray et al., 2003; Семихатов и др., 2004, 2009; Покров-

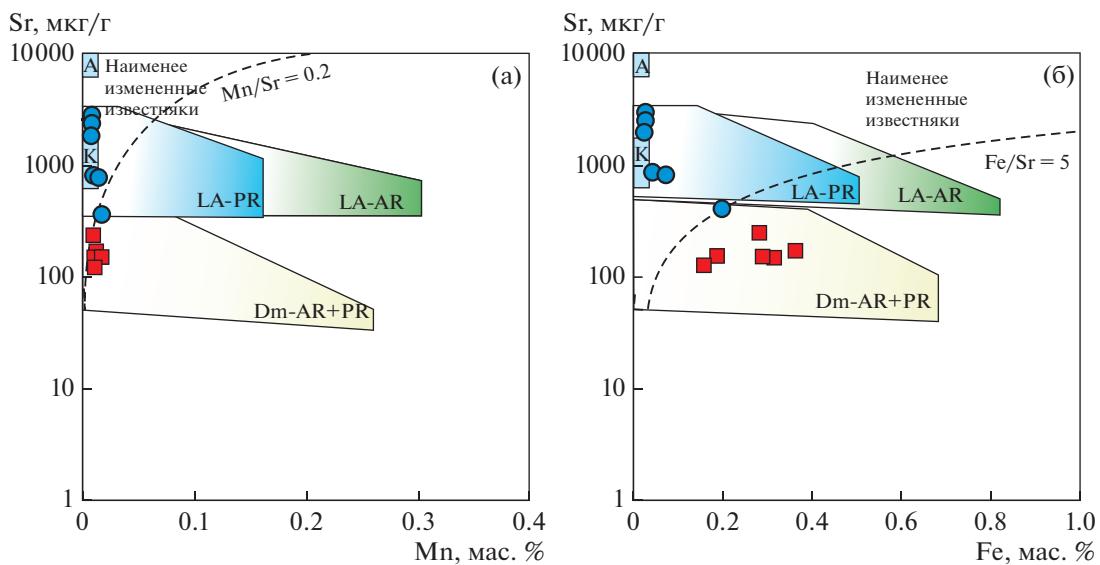


Рис. 8. Соотношения содержаний Mn и Sr (а) и содержаний Fe и Sr (б) в метакарбонатных породах месторождения Рускеала в сравнении с картинами для современных мелководных морских осадков и докембрийских карбонатных пород и мраморов, сохранивших отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ палеоокеана.

А – современные арагонитовые осадки, К – современные низкомагнезиальные кальциты, LA-AR – архейские известняки и кальциты, LA-PR – палеопротерозойские известняки, Dm-AR + PR – архейские и палеопротерозойские доломиты. Пунктирными линиями на рисунках (а) и (б) показаны границы, отделяющие область наименее измененных кальцитов для неопротерозойских карбонатных пород (Кузнецов и др., 2003, 2014, 2018; Семихатов и др., 2004, 2009). Синие кружки – кальцитовые мраморы Рускеалы, красные квадраты – доломитовые мраморы.

ский и др., 2006, 2012; Кузнецов и др., 2006; Melezhik et al., 2006, 2009, 2015; Frimmel, 2010; Хабаров, Вараксина, 2011; Sial et al., 2019 и др.). Однако средние значения величины $\delta^{18}\text{O}$ в образцах более древних палеопротерозойских карбонатных пород, которые используют для реконструкции Sr- и С-изотопных характеристик морской воды, составляют: $-8.1 \pm 2.5\text{\textperthousand}$ для доломитов и $-10.2 \pm 4\text{\textperthousand}$ для известняков (Veizer, Hoefs, 1976; Veizer et al., 1990; Bekker et al., 2003a, 2003b; Melezhik et al., 2004; Frauenstein et al., 2009). Возможной причиной такого различия могла быть более высокая температура морской воды в палеопротерозое (Veizer et al., 1990), что приводило к осаждению карбонатных осадков с величиной $\delta^{18}\text{O}$ на 2–3% ниже, чем в океанах неопротерозоя и фанерозоя (рис. 9).

Первичное значение $\delta^{13}\text{C}$ в карбонатных осадках и породах в зоне диагенеза практически не изменяется из-за высокого содержания углерода в минерале по сравнению с концентрацией углерода в диагенетических растворах (Moore, 1989; Banner, Hanson, 1990). Критические нарушения исходных С-изотопных систем происходят, как правило, при участии внешних гетерогенных водно-солевых и богатых CO_2 флюидов. Поступление таких флюи-

дов осуществляется по региональным проникаемым зонам на пике метаморфизма (Бушмин и др., 2020). Внешний флюид обычно внедряется либо в рассеянной форме путем просачивания в большом объеме породы, либо в виде фокусированного потока в узкой сдвиговой зоне. Внедрение внешнего флюида открывает геохимическую систему пород, в которых кристаллизуются новые силикатные минералы в термодинамическом равновесии со средой (Иванов, Бушмин, 2021). В случае закрытой системы карбонатные породы, метаморфизованные в амфиболитовой и даже гранулитовой фации, нередко хорошо сохраняют первичный изотопный состав углерода (Baker, Fallick, 1989; Melezhik et al., 2002, 2005, 2006). Тем не менее понижение значения $\delta^{13}\text{C}$ в мраморах возможно при изотопном обмене между карбонатными минералами и легким ($\delta^{13}\text{C} = -28 \pm 3\text{\textperthousand}$) органическим углеродом, который образуется после разрушения углеродистого вещества при температурах выше 400°C , переходя в графит. Смещение $\delta^{13}\text{C}$ в протерозойских графит-кальцитовых мраморах, метаморфизованных при температуре 650 – 780°C в ходе гренвильской орогении на Канадском щите, достигало 3–4% (Kitchen, Valley, 1995). Такой сценарий реализуется в породах с очень высоким содержанием углерода в си-

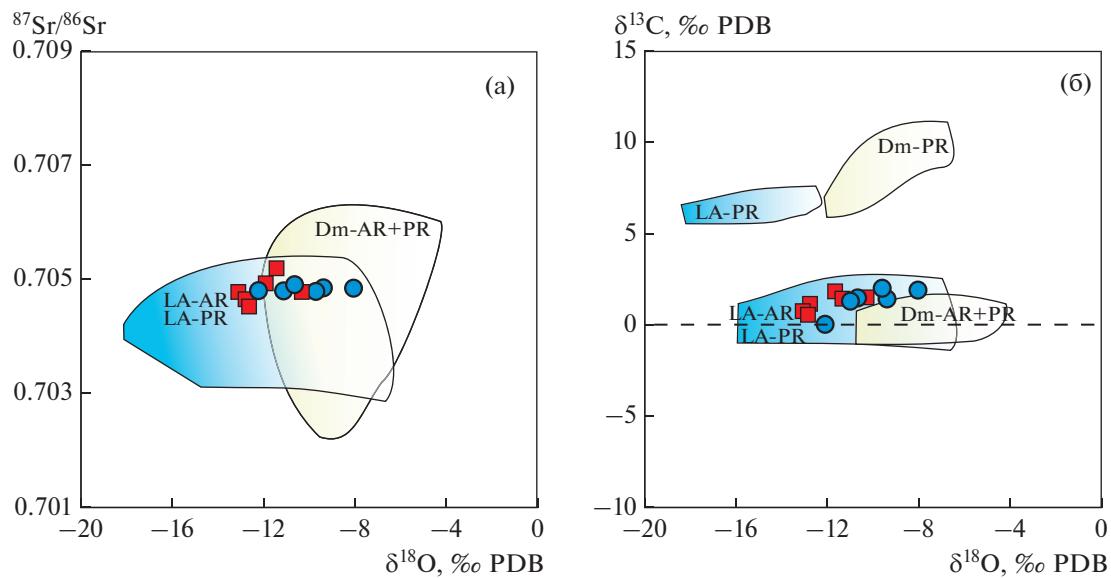


Рис. 9. Изотопные $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ – $\delta^{18}\text{O}$ (а) и $\delta^{13}\text{C}$ – $\delta^{18}\text{O}$ (б) диаграммы, построенные для метакарбонатных пород месторождения Рускеала.

Для сравнения с докембрийскими мелководно-морскими карбонатными породами и мраморами, сохранившими отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ палеоокеана, на диаграммы нанесены соответствующие поля, обозначения которых те же, что на рис. 8.

системе кальцит–графит – 10–25 мол. %. Поэтому использование чистого карбонатного материала без присутствия органического вещества (графита) минимизирует возможные искажения изотопно-углеродной системы за счет метаморфизма. Искажение первичной изотопной системы углерода возможно и в процессе частичного разложения карбонатов с равновесным отделением газообразной углекислоты (так называемая декарбонизация), при котором флюид обогащается изотопами ^{13}C и ^{18}O (Valley, 1986). Однако в данном процессе происходит не только формирование характерных минеральных парагенезисов, но и возникновение согласованного снижения величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в остаточном карбонатном материале, что позволяет надежно диагностировать процесс декарбонизации в измененных породах в координатах $\delta^{18}\text{O}$ – $\delta^{13}\text{C}$.

Оценка степени изотопно-геохимической сохранности мраморов месторождения Рускеала

Рускеальские мраморы содержат примесь (до 2%) “пылевидного графита”, равномерно распределенного между кристаллами карбоната в мелкозернистых разностях (Кицул, 1963). Рассеянное углеродистое вещество представляет собой захороненное остаточное органическое вещество, не окисленное в диагенезе. Дисперсное углероди-

стое вещество является широко распространенным компонентом в метакарбонатных и метапелитовых осадочных породах докембра, начиная с архея (Schidlowski et al., 1976; Veizer et al., 1990). Присутствие продуктов биогенного разложения в рускеальских мраморах ясно указывает на первично-осадочное происхождение метакарбонатных пород. Горизонтальная полосчатость кальцитовых и углеродистых доломитовых мраморов позволяет предполагать сохранение в этих породах, несмотря на сильные деформации, реликтовой первичной слоистости.

Еще одним важным отличительным признаком рускеальских метакарбонатных пород является очень низкое содержание силикатной примеси. Отсутствие терригенной примеси предполагает накопление карбонатных осадков на значительном удалении от континентальных областей сноса, активных поднятий и зон интенсивного поступления обломочного материала. В современных условиях подобные обстановки соответствуют шельфовым морям в фазах трансгрессии и высокой скорости карбонатного накопления.

Петрологическое исследование рускеальских осадочных карбонатов показало, что они подвергались метаморфизму амфиболитовой фации в условиях низких давлений и средних температур (550–600°C). В ходе перекристаллизации появи-

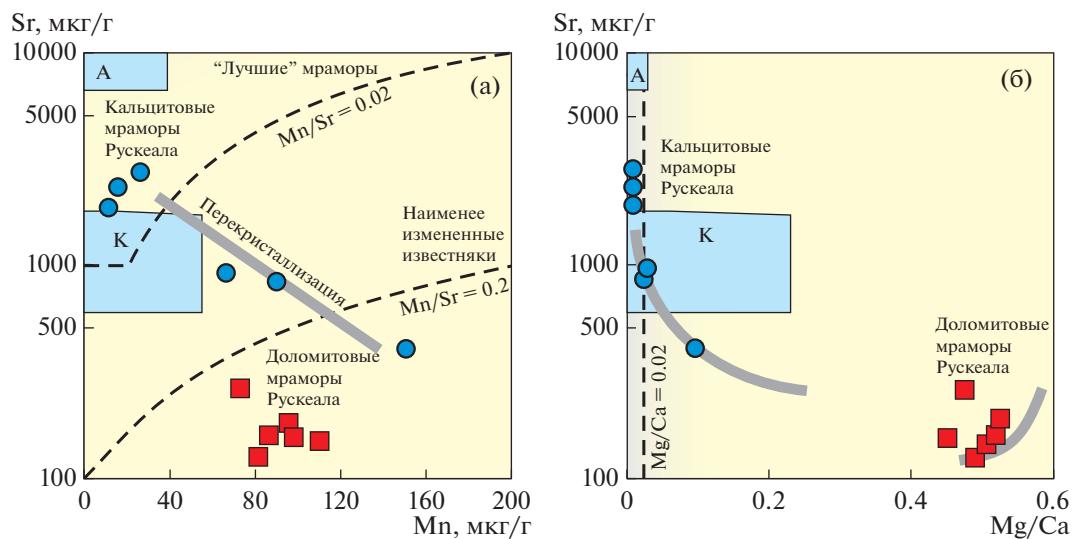


Рис. 10. Соотношения содержаний Sr и Mn (а) и содержания Sr и отношения (б) в метакарбонатных породах месторождения Рускеала в сравнении с современными арагонитовыми (А) и низкомагнезиальными кальцитовыми (К) осадками. Пунктирными линиями на рисунках показаны границы, отделяющие область наименее измененных известняков (Кузнецов и др., 2003, 2014, 2018; Семихатов и др., 2004, 2009) и “лучших” мраморов (Melezhik et al., 2013b; Горюхов и др., 2016), сохранивших отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ палеоокеана. Стрелками показано направление эпигенетической перекристаллизации карбонатных пород.

лось небольшое количество типично метаморфических минералов – преимущественно tremolитов, образованных путем реакции кальций-магнезиальных карбонатов с кварцем (вероятно, обломочного происхождения). Отсутствие других минеральных ассоциаций исключает привнос вещества извне в систему карбонатной породы. Более того, значительная мощность толщи рускеальских мраморов (до 600 м) могла препятствовать существенному проникновению внешних флюидов в пределах изученной части месторождения. Таким образом, есть все основания полагать, что осадочные карбонаты были перекристаллизованы без существенного участия внешних флюидов, и основными факторами перекристаллизации являлись повышенные давление и температура.

Высокая концентрация Sr в кальцитовых мраморах (до 2790 мкг/г) в сочетании с низким содержанием Mg (менее 1%) позволяет предполагать, что исходный карбонатный осадок включал арагонит. Доломитовые мраморы месторождения Рускеала содержат примесь кальцита, который представляет собой либо реликт первичной, либо продукт вторичной диагенетической карбонатной генерации. Концентрация Sr в доломитовых мраморах существенно меньше, чем в чистых кальцитовых мраморах (122–256 мкг/г, соответственно), но все же значительно выше, чем в рифейских доломитах

(рис. 8). Содержания Mn (10–90 мкг/г) и Fe (160–640 мкг/г) в большинстве образцов кальцитовых мраморов сравнимы с таковыми в наименее измененных известняках позднего протерозоя и даже современных карбонатных осадках (рис. 10). В доломитовых мраморах содержание Mn очень низкое (70–110 мкг/г), хотя содержание Fe повышается до 1600–3600 мкг/г. Значения величины $\delta^{18}\text{O}$ в большинстве кальцитовых мраморов изменяются в интервале $-10.9\ldots-8.1\text{\textperthousand}$. Однако в доломитовых мраморах и в одном образце кальцитового мрамора с tremolитом они снижаются до $-13.2\ldots-10.2\text{\textperthousand}$ (табл. 1). Наблюдаемое различие $\delta^{18}\text{O}$ в кальцитах и доломитах исключает когенетическое осаждение известковой и доломитовой фаз, поскольку равновесное соотношение величин $\delta^{18}\text{O}$ в морских доломитах и известняках характеризуется более высокими (на $1\text{--}2\text{\textperthousand}$) значениями этой величины в доломитах (Veizer, Hoefs, 1976). Повышенное содержание Fe и пониженные значения $\delta^{18}\text{O}$ в доломитах и образце кальцита с tremolитом указывают на их более глубокую эпигенетическую (метаморфическую) перекристаллизацию.

Изучение кальцитовых мраморов в норвежских каледонидах показало, что породы способны сохранять изотопный состав Srprotoосадка даже в условиях амфиболитовой фации метаморфизма (Melezhik et al., 2002, 2003, 2013b). Для рекон-

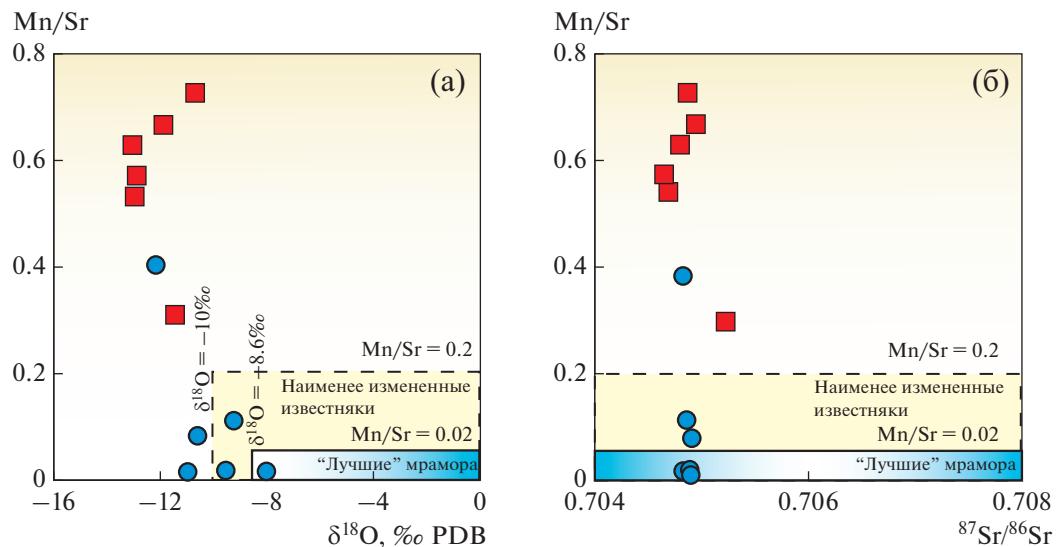


Рис. 11. Соотношения величин Mn/Sr и $\delta^{18}\text{O}$ (а) и отношений Mn/Sr и $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (б) в мраморах Рускеалы в сравнении с областью наименее измененных известняков и “лучших” мраморов, сохранивших отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ палеоокеана. Условные обозначения см. на рис. 10.

структурни Sr-изотопной характеристики осадка рекомендовано использовать породы с содержаниями SiO_2 и Al_2O_3 , не превышающими 5 и 1% соответственно. При этом концентрация Sr в карбонатной составляющей образца должна быть выше 1000 мкг/г, Mn – менее 50 мкг/г, значение $\delta^{18}\text{O}$ более чем -8.6‰ , а отношения Mg/Ca, Mn/Sr и Rb/Sr – ≤ 0.02 , ≤ 0.02 и ≤ 0.0001 соответственно (Melezik et al., 2013b). Эти критерии значительно строже тех ($\text{Mg/Ca} < 0.024$, $\text{Mn/Sr} < 0.2$ и $\text{Fe/Sr} < 5$), которые используются для Rb-Sr систем наименее измененных неметаморфизованных известняков (Кузнецов и др., 2014). Предложенное критическое значение $\delta^{18}\text{O} = -8.6\text{‰}$ для неопротерозойских “лучших” мраморов выглядит несколько завышенным в случае палеопротерозойских метаосадочных карбонатных пород. Как упоминалось выше, карбонатные осадки палеопротерозойского возраста могли иметь пониженные (на 2–3‰) значения $\delta^{18}\text{O}$, чем карбонаты неопротерозойского возраста (Veizer et al., 1990). Одним из подтверждений этому служат значения величины $\delta^{18}\text{O}$ в рускеальских кальцитах с $\text{Mn/Sr} < 0.1$, которые удовлетворяют критерию наименее измененных известняков (рис. 11). Значения $\delta^{18}\text{O}$ в таких мраморах варьируют в пределах $-8.1\text{...}-10.9\text{‰}$.

Большинство образцов кальцитовых мраморов месторождения Рускеала удовлетворяют изотопно-геохимическим критериям сохранности для Rb-Sr систем в неметаморфизованных известняках и только три (обр. K14-15, K14-18 и

K14-20) отвечают критериям сохранности, принятым для “лучших” мраморов (рис. 10). К сожалению, в нашем распоряжении имеются не все необходимые сведения для оценки сохранности Rb-Sr систем, в частности, неизвестны содержания SiO_2 и Al_2O_3 в некарбонатном материале мраморов. Однако в связи с небольшой долей некарбонатной примеси в упомянутых образцах (табл. 1) роль этих данных здесь не существенна. Важно отметить, что величины первичных отношений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ во всех кальцитовых мраморах хорошо согласуются между собой – 0.70482–0.70489. Это позволяет рассматривать кальцитовые мраморы месторождения Рускеала как материал, перспективный для получения Sr-изотопных характеристик среди седиментации людиковийских карбонатных осадков.

Диапазон первичных отношений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0.70463–0.70492) в изученных доломитовых мраморах лишь немного шире диапазона этих отношений в кальцитовых мраморах (табл. 1, рис. 11) и практически совпадает с ним. Только один образец доломита с относительно высокой долей силикатной примеси (до 7%) отличается повышенным значением $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0.70529). Эти данные представляют безусловный интерес потому, что для доломитов в настоящее время еще не существует геохимических критериев оценки сохранности Rb-Sr систем. Однако следует отметить, что значения одного из важных геохимических параметров рускеальских доломитов – отношение Mn/Sr

(0.28–0.75) – согласуются с этими величинами в наименее измененных ятулийских доломитах как туломозерской свиты Карельского кратона (0.3–1.5, Kuznetsov et al., 2010), так и куэтсярвинской свиты Кольского кратона (0.3–0.5, Кузнецов и др., 2011). Такие же низкие значения Mn/Sr (0.26–1.1) отмечены в наименее измененных доломитах мицярской свиты, использованных для реконструкции Sr-изотопных характеристик неопротерозойского океана (Кузнецов и др., 2006). Значения отношения Mn/Sr в рускеальских доломитах также значительно ниже таковых в палеопротерозойских наименее измененных доломитах Канадского щита: 2.5 в формации Нешфорк (Bekker et al., 2003a) и 2.7 в формации Олдер (Кузнецов и др., 2003). Более высокие значения отношения Mn/Sr наблюдались и в раннерифейских доломитах Ана-барского массива, которые оказались пригодными для использования значений $\delta^{13}\text{C}$ и $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в этих породах в хемостратиграфических построениях (Покровский, Виноградов, 1991; Горохов и др., 2018, 2019). Таким образом, значения отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в рускеальских доломитовых мраморах с незначительной силикатной примесью и низкими значениями Mn/Sr вполне вписываются в общую базу данных Sr-изотопной хемостратиграфии для протерозойских океанов.

Пониженные значения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в некоторых образцах доломитов (0.70463–0.70492), по сравнению с кальцитами (0.70482–0.70489), объясняются либо седиментологическими, либо диагенетическими факторами. В первом случае известковые и доломитовые отложения могли представлять разные литологические пачки, поэтому значения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в них отражают незначительные кратковременные вариации этого отношения в палеобассейне. На диагенетическую (метаморфическую) перекристаллизацию указывает отсутствие изотопного равновесия кислорода, ожидаемого в случае когенетичного осаждения кальцит–доломит. Перекристаллизация доломитов могла происходить в присутствии флюида, который представлял собой морскую воду, прореагировавшую с вулканогенным веществом основных пород сортавальской серии с низким отношением $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ около 0.703–0.704. Пример существования таких формационных вод описан в мезозойском вулканогенно-осадочном бассейне Альберта, Западная Канада (Connolly et al., 1990).

Изменение первичного значения $\delta^{13}\text{C}$ в рускеальных мраморах, по-видимому, контролировалось условиями метаморфизма и количеством углеродистого органического вещества. Относительно невысокие температуры (550–600°C) и

низкие давления на пике метаморфизма не привели к образованию кристаллического графита в мраморах месторождения Рускеала, в отличие от ситуации в гренвильских мраморах Центрального Адирондака. Углеродистое вещество в мелкозернистых доломитовых мраморах сохранило тонкодисперсную структуру, близкую к первично-осадочному состоянию. Более того, среднее содержание органического углерода в кальцитовых и доломитовых мраморах месторождения Рускеала не превышает 1 мол. %. Лишь в нескольких небольших пачках содержание углерода в системе доломит–графит повышается до 8 мол. % (Кицул, 1963), что значительно меньше, чем в гренвильских мраморах Адирондака (10–25 мол. %, Kitchener, Valley, 1995). Таким образом, метаморфическое искажение первичных значений $\delta^{13}\text{C}$ в чистом (бессиликатном) карбонатном материале с незначительным присутствием графита можно считать минимальным.

Обзор вариаций величины $\delta^{13}\text{C}$ в наименее измененных морских архейских и палеопротерозойских карбонатных породах показывает, что большинство из них попадает в достаточно узкий интервал $0 \pm 2\%$ (рис. 9), за исключением “ломагунди–ятулийской” эпохи в палеопротерозое (Veizer et al., 1990; Юдович и др., 1990; Karhu, 1993; Bekker et al., 2003a, 2003b; Melezhik et al., 2004, 2007, 2013a; Кузнецов и др., 2019). Это дает основание считать, что величины $\delta^{13}\text{C}$ в рускеальных неизмененных карбонатных породах сортавальской серии действительно могли находиться в интервале $+0.6\ldots+2.1\%$.

Геохимическое и хемостратиграфическое значение полученных изотопных данных

Рускеальные мраморы представляют собой метаморфизованные карбонатные осадки, слагающие верхнюю часть сортавальской серии людиковийского надгоризонта в Северном Приладожье (Кратц, 1963; Кицул, 1963).

Содержание стронция в образце кальцитового мрамора из карьера Рускеала впервые было определено методом изотопного разбавления в работе (обр. 2 из (Герлинг, Шуколюков, 1957)). Содержание стронция в этом образце оказалось равным 0.17%, что согласуется со средней концентрацией стронция в кальцитовых мраморах 1530 мкг/г, полученной в нашей работе (табл. 1), и свидетельствует о высоком качестве аналитических исследований в середине прошлого века. С учетом эффектов фракционирования на масс-спектрометре МС-2М и погрешностей измерения пределы вариаций изотопного отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в обр. 2 из ра-

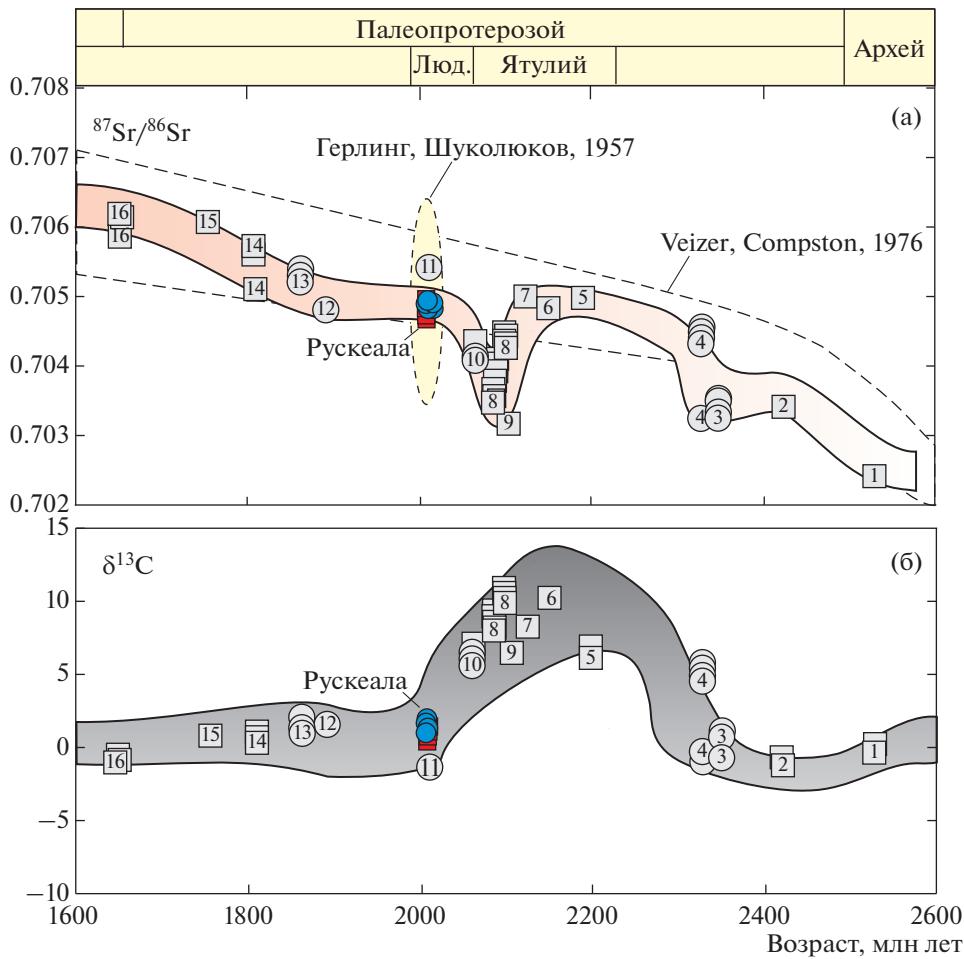


Рис. 12. Значение величин $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ и $\delta^{13}\text{C}$ в наименее измененных метаосадочных карбонатных породах сортавальской серии на фоне вековых вариаций отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ и величины $\delta^{13}\text{C}$ в палеопротерозойском океане (Veizer et al., 1990; Karhu, 1993; Горохов и др., 1998; Bekker et al., 2003a, 2003b; Кузнецов и др., 2003, 2011, 2018, 2019; Kuznetsov et al., 2010; Melezhik et al., 2004, 2007, 2013a).

Люд. – людиковий.

Формации и свиты: 1 – Гамохан, надсерия Трансвааль; 2 – Гандарелла, серия Мина; 3 – темрюкская, центрально-приазовская серия, 4 – Душланд, серия Претория; 5 – Кона, серия Шоколад; 6 – Олдер, надсерия Каниаписко; 7 – Нешфорк, надсерия Сноупасс; 8 – туломозерская, ятулий; 9 – Фехо-де-Фуни, серия Мина; 10 – күэтсяринская, печенгская серия; 11 – заонежская, людиковий; 12 – Коулес Лейк, надсерия Коронейшн; 13 – Уцинги, серия Питея; 14 – Дац Крик, серия Уайллу; 15 – Олбанел, серия Мисстасини; 16 – серия Макартур. Кальцитовые мраморы Рускеалы (сортавальской серии) показаны синими кружками, доломитовые мраморы – красными квадратами; серые кружки – кальциты, серые квадраты – доломиты.

боты (Герлинг, Шуколюков, 1957) составляют 0.7034–0.7063 (рис. 12а). Эти данные были использованы в качестве первой отечественной попытки провести реконструкцию изотопного состава Sr в раннедокембрийском океане при изучении архей-протерозойских карбонатных пород. К сожалению, точность масс-спектрометров того времени не позволила определить изотопный состав стронция в рускеальском мраморе с меньшей аналитической погрешностью. Относительно повышенное значение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в мраморе, по мнению авторов этой пионерской работы, предполагало, что породы “заражены” инородным стронцием. Это породило временное разочарование в использовании мраморов для целей изотопной хемостратиграфии. Однако через несколько десятилетий было установлено, что полученное значение согласуется с интервалом значений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в палеопротерозойских карбонатных породах (Veizer, Compston, 1976).

Проведенное на современном уровне комплексное изотопно-геохимическое и петрологическое изучение рускеальных мраморов в настоящей

работе позволило выявить небольшую группу образцов, пригодных для реконструкции Sr- и C-изотопных характеристик палеопротерозойского океана. Значение первичного отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в морских карбонатных осадках сортавальской серии заключено в диапазоне 0.70482–0.70489 и не выходит за узкие пределы 0.70463–0.70492 (рис. 12а). Следует отметить, что полученные Sr-изотопные данные представляют третью географическую точку в пределах Фенноскандинавского щита, где обнаружены неизмененные карбонатные породы, пригодные для реконструкции изотопного состава стронция в палеопротерозойском океане. Предыдущие две точки характеризовали ятульский надгоризонт и расположены в Северном Прионежье (0.70343–0.70442, туломозерская свита, Горохов и др., 1998; Kuznetsov et al., 2010) и Печенгском прогибе (0.70407–0.70431, куэтсярвинская свита, Melezlik et al., 2004; Кузнецов и др., 2011). Для людиковийского надгоризонта ранее было опубликовано лишь одно значение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в кальцитовой конкреции из вулканогенно-терригенной заонежской свиты Карельского кратона, которое позволяло оценить лишь верхний предел этого отношения (0.70534) в людиковийском палеобассейне (Кузнецов и др., 2012).

Значения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, полученные для людиковийского горизонта на территории Северного Приладожья, продолжают кривую вариаций отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, которое в ломагунди-ятульскую эпоху 2.06–2.20 млрд лет назад колебалось от 0.70302 до 0.70495 (Горохов и др., 1998; Bekker et al., 2003а, 2003б; Kuznetsov et al., 2010; Кузнецов и др., 2018). В конце ятулии (2.06–2.09 млрд лет назад) величина $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в океане достигла минимума 0.70343 и начала быстро повышаться до 0.70431 (рис. 12а). Если учесть наши новые данные по сортавальским карбонатам, это отношение повысилось в людиковии (1.99–2.06 млрд лет назад) до 0.70463–0.70492. Резкий рост отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в океане был вызван затуханием рифтогенеза после раскола суперконтинента Кенорленд в конце раннего палеопротерозоя, и, вероятно, увеличением объема (“зрелости”) континентальной коры, а также усилившим континентального выветривания на рубеже около 2 млрд лет назад из-за повышения доли свободного кислорода в земной атмосфере 2.32 млрд лет назад (Bekker et al., 2004; Melezlik et al., 2013а). Важно отметить, что людиковий стал граничным рубежом, после которого значение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в океане не опускалось ниже 0.70460. Таким образом, именно на этом рубеже произошел этап нового прироста континен-

тальной коры, состав которой отличался от коры позднего архея и раннего палеопротерозоя.

Значения $\delta^{13}\text{C}$ в большинстве рускеальских мраморов изменяются от +0.6 до +2.1‰ (рис. 12б) и попадают в интервал, опубликованный ранее для метакарбонатных пород этого горизонта (от +1.0 до +2.3‰, Karhu, 1993). Эти данные подтверждают значительное понижение $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ в людиковийских морских осадках 2.06–1.88 млрд лет назад, сменившее эпоху глобальной ломагунди-ятульской положительной изотопной аномалии $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ (Schidlowski et al., 1976; Melezlik, Fallick, 1996; Melezlik et al., 2007, 2013а).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мраморы месторождения Рускеала представляют собой уникальный геологический объект, который стал наглядной моделью для изучения процессов метаморфизма осадочных карбонатных пород и реконструкции первичных изотопно-геохимических характеристик палеопротерозойского океана. Превращение рускеальских осадочных карбонатных пород в мраморы зависело от исходного минерального состава карбонатного осадка, условий седиментации и особенностей захоронения осадка, наличия силикатных примесей и проницаемости породы для внешнего флюида.

Карбонатные породы сортавальской серии были метаморфизованы на уровне ставролитовых (среднетемпературных) субфаций амфиболитовой фации. Значения давления 3–5 кбар и температуры 550–600°C для tremolite-diopside-containing кальцит-доломитовых мраморов согласуются с условиями формирования минеральных парагенезисов в метапелитах ладожской серии в районе Рускеала.

Изотопно-геохимическая характеристика кальцитовых и некоторых доломитовых мраморов отвечает геохимическим критериям сохранности Rb-Sr и C-изотопных систем неметаморфизованных осадочных карбонатных пород. Этот факт и преимущественно изохимический характер метаморфизма определяют способность рускеальских мраморов быть источником хемостратиграфической информации о формировании карбонатных осадков в древнем океане.

Геохимические особенности метакарбонатных пород сортавальской серии (месторождение Рускеала) предполагают, что исходный карбонатный осадок был сложен арагонитом (протолит кальцитовых мраморов) и высокомагнезиальным кальцитом (протолит доломитовых мраморов). Карбонатное накопление происходило в обшир-

ном палеобассейне, удаленном от области континентального сноса, при относительно высокой скорости седиментации и захоронения осадка.

На основании изотопно-geoхимического изучения мраморов месторождения Рускеала (верхний горизонт сортавальской серии) оценены значения $\delta^{13}\text{C}$ и впервые получены сведения об изотопном составе стронция в свекофенном океане, который обрамлял Карельский кратон с юго-запада (в современных координатах). Значение $\delta^{13}\text{C}$ в океане около 1.9–2.0 млрд лет назад составляло $+1.5 \pm 1\%$, а отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.70463–0.70492$. В глобальном масштабе, полученные Sr-изотопные данные демонстрируют этап увеличения доли радиогенного ^{87}Sr в океане около 2 млрд лет назад после распада суперконтинента Кенорленд и усиления континентального выветривания. Значения $\delta^{13}\text{C}$ показывают, что с людиковия начался С-изотопный стазис, который продлился в океане около миллиарда лет до конца мезопротерозоя.

Благодарности. Авторы благодарят Б.Г. Покровского за ценные замечания, позволившие улучшить рукопись.

Финансовые источники. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (геохимия и изотопы Sr в карбонатных породах – РНФ № 18-17-00247), петрологическое исследование проведено в рамках Госзадания (НИР 0132-2019-0013).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Балтыбаев Ш.К., Левченков О.А., Левский Л.К. Свекофенний пояс Фенноскандии: пространственно-временная корреляция раннепротерозойских эндогенных процессов. СПб.: Наука, 2009. 328 с.

Бушмин С.А., Вапник Е.А., Иванов М.В. и др. Флюиды гранулитов высоких давлений // Петрология. 2020. Т. 28. № 1. С. 23–54.

Галимов Э.М., Мигдисов А.А., Ронов А.Б. Вариации изотопного состава карбонатного и органического углерода осадочных пород в истории Земли // Геохимия. 1975. № 3. С. 323–342.

Геология и петрология свекофеннид Приладожья // Под. ред. В.А. Глебовицкого. СПб.: Изд. СПб. ун-та, 2000. 200 с.

Герлинг Э.К., Шуколюков Ю.А. Определение абсолютного возраста по соотношению изотопов $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в осадочных породах // Геохимия. 1957. № 3. С. 187–190.

Горохов И.М., Семихатов М.А., Баскаков А.В. и др. Изотопный состав стронция в карбонатных породах рифея, венда и нижнего кембрия Сибири // Стратиграфия. Геол. корреляция. 1995. Т. 3. № 1. 3–33.

Горохов И.М., Кузнецов А.Б., Мележик В.А. и др. Изотопный состав стронция в верхнеятульских доломи-

тах туломозерской свиты, Юго-Восточная Карелия // Докл. АН. 1998. Т. 360. № 4. С. 533–536.

Горохов И.М., Кузнецов А.Б., Овчинникова Г.В. и др. Изотопный состав Pb, Sr, O и C в метакарбонатных породах дербинской свиты (Восточный Саян): хемостратиграфическое и геохронологическое значение // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2016. Т. 24. № 1. С. 1–20.

Горохов И.М., Кузнецов А.Б., Константинова Г.В. и др. Карбонатные породы пограничных рифей-вендинских отложений Анабарского поднятия: изотопная ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) систематика и хемостратиграфические следствия // Докл. АН. 2018. Т. 482. № 4. С. 434–438.

Горохов И.М., Кузнецов А.Б., Семихатов М.А. и др. Раннерифейская билляхская серия Анабарского поднятия (Северная Сибирь): изотопная C-O геохимия и Pb-Pb возраст доломитов // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2019. Т. 27. № 5. С. 19–35.

Демидов Н.Ф., Кратц К.О. О ритмичной слоистости ладожской сланцевой толщи в Юго-Западной Карелии // Изв. Карельского и Кольского филиалов АН СССР. 1958. № 5. С. 3–9.

Дубинина Е.О., Чугаев А.В., Иконникова Т.А. и др. Источники вещества и флюидный режим формирования кварц-карбонатных жил на месторождении золота Сухой Лог, Байкало-Патомское нагорье // Петрология. 2014. Т. 22. № 4. С. 1–32.

Дубинина Е.О., Крамчанинов А.Ю., Силантьев С.А., Бортников Н.С. Влияние скорости осаждения на изотопный состав ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ и ^{88}Sr) карбонатных постройек поля Лост Сити (Срединно-Атлантический хребет, 30° с.ш.) // Петрология. 2020. Т. 28. № 4. С. 1–32.

Дюфур М.С., Кольцов А.Б., Золотарев А.А., Кузнецов А.Б. Корундсодержащие метасоматиты Центрального Памира // Петрология. 2007. Т. 15. № 2. С. 160–177.

Иванов М.В., Бушмин С.А. Термодинамическая модель флюидной системы $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ при $P-T$ параметрах средней и нижней коры // Петрология. 2021. Т. 29. № 1. С. 90–103.

Кицул В.И. Петрология карбонатных пород ладожской формации. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 171 с.

Кратц К.О. Геология карелид Карелии (Тр. ЛАГЕД АН СССР, Вып. 16). М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1963. 211 с.

Кузнецов А.Б., Мележик В.А., Горохов И.М. и др. Изотопный состав Sr в нижнепротерозойских карбонатах с аномально высоким содержанием ^{13}C , надсерия Каниаписко, Лабрадорский трог Канадского щита // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2003. Т. 11. № 3. С. 3–14.

Кузнецов А.Б., Семихатов М.А., Маслов А.В. и др. Sr- и C-изотопная хемостратиграфия типового разреза верхнего рифея (Южный Урал): новые данные // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2006. Т. 14. № 6. С. 25–53.

Кузнецов А.Б., Горохов И.М., Овчинникова Г.В. и др. Rb-Sr и U-Pb систематика метаосадочных карбонат-

ных пород: палеопротерозойская куэтсярвинская свита Печенгского зеленокаменного пояса, Кольский полуостров // Литология и полез. ископаемые. 2011. № 2. С. 170–184.

Кузнецов А.Б., Горохов И.М., Мележик В.А. и др. Изотопный состав Sr в нижнепротерозойских карбонатных конкрециях, заонежская свита юго-восточной Карелии // Литология и полез. ископаемые. 2012. № 4. С. 360–375.

Кузнецов А.Б., Семихатов М.А., Горохов И.М. Возможности стронциевой изотопной хемостратиграфии в решении проблем стратиграфии верхнего протерозоя (рифеля и венда) // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2014. Т. 22. № 6. С. 3–25.

Кузнецов А.Б., Семихатов М.А., Горохов И.М. Стронциевая изотопная хемостратиграфия: Основы метода и его современное состояние // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2018. Т. 26. № 4. С. 3–23.

Кузнецов А.Б., Лобач-Жученко С.Б., Каулина Т.В., Константинова Г.В. Палеопротерозойский возраст карбонатных пород и трондьемитов центрально-приазовской серии: Sr-изотопная хемостратиграфия и U-Pb геохронология // Докл. АН. 2019. Т. 484. № 6. С. 725–728.

Матреничев А.В., Матреничев В.А. Петрология людиковского вулканизма Онежской структуры и Раахе-Ладожской зоны. Балтийский щит // Сб. ИГГД РАН. Под ред. В.С. Абушкевича, Н.А. Алфимовой. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2010. С. 223–255.

Овчинникова Г.В., Кузнецов А.Б., Мележик В.А. и др. Pb-Pb возраст ятулийских карбонатных пород: туломозерская свита Юго-Восточной Карелии // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2007. Т. 15. № 4. С. 20–33.

Покровский Б.Г., Буякайте М.И., Кокин О.В. Геохимия изотопов С, О, Sr и хемостратиграфия неопротерозойских отложений севера Енисейского кряжа // Литология и полез. ископаемые. 2012. № 2. С. 197–220.

Покровский Б.Г., Виноградов В.И. Изотопный состав стронция, кислорода и углерода в верхнедокембрийских карбонатах западного склона Анабарского поднятия (р. Котуйкан) // Докл. АН СССР. 1991. Т. 320. № 5. С. 1245–1250.

Покровский Б.Г., Мележик В.А., Буякайте М.И. Изотопный состав С, О, Sr и S в позднедокембрийских отложениях Патомского комплекса, Центральная Сибирь. Сообщение 1. Результаты, изотопная стратиграфия и проблемы датирования // Литология и полез. ископаемые. 2006. № 5. С. 505–530.

Подковыров В.Н., Семихатов М.А., Кузнецов А.Б. и др. Изотопный состав карбонатного углерода в стратотипе верхнего рифеля (каратавская серия Южного Урала) // Стратиграфия. Геол. корреляция. 1998. Т. 6. № 4. С. 3–19.

Светов А.П., Свириденко Л.П. Стратиграфия докембрия Карелии. Сортавальская серия свекокарелид Приладожья. Петрозаводск: Карельский научный центр, 1992. 152 с.

Семихатов М.А., Кузнецов А.Б., Подковыров В.Н. и др. Юдомский комплекс стратотипической местности: С-изотопные хемостратиграфические корреляции и соотношение с вендром // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2004. Т. 12. № 5. С. 3–29.

Семихатов М.А., Кузнецов А.Б., Маслов А.В. и др. Стратотип нижнего рифеля – бурзянская серия Южного Урала: литостратиграфия, палеонтология, геохронология, Sr- и С-изотопные характеристики карбонатных пород // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2009. Т. 17. № 6. С. 17–45.

Соколов В.А., Галдубина Л.П. Людиковий – новое стратиграфическое подразделение нижнего протерозоя Карелии // Докл. АН СССР. 1982. Т. 267. № 1. С. 187–190.

Стратиграфия докембрая КАССР (архей, нижний протерозой). Петрозаводск: КФАН СССР, 1984. 115 с.

Хабаров Е.М., Вараксина И.В. Строение и обстановки формирования мезопротерозойских нефтегазоносных карбонатных комплексов запада Сибирского кратона // Геология и геофизика. 2001. Т. 52. № 8. С. 1173–1198.

Шульдинер В.И., Козырева И.В., Балтыбаев Ш.К. Возрастное и формационное расчленение раннедокембрийских образований Северо-Западного Приладожья // Стратиграфия. Геол. корреляция. 1996. Т. 4. № 3. С. 11–22.

Юдович Я.Э., Макарихин В.В., Медведев П.В., Суханов Н.В. Изотопные аномалии углерода в карбонатах карельского комплекса // Геохимия. 1990. № 7. С. 972–978.

Baker A.J., Fallick A.E. Evidence for CO₂ infiltration in granulite-facies marbles from Lofoten-Vesterålen, Norway // Earth Planet. Sci. Lett. 1988. V. 91. № 1–2. P. 132–140.

Baker J., Holland T., Powell R. Isograds in internally buffered systems without solid solutions: principles and examples // Contrib. Mineral. Petrol. 1991. V. 106. № 2. P. 170–182.

Banner J.L., Hanson G.N. Calculation of simultaneous isotopic and trace element variations during water-rock interaction with applications to carbonate diagenesis // Geochim. Cosmochim. Acta. 1990. V. 54. № 11. P. 3123–3137.

Bekker A., Karhu J.A., Eriksson K.A., Kaufman A.J. Chemostratigraphy of the Paleoproterozoic carbonate successions of the Wyoming Craton: tectonic forcing of biogeochemical change? // Precambrian Res. 2003a. V. 120. № 3–4. P. 279–325.

Bekker A., Sial A.N., Karhu J.A. et al. Chemostratigraphy of carbonates from Minas Supergroup, Quadrilatero Ferifero (Iron Quadrangle), Brazil: a stratigraphic record of Early Proterozoic atmospheric, biogeochemical and climatic change // Amer. J. Sci. 2003b. V. 330. № 10. P. 865–904.

Bekker A., Holland H.D., Wang P.-L. et al. Dating the rise of atmospheric oxygen // Nature. V. 427. 2004. P. 117–120.

Berman R.G. Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system Na₂O–K₂O–CaO–MgO–FeO–Fe₂O₃–Al₂O₃–SiO₂–TiO₂–H₂O–CO₂ // J. Petrol. 1988. V. 29. № 2. P. 445–522.

- Berman R.G.* winTWQ (version 2.3): A software package for performing internally-consistent thermobarometric calculations // *Geol. Surv. Canada*. 2007. Open File 5462, revised.
- Bolhar R., Hofmann A., Woodhead J. et al.* Pb- and Nd-isotope systematics of stromatolitic limestones from the 2.7 Ga Ngezi Group of the Belingwe Greenstone Belt: constraints on timing of deposition and provenance // *Precambrian Res.* 2002. V. 114. № 3–4. P. 277–294.
- Boulvais P., Fourcade S., Gruau G. et al.* 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) // *Chem. Geol.* 1998. V. 150. P. 247–262.
- Bucher K., Frey M.* Petrogenesis of metamorphic rocks. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 1994. 319 p.
- Bushmin S.A., Glebovitsky V.A.* Scheme of mineral facies of metamorphic rocks and its application to Fennoscandian shield with representative sites of orogenic gold mineralization // *Transactions of Karelian Res. Centre RAS. Precambrian Geol. Ser.* 2016. № 2. P. 3–27.
- Carmichael D.M.* Univariant mixed-volatile reactions; pressure-temperature phase diagrams and reaction isograds // *Can. Mineral.* 1991. V. 29. № 4. P. 741–754.
- Connolly C.A., Walter L.M., Baadsgaard H., Longstaffe F.J.* Origin and evolution of formation waters, Alberta Basin, Western Canada Sedimentary Basin. II. Isotope systematics and water mixing // *Applied Geochemistry*. 1990. V. 5. P. 397–413.
- Connolly J.A.D., Trommsdorff V.* Petrogenetic grids for metacarbonate rocks: pressure-temperature phase-diagram projection for mixed-volatile systems // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1991. V. 108. № 1–2. P. 93–105.
- Eggert R.G., Kerrick D.M.* Metamorphic equilibria in the siliceous dolomite system: 6 kbar experimental data and geologic implications // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1981. V. 45. № 7. P. 1039–1049.
- Farquhar J., Zerkle A.L., Bekker A.* Geological constraints on the origin of oxygenic photosynthesis // *Photosynthesis Research*. 2011. V. 107. № 1. P. 11–36.
- Faure G.* Principles of Isotope Geology. 2nd ed. N.Y.: Wiley and Sons, 1986. 589 p. Русский перевод: Фор Г. Основы изотопной геологии. М.: Мир, 1989. 590 с.
- Flowers G.C., Helgeson H.C.* Equilibrium and mass transfer during progressive metamorphism of siliceous dolomites // *Amer. J. Sci.* 1983. V. 283. № 3. P. 230–286.
- Frauenstein F., Veizer J., Beukes N. et al.* Transvaal Supergroup carbonates: Implications for Paleoproterozoic $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ records // *Precambrian Res.* 2009. V. 175. № 1/4. P. 149–160.
- Frimmel H.E.* On the reliability of stable carbon isotopes for Neoproterozoic chemostratigraphic correlation // *Precambrian Res.* 2010. V. 182. № 4. P. 239–253.
- Gast P. W.* Abundance of ^{87}Sr during geologic time // *Geol. Soc. Amer. Bull.* 1955. V. 66. № 11. P. 1149–1453.
- Ghent E.D., O'Neil J.R.* Late Precambrian marbles of unusual carbon-isotope composition, southeastern British Columbia // *Can. J. Earth Sci.* 1985. V. 22. № 3. P. 324–329.
- Gorokhov I.M., Varshavskaya E.S., Kutyavin E.P., Lobach-Zhuchenko S.B.* Preliminary Rb-Sr geochronology of the North Ladoga Region, Soviet Karelia // *Eclogae Geol. Helv.* 1970. V. 63. № 1. P. 95–104.
- Karhu J.A.* Paleoproterozoic evolution of the carbon isotope ratios of sedimentary carbonates in the Fennoscandian Shield // *Geol. Sur. Finland Bull.* 1993. № 371. P. 1–87.
- Kerrick D.M.* Review of metamorphic mixed-volatile ($\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$) equilibria // *Amer. Mineral.* 1974. V. 59. № 7–8. P. 729–762.
- Kitchen N.E., Valley J.W.* Carbon isotopic thermometry in marbles of the Adirondack Mountains, New York // *J. Metamorph. Geol.* 1995. V. 13. № 5. P. 577–594.
- Kretz R.* Symbols of rock-forming minerals // *Amer. Mineral.* 1983. V. 68. № 1–2. Part II. P. 277–279.
- Kuznetsov A.B., Melezhik V.A., Gorokhov I.M. et al.* Sr-isotopic composition of Paleoproterozoic ^{13}C -rich carbonate rocks: the Tulomozero Formation, SE Fennoscandian Shield // *Precambrian Res.* 2010. V. 182. № 4. P. 300–312.
- Kuznetsov A.B., Gorokhov I.M., Melezhik V.A.* Sr-isotopes in sedimentary carbonates // *Reading the Archive of Earth's Oxygenation. V. 3: Global Events and the Fennoscandian Arctic Russia – Drilling Early Earth Project.* Eds. V.A. Melezhik, L.R. Kump, A.E. Fallick et al. Heidelberg: Springer, 2013. P. 1459–1467.
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-29670-3>
- Luttrell A., Bolton E.W., Rye D.M.* A kinetic model of metamorphism: an application to siliceous dolomites // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2004. V. 146. № 5. P. 546–565.
- Maheshwari A., Sial A.N., Gaucher C. et al.* Global nature of the Paleoproterozoic Lomagundi carbon isotope excursion: A review of occurrences in Brazil, India, and Uruguay // *Precambrian Res.* 2010. V. 182. № 4. P. 274–299.
- Masch L., Heuss-Assbichler S.* Decarbonation reactions in siliceous dolomites and impure limestones // *Eds. G. Voll, J. Töpel, D.R.M. Pattison, F. Seifen. Equilibrium and Kinetics in Contact Metamorphism.* Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 1991. P. 211–227.
- Mason R.* Petrology of the metamorphic rocks. London: Unwin Hyman, 1990. 2nd ed. 230 p.
- Melezhik V.A., Fallick A.E.* A widespread positive $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ anomaly at around 2.33–2.06 Ga on the Fennoscandian Shield: A paradox? // *Terra Nova*. 1996. V. 8. № 2. P. 141–157.
- Melezhik V.A., Roberts D., Gorokhov I.M. et al.* Isotopic evidence for a complex Neoproterozoic to Silurian rock assemblage in the North-Central Norwegian Caledonides // *Precambrian Res.* 2002. V. 114. № 1/2. P. 55–86.
- Melezhik V.A., Zwaan B.K., Motuzka G. et al.* New insights into the geology of high-grade Caledonian marbles based on isotope chemostratigraphy // *Norwegian J. Geol.* 2003. V. 83. P. 209–242.
- Melezhik V.A., Fallick A.E., Kuznetsov A.B.* Palaeoproterozoic, rift-related, ^{13}C -rich, lacustrine carbonates, NW Russia. Part II: Global isotopic signal recorded in the lacustrine

- dolostone // *Transactions of the Royal Society of Edinburgh, Earth Sciences*. 2004. V. 95. № 3/4. C. 423–444.
- Melezhik V.A., Roberts D., Fallick A.E. et al.* Geochemical preservation potential of high-grade calcite marble versus dolomite marble: implication for isotope chemostratigraphy // *Chem. Geol.* 2005. V. 216. № 3–4. P. 203–224.
- Melezhik V.A., Kuznetsov A.B., Fallick A.E. et al.* Depositional environments and an apparent age for the Geci meta-limestones: constraints on geological history of northern Mozambique // *Precambrian Res.* 2006. V. 148. № 1/2. P. 19–31.
- Melezhik V.A., Huhma H., Condon D.J. et al.* Temporal constraints on the Paleoproterozoic Lomagundi-Jatuli carbon isotopic event // *Geology*. 2007. V. 35. № 7. P. 655–658.
- Melezhik V.A., Pokrovsky B.G., Fallick A.E. et al.* Constraints on $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of Late Ediacaran seawater: insights from Siberian high-Sr limestones // *J. Geol. Soc. London*. 2009. V. 166. P. 183–191.
- Melezhik V.A., Fallick A.E., Martin A.P. et al.* The Palaeoproterozoic Perturbation of the Global Carbon Cycle: The Lomagundi-Jatuli Isotopic Event // *Reading the Archive of Earth's Oxygenation. Global Events and the Fennoscandian Arctic Russia – Drilling Early Earth Project (FAR-DEEP)*. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 2013a. V. 3. P. 1111–1150.
- Melezhik V.A., Roberts D., Gjelle S. et al.* Isotope chemostratigraphy of high-grade marbles in the Rognan area, North-Central Norwegian Caledonides: a new geological map, and tectonostratigraphic and palaeogeographic implications // *Norwegian J. Geol.* 2013b. V. 93. № 3. P. 107–150.
- Melezhik V.A., Ihlen P.M., Kuznetsov A.B. et al.* Pre-Sturtian (800–730 Ma) depositional age of carbonates in sedimentary sequences hosting stratiform iron ores in the Uppermost Allochthon of the Norwegian Caledonides: a chemostratigraphic approach // *Precambrian Res.* 2015. V. 261. P. 272–299.
- Metz P., Trommsdorff V.* On phase equilibria in metamorphosed siliceous dolomites // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1968. V. 18. № 4. P. 305–309.
- Metzger A.A.Th.* Die Kalksteinlagerstätten von Ruskeala in Ostfinnland // *Bulletin de la Commission Géologique de Finlande*. 1925. № 74. 24 s.
- Moore C.H.* Carbonate diagenesis and porosity // *Developments in Sedimentology*. Amsterdam: Elsevier, 1989. V. 46. 338 p.
- Puchtel I.S., Arndt N.T., Hofmann A.W. et al.* Petrology of mafic lavas within the Onega plateau, central Karelia: evidence for 2.0 Ga plume-related continental crustal growth in the Baltic Shield // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1998. V. 130. № 2. P. 134–153.
- Puchtel I.S., Brügmann G.E., Hofmann A.W.* Precise Re-Os mineral isochron and Pb-Nd-Os isotope systematics of a mafic-ultramafic sill in the 2.0 Ga Onega plateau (Baltic Shield) // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1999. V. 170. № 4. P. 447–461.
- Ray J.S., Veizer J., Davis W.J.* C, O, Sr and Pb isotope systematics of carbonate sequences of the Vindhyan Super-group, India: age, diagenesis, correlations and implications for global events // *Precambrian Res.* 2003. V. 121. № 1/2. P. 103–140.
- Satish-Kumar M., Miyamoto T., Hermann J. et al.* Pre-metamorphic carbon, oxygen and strontium isotope signature of high-grade marbles from the Lützow-Holm Complex, East Antarctica: apparent age constraints of carbonate deposition // *Geol. Soc. Spec. Publ. London*. 2008. V. 308. P. 147–164.
- Schidlowski M., Eichmann R., Junge C.E.* Carbon isotope geochemistry of the Precambrian Lomagundi carbonate province, Rhodesia // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1976. V. 40. № 4. P. 449–455.
- Scholle P.A., Arthur M.A.* Carbon isotopic fluctuations in Cretaceous pelagic limestones: potential stratigraphic and petroleum exploration tool // *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull.* 1980. V. 64. P. 67–87.
- Sial A.N., Gaucher C., Ramkumar M., Ferreira V.P.* Chemostratigraphy as a formal stratigraphic method // *Chemostratigraphy Across Major Chronological Boundaries*. American Geophysical Union. Geophysical Monograph 240, First Edition. 2019. P. 3–25.
- Spooner E. T.C.* The strontium isotopic composition of seawater, and seawater–oceanic crust interaction // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1976. V. 31. № 1. P. 167–174.
- Trommsdorff V., Connolly J.A.D.* Constraints on phase diagram topology for the system $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1990. V. 104. № 1. P. 1–7.
- Trommsdorff V., Evans B.W.* Antigorite-ophicarbonates: Phase relations in a portion of the system $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1977. V. 60. № 1. P. 39–56.
- Valley J.W.* Stable isotope geochemistry of metamorphic rocks // Eds. J.W. Valley, H.P. Taylor, J.R. O'Neil. Stable isotopes in High Temperature Geological Processes. Rev. Mineral. Geochem. Mineral. Soc. Amer. 1986. V. 16. P. 445–490.
- Veizer J., Compston W.* $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in Precambrian carbonates as an index of crustal evolution // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1976. V. 40. № 8. P. 905–914.
- Veizer J., Hoefs J.* The nature of $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ secular trends in sedimentary carbonate rocks // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1976. V. 40. № 11. P. 1387–1395.
- Veizer J., Holser W.T., Wilgus C.K.* Correlation of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ and $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ secular variations // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1980. V. 44. P. 579–587.
- Veizer J., Clayton R.N., Hinton R.W.* Geochemistry of Precambrian carbonates: 3-shelf seas and non-marine environments of the Archean // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1990. V. 54. № 10. P. 2717–2729.
- Walter M.R., Veeres J.J., Calver C.R. et al.* Dating the 840–544 Ma Neoproterozoic interval by isotopes of strontium, carbon and sulfur in seawater and some interpretative models // *Precambrian Res.* 2000. V. 100. № 1. P. 371–433.
- Wickman F.E.* Isotope ratios – a clue to the age of certain marine sediments // *J. Geol.* 1948. V. 56. № 1. P. 61–66.
- Winkler H.G.F.* Petrogenesis of Metamorphic Rocks. N.Y.: Springer-Verlag, 5th ed. 1979. 348 p.

Sr- and C-Chemostratigraphy Potential of the Paleoproterozoic Sedimentary Carbonates under Mid-Temperature Metamorphism: the Ruskeala Marble, Karelia

A. B. Kuznetsov¹, I. M. Gorokhov¹, P. Ya. Azimov¹, and E. O. Dubinina²

¹Institute of Precambrian Geology and Geochronology, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russia

²Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

The first comprehensive petrological and isotope-geochemical study of marble from upper level of the Sortavala Group has been carried out in the northeastern part of the Ruskeala deposit in the Northern Ladoga area. The petrological study revealed that the carbonate rocks of the Sortavala Group underwent metamorphism of mid-temperature low-pressure amphibolite facies. The mineral paragenesis of Ruskeala marble was formed at temperature of 550–600°C and pressure of ~3–5 kbar in equilibrium with a mixed water-carbon dioxide fluid with $X_{\text{CO}_2} \sim 0.5\text{--}0.8$. Dolomite marble contains admixture (up to 2%) of finely disseminated carbonaceous matter and about 8–15% of calcite. Dolomite contains small amounts of Mn (70–110 ppm) and Fe (1600–3600 ppm) and is rich in Sr (122–256 ppm). The primary $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio in dolomite lies in the range of 0.70465–0.70522, $\delta^{13}\text{C}$ value falls within the range between +0.6...+1.9‰, and $\delta^{18}\text{O}$ between –13.2...–10.2‰ (V-PDB). Calcite marbles are free of carbonaceous matter, have a very low contents of Mg (0.2–0.8%), Mn (10–90 ppm) and Fe (160–640 ppm) and are very rich in Sr (850–2750 ppm). The primary $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio in calcite marble ranges from 0.70482 to 0.70489, $\delta^{13}\text{C}$ from 1.5 to 2.1‰, and $\delta^{18}\text{O}$ from –10.9 to 8.1‰ (V-PDB). Marble with tremolite has higher $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio up to 0.70522, whereas the $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values in silicate-rich marble decrease to 0.1 and -12.2‰, respectively. The metamorphism of Ruskeala carbonate was essentially isochemical process. As a consequence calcite and dolomite marbles have retained the unique Sr and C chemostratigraphic potential for the reconstruction of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $\delta^{13}\text{C}$ in the Paleoproterozoic seawater, despite some mid-temperature amphibolite facies metamorphic alteration. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio in the Svecofennian ocean about 1.9–2.0 Ga was in the range of 0.70463–0.70492, and $\delta^{13}\text{C}$ value was $+1.5 \pm 1\text{\%}$. New Sr-isotope data record an increase in radiogenic Sr input into the ocean about 2 billion years ago. This input probably resulted from the growth of continental crust and increased intensity of its weathering. The $\delta^{13}\text{C}$ in Ludikovian carbonates represents the beginning of C-isotope stasis in ocean after the Lomagundi-Jatulian anomaly of $^{13}\text{C}_{\text{carb}}$.

Keywords: marble, regional metamorphism, Northern Ladoga, strontium isotopes, carbon isotopes, Paleoproterozoic, Ludikovi