

УДК 552.46:551.71:550.93

Sr- и С-ИЗОТОПНАЯ ХЕМОСТРАТИГРАФИЯ МЕТАКАРБОНАТНЫХ ПОРОД ПАЛЕОПРОТЕРОЗОЙСКОЙ СОРТАВАЛЬСКОЙ СЕРИИ, ФЕННОСКАНДИНАВСКИЙ ШИТ, СЕВЕРНОЕ ПРИЛАДОЖЬЕ

© 2021 г. И. М. Горохов¹, *, А. Б. Кузнецов¹, П. Я. Азимов¹,
Е. О. Дубинина², И. М. Васильева¹, Н. Г. Ризванова¹

¹Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, Санкт-Петербург, Россия

²Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия

*e-mail: igorokhov@inbox.ru

Поступила в редакцию 25.05.2020 г.

После доработки 17.07.2020 г.

Принята к публикации 26.08.2020 г.

Впервые получены Sr-изотопные данные и новые С-изотопные характеристики для метакарбонатных пород сортавальской серии Фенноскандинавского щита. Метакарбонатные породы нижнего карбонатного горизонта этой серии представлены осадками мелководных частично изолированных палеобассейнов, а карбонатные отложения верхнего горизонта — осадками дистальной части обширного морского палеобассейна. Первичное отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в кальцитовых мраморах нижнего карбонатного горизонта заключено в пределах 0.70761–0.71015 (участок Ристиниеми) и 0.71274–0.71292 (участок Импилахти), а в верхнем горизонте варьирует в интервалах 0.70482–0.70489 (кальцитовые мрамора Рускеалы), 0.70463–0.70522 (доломитовые мрамора Рускеалы) и 0.70483–0.70493 (кальцитовые мрамора острова Ювень). На основе геохимической оценки сохранности изотопных систем метакарбонатных пород выявлены образцы, сохранившие первичные метки палеопротерозойской морской воды. Установлено существенное различие значений $\delta^{13}\text{C}$ в мраморах нижнего (+3.8...+7.7‰, Импилахти и Ристиниеми) и верхнего (–2.2...+2.1‰, Рускеала и Ювень) карбонатных горизонтов серии. Изотопный состав углерода из мраморов сортавальской серии свидетельствует об отложении нижнего карбонатного горизонта в конце ятулийской эпохи, а верхнего горизонта — в людиковийскую эпоху. Изменение величины Th/U в метаморфизованных карбонатах нижнего (4.3–7.1) и верхнего (0.1–0.32) карбонатных горизонтов отражает смену слабоокислительных условий среды седиментации ятулийского типа на восстановительные условия людиковийского типа. Впервые получена Sr-изотопная характеристика для свекофеннского океана в людиковийское время (1.9–2.06 млрд лет назад) — 0.70463–0.70493. Увеличение отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в океане в постятулийскую эпоху отражает глобальный рост континентальной коры около 2 млрд лет назад.

Ключевые слова: хемотратиграфия, карбонатные породы, ятулий, людиковий, Фенноскандинавский щит

DOI: 10.31857/S0869592X21020022

ВВЕДЕНИЕ

Геологические события, определяемые тектонической эволюцией земной коры в пределах Фенноскандинавского щита в раннем палеопротерозое, отразились в формировании двух различных структурно-вещественных комплексов — ятулийского (2.3–2.06 млрд лет) и людиковийского (2.06–1.95 млрд лет). Последний на территории Северного Приладожья представлен сортавальской серией (Соколов, Галдобина, 1982; Стратиграфия..., 1984; Галдобина, Мележик, 1986; Галдобина, 1987; Светов, Свириденко, 1992; Шульдинер и др., 1996; Куликов и др., 2011). В пределах Фенноскандинавского щита палеофаціальная история осадочных бассейнов при переходе от ятулия к людико-

вию отмечена сменой эпиконтинентальных мелководных морей с широким распространением строматолитов и эвапоритов на глубоководные впадины с накоплением тонкозернистых осадков, обогащенных рассеянным органическим веществом (Соколов и др., 1970; Галдобина, 1987; Филиппов и др., 1995; Ахмедов и др., 1996; Melezhik et al., 1999a, 1999b, 2004, 2013a; Голубев и др., 2010). В людиковии произошло максимальное раскрытие свекофеннского океана, расположенного (в современной системе координат) к юго-западу от Карельского кратона. В геодинамическом масштабе на рубеже ятулия и людиковия произошел окончательный распад архейского суперконтинента Кенорлэнд.

Ятулийско-людиковийский переход включает также одно из самых важных геохимических событий раннего протерозоя — смену окислительного цикла углерода, который характеризовался строматолитовым карбонатным седиментогенезом, на восстановительный цикл, выразившийся в значительном накоплении свободного органического углерода (Голубев и др., 2010; Melezhik et al., 2013a; Strauss et al., 2013). Глобальная ломагундиятулийская положительная изотопная аномалия карбонатного углерода сменилась резким понижением $\delta^{13}\text{C}$ в людиковийских карбонатных осадках. Это событие хорошо изучено в ятулийских и людиковийских отложениях в пределах Карельского и Кольского кратонов Фенноскандинавского щита (Юдович и др., 1990; Karhu, 1993; Melezhik, Fallick, 1996; Melezhik et al., 1999a, 1999b, 2004; Črne et al., 2014; Kreitsmann et al., 2019). Изотопный состав стронция неплохо изучен в карбонатных отложениях ятулийского горизонта Карельского и Кольского кратонов (Горохов и др., 1998; Melezhik et al., 2004; Kuznetsov et al., 2010; Кузнецов и др., 2011). Однако для морских палеобассейнов людиковия сведения об отношении $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ практически отсутствуют из-за того, что людиковийские карбонатные образования в пределах кратонов очень редки и представлены лишь цеменитами в терригенных отложениях, а также кальцитовыми и доломитовыми конкрециями (Кузнецов и др., 2012). В связи с этим метакарбонатные породы сортавальской серии представляют значительный интерес для Sr- и C-хемостратиграфического изучения.

Осадочно-вулканогенная сортавальская серия обнажается в области сочленения двух крупных структур Фенноскандинавского щита: Карельского кратона и Свекофеннского аккреционного орогена (Геология..., 2000). Отложения серии вскрыты в обрамлении гранитогнейсовых куполов в Северном Приладожье (Eskola, 1949). Сортавальская серия включает два горизонта метаосадочных карбонатных пород разной мощности от 25 до 600 м (Галдобина, Мележик, 1986; Светов, Свириденко, 1992).

Для получения Sr- и C-хемостратиграфической информации о метакарбонатных породах сортавальской серии в настоящей работе применен подход, включающий идентификацию образцов с наименее нарушенными Rb—Sr и C-изотопными системами на основе геохимических критериев. Оценка уровня метаморфизма изучаемой карбонатной последовательности выполнена на основе минеральных парагенезисов силикатных и силикатно-карбонатных пород приладожского региона. С помощью полученных Sr- и C-изотопных данных нами уточнен возраст верхнего и нижнего карбонатных горизонтов сортавальской серии. Результаты изучения изотопного состава стронция, углерода

и кислорода и величины Th/U в карбонатных породах серии позволили получить новую информацию о геохимической характеристике морских палеобассейнов в переходный период от ятулия к людиковию.

ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

Северное Приладожье расположено на юго-восточном фланге Раахе-Ладужской шовной зоны — области сочленения двух крупных структур Фенноскандинавского щита: архейского Карельского кратона и нижнепротерозойского Свекофеннского аккреционного орогена (Геология..., 2000). Нижний структурно-стратиграфический этаж здесь образуют неоархейские гранитогнейсы краевой части Карельского кратона, выступающие на поверхность в виде обрамленных гранитогнейсовых куполов (Eskola, 1949). Эти гранитогнейсы были вовлечены в палеопротерозойский метаморфизм и деформации, которые и привели к формированию куполов (Ладужская..., 2020). В основании верхнего структурно-стратиграфического этажа лежат супракристалльные породы сортавальской серии (Галдобина, Мележик, 1986; Светов, Свириденко, 1992), обнажающиеся на поверхности в обрамлении куполов и вдоль края Карельского кратона возле северной границы Раахе-Ладужской зоны (рис. 1).

Разрез сортавальской серии в обрамлении куполов начинается с маломощного (0–40 м) горизонта полевошпатовых амфиболитов, кварцитов и кварц-биотитовых сланцев (Предовский и др., 1967; Хазов, 1973). Выше располагается первый (нижний) карбонатный горизонт, достигающий мощности 25–100 м и сложенный преимущественно силикатно-карбонатными породами, реже мраморами, с прослоями амфиболитов и амфиболовых сланцев (мощностью до 7–8 м), кварцитов и кварц-биотитовых сланцев. Карбонатные породы залегают на полевошпатовых амфиболитах, кварцитах, кварц-биотитовых сланцах и гнейсах или непосредственно контактируют с гранитогнейсами куполов. Среди мраморов выделяются доломитовые и кальцитовые разновидности. Следующий горизонт (100–400 м) сложен главным образом амфиболовыми сланцами с прослоями полевошпатовых амфиболитов, силикатно-карбонатных пород, кварцитов и графитизированных сланцев. Он, в свою очередь, перекрывается вторым (верхним) карбонатным горизонтом мощностью 5–120 м (Trüstedt, 1907; Кицул, 1963; Karhu, 1993), а на северо-западе в районе пос. Рускеала — до 600 м (Кицул, 1963; Хазов, 1973). Этот горизонт сложен доломитовыми и кальцитовыми мраморами, силикатно-карбонатными и известково-силикатными (диопсид-тремолитовыми) породами с прослоями амфиболовых и кварц-биотитовых сланцев (Галдобина, 1987). Наибольшая мощность пород сорта-

вальской серии, в том числе карбонатных, известна в Рускеальском антиклинальном поднятии в северо-западном обрамлении Кирьяволахтинского купола. Текстуры, петро- и геохимические особенности амфиболовых пород сортавальской серии указывают на их вулканогенную природу (Светов, Свириденко, 1992; Геология..., 2000). Таким образом, несмотря на присутствие некоторого количества метаосадочных пород, главную массу сортавальской серии в Приладожье составляют метаморфизованные вулканы основного состава — толеитовые базальты и их туфы, измененные, превращенные большей частью в амфиболовые сланцы, местами с прослоями метакоматиитов, метаандезитов и метадацитов (Шульдинер и др., 1996; Матреничев и др., 2004).

Как сказано выше, судя по имеющимся к настоящему времени геологическим и изотопным данным, породы сортавальской серии относятся к людиковию. Людиковийский надгоризонт, представленный в соседней Онежской структуре заонежской и суйсарской свитами, был выделен для обозначения толщи вулканогенно-осадочных пород, перекрывающих в пределах Карельского кратона существенно доломитовые отложения ятулия (2.30–2.06 млрд лет). Возраст ятулийских доломитов туломозерской свиты в Заонежье (2.09 ± 0.07 млрд лет; Овчинникова и др., 2007) можно рассматривать как максимальное возрастное ограничение для людиковийского надгоризонта. Вулканогенно-осадочный разрез заонежской свиты людиковия формировался в интервале 2.06–1.97 млрд лет назад (Puchtel et al., 1998, 1999; Hannah et al., 2008; Martin et al., 2015). Породы людиковия несогласно перекрываются калевийскими граувакковыми песчаниками и алевролитами, а также разнообразными терригенными, первично-глинистыми, кремнистыми и карбонатными породами (Геология..., 1982; Melezhik et al., 1999b, 2015), содержащими примесь рассеянного органического вещества.

Геохронологическое изучение метавулканитов собственно сортавальской серии пока не привело к получению надежных результатов. Имеющиеся датировки вулканических процессов для этой серии колеблются от 1.96–1.99 млрд лет (U–Pb данные для цирконов из сортавальских метадацитов и дайки метагаббро, рассматриваемой как подводящий канал вулканитов; Геология..., 2000) до 2.07–2.10 млрд лет (Sm–Nd метод по валовым пробам вулканогенных пород; Матреничев, Матреничев, 2010). Минимальный предел возраста сортавальских вулканитов определяется U–Pb (SHRIMP) возрастом диоритов, прорывающих сортавальскую серию и низы перекрывающей ее ладожской серии (1.92 млрд лет; Матреничев и др., 2006).

Сортавальская серия в пределах Северного Приладожья перекрывается породами ладожской

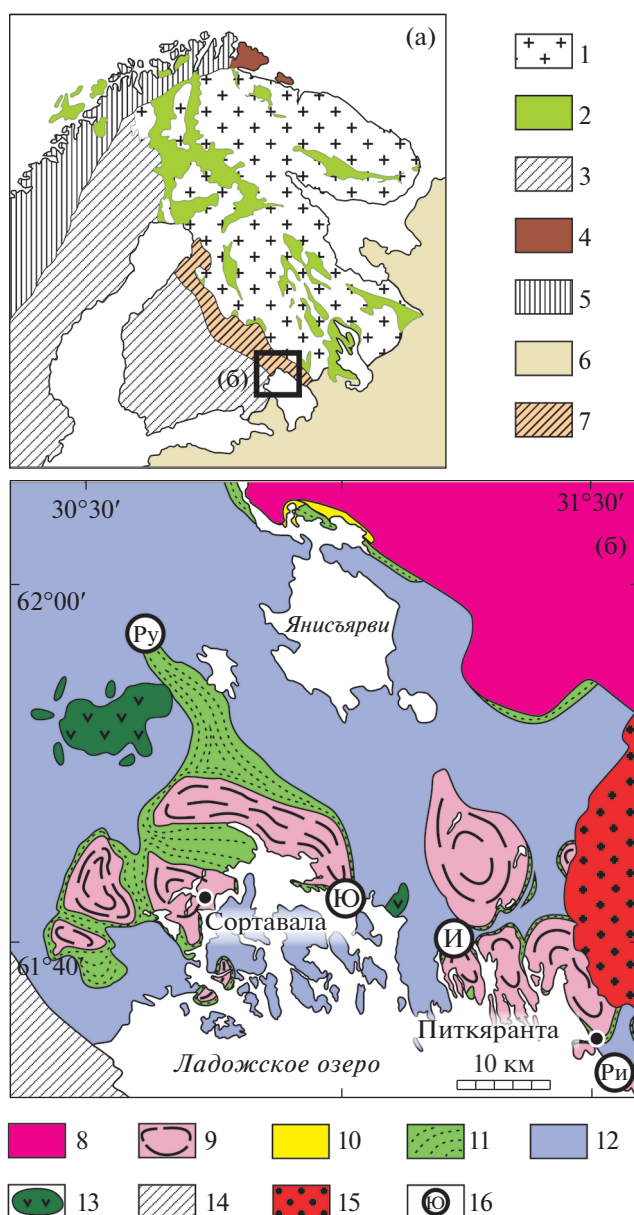


Рис. 1. Упрощенная геологическая схема Фенноскандинавского щита (а) и геологическое строение Северного Приладожья (б).

1 — архейский фундамент; 2 — палеопротерозой; 3 — свекофенниты; 4 — неопротерозой; 5 — каледониды; 6 — палеозойский чехол; 7 — Раахе-Ладожская зона; 8 — кристаллические породы архейского Карельского кратона; 9 — архейские гранитоиды в ядрах куполов; 10 — карбонаты, ятулий; 11 — метавулканиты и метаосадки сортавальской серии, людиковий; 12 — метатерригенные породы ладожской серии, калевий; 13 — палеопротерозойские интрузивные породы основного-ультраосновного состава; 14 — свекофенниты Приозерской зоны; 15 — мезопротерозойские граниты рапакиви; 16 — участки опробования мраморов сортавальской серии (И — Импилахти, Ри — Ристиниеми, Ру — Рускеала, Ю — Ювень).

серии, относимой к калевию (1.95–1.80 млрд лет). Ладожская серия представлена в основном терригенными породами грауваккового и аргиллитового состава (Кратц, 1963; Котова и др., 2009) с флишевыми и флишеидными текстурами, указывающими на их турбидитовую природу (Демидов, Кратц, 1958). Среди отложений ладожской серии в незначительных объемах присутствуют карбонатные и вулканогенные породы.

1.85–1.88 млрд лет назад (Gorokhov et al., 1970; Балтыбаев и др., 2009) породы сортавальской и ладожской серий вместе с породами фундамента подверглись зональному региональному метаморфизму андалузит-силлиманитовой фациальной серии, интенсивность которого нарастала с севера на юг от зеленосланцевой до высокотемпературной амфиболитовой и гранулитовой фаций (Геология..., 2000). Метаморфическая зональность в общем конформна краю Карельского кратона, хотя и имеет более сложную конфигурацию. В зонах, отвечающих условиям эпидот-амфиболитовой и низкотемпературной части амфиболитовой фаций, основные и средние вулканы превращены в амфиболиты и амфиболовые сланцы, граувакки и песчаники – в биотитовые и гранат-биотитовые сланцы, аргиллиты – в гранат-биотитовые сланцы с глиноземистыми минералами (ставролитом, андалузитом, кордиеритом, силлиманитом, мусковитом), а известняки и доломиты – в мрамора. В южной части зонального комплекса сланцы переходят в гнейсы, подвергнутые мигматизации. Метаморфизм амфиболитовой фации и сопряженные деформации привели к образованию упомянутых гранитогнейсовых куполов, обрамленных осадочно-вулканогенными толщами сортавальской и ладожской серий (Геология..., 2000; Ладожская..., 2020).

Карбонатные породы сортавальской серии в Северном Приладожье представлены преимущественно доломитовыми и кальцит-доломитовыми, реже кальцитовыми мраморами (Кицул, 1963). Мрамора часто имеют серый цвет (от светло-серого до практически черного) из-за примеси рассеянного углеродистого вещества, в отличие от развитых в протерозойских впадинах Карельского кратона карбонатных пород туломозерской свиты ятулия, которым рассеянные вроски гематита придают розовый цвет (Ахмедов и др., 1996). Это различие отражает разные обстановки осадконакопления. Ятулийские карбонатные осадки отлагались в мелководных эпиконтинентальных и периодически пересыхавших бассейнах типа себкхи и в мелководных лагунах во время максимальных трансгрессий (Melezhik et al., 1999a; Kuznetsov et al., 2010). Накопление карбонатных осадков сортавальской серии происходило в относительно глубоководном палеобассейне, значительно удаленном от области континентального сноса, при вы-

сокой скорости седиментации и захоронения осадка (Кузнецов и др., 2021).

Мрамора Северного Приладожья почти всегда содержат силикатную составляющую, представленную преимущественно Са–Mg силикатными минералами, главным образом тремолитом, диопсидом или форстеритом – в зависимости от уровня метаморфизма (Кицул, 1963; Кузнецов и др., 2021), реже К- и Al-содержащими минералами – флогопитом, полевыми шпатами, гранатами, вплоть до перехода к карбонатно-силикатным породам, в которых силикатные минералы преобладают над карбонатами. Наиболее обогащены силикатами породы первого карбонатного горизонта, среди которых чистые мрамора практически отсутствуют. Породы второго карбонатного горизонта по содержанию силикатов могут существенно различаться, но среди них есть и чистые мрамора, особенно в районе Рускеалы и острова Ювень (Калкисаари) в устье р. Янисйоки, где эти мрамора разрабатывались в качестве облицовочного камня. Присутствие силикатов в мраморах и силикатно-карбонатных породах отражает первичную примесь кремнезема в осадочном протолите или же связано с метасоматическим изменением карбонатных пород под воздействием метаморфических флюидов. Вблизи Салминского плутона гранитов рапакиви и интрузий позднеорогенных плагиомикроклиновых гранитоидов в обрамлении Йокирантского и Латвасюринского куполов (вблизи государственной границы) мрамора подверглись интенсивному скарнированию с образованием известковых и магнезиальных скарнов с редкометалльной минерализацией (Гавриленко, Калининцева, 1991; Ларин и др., 1991; Металлогения..., 1999).

Карбонатные породы в обрамлении гранито-гнейсовых куполов, особенно мрамора в северо-западной части Рускеальского поднятия, существенно деформированы (рис. 2а, 2б). Признаками этой деформации являются изоклинальные и колчано-новидные складки, линзование и будинаж карбонатных и карбонатно-силикатных пород. Интенсивная складчатость осложняет внутреннее строение карбонатных толщ в районе пос. Рускеала. Однако общее положение второго карбонатного горизонта в разрезе сортавальской серии, как и региональная стратиграфическая схема, сохраняется.

ПОЛОЖЕНИЕ ИЗУЧЕННЫХ РАЗРЕЗОВ

Образцы карбонатных пород, изученные в настоящей работе, отобраны на четырех участках – Рускеала, Ювень, Импилахти и Ристиниеми (рис. 1). Первый из них находится на периклинальном замыкании Рускеальской антиклинальной структуры, представляющей собой выступ пород сортавальской серии, протянувшийся от края

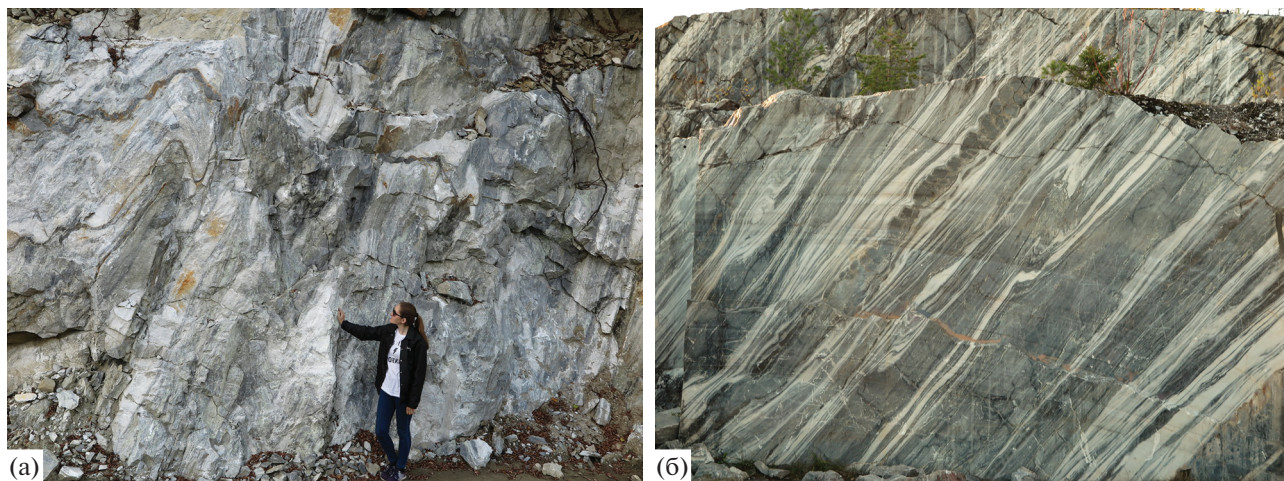


Рис. 2. Деформации в полосчатых доломитовых и кальцитовых мраморах участка Рускеала.

(а) — сжатые складки с крутопадающими осевыми плоскостями в мраморах; (б) — Z-образные складки, связанные со сдвиговыми деформациями в мраморах, и будиная силикатных (амфиболовых) прослоев. Серые полосы — мелкозернистые доломитовые мрамора, белые полосы — крупнозернистые кальцитовые мрамора.

Кирияволахтинского гранитогнейсового купола (крупнейшего из куполов Сортавальской группы) на северо-запад. Это единственная географическая точка в Северном Приладожье, где породы сортавальской серии значительно удалены от гранитогнейсовых куполов. Мрамора в районе Рускеалы образуют две карбонатные линзы — юго-западную и северо-восточную, обрамляющие замыкание структуры в западной части Приладожья (Metzger, 1925; Кицул, 1963). Образцы рускеальских мраморов были отобраны из северо-восточной линзы.

Второй участок — Ювень — расположен на небольшом островке в Ладожском озере в юго-восточном обрамлении того же Кирияволахтинского купола, вблизи устья р. Янисйоки. В отличие от Рускеалы, этот участок находится значительно ближе к гранитогнейсовому куполу. Здесь карбонатные породы расположены вблизи контакта с породами ладожской серии и так же, как и рускеальские мрамора, относятся ко второму карбонатному горизонту (рис. 3).

Участки Импилахти и Ристиниеми расположены в обрамлении гранитогнейсовых куполов Питкярантской группы: участок Импилахти — в северном обрамлении одноименного купола, участок Ристиниеми — в обрамлении Ристиниемского купола. На этих участках опробованы породы первого (нижнего) карбонатного горизонта, что подтверждается пространственной (первые десятки метров) близостью этих пород к гранитогнейсам куполов. Особенностью участка Ристиниеми является его расположение невдалеке от Салминского массива гранитов рапакиви, которые внедрились около 1.54–1.55 млрд лет назад и с которыми связан комплекс грейзенов и полиме-

таллических скарновых руд (Ларин и др., 1991; Металлогения..., 1999; Ризванова, Кузнецов, 2020). Наиболее значительное воздействие метасоматических флюидов на карбонатные породы сортавальской серии отмечено в районе Юляри-сти вблизи Питкяранты. Карбонатные породы на участке Ристиниеми превращены в магнезиальные скарны, в которых присутствуют фторсодержащие минералы группы гуммита и фторфлогопит (Пеков и др., 2008). Эти минералы не наблюдались в карбонатных породах вдали от Салминского массива.

По степени метаморфизма первые из трех участков близки — они лежат в пределах ставролитовой зоны метаморфизма, то есть в области средне-температурной амфиболовой фации низких дав-



Рис. 3. Полосчатые мрамора о. Ювень. Темные прослой сложены метатерригенными породами.

лений. Участок Ристиниеми расположен в низкотемпературной части зоны мигматитов. Степень мигматизации в метатерригенных породах ладожской серии, которая развита вблизи Ристиниеми, невысока, а присутствующие в них жилы лейкосом указывают на низкотемпературную границу зоны мигматитов. Во всех породах этих ступеней метаморфизма доломит в отсутствие кремнезема устойчив, а в присутствии в породе кремнезема происходит декарбонизация доломита с образованием Са–Mg силикатов (тремолита и диопсида). Устойчивость доломита и Са–Mg силикатов в системах $\text{CaCO}_3\text{--MgCO}_3\text{--SiO}_2\text{--H}_2\text{O--CO}_2$ в зависимости от соотношения компонентов, уровня метаморфизма и состава равновесного флюида рассмотрена в нашей работе (Кузнецов и др., 2021).

АНАЛИТИЧЕСКАЯ МЕТОДИКА

После растворения измельченных образцов в 1N HCl определение содержания Са и Mg в карбонатной составляющей мраморов выполняли весовым, а Mn и Fe – атомно-абсорбционным методом (табл. 1).

Концентрации Rb и Sr в валовых карбонатных составляющих пород (BCC) после растворения образца в 1N HCl и ионообменного выделения этих элементов определяли масс-спектрометрическим методом изотопного разбавления с применением смешанного индикатора $^{87}\text{Rb}\text{--}^{84}\text{Sr}$ (Горохов и др., 1998, 2016). Изотопные составы Rb измеряли в статическом режиме на многоколлекторном масс-спектрометре Finnigan Mat 261, а Sr – на многоколлекторном масс-спектрометре Triton TI. 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 ($2\sigma_{\text{ср}}$, $n = 26$) и 0.709211 ± 0.000005 ($2\sigma_{\text{ср}}$, $n = 20$). Первичное отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в образцах вычислено в предположении, что возраст сортавальских карбонатных пород равен 2.0 млрд лет (табл. 2).

Содержания тория и в нескольких образцах урана определяли методом ICP-MS (табл. 3). В других случаях для определения U использовали метод изотопного разбавления с индикатором ^{235}U . Измельченные образцы обрабатывали 0.5N HBr при комнатной температуре до полного растворения карбонатного материала, и выделяли U с помощью экстракционной смолы UTEVA SPEC (Овчинникова и др., 2012). Изотопный состав U определяли на многоколлекторном масс-спектрометре Triton TI. Уровень лабораторных загрязнений, определявшийся холостыми опытами, не превышал для U 0.005 нг.

Изотопный анализ С и О после разложения образцов пород в ортофосфорной кислоте при

95°C проводился на масс-спектрометре Delta V+ в режиме постоянного потока гелия с использованием периферийного комплекса GasBenchII с автосэмплером PAL. Точность изотопного анализа составляла ± 0.1 и $\pm 0.2\text{‰}$ (2σ) для величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ соответственно. Изотопный состав углерода выражен в международной шкале V-PDB, а изотопный состав кислорода – в шкале V-SMOW (табл. 1).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Образцы мраморов отобраны из нижнего (Импилхти и Ристиниеми) и верхнего (Рускеала и Ювень) карбонатных горизонтов сортавальской серии на восточном фланге Раахе-Ладожской зоны. Протолитами изученных пород являются доломит-кальцитовые карбонаты, причем за счет доломита и примеси кремнезема в ходе метаморфизма могли возникать магнезиальные минералы.

В обрамлении гранитогнейсовых куполов Импилахти и Ристиниеми образцы мраморов отобраны из маломощных (1–10 м) карбонатных прослоев в основании вулканогенно-осадочной толщи (надкупольные пачки) и представляют нижний карбонатный горизонт сортавальской серии. В северо-восточном карьере Рускеала и на острове Ювень образцы отобраны из верхнего карбонатного горизонта (200–400 м) сортавальской серии. Образцы представлены (в зависимости от уровня метаморфизма) графитсодержащими и безграфитовыми доломитовыми и кальцитовыми тремолит- и диопсидсодержащими мраморами, флогопит-хондритовыми мраморами (магнезиальными скарнами), а также карбонатно-силикатными породами.

Участок Импилахти, где отобранные образцы относятся к нижнему карбонатному горизонту сортавальской серии, представлен пятью образцами мраморов, содержащих светлую слюду (флогопит), тремолит и диопсид. Доля некарбонатной составляющей в мраморах велика и колеблется от 3.7 до 90% (табл. 1). Отношение Mg/Ca изменяется от 0.01 до 0.58. Здесь и всюду далее в этой статье в тексте и таблицах содержания химических элементов и их отношения выражены в весовых единицах. Концентрация Mn колеблется в широких пределах от 28 до 3000 мкг/г, причем между этой концентрацией и долей некарбонатной примеси наблюдается обратная корреляция. Содержания Sr лежат в интервале 19–152 мкг/г. Концентрации U и Th составляют соответственно 0.06–0.14 и 0.26–0.41 мкг/г (табл. 3). Отношения Rb/Sr варьируют в интервале 0.001–0.181, а Th/U – 4.3–7.1. Измеренные и первичные отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ заключены в широких интервалах 0.71300–0.78182 и 0.71274–0.77872 соответственно (табл. 2). Значения $\delta^{13}\text{C}$ измерены здесь в трех образцах. В одном

Таблица 1. Химический и С–О изотопный состав мраморов сортавальской серии

Номер образца	Преобладающий минерал	Нерастворимый остаток*, %	Ca, %	Mg, %	Mn, мкг/г	Fe, мкг/г	Sr, мкг/г	Mg/Ca	Mn/Sr	Fe/Sr	$\delta^{13}\text{C}$ V-PDB, ‰	$\delta^{18}\text{O}$ V-SMOW, ‰
Верхний карбонатный горизонт, участок Рускеала												
K14-10	Д	1.6	25.6	11.5	80	1600	122	0.44	0.66	13	1.91	18.6
K14-11	Д	5.0	23.6	11.4	93	3600	178	0.48	0.52	20	0.63	17.5
K14-12	Д	1.9	25.2	10.8	95	1900	153	0.43	0.62	12	0.96	17.2
K14-13	Д	5.5	24.2	11.2	110	2900	146	0.46	0.75	20	1.54	20.0
K14-14	Д	5.5	24.2	11.4	86	3100	158	0.47	0.54	20	1.11	17.6
K14-15	К	9.1	39.3	0.7	89	640	850	0.02	0.10	0.75	1.54	21.1
K14-16	К	20.0	39.6	0.8	65	380	924	0.02	0.07	0.41	1.55	19.8
K14-17	Д	6.8	25.2	10.5	72	2800	256	0.42	0.28	11	1.52	19.0
K14-18	К	0.2	38.7	0.3	14	200	2320	0.01	0.01	0.086	1.96	22.5
K14-19	К	0.1	38.2	0.2	25	170	2790	0.01	0.01	0.061	1.54	19.5
K14-20	К	0.1	39.0	0.3	10	160	1900	0.01	0.01	0.084	2.07	20.9
K14-21	К	9.1	36.1	2.8	150	1900	405	0.08	0.37	4.7	0.04	18.3
Верхний карбонатный горизонт, участок Ювель												
K14-30p	Д	4.2	26.5	9.1	110	8000	584	0.34	0.19	14	0.17	16.4
K14-31	К	0.6	38.9	0.3	58	1100	1610	0.01	0.04	0.68	–0.25	17.5
K14-32	К	0.3	38.3	0.4	99	1100	1105	0.01	0.09	1.0	–0.07	13.3
K14-33	К	0.6	38.4	0.6	220	4200	1090	0.02	0.20	3.9	0.09	19.7
K14-34	К	0.1	38.7	0.2	46	710	1880	0.01	0.02	0.38	–0.37	13.0
K14-35	К	0.1	39.1	0.4	170	1200	1190	0.01	0.14	1.0	–0.82	13.5
K14-36	К	0.6	38.8	0.5	190	1300	1120	0.01	0.17	1.2	–2.20	12.5
Нижний карбонатный горизонт (надкупольные пачки), участок Ристиниеми												
K14-1	К	44	38.7	0.2	3400	9800	95.3	0.01	35	103	3.79	13.5
K14-2	К	3.7	38.1	0.2	3000	1100	86.1	0.01	35	13	4.15	12.8
K14-5	К	10.8	38.2	0.1	4200	1200	60.9	0.00	69	20	6.36	12.7
K14-6	К	16.4	36.4	3.8	3200	8100	96.6	0.10	33	84	4.56	15.0
K14-7	К	0.8	38.4	0.1	3600	1400	75.6	0.00	48	19	6.97	15.1
K14-8	К	12.4	38.7	0.1	3600	1100	74.2	0.00	49	15	7.71	15.1
K14-9	К	4.5	38.4	0.1	3400	1000	66.9	0.00	51	15	7.34	15.0
Нижний карбонатный горизонт (надкупольные пачки), участок Импилахти												
K14-37	К	14	36.3	0.4	3000	2700	152	0.01	20	18	7.40	14.1
K14-38	К	90	2.1	0.5	28	1000	19.0	0.23	1.5	53	–	–
K14-39	К	44	35.4	1.7	350	1600	144	0.05	2.4	11	0.27 0.15	13.1 14.4
K14-40	К	86	2.0	1.1	110	2200	35.3	0.55	3.1	62	–	–
K14-41	К	3.7	36.8	0.2	3000	1900	91.3	0.01	33	21	7.36	12.7

Примечание. (*) Остаток, нерастворимый в 1N HCl. К – кальцит, Д – доломит.

Таблица 2. Rb—Sr изотопные данные для мраморов сортавальской серии

Номер образца	Преобладающий минерал	Н.О.*, %	Rb, мкг/г	Sr, мкг/г	Rb/Sr	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ измеренное	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ первичное**
Верхний карбонатный горизонт, участок Рускеала							
K14-10	Д	1.6	0.03	122	0.0002	0.70494	0.70492
K14-11	Д	5.0	0.11	178	0.0006	0.70473	0.70468
K14-12	Д	1.9	0.09	153	0.0006	0.70484	0.70479
K14-13	Д	5.5	0.17	146	0.0012	0.70495	0.70486
K14-14	Д	5.5	0.04	158	0.0003	0.70465	0.70463
K14-15	К	9.1	0.26	850	0.0003	0.70488	0.70485
K14-16	К	20.0	0.14	924	0.0002	0.70490	0.70489
K14-17	Д	6.8	0.22	256	0.0009	0.70529	0.70522
K14-18	К	0.2	0.12	2320	0.0001	0.70486	0.70486
K14-19	К	0.1	0.18	2790	0.0001	0.70483	0.70482
K14-20	К	0.1	0.10	1900	0.0001	0.70485	0.70485
K14-21	К	9.1	0.20	405	0.0005	0.70486	0.70482
Верхний карбонатный горизонт, участок Ювель							
K14-30р	Д	4.2	0.41	584	0.0007	0.70527	0.70521
K14-31	К	0.6	0.13	1610	0.0001	0.70488	0.70487
K14-32	К	0.3	0.07	1105	0.0001	0.70494	0.70493
K14-33	К	0.6	0.06	1090	0.0001	0.70493	0.70493
K14-34	К	0.1	0.12	1880	0.0001	0.70484	0.70483
K14-35	К	0.1	0.19	1190	0.0002	0.70487	0.70486
K14-36	К	0.6	0.16	1120	0.0001	0.70485	0.70484
Нижний карбонатный горизонт (надкупольные пачки), участок Ристиниеми							
K14-1	К	44	1.56	95.3	0.0164	0.70912	0.70774
K14-2	К	3.7	1.51	86.1	0.0175	0.71163	0.71015
K14-5	К	10.8	0.49	60.9	0.0164	0.70873	0.70806
K14-6	К	16.4	0.21	96.6	0.0022	0.70780	0.70761
K14-7	К	0.8	0.26	75.6	0.0034	0.70913	0.70884
K14-8	К	12.4	0.36	74.2	0.0049	0.70906	0.70865
K14-9	К	4.5	0.89	66.9	0.0133	0.70914	0.70802
Нижний карбонатный горизонт (надкупольные пачки), участок Импилахти							
K14-37	К	14	0.15	152	0.0010	0.71300	0.71292
K14-38	К	90	3.44	19.0	0.1811	0.75051	0.73526
K14-39	К	44	0.93	144	0.0065	0.72412	0.72358
K14-40	К	86	1.34	35.3	0.0380	0.78182	0.77872
K14-41	К	3.7	0.60	91.3	0.0066	0.71330	0.71274

Примечание. (*) Остаток, нерастворимый в 1N HCl. (**) Первичное отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, вычисленное в предположении, что возраст сортавальских мраморов равен 2.0 млрд лет. К — кальцит, Д — доломит.

из них величина $\delta^{13}\text{C}$ равна 0.2‰, но в двух остальных согласующиеся значения $\delta^{13}\text{C}$ составляют 7.4‰. Значения $\delta^{18}\text{O}$ в этих трех образцах мраморов колеблются в интервале 12.7–14.1‰.

На участке Ристиниеми, где семь изученных образцов представляют магнезиальные скарны, возникшие по мраморам нижнего карбонатного

горизонта, породы существенно перекристаллизованы и изменены. В них присутствует, в частности, хондрит, указывающий на воздействие на породу флюидов, связанных с гранитами рапакиви. Доля некарбонатной составляющей в карбонатных породах колеблется от 0.8 до 44% (табл. 1). Содержание Mn в них велико (0.32–0.42%), кон-

центрации Sr, U и Th составляют соответственно 67–97, 0.11–0.25 и 0.02–0.13 мкг/г, отношения Mg/Ca варьируют в диапазоне 0.01–0.11, Mn/Sr – 33–69, а Th/U – 0.18–0.87 (табл. 1 и 3). Отношения Rb/Sr в мраморах меняются от 0.002 до 0.017. Измеренные изотопные отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ лежат в пределах 0.70780–0.71163, первичные отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ – в пределах 0.70761–0.71015 (табл. 2), значения $\delta^{13}\text{C}$ колеблются от 3.8 до 7.7‰, а $\delta^{18}\text{O}$ от 12.7 до 15.1‰ (табл. 1).

Мрамора месторождения Рускеала, отобранные из верхнего карбонатного горизонта, представлены доломитовыми и кальцит-доломитовыми, реже кальцитовыми разностями. Здесь обнажены как чисто карбонатные породы, не содержащие силикатов и в разной степени деформированные, так и силикатно-карбонатные прослои. Характерны полосчатые мрамора (рис. 2) с чередованием тонко- и мелкозернистых серых (от светло-серых до практически черных) и крупнозернистых белых полос, первые из которых сложены преимущественно доломитом, а вторые – кальцитовые. Мрамора часто содержат тремолит или, реже, диопсид. Присутствие тремолита в мраморах Рускеалы совместно с доломитом и кальцитом свидетельствует о том, что температура метаморфизма здесь не превышала 550–600°C, соответствуя уровню ставролитовых субфаций амфиболитовой фации (Кузнецов и др., 2021). Светло- или темно-серые тонкозернистые мрамора содержат рассеянную примесь углерода. В них присутствуют прожилки и жилы карбонатов, резко выделяющихся более крупной зернистостью и светлым (белым) цветом, а также силикатные (желтоватые или зеленоватые) прожилки, нередко с радиально-лучистой (сферолитовой) структурой. Карбонаты также образуют линзы (кальцитовые мрамора среди доломитовых и наоборот). Силикаты будинируются и образуют линзы среди карбонатов, но обратного процесса – образования карбонатных жил среди силикатов – не наблюдается. Нередко выделения силикатов обрамляют линзы и жилки кварца среди карбонатов.

В районе Рускеалы изучено шесть образцов крупнозернистых кальцитовых мраморов сортавальской серии и столько же – мелкозернистых доломитовых мраморов (табл. 1–3). В кальцитовых мраморах содержание некарбонатной составляющей колеблется в широких пределах от 0.1 до 20%. Концентрации Mn изменяются от 10 до 150 мкг/г, Sr – от 370 до 2800 мкг/г, U – от 1.23 до 7.39 мкг/г, Th – от 0.01 до 0.10 мкг/г, отношения Mg/Ca варьируют в диапазоне 0.01–0.09, Mn/Sr – в диапазоне 0.01–0.41. Отношения Rb/Sr меняются от 0.0001 до 0.0005, а отношение Th/U, измеренное только в одном образце, составляет 0.01. Измеренные изотопные отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ заключены в пределах 0.70483–0.70490, первич-

Таблица 3. U–Th аналитические данные для кальцитовых и доломитовых мраморов сортавальской серии

Номер образца	Преобладающий минерал	U, мкг/г	Th, мкг/г	Th/U
Верхний карбонатный горизонт, участок Рускеала				
K-14-10	Д	14.2	0.15	0.01
K-14-14	Д	0.61	0.19	0.31
K-14-15	К	7.39	0.05	0.01
K-14-17	Д	1.45	0.37	0.26
K-14-19	К	1.23	<0.01	<0.01
K-14-21	К	1.88	0.10	0.05
Верхний карбонатный горизонт, участок Ювень				
K-14-30	Д	1.30	0.03	0.02
K-14-31	К	1.40	0.03	0.02
K-14-33	К	2.27	0.33	0.15
Нижний карбонатный горизонт, участок Ристиниеми				
K-14-1	К	0.25	0.09	0.36
K-14-6	К	0.11	0.02	0.18
K-14-7	К	0.15	0.13	0.87
Нижний карбонатный горизонт, участок Импилахти				
K-14-37	К	0.14	0.41	7.1
K-14-41	К	0.06	0.26	4.3

Примечание. К – кальцит, Д – доломит. Содержания U в образцах верхнего карбонатного горизонта определялись методом изотопного разбавления в ИГД РАН, а в образцах нижнего карбонатного горизонта – методом ICP-MS в аналитической лаборатории ВСЕГЕИ.

ные отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ – в пределах 0.70482–0.70489, значения $\delta^{13}\text{C}$ колеблются от 0.1 до 2.1‰, а $\delta^{18}\text{O}$ от 18.3 до 22.5‰. В мелкозернистых доломитовых мраморах доля некарбонатной составляющей варьирует от 1.6 до 6.8%, а отношение Mg/Ca (0.42–0.48) ниже, чем в стехиометрическом доломите (0.61). Содержания Mn в доломитовых мраморах выше, чем в кальцитовых – от 72 до 110 мкг/г, а Sr – заметно ниже (120–240 мкг/г). Концентрации U (0.61–14.2 мкг/г) близки к таковым в кальцитовых мраморах, а концентрации Th выше (0.15–0.37 мкг/г). Отношения Mn/Sr, Rb/Sr и Th/U в доломитовых мраморах колеблются в диапазонах 0.30–0.73, 0.0002–0.0012 и 0.01–0.31 соответственно. Измеренные и первичные отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ лежат соответственно в диапазонах 0.70465–0.70529 и 0.70463–0.70522, величины $\delta^{13}\text{C}$ лежат в интервале +0.6...+1.9‰, а величины $\delta^{18}\text{O}$ – 17.3–20.0‰.

Полученные результаты позволяют коснуться проблемы происхождения полосчатой текстуры рускеальских мраморов. Значительно более высокие содержания Sr в крупнозернистых кальцитовых (405–2790 мкг/г) мраморах по сравнению с доломитовыми (122–256 мкг/г) позволяют предполагать сохранение в этих породах, несмотря на сильные деформации, реликтовой первичной слоистости,

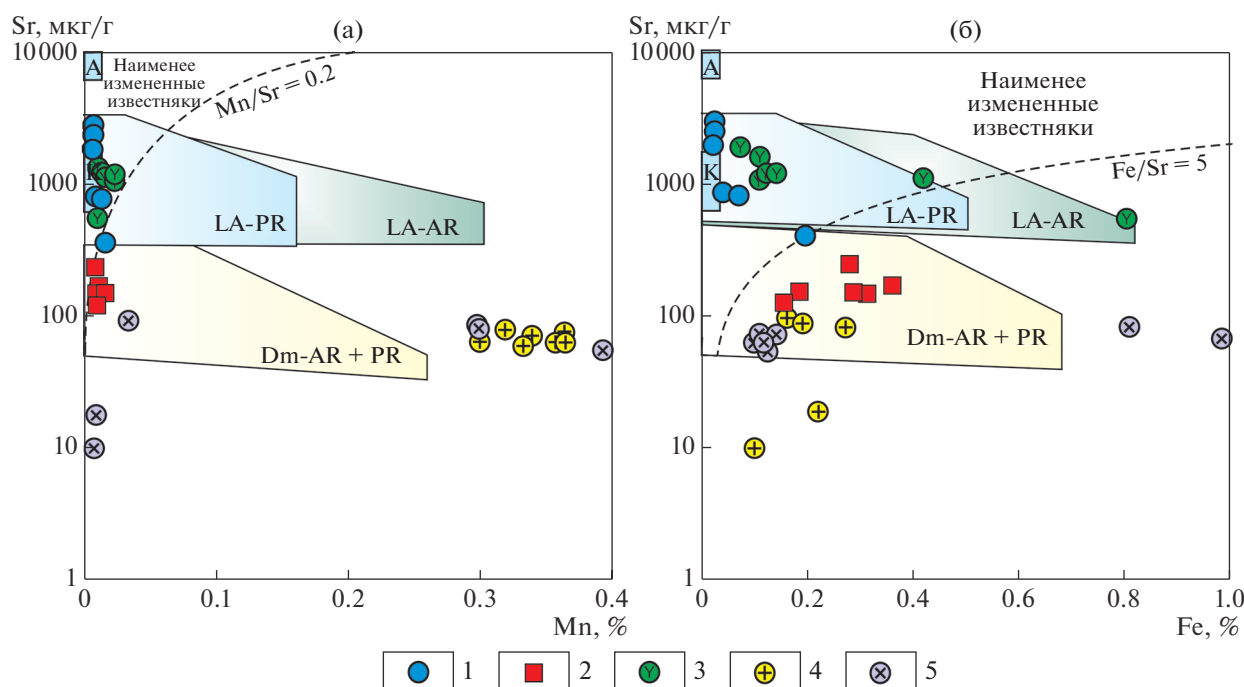


Рис. 4. Зависимость содержания Sr от содержаний Mn (а) и Fe (б) в метакристаллических породах сортавальской серии в сравнении с современными морскими осадками и карбонатными породами и мраморами, сохранившими отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ палеоокеана (Veizer et al., 1990; Bekker et al., 2001, 2003; Кузнецов и др., 2003, 2018, 2019).

1 – кальцитовые мрамора, Рускеала; 2 – доломитовые мрамора, Рускеала; 3 – кальцитовые мрамора, Ювень; 4 – кальцитовые мрамора, Ристиниemi; 5 – кальцитовые мрамора, Импилахти. 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 рис. 4а и 4б показаны границы, отделяющие область “наименее измененных кальцитов” для рифейских и фанерозойских карбонатных пород (Кузнецов и др., 2003, 2014, 2018; Семихатов и др., 2004, 2009).

обусловленной отложением, наряду с доломитовыми, карбонатных осадков, сложенных арагонитом (рис. 4). Метаморфическая перекристаллизация таких полосчатых пород могла проходить в закрытой системе без существенного привноса и выноса компонентов (Кузнецов и др., 2021). Увеличение размера кристаллов в кальцитовых мраморах могло достигаться при метаморфизме по механизму перекристаллизации с укрупнением зерна (Пунин, 1964, 1965), а мелкий размер кристаллов в доломитовых мраморах мог быть обусловлен затрудненной перекристаллизацией при отравлении поверхности растущих зерен (Чернов, 1961) рассеянным углистым веществом, адсорбированным на гранях кристаллов карбонатов.

Полосчатые мрамора с чередованием серых углеродистых мелкозернистых и белых крупнозернистых прослоев, а также темных метатерригенных пород характерны и для острова Ювень (рис. 3). Эти породы также представляют верхний карбонатный горизонт. Уровень метаморфизма здесь близок к уровню метаморфизма в районе Рускеалы и отвечает среднетемпературной амфиболитовой фации низких давлений (той же андалузит-силлиманитовой фациальной серии). Часть мелкозернистых мраморов,

как показывает изучение соотношений карбонатов в шлифах, возникает при перекристаллизации крупнозернистых мраморов. На участке Ювень изучено шесть образцов крупнозернистых кальцитовых мраморов (четыре белых и два серых) и один образец доломитового мрамора (табл. 1–3). В кальцитовых мраморах доля некарбонатной составляющей колеблется от 0.1 до 0.6%. Содержания Mn варьируют в интервале 46–220 мкг/г, Sr – 1090–1880 мкг/г, U – 1.40–2.27 мкг/г, Th – 0.33–0.45 мкг/г, отношения Mg/Ca составляют ≤ 0.02 , Rb/Sr – менее 0.0002, отношения Mn/Sr колеблются в пределах 0.02–0.20, а Th/U – 0.15–0.32. Измеренные изотопные отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ лежат в диапазоне 0.70484–0.70494, первичные отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ – в диапазоне 0.70483–0.70493. Значения $\delta^{13}\text{C}$ колеблются от –2.2 до +0.1‰, а $\delta^{18}\text{O}$ – от 12.5 до 19.7‰. Доломитовый мрамор содержит 110 мкг/г Mn, 560 мкг/г Sr, 1.30 мкг/г U и 0.03 мкг/г Th. Отношения Mg/Ca, Mn/Sr и Th/U в доломитовом мраморе составляют соответственно 0.34, 0.20 и 0.02, измеренное отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ – 0.70527, первичное – 0.70521. Значения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в этом мраморе равны 0.2 и 16.4‰ соответственно.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ СОХРАННОСТИ ИЗОТОПНЫХ СИСТЕМ В КАРБОНАТНЫХ ПОРОДАХ

Карбонатные породы, и в том числе кальцитовые и доломитовые мрамора, являются важным источником хемотратиграфической информации, так как способны при определенных условиях отражать первичные C—O и Sr-изотопные характеристики среды седиментации.

Высокое содержание углерода в карбонатных породах в сочетании с низкой его концентрацией в эпигенетических и метаморфических флюидах способствует сохранению в породах первичного значения $\delta^{13}\text{C}$ (Valley, O'Neil, 1984; Schidlowski, 2001; Swart, 2015), тогда как изотопный состав кислорода более склонен к изменениям (Banner, Hanson, 1990). Изотопный состав кислорода карбонатных фаз может контролироваться многочисленными факторами, в том числе составом первоначального осадка и диагенетических и метаморфических флюидов, отношением порода/флюид в ходе эпигенеза и метаморфизма, коэффициентами изотопного фракционирования и степенью открытия изотопных систем (Banner, Hanson, 1990; Zheng, Hoefs, 1993; Горохов и др., 1995, 2016; Кузнецов и др., 2005, 2006, 2018; Bishop et al., 2014). Обычно для оценки степени сохранности первичных изотопных систем карбонатных пород используют геохимические критерии, основанные на перераспределении элементов-примесей в ходе диагенетической перекристаллизации (Veizer et al., 1990; Kaufman, Knoll, 1995; Горохов и др., 1995; Кузнецов и др., 2005, 2006). Эмпирически было установлено, что в случае увеличения степени преобразования карбонатных пород концентрации Mn и Fe в них увеличиваются, а содержание Sr уменьшается (рис. 4).

В качестве одного из критериев сохранности первичных C-изотопных систем в докембрийских карбонатах используется отношение Mn/Sr, пороговые значения которого у разных авторов варьируют от $\text{Mn/Sr} < 10$ (Kaufman, Knoll, 1995; Покровский и др., 2006) до $\text{Mn/Sr} < 6$ (Подковыров и др., 1998; Семихатов и др., 2004, 2009; Кузнецов и др., 2006). Кроме того, показано, что величина $\delta^{18}\text{O}$ в наименее измененных морских карбонатах верхнего протерозоя составляет $24.2 \pm 2.5\text{‰}$ (Ray et al., 2003; Семихатов и др., 2004), а в эпигенетически измененных карбонатных породах опускается ниже 20.6‰ (Kaufman, Knoll, 1995; Семихатов и др., 2004, 2009). Однако величина $\delta^{18}\text{O}$ в океане раннего протерозоя могла значительно отличаться от таковой в океане позднего протерозоя (Veizer et al., 1990). Поэтому средние величины $\delta^{18}\text{O}$ в образцах карбонатных пород с наименее измененными C- и Sr-изотопными системами могут составлять $22.5 \pm 2.5\text{‰}$ для доломитов и $20.5 \pm 4\text{‰}$ для известняков (рис. 5).

В массивных метаморфизованных карбонатных породах изотопный состав углерода относительно хорошо сохраняется (Baker, Fallick, 1989; Melezhik et al., 2002, 2005, 2006). Однако высокотемпературный метаморфизм карбонатных пород может приводить к понижению значения $\delta^{13}\text{C}$. Одним из возможных процессов, вызывающих такое понижение, является изотопный обмен между карбонатным материалом и сосуществующим с ним тонкодисперсным осадочным органическим углеродом, который может начинаться уже при достаточно низких температурах около 350°C и прогрессировать при повышении температуры (Valley, O'Neil, 1981; Dunn, Valley, 1992; Kitchen, Valley, 1995; Des Marais, 2001). Так как графит содержит по весу в восемь раз больше углерода, чем кальцит, количество графита, которое требуется для того, чтобы сдвинуть значение $\delta^{13}\text{C}$ в метаморфизованной карбонатной породе, относительно невелико. Примером могут служить мрамора Центрального Адирондака, где значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ в результате изотопного обмена кальцита с графитом в условиях метаморфизма амфиболитовой до гранулитовой фации при температурах $670\text{--}780^\circ\text{C}$ уменьшились в среднем на 4‰ , а в некоторых образцах даже на 8‰ (Kitchen, Valley, 1995). Однако использование чистого карбонатного материала без признаков присутствия графита минимизирует возможные искажения изотопно-углеродной системы за счет этого процесса.

Другим потенциальным процессом, понижающим первичные значения $\delta^{13}\text{C}$ при метаморфизме, является реакция декарбонизации, в результате которой происходит частичная потеря карбонатной породой углерода и кислорода в виде газообразного CO_2 . Поскольку при равновесном отделении углекислоты от карбонатов происходит ее обогащение изотопами ^{13}C и ^{18}O (Valley, 1986), величины $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в остаточном карбонатном материале будут согласованно снижаться, а в координатах $\delta^{13}\text{C}\text{--}\delta^{18}\text{O}$ будут наблюдаться соответствующие тренды. Если процесс декарбонизации не имел места либо был проявлен слабо, соответствующих трендов наблюдаться не будет.

Учитывая изложенное, в настоящей работе при выборе образцов карбонатных пород, пригодных для реконструкции изотопного состава углерода в протерозойской морской воде, отдавалось предпочтение тем из них, которые не несут внешних признаков вторичных изменений, содержат относительно низкую долю силикостластической и графитовой примесей, характеризуются отношением $\text{Mn/Sr} < 6$ и значениями $\delta^{18}\text{O} \geq 20.6\text{‰}$ V-SMOW.

На основании серии работ, посвященных изучению норвежских каледонид, были предложены геохимические критерии сохранности Rb—Sr систем для неопротерозойских кальцитовых мраморов, метаморфизованных в условиях амфиболи-

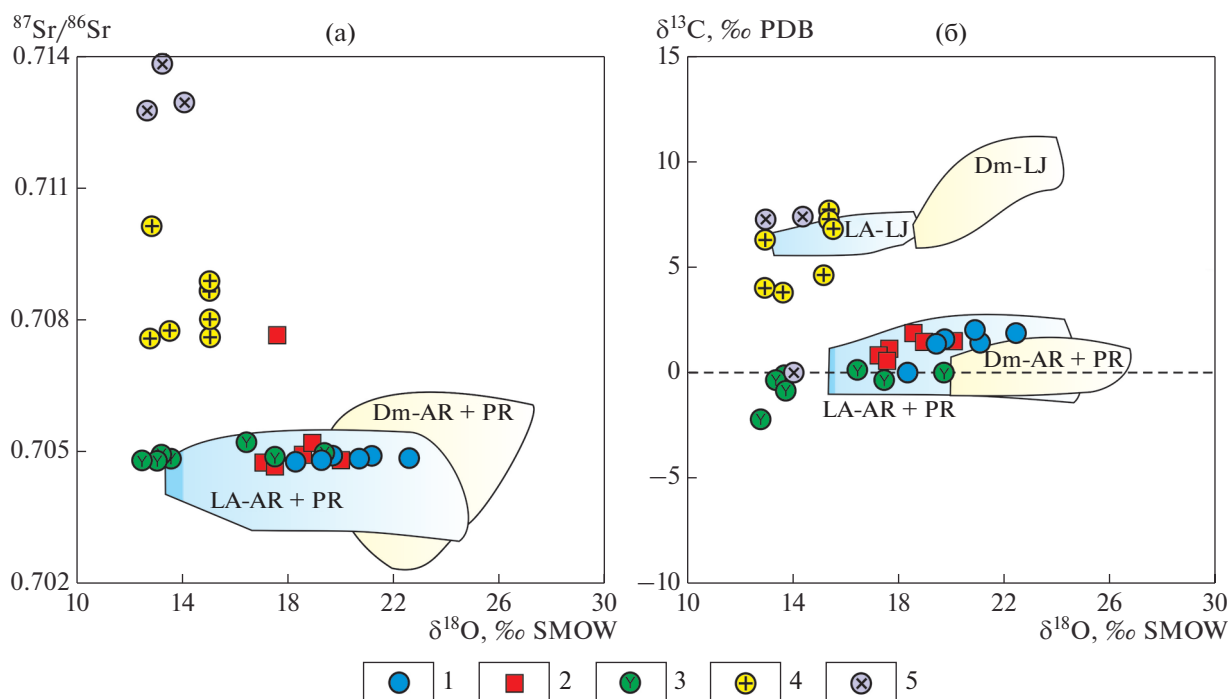


Рис. 5. Диаграммы $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ – $\delta^{18}\text{O}$ (а) и $\delta^{13}\text{C}$ – $\delta^{18}\text{O}$ (б) для метакарбонатных пород сортавальской серии в сравнении с морскими карбонатными породами и мраморами, сохранившими отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ палеоокеана (Veizer et al., 1990; Melezhik et al., 1999a, 2004; Bekker et al., 2001, 2003; Кузнецов и др., 2003, 2018, 2019). Палеопротерозойские карбонатные отложения ломагунди-ятулийской эпохи: LA-LJ – известняки, Dm-LJ – доломиты. Остальные условные обозначения см. на рис. 4.

товой фации (Melezhik et al., 2002, 2003, 2013b). Для того, чтобы изотопный состав Sr в такой породе мог рассматриваться как характеристика протолита и использоваться в Sr-изотопной хемотратиграфии, рекомендовано использовать породы с содержаниями SiO_2 и Al_2O_3 , не превышающими соответственно 5 и 1%. При этом концентрация Sr в карбонатной составляющей образца должна быть выше 1000 мкг/г, Mn – менее 50 мкг/г, а отношения Mg/Ca, Mn/Sr и Rb/Sr должны быть соответственно ≤ 0.02 , ≤ 0.02 и ≤ 0.0001 (Melezhik et al., 2013b). Эти критерии значительно строже тех (Mg/Ca < 0.024, Mn/Sr < 0.2 и Fe/Sr < 5), которые используются для Rb–Sr систем неметаморфизованных известняков (Кузнецов и др., 2006, 2014). Что касается критической величины $\delta^{18}\text{O}$, то для выбора наименее измененных неопротерозойских мраморов она принимается выше, чем 22‰ SMOW (Melezhik et al., 2013b; Горохов и др., 2016). В случае палеопротерозойских метаосадочных карбонатных пород эта величина выглядит завышенной, потому что значение $\delta^{18}\text{O}$ в палеопротерозойском океане было ниже, чем в неопротерозойском на 2–3‰ (Veizer et al., 1990). Таким образом, при выборе наименее измененных кальцитов сортавальской серии критическое значение $\delta^{18}\text{O}$ может рассматриваться на уровне 20‰.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Переходя к оценке геохимического и хемотратиграфического значения результатов, полученных для мраморов сортавальской серии, сразу отметим различие изотопного состава углерода в мраморах нижнего и верхнего карбонатных горизонтов (рис. 5б). За исключением образца K14-39В, величины $\delta^{13}\text{C}$ в кальцитовых мраморах нижнего горизонта (участки Импилахти и Ристиниеми) высокие – от +3.8 до +7.7‰. Вариации же значений $\delta^{13}\text{C}$ в карбонатах верхнего горизонта (участки Рускеала и Ювень) характерны для “обычных” морских карбонатов осадочного происхождения – от –2.2 до +2.1‰ (рис. 5б). Важно отметить, что мрамора верхнего карбонатного горизонта содержат меньшие количества некарбонатной примеси по сравнению с мраморами нижнего горизонта, и поэтому воздействие метаморфизма на величину $\delta^{13}\text{C}$ в карбонатах верхнего горизонта, вероятно, было менее значительным (см. выше).

Что касается возможного влияния декарбонизации на изотопные составы кислорода и углерода в изученных мраморах, следует учесть, во-первых, что температура метаморфизма на участке Ристиниеми была выше, чем на участках Рускеала и Ювень, а на участке Импилахти сопоставима с последними (550–600°C), и во-вторых, что мета-

морфизм способен приводить только к понижению значений $\delta^{13}\text{C}$ в карбонатных минералах. Поэтому наблюдаемое различие этих значений в нижнем и верхнем карбонатных горизонтах не могло возникнуть в результате метаморфизма. Таким образом, значения $\delta^{13}\text{C}$ отражают скорее первично-осадочные характеристики палеобассейна, чем метаморфическое преобразование.

Интервал значений $\delta^{13}\text{C}$ (–2.2 до +2.1‰) для кальцитовых и доломитовых мраморов верхнего карбонатного горизонта сортавальской серии не противоречит тенденции, свойственной величинам $\delta^{13}\text{C}$ в карбонатных конкрециях и мергелях людииковой свите Онежской структуры; Крупеник и др., 2011; Melezhik et al., 2015; Kreitsmann et al., 2019). Полученные нами высокие величины $\delta^{13}\text{C}$ (от +3.3 до +7.7‰) в мраморах нижнего карбонатного горизонта согласуются с опубликованными значениями (4.2–6.6‰) для кальцитовых и доломитовых мраморов нижнего горизонта в районах Ристиниеми и Кирьявалахти (Karhu, 1993). Кроме того, значения $\delta^{13}\text{C}$ в мраморах Импилахти и Ристиниеми близки к значениям, полученным для карбонатных конкреций средней части заонежской свиты (Črne et al., 2014).

Кажется очевидным, что значения $\delta^{13}\text{C}$ в породах нижнего карбонатного горизонта сортавальской серии соответствуют заключительным этапам положительной изотопной аномалии карбонатного углерода ломагунди-ятулийской эпохи, которая наблюдается в карбонатных осадках, отложенных 2.20–2.06 млрд лет назад (Schidlowski et al., 1976; Baker, Fallick, 1989; Юдович и др., 1990; Karhu, 1993; Melezhik, Fallick, 1996; Melezhik et al., 1999a, 2004; Buick et al., 1998; Bekker et al., 2001; Martin et al., 2015). Таким образом, нижние горизонты сортавальской серии являются переходными от ятулия к людииковию (рис. 6). При этом C-изотопные характеристики верхнего карбонатного горизонта относятся уже к людииковию. Такой вывод подкрепляется оценкой окислительно-восстановительной обстановки на стадии диагенеза карбонатных осадков в районах Импилахти и Ристиниеми, которая может быть сделана на основании отношения Th/U в изученных образцах этих районов.

Уран принадлежит к элементам, поведение которых зависит от окислительно-восстановительных условий в морской воде. В окислительной среде он шестивалентен и образует растворимые в воде соединения уранила, тогда как в восстановительных условиях уран четырехвалентен и осаждается вместе с морскими карбонатами (Wignall, Twitchett, 1996; Sturchio et al., 1998; Каурова и др., 2010). Поведение тория, напротив, не зависит от окислительно-восстановительного состояния среды седиментации, и он постоянно существует в четырехвалентном состоянии. Поэтому осадки в

бескислородной обстановке богаче ураном и характеризуются более низкими отношениями Th/U по сравнению с теми, которые формируются в среде, насыщенной кислородом. Это позволяет использовать отношение Th/U в карбонатах в качестве индикатора окислительно-восстановительной обстановки. В морских карбонатных осадках, отложенных в бескислородной среде, отношение $\text{Th/U} < 2$, в окислительной среде его значение лежит в интервале 2–7, а в чрезвычайно окислительной становится >7 (Wignall, Twitchett, 1996; Azmy et al., 2009).

Повышенные значения отношения Th/U (4.3–7.1) в кальцитовых мраморах района Импилахти по сравнению со значениями этого отношения в метакарбонатных породах всех других изученных районов позволяют предполагать, что карбонаты Импилахти формировались во все еще окислительной обстановке, свойственной мелководным бассейнам ятулийского времени. В мраморах же остальных районов наблюдается резкое уменьшение отношения Th/U от 0.18–0.87 (нижний карбонатный горизонт, участок Ристиниеми) до 0.01–0.32 (верхний карбонатный горизонт, участки Ювень и Рускеала), характеризующее переход от ятулийской окислительной среды седиментации к восстановительным условиям в бассейнах людииковия. Возможно, очень высокие содержания Mn в мраморах Импилахти и Ристиниеми могут быть результатом резкой смены окислительной обстановки на восстановительную, предполагая двухвалентное состояние марганца в бассейне седиментации/диагенеза. В то же время для участка Ристиниеми не исключено эпигенетическое воздействие гранитов рапакиви, меняющее особенности геохимии карбонатов в метасоматитах (магнезиальных скарнах). Однако в разрезе Импилахти именно кальцитовые мрамора демонстрируют максимальное обогащение Mn, хотя кальцитовая составляющая силикатных пород в этом же разрезе содержит на порядок меньше Mn (табл. 1). Этот факт позволяет предполагать, что обогащение кальцитов Mn в большей мере было связано с осадочными процессами, чем с эпигенетическими.

Вывод об отложении пород нижнего карбонатного горизонта сортавальской серии в переходной обстановке, в которой еще сохранялось действие факторов, вызвавших появление грандиозной ятулийской положительной изотопной аномалии $\delta^{13}\text{C}$, согласуется, таким образом, с полученными в настоящей работе результатами определения величины $\delta^{13}\text{C}$ (от +3.8 до +7.7‰), а также с ранее опубликованными значениями ($5.4 \pm 1.0\text{‰}$; Karhu, 1993) для карбонатных пород нижнего карбонатного горизонта (рис. 6а).

Высокие содержания Mn и значительная доля некарбонатной составляющей, к сожалению, исключают использование кальцитовых мраморов

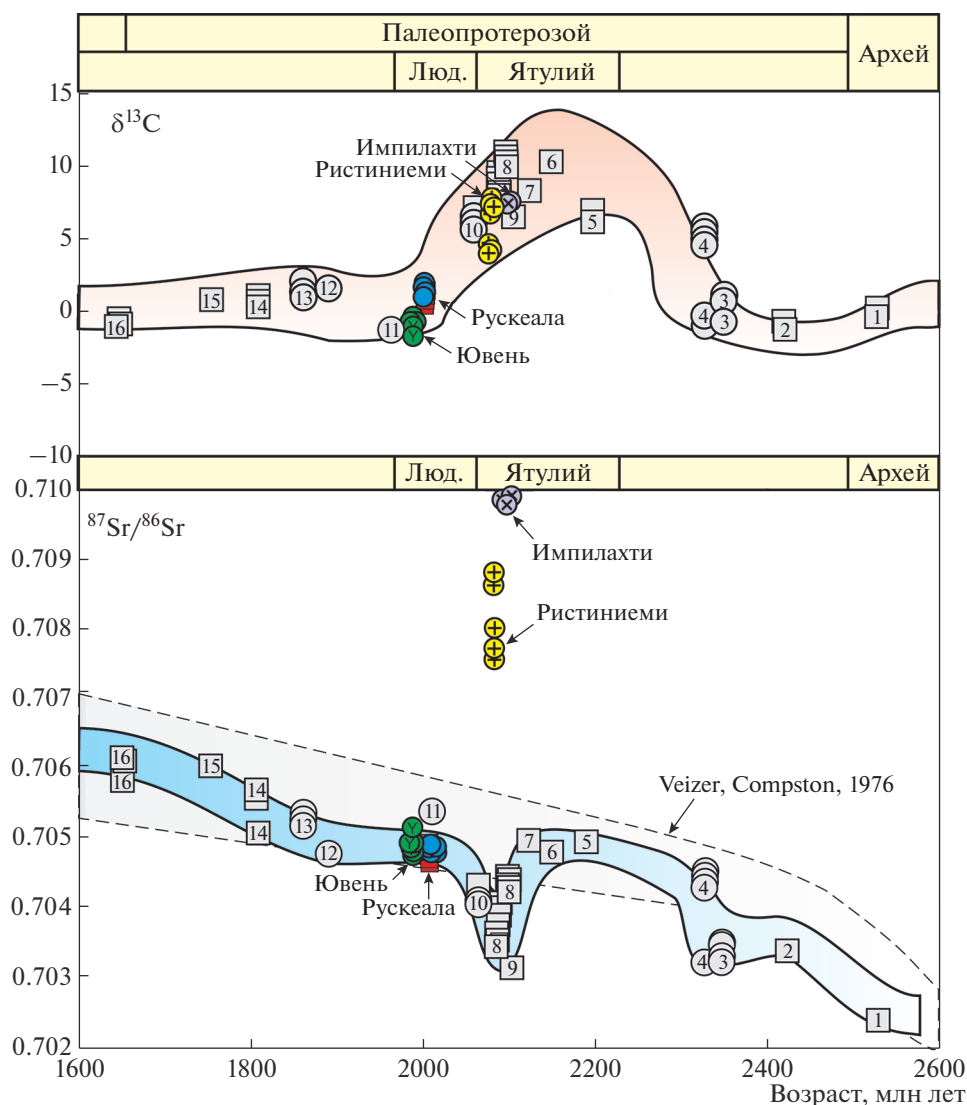


Рис. 6. Значения $\delta^{13}\text{C}$ и $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в метаосадочных карбонатных породах сортавальской серии на фоне вековых вариаций этих параметров в палеопротерозойском океане (Veizer, Compston, 1976; Veizer et al., 1990; Karhu, 1993; Горохов и др., 1998; Bekker et al., 2001, 2003; Кузнецов и др., 2003, 2011, 2018, 2019; Kuznetsov et al., 2010; Melezhik et al., 2004, 2013a). 1 – формация Гамохан, надсерия Трансвааль (Южная Африка); 2 – формация Гандарелла, серия Мина (Бразилия); 3 – темрюкская свита, центральноприазовская серия (Украина); 4 – формация Душланд, серия Претория (Южная Африка); 5 – формация Кона, серия Шоколад (Канада); 6 – формация Олдер, надсерия Каниаписко (Канада); 7 – формация Нешфорк, надсерия Сноупасс (Канада); 8 – туломозерская свита, ятулий (Карелия); 9 – формация Фехо-де-Фуни, серия Мина (Бразилия); 10 – куэтарвинская свита, печенгская серия (Кольский п-ов); 11 – заонежская свита, людиковый (Карелия); 12 – формация Коулес Лейк, надсерия Коронейшн (Канада); 13 – формация Уцинги, серия Питей (Канада); 14 – формация Дак Крик, серия Уайлу (Австралия); 15 – формация Олбанел, серия Мисстассини (Канада); 16 – серия Макартур (Австралия). Круги – кальциты, квадраты – доломиты. Остальные условные обозначения см. на рис. 4.

нижнего карбонатного горизонта для оценки изотопного состава Sr в среде карбонатной седиментации (рис. 6). Необходимость применения геохимических критериев для отбраковки образцов, не пригодных для хеостратиграфических построений, здесь очевидна из-за высоких первичных отношений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в мраморах Импилахти (0.71274–0.77872) и Ристиниеми (0.70761–0.71015). В разрезе Импилахти лишь два образца представ-

ляют собой мрамора, тогда как остальные три являются силикатными породами с подчиненным количеством кальцита. Первичное отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в двух названных образцах заключено в узких пределах (0.71274–0.71292) и сравнимо с максимальными значениями в мраморах Ристиниеми. При этом, как говорилось выше, обогащение марганцем и присутствие радиогенного ^{87}Sr в карбонатных породах Импилахти и Ристиниеми

может не быть следствием эпигенеза, а характеризовать обстановку осадконакопления в замкнутом бассейне.

В образцах районов Рускеалы и Ювеня, отобранных из верхнего карбонатного горизонта, величины $\delta^{13}\text{C}$ колеблются от -2.2‰ до $+2.1\text{‰}$, т.е., несмотря на значительные вариации величины $\delta^{18}\text{O}$ ($12.5\text{--}20.0\text{‰}$), согласуются с опубликованными ранее для карбонатных пород этого горизонта (от $+1.0$ до $+2.3\text{‰}$; Karhu, 1993). В то же время среди изученных образцов лишь два кальцитовых мрамора района Рускеалы полностью удовлетворяют принятым в настоящей работе критериям сохранности Rb—Sr систем. Еще в одном образце кальцитового мрамора Рускеалы и в одном образце кальцитового мрамора острова Ювень этому мешают только величины $\delta^{18}\text{O}$ (19.5‰ для мраморов Рускеалы и 13.0‰ для мрамора Ювеня), которые ниже рекомендованного значения 20‰ . Однако величины первичных отношений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в остальных кальцитовых мраморах Рускеалы ($0.70482\text{--}0.70489$) и острова Ювень ($0.70483\text{--}0.70493$) идеально согласуются со значениями ($0.70482\text{--}0.70486$) в четырех упомянутых выше образцах (рис. 5а). Это позволяет, несмотря на различие степени метаморфизма, содержания Mn и Sr и, соответственно, значений отношения Mn/Sr, рассматривать все кальцитовые мрамора районов Рускеалы и Ювеня как материал, перспективный для получения изотопных характеристик среды седиментации карбонатных осадков верхнего карбонатного горизонта сортавальской серии (рис. 6).

Любопытно, что диапазон первичных отношений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ($0.70463\text{--}0.70522$), сходный с полученными для рускеальских и ювенских кальцитовых мраморов, наблюдается и в образцах доломитовых мраморов Рускеалы (рис. 5а). Эти результаты представляют безусловный интерес потому, что для доломитов в настоящее время еще не существует геохимических критериев оценки сохранности Rb—Sr систем.

Как бы то ни было, основываясь на минимальных значениях первичных отношений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в мраморах сортавальской серии в районах Рускеалы и Ювеня, можно полагать, что это отношение в палеопротерозойской морской воде $1.87\text{--}2.07$ млрд лет назад составляло $0.70463\text{--}0.70493$ (рис. 6). Указанный диапазон отвечает людиковию и продолжает эволюцию во времени отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в океанах, которое в ломагунди-ятулийскую эпоху $2.06\text{--}2.10$ млрд лет назад колебалось от 0.70302 до 0.70495 (Горохов и др., 1998; Bekker et al., 2001, 2003; Кузнецов и др., 2003, 2011, 2018; Kuznetsov et al., 2010).

Заметное понижение отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в океане до $0.70304\text{--}0.70343$ в конце ятулийской эпохи около 2.1 млрд лет назад отражает увеличение гидротермального потока и распространение

базальтового вулканизма, связанных с распадом суперконтинента Кенорлэнд. Вспышка эндогенной активности, интенсивный базальтовый вулканизм и заложение рифтов в ятулийскую эпоху около $2.06\text{--}2.1$ млрд лет назад были широко проявлены не только на Карельском и Кольском кратонах Фенноскандии (Соколов и др., 1970; Melezhik et al., 2004, 2013a; Hanski, 2013), но и на кратонах Трансвааль, Пилбара и Сарматия (Claesson et al., 2001; Eriksson, Condie, 2014; Савко и др., 2020). Такие же низкие значения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в океане наблюдались в самом начале раннего палеопротерозоя до ломагунди-ятулийской эпохи (рис. 6) при формировании карбонатных шельфов на кратонах Сарматия, Каапвааль и Пилбара $2.3\text{--}2.5$ млрд лет назад (Bekker et al., 2001; Кузнецов и др., 2019; Савко и др., 2020). Ломагунди-ятулийская эпоха отмечена повышением отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в морской воде и отложением преимущественно доломитовых осадков. Эти факты согласуются с широким развитием на территории нескольких эпипермских кратонов многочисленных мелководных бассейнов и отложением эвапоритов в ятулийских осадках Карельского кратона. Значительный рост отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в океане людиковия был обусловлен затуханием процессов рифтогенеза, интенсивной эрозией фрагментов суперконтинента после его распада, а также глобальным приростом континентальной коры. Вероятно, базальтовый вулканизм, который был проявлен в пределах Фенноскандии на протяжении всего людиковия (Hanski, 2013), имел лишь локальное распространение, поэтому не мог компенсировать глобальное повышение отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в океане около 2 млрд лет назад. Амплитуда роста отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в океане на границе ятулий—людиковий была соизмерима с амплитудой увеличения этого отношения на границе архей—протерозой, когда произошли качественные изменения в составе “созревающей” континентальной коры (Veizer, Compston, 1976; Veizer et al., 1990). Если в раннем палеопротерозое и в ятулийскую эпоху значения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в океане периодически приближались к величинам, свойственным архейским морям, то в постятулийскую эпоху отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ уже никогда не опускалось ниже, чем в людиковийском океане.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Карбонатные отложения сортавальской серии формировались в условиях трансгрессии и расширения морского палеобассейна, который стал частью свекофеннского океана. Метакарбонатные породы нижнего карбонатного горизонта этой серии представлены осадками мелководных частично изолированных палеобассейнов, а карбонатные отложения верхнего горизонта — осадками дисталь-

ной части обширного морского палеобассейна. Новые С-хемостратиграфические данные позволяют более надежно оценить стратиграфическое положение сортавальской серии в разрезе среднего палеопротерозоя и показать, что она характеризует переходную эпоху от ятулия к людиковию.

Значения $\delta^{13}\text{C}$ в мраморах, относящихся к нижнему карбонатному горизонту сортавальской серии (участки Импилахти и Ристиниеми), варьируют от +3.8 до +7.7‰. Высокие значения $\delta^{13}\text{C}$ в этих мраморах указывают на отложение карбонатных осадков в переходной обстановке от окислительной, свойственной ятулию, к восстановительной, характерной для людиковия. Высокое отношение Th/U (4.3–7.1) в мраморах Импилахти также предполагает слабоокислительную обстановку палеобассейна переходного типа от ятулийского к людиковийскому.

Значения $\delta^{13}\text{C}$ в мраморах районов Рускеалы и Ювены определяют диапазон вариаций изотопного состава углерода в осадках верхнего карбонатного горизонта сортавальской серии от –2.2‰ до +2.1‰. Низкое отношение Th/U (0.01–0.32) в породах верхнего карбонатного горизонта характеризует восстановительные условия среды седиментации в бассейнах людиковия.

Результаты, полученные для кальцитовых мраморов сортавальской серии в районах Рускеалы и Ювены, позволяют полагать, что отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в палеопротерозойской морской воде в людиковийское время (1.88–2.06 млрд лет назад) составляло 0.70463–0.70493. Важно отметить, что участки, для которых получены эти Sr-изотопные данные, являются третьей географической точкой в пределах Фенноскандинавского щита, где обнаружены неизменные карбонатные породы, пригодные для реконструкции изотопного состава стронция в палеопротерозойском океане. Ранее был охарактеризован только ятулийский надгоризонт: туломозерская свита в Заонежье (0.70343–0.70442; Горохов и др., 1998; Kuznetsov et al., 2010) и куэтсарвинская свита в Печенгском прогибе (0.70407–0.70431; Melezhik et al., 2004; Кузнецов и др., 2011). Для людиковийского надгоризонта было опубликовано лишь одно значение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в кальцитовой конкреции из вулканогенно-терригенной заонежской свиты Карельского кратона, которое позволяло оценить только верхний предел этого отношения (0.70534) в людиковийском палеобассейне (Кузнецов и др., 2012).

В глобальном масштабе, полученные Sr-изотопные данные намечают важный рубеж около 2 млрд лет, после которого увеличился континентальный поток Sr в океан, а значения $\delta^{13}\text{C}$ фиксируют начало С-изотопного стазиса, который продолжился с начала людиковия почти до конца мезопротерозоя.

Благодарности. Авторы благодарят А.И. Слабунова и А.Б. Котова за конструктивные замечания, позволившие улучшить рукопись.

Источники финансирования. Геохимические и Sr-изотопные исследования в карбонатных породах выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект РНФ № 18-17-00247), петрологическое исследование – в рамках госзадания (НИР 0132-2019-0013).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ахмедов А.М., Травин Л.В., Тихомирова М. Эпохи оледенения и эвапоритизации в раннем протерозое и межрегиональная корреляция // Региональная геология и металлогения. 1996. № 5. С. 84–97.
- Балтыбаев Ш.К., Левченков О.А., Левский Л.К. Свекофеннский пояс Фенноскандии: пространственно-временная корреляция раннепротерозойских эндогенных процессов. СПб.: Наука, 2009. 328 с.
- Гавриленко В.В., Калиничева Г.И. Геохимия вольфрамового оруденения в областях метаморфизма и гранитизации: на примере Северного Приладожья. Л.: Изд-во ЛГУ, 1991. 248 с.
- Галдобина Л.П. Людиковийский надгоризонт // Геология Карелии. Ред. Соколов В.А. Л.: Наука, 1987. С. 59–67.
- Галдобина Л.П., Мележик В.А. Стратиграфия людиковия восточной части Балтийского щита // Ранний протерозой Балтийского щита. Труды Финско-Советского симпозиума, Петрозаводск, 19–27 августа 1985 г. Ред. Соколов В.А., Хейсканен К.Т. Петрозаводск: Комитет научно-технического сотрудничества Финляндии и Советского Союза, 1986. С. 226–235.
- Геология шунгитоносных вулканогенных осадочных образований протерозоя Карелии. Петрозаводск: Карелия, 1982. 206 с.
- Геология и петрология свекофеннид Приладожья. Ред. Глебовицкий В.А. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2000. 200 с.
- Голубев А.И., Ромашкин А.Е., Рычанчик Д.В. Связь углеродонакопления с основным вулканизмом в палеопротерозое Карелии (ятулийско-людиковийский переход) // Геология и полезные ископаемые Карелии. Вып. 13. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2010. С. 73–79.
- Горохов И.М., Семихатов М.А., Баскаков А.В., Кутявин Э.П., Мельников Н.Н., Сочава А.В., Турченко Т.Л. Изотопный состав стронция в карбонатных породах рифея, венда и нижнего кембрия Сибири // Стратиграфия. Геол. корреляция. 1995. Т. 3. № 1. С. 3–33.
- Горохов И.М., Кузнецов А.Б., Мележик В.А., Константинова Г.В., Мельников Н.Н. Изотопный состав стронция в верхнеятулийских доломитах туломозерской свиты // Докл. АН. 1998. Т. 360. № 4. С. 533–536.
- Горохов И.М., Кузнецов А.Б., Овчинникова Г.В., Ножкин А.Д., Азимов П.Я., Каурова О.К. 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. 3–22.
- 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.
- Каурова О.К., Овчинникова Г.В., Горохов И.М. U–Th–Pb систематика докембрийских карбонатных пород: определение возраста формирования и преобразования карбонатных осадков // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2010. Т. 18. № 3. С. 27–44.
- Кицун В.И. Петрология карбонатных пород ладожской формации. Л.: Наука, 1963. 171 с.
- Котова Л.Н., Котов А.Б., Глебовицкий В.А., Подковыров В.Н., Саватенков В.М. Источники и области сноса метатерригенных пород ладожской серии (Свекофеннский складчатый пояс, Балтийский щит): результаты геохимических и Sm–Nd изотопно-геохимических исследований // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2009. Т. 17. № 1. С. 3–22.
- Кратц К.О. Геология карелид Карелии. М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1963. 211 с. (Тр. ЛАГЕД АН СССР. Вып. 16).
- Крупеник В.А., Ахмедов А.М., Свешикова К.Ю. Изотопный состав углерода, кислорода и серы в породах людиловского и ятулийского надгоризонтов // Онежская палеопротерозойская структура (геология, тектоника, глубинное строение и минералогия). Отв. ред. Глушанин Л.В., Шаров Н.В., Щипцов В.В. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2011. С. 250–254.
- Кузнецов А.Б., Мележик В.А., Горохов И.М., Мельников Н.Н., Фаллик Э. 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., Овчинникова Г.В., Крупенин М.Т., Горохов И.М., Маслов А.В., Каурова О.К., Эльмис Р. Формирование и преобразование карбонатных пород и сидеритовых руд бакальской свиты нижнего рифея (Южный Урал): Sr-изотопная характеристика и Pb–Pb возраст // Литология и полезн. ископаемые. 2005. № 3. С. 227–249.
- Кузнецов А.Б., Семихатов М.А., Маслов А.В., Горохов И.М., Прасолов Э.М., Крупенин М.Т. Sr- и С-изотопная хемотратиграфия 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., Мележик В.А., Васильева И.М., Гороховский Б.М., Константинова Г.В., Мельников Н.Н. Rb–Sr и U–Pb систематика метаосадочных карбонатных пород: палеопротерозойская куэтсарвинская свита Печенгского зеленокаменного пояса, Кольский полуостров // Литология и полезн. ископаемые. 2011. № 2. С. 170–184.
- Кузнецов А.Б., Горохов И.М., Мележик В.А., Мельников Н.Н., Константинова Г.В., Турченко Т.Л. Изотопный состав Sr в нижнепротерозойских карбонатных конкрециях, заонежская свита юго-восточной Карелии // Литология и полезн. ископаемые. 2012. № 4. С. 360–375.
- Кузнецов А.Б., Семихатов М.А., Горохов И.М. Возможности стронциевой изотопной хемотратиграфии в решении проблем стратиграфии верхнего протерозоя (рифей и венда) // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2014. Т. 22. № 6. С. 3–25.
- Кузнецов А.Б., Семихатов М.А., Горохов И.М. Стронциевая изотопная хемотратиграфия: 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 центральноприазовской серии: Sr-изотопная хемотратиграфия и U–Pb геохронология // Докл. АН. 2019. Т. 484. № 6. С. 725–728.
- Кузнецов А.Б., Горохов И.М., Азимов П.Я., Дубинина Е.О. Метаосадочные карбонатные породы сортавальской серии (мрамора Рускеалы, Северное Приладожье): условия метаморфизма, С- и Sr-хемотратиграфический потенциал // Петрология. 2021. Т. 29. № 2. С. 174–196.
- Куликов В.С., Рычанчик Д.В., Голубев А.И., Филиппов М.М., Тарханов Г.В., Фрик М.Г., Светов С.А., Куликова В.В., Соколов С.Я., Ромашкин А.Е. Людиловский // Онежская палеопротерозойская структура (геология, тектоника, глубинное строение и минералогия). Отв. ред. Глушанин Л.В., Шаров Н.В., Щипцов В.В. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2011. С. 67–100.
- Ладожская протерозойская структура (геология, глубинное строение и минералогия). Отв. ред. Шаров Н.В. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2020. 435 с.
- Ларин А.М., Амелин Ю.В., Неймарк Л.А. Возраст и генезис комплексных скарновых руд Питкярантского рудного района // Геология рудных месторождений. 1991. № 6. С. 15–33.
- Матреничев В.А., Матреничев В.А. Петрология людиловского вулканизма Онежской структуры и Раахе-Ладожской зоны. Балтийский щит. Сборник трудов молодых ученых ИГГД РАН. Ред. Абушкевич В.С., Алфимова Н.А. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2010. С. 223–255.
- Матреничев В.А., Степанов К.И., Пупков О.М. Стратиграфия и особенности вещественного состава раннепротерозойских метавулканитов Сортавальского поднятия (Северное Приладожье) // Вестник СПбГУ. Сер. 7. 2004. Вып. 2. С. 31–44.
- Матреничев В.А., Вревский А.Б., Сергеев С.А., Матюков Д.А. Граница между людиловием и калевием в Северном Приладожье: геологические взаимоотношения и изотопный возраст // Докл. АН. 2006. Т. 407. № 5. С. 645–649.
- Металлогения Карелии. Отв. ред. Рыбаков С.И., Голубев А.И. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 1999. 340 с.
- Овчинникова Г.В., Кузнецов А.Б., Мележик В.А., Горохов И.М., Васильева И.М., Гороховский Б.М. Pb–Pb возраст ятулийских карбонатных пород: туломозерская свита Юго-Восточной Карелии // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2007. Т. 15. № 4. С. 20–33.
- Овчинникова Г.В., Кузнецов А.Б., Васильева И.М., Горохов И.М., Летникова Е.Ф., Гороховский Б.М. U–Pb возраст и Sr-изотопная характеристика известняков неопротерозойской цаганоломской свиты, бассейн р. Дзабхан, Западная Монголия // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2012. Т. 20. № 6. С. 28–40.

- Пеков И.В., Власов Е.А., Герасимова Е.И. Питкярантская учебная минералогическая практика. М.: Изд-во МГУ, 2008. 60 с.
- Подковыров В.Н., Семихатов М.А., Кузнецов А.Б., Виноградов Д.П., Козлов В.И., Кислова И.В. Изотопный состав карбонатного углерода в стратотипе верхнего рифея (каратавская серия Южного Урала) // Стратиграфия. Геол. корреляция. 1998. Т. 6. № 4. С. 3–19.
- 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 полезные ископаемые. 2006. № 5. С. 505–530.
- Предовский А.А., Петров В.П., Беляев О.А. Геохимия рудных элементов метаморфических серий докембрия (на примере Северного Приладожья). Л.: Наука, 1967.
- Пунин Ю.О. Перекристаллизация с укрупнением зерна в водном растворе // Записки ВМО. 1964. Ч. 93. Вып. 3. С. 364–367.
- Пунин Ю.О. К вопросу механизма перекристаллизации // Записки ВМО. 1965. Ч. 94. Вып. 4. С. 460–462.
- Ризванова Н.Г., Кузнецов А.Б. Новый подход для определения U—Pb возраста касситерита методом ID TIMS на примере Питкярантского месторождения олова // Докл. АН. 2020. Т. 491. № 1. С. 47–51.
- Савко К.А., Кузнецов А.Б., Овчинникова М.Ю. Карбонатные отложения Восточной Сарматии (раннедокембрийская игнатеевская свита): условия образования и палеоконтинентальные корреляции // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2020. Т. 28. № 3. С. 3–26.
- Светов А.П., Свириденко Л.П. Стратиграфия докембрия Карелии. Соргавальская серия свекокарелид Приладожья. Петрозаводск, 1992. 152 с.
- Семихатов М.А., Кузнецов А.Б., Подковыров В.Н., Бартли Дж., Давыдов Ю.В. Юдомский комплекс стратотипической местности: С-изотопные хемотратиграфические корреляции и соотношение с вендом // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2004. Т. 12. № 5. С. 3–29.
- Семихатов М.А., Кузнецов А.Б., Маслов А.В., Горохов И.М., Овчинникова Г.В. Стратотип нижнего рифея — 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., Галдобина Л.П. Людикий — новое стратиграфическое подразделение нижнего протерозоя Карелии // Докл. АН СССР. 1982. Т. 267. № 1. С. 187–190.
- Соколов В.А., Галдобина Л.П., Рылеев А.В. и др. Геология, литология и палеогеография ятулия Центральной Карелии. Петрозаводск: Карелия, 1970. 364 с.
- Стратиграфия докембрия КАССР (архей, нижний протерозой). Петрозаводск, 1984. 115 с.
- Филиппов М.М., Голубев А.И., Ромашкин А.Е., Рычанчик Д.В. Минеральная составляющая шунгитовых пород Карелии: первичный состав, источники вещества и связь с шунгитовым углеродом // Литология и полезные ископаемые. 1995. № 5. С. 513–524.
- Хазов Р.А. Геологические особенности оловянного оруднения Северного Приладожья. Л.: Наука, 1973. 87 с.
- Чернов А.А. Слоисто-спиральный рост кристаллов // Успехи физических наук. 1961. Т. 73. Вып. 2. С. 277–331.
- 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.
- Azmy K., Sylvester P., de Oliveira T.F. Oceanic redox conditions in the Late Mesoproterozoic recorded in the upper Vazante Group carbonates of Sao Francisco Basin, Brazil: evidence from stable isotopes and REEs // Precambrian Res. 2009. V. 168. P. 259–270.
- Baker A.J., Fallick A.E. Evidence from Lewisian limestones for isotopically heavy carbon in two-thousand-million-year-old sea water // Nature. 1989. V. 337. № 6205. P. 352–354.
- 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., Kaufman A.J., Karhu J.A., Beukes N.J., Swart Q.D., Coetzee L.L., Eriksson K.A. Chemostratigraphy of the Paleoproterozoic Duitschland Formation, South Africa: implications for coupled climate change and carbon cycling // Am. J. Sci. 2001. V. 301. № 3. P. 261–285.
- 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. 2003. V. 120. № 3–4. P. 279–325.
- Bishop J.W., Osleger D.A., Montañez I.P., Sumner D.Y. Meteoric diagenesis and fluid–rock interaction in the Middle Permian Capitan backreef: Yates Formation, Slaughter Canyon, New Mexico // AAPG Bull. 2014. V. 98. № 8. P. 1495–1519.
- Buick I.S., Uken R., Gibson R.L., Wallmach T. High- $\delta^{13}\text{C}$ Paleoproterozoic carbonates from the Transvaal Supergroup, South Africa // Geology. 1998. V. 26. № 10. P. 875–878.
- Claesson S., Bogdanova S., Bibikova E., Gorbachev R. Isotopic evidence for Palaeoproterozoic accretion in the basement of the East European Craton // Tectonophysics. 2001. V. 339. P. 1–18.
- Črne A.E., Melezhik V.A., Lepland A., Fallick A.E., Prave A.R., Brasier A.T. Petrography and geochemistry of carbonate rocks of the Paleoproterozoic Zaonega Formation, Russia: documentation of ^{13}C -depleted non-primary calcite // Precambrian Res. 2014. V. 240. P. 79–93.
- Des Marais D.J. Isotopic evolution of the biogeochemical carbon cycle during the Precambrian // Stable Isotope Geochemistry. Equilibrium Oxygen, Hydrogen and Carbon Isotope Fractionation Factors Applicable to Geologic Systems. Rev. Mineral. Geochem. Mineral. Soc. Am. 2001. V. 43. № 1. P. 555–578.
- Dunn S.R., Valley J.W. Calcite-graphite isotope thermometry: a test for polymetamorphism in marble, Tudor gabbro aureole, Ontario, Canada // J. Metamorph. Geol. 1992. V. 10. № 4. P. 487–501.

- Eriksson P.G., Condie K.C. Cratonic sedimentation regimes in the ca. 2450–2000 Ma period: relationship to a possible widespread magmatic slowdown on Earth? // *Gondwana Res.* 2014. V. 25. P. 30–47.
- Eskola P.E. The problem of mantled gneiss domes // *Quart. J. Geol. Soc. London.* 1949. V. 104. № 1–4. P. 461–476.
- Gorokhov I.M., Varshavskaya E.S., Kutuyavin 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.
- Hannah J.L., Stein H.J., Zimmerman A., Yang G., Melezhik V.A., Filippov M.M., Turgeon S.C., Creaser R.A. Re–Os geochronology of a 2.05 Ga fossil oil field near Shunga, Karelia, NW Russia // *The 33rd Int. Geol. Congr. Abstracts.* Oslo, 2008.
- Hanski E.J. Evolution of the Palaeoproterozoic (2.50–1.95 Ga) non-orogenic magmatism in the eastern part of the Fennoscandian Shield // *Reading the Archive of Earth's Oxygenation. Global Events and the Fennoscandian Arctic Russia – Drilling Early Earth Project (FAR-DEEP).* Eds. Melezhik V.A. et al. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2013. V. 1. P. 179–245.
- Karhu J.A. Paleoproterozoic evolution of the carbon isotope ratios of sedimentary carbonates in the Fennoscandian Shield // *Geol. Surv. Finland Bull.* 1993. № 371. P. 1–87.
- Kaufman A.J., Knoll A.H. Neoproterozoic variations in the C-isotopic composition of seawater: stratigraphic and biogeochemical implications // *Precambrian Res.* 1995. V. 73. № 1–4. P. 27–49.
- 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.
- Kreitsmann T., Külavir M., Lepland A., Paiste K., Paiste P., Prave A.R., Sepp H., Romashkin A.E., Rychanchik D.V., Kirsimäe K. Hydrothermal dedolomitisation of carbonate rocks of the Paleoproterozoic Zaonega Formation, NW Russia – implications for the preservation of primary C isotope signals // *Chem. Geol.* 2019. V. 512. P. 43–57.
- Kuznetsov A.B., Melezhik V.A., Gorokhov I.M., Melnikov N.N., Konstantinova G.V., Kutuyavin E.P., Turchenko T.L. 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.
- Martin A.P., Prave A.R., Condon D.J., Lepland A., Fallick A.E., Romashkin A.E., Medvedev P.V., Rychanchik D.V. Multiple Palaeoproterozoic carbon burial episodes and excursions // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2015. V. 424. P. 226–236.
- 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., Fallick A.E., Medvedev P.V., Makarihin V.V. Extreme $^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ enrichment in ca 2.0 Ga magnesite–stromatolite–dolomite–“red beds” association in a global context: a case for the world-wide signal enhanced by a local environment // *Earth-Sci. Rev.* 1999a. V. 48. № 1. P. 71–120.
- Melezhik V.A., Fallick A.E., Filippov M.M., Larsen O. Karelian shungite – an indicator of 2.0 Ga old metamorphosed oil shale and generation of petroleum: geology, lithology and geochemistry // *Earth Sci. Rev.* 1999b. V. 47. № 1. P. 1–40.
- Melezhik V.A., Roberts D., Gorokhov I.M., Fallick A.E., Zwaan K.B., Kuznetsov A.B., Pokrovsky B.G. 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., Motuza G., Roberts D., Solli A., Fallick A.E., Gorokhov I.M., Kuznetsov A.B. New insights into the geology of high-grade Caledonian marbles based on isotope chemostratigraphy // *Norwegian J. Geol.* 2003. V. 83. № 3. 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 // *Trans. R. Soc. Edinburgh: Earth Sci.* 2004. V. 95. № 3/4. P. 423–444.
- Melezhik V.A., Roberts D., Fallick A.E., Gorokhov I.M., Kuznetsov A.B. 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., Smith R.A., Gorokhov I.M., Jamal D., Cataune F. 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., Fallick A.E., Martin A.P., Condon D.J., Kump L.R., Brasier A.T., Salminen P.E. 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).* Eds. Melezhik V.A. et al. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2013a. V. 3. P. 1111–1150.
- Melezhik V.A., Roberts D., Gjelle S., Solli A., Fallick A.E., Kuznetsov A.B., Gorokhov I.M. 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., Fallick A.E., Brasier A.T., Lepland A. Carbonate deposition in the Palaeoproterozoic Onega basin from Fennoscandia: a spotlight on the transition from the Lomagundi-Jatuli to Shunga events // *Earth Sci. Rev.* 2015. V. 147. P. 65–98.
- Metzger A.A.T. Die Kalksteinlagerstätten von Ruskeala in Ostfinland // *Bull. Comm. géol. Finlande.* 1925. V. 74. 24 p.
- Puchtel I.S., Arndt N.T., Hofmann A.W., Haase K.M., Krenner A., Kulikov V.S., Kulikova V.V., Garbe-Schoenberg C.D., Nemchin A.A. 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., Brugmann 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 Supergroup, India: age, diagenesis, correlations and implications for global events // *Precambrian Res.* 2003. V. 121. № 1–2. P. 103–140.

- Schidlowski M.* Carbon isotopes as biogeochemical recorders of life over 3.8 Ga of Earth history: evolution of a concept // *Precambrian Res.* 2001. V. 106. № 1–2. P. 117–134.
- 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.
- Strauss H., Melezhik V.A., Lepland A., Fallick A.E., Hanski E.J., Filippov M.M., Deines Y.E., Illing C.J., Črne A.E., Brasier A.T.* Enhanced accumulation of organic matter: the Shunga Event // *Reading the Archive of Earth's Oxygenation. Global Events and the Fennoscandian Arctic Russia – Drilling Early Earth Project (FAR-DEEP)*. Eds. Melezhik V.A. et al. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2013. V. 3. P. 1195–1274.
- Sturchio N.C., Antonio M.R., Soderholm L., Sutton S.R., Brannon J.C.* Tetravalent uranium in calcite // *Science.* 1998. V. 281. № 5379. P. 971–973.
- Swart P.K.* The geochemistry of carbonate diagenesis: the past, present and future // *Sedimentology.* 2015. V. 62. № 5. P. 1233–1304.
- Trüstedt O.* Die Erzlagerstätten von Pitkäranta am Ladoga-See // *Bull. Comm. géol. Finlande.* 1907. V. 19. 333 p.
- Valley J.W.* Stable isotope geochemistry of metamorphic rocks // *Stable isotopes in high temperature geological processes*. Eds. Valley J.W., Taylor H.P., Jr., O'Neil J.R. Rev. Mineral. Geochem. Mineral. Soc. Am. 1986. V. 16. P. 445–490.
- Valley J.W., O'Neil J.R.* $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ exchange between calcite and graphite: a possible thermometer in Grenville marbles // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1981. V. 45. № 3. P. 411–419.
- Valley J.W., O'Neil J.R.* Fluid heterogeneity during granulite facies metamorphism in the Adirondacks: stable isotope evidence // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1984. V. 85. № 2. P. 158–173.
- 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., 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.
- Wignall P.B., Twitchett R.J.* Oceanic anoxia and the end Permian mass extinction // *Science.* 1996. V. 272. № 5265. P. 1155–1158.
- Zheng Y.F., Hoefs J.* Carbon and oxygen isotopic covariations in hydrothermal calcites // *Mineral. Deposita.* 1993. V. 28. № 2. P. 79–89.

Рецензенты А.И. Слабунов, А.Б. Котов

Sr- and C-isotope Chemostratigraphy of Paleoproterozoic Metacarbonate Rocks of the Fennoscandian Shield: The Sortavala Group, North Ladoga Region

I. M. Gorokhov^{a, #}, A. B. Kuznetsov^a, P. Ya. Azimov^a, E. O. Dubinina^b,
I. M. Vasilieva^a, and N. G. Rizvanova^a

^a*Institute of Precambrian Geology and Geochronology, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russia*

^b*Institute of Geology, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry of Ore Deposits, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

[#]*e-mail: igorokhov@inbox.ru*

The first Sr isotope data and the new $\delta^{13}\text{C}$ values have been obtained for metacarbonate rocks of the Sortavala Group, Fennoscandian Shield. Metacarbonates of the lower carbonate level represent the sediments of shallow partly closed paleobasin, whereas carbonate deposits of the upper level are the distal parts of an extensive marine paleobasin. The initial $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios in calcite marble of the lower carbonate level lie in the ranges of 0.70761–0.71015 (Ristiniemi area) and 0.71274–0.71292 (Impilahti area), whereas those in marbles of the upper carbonate level are within 0.70482–0.70489 (Ruskeala calcite marble), 0.70463–0.70522 (Ruskeala dolomite marble), and 0.70483–0.70493 (Yuven' calcite marble). The marble samples which have retained the Paleoproterozoic seawater signatures are revealed based on geochemical criteria. The important distinctions have been found between $\delta^{13}\text{C}$ values in marbles of the lower (+3.8...+7.7‰, Impilahti and Ristiniemi) and the upper (–2.2‰...+2.1‰, Ruskeala and Yuven') carbonate levels. The carbon isotope composition in Sortavala marbles is consistent with deposition of carbonates of the lower level in the closing stages of the Jatulian epoch, and those of the upper level in the Ludicovian epoch. Variations of the Th/U ratio in metacarbonate rocks of the lower (4.3–7.1) and upper (0.1–0.32) carbonate levels reflect changing weakly oxidizing environment in Jatulian ocean to reductive type environment in the Ludicovian. The first $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope signature (0.70463–0.70493) was obtained for Sverofennian seawater in the Ludicovian time (1.9–2.06 Ma). The increase of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ seawater value in the post-Jatulian epoch reflects a global rise of the continental crust about 2 Ga.

Keywords: isotope chemostratigraphy, carbonate rocks, Jatulian, Ludicovian, Fennoscandian Shield