

УДК 550.4:551.8:552.543 (470.22)

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ МАРКЕРЫ КАК ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЙ ИНСТРУМЕНТ ПАЛЕОГЕОГРАФИЧЕСКИХ РЕКОНСТРУКЦИЙ В ПАЛЕОПРОТЕРОЗОЕ (НА ПРИМЕРЕ СТРОМАТОЛИТОВЫХ ДОЛОМИТОВ ОНЕЖСКОЙ СТРУКТУРЫ, КАРЕЛИЯ)

Н. И. Кондрашова, П. В. Медведев

*Институт геологии КарНЦ РАН, ФИЦ «Карельский научный центр РАН», Петрозаводск, Россия
Петрозаводский государственный университет, Россия*

Рассматривались величины различных геохимических индикаторных отношений ($V/(V+Ni)$, U/Th , Ni/Co , V/Cr), которые широко применяются при палеогеографических реконструкциях и не всегда «дублируются» геологическими данными содержания микроэлементов в строматолитовых доломитах Онежской структуры Карелии. Полученные при их анализе выводы сравнивались с имеющимися геологическими данными, что позволило сделать заключение о правомерности использования тех или иных геохимических индикаторов. Анализировалось также соответствие выводов, получаемых при анализе геохимических особенностей строматолитовых доломитов, с фаціальными критериями, установленными при геолого-литологических исследованиях образований Онежской структуры.

Ключевые слова: Онежская структура; палеопротерозой; ятулийский надгоризонт; строматолитовые доломиты; геохимический маркер; палеогеографические условия осадконакопления.

N. I. Kondrashova, P. V. Medvedev. GEOCHEMICAL MARKERS AS A SUPPORTING TOOL FOR PALEO GEOGRAPHIC RECONSTRUCTIONS IN THE PALEOPROTEROZOIC (CASE STUDY OF STROMATOLITIC DOLOSTONES FROM THE ONEGO PALEOBASIN)

The article studies the values of different geochemical indicator ratios ($V/(V+Ni)$, U/Th , Ni/Co , V/Cr) and the content of trace elements in stromatolite dolostones from the Onego paleobasin (Karelia). The results of their analysis were compared against available geological data, and conclusions were made about the applicability of one or another geochemical indicator. It was also assessed whether the data obtained from the analysis of geochemical features of the stromatolite dolostones corresponded with facies criteria used in geological and lithological studies.

Key words: Onego paleobasin; Paleoproterozoic; Jatulian group; stromatolitic dolostone; geochemical marker; paleogeographic conditions of sedimentation.

Введение

Доступность определения микроэлементного состава пород, в том числе и карбонатных,

приводит к широкому применению при реконструкции палеогеографической обстановки осадконакопления различных геохимических индикаторов [Холодов, Недумов, 1991; Маслов

и др., 2003; Мизенс, Сапурин, 2013 и др.]. Попытки реконструкции геологической истории развития палеобассейнов с использованием геохимических критериев [Юдович, Кетрис, 2010, 2011], основывающиеся на данных по поведению химических элементов в водах и осадках современных водоемов [Дубинин, 2004; Шатров, Войцеховский, 2010; Лисицын, 2013; Гордеев, Лисицын, 2014], широко распространены в актуальных исследованиях протерозойского седиментогенеза [Melezhik et al., 2007, 2013, 2015; Маслов и др., 2009; Крупенин, Ковалев, 2013 и др.]. Увеличение количества подобных маркеров неизбежно сталкивается с проблемой верификации, а следовательно, с проблемой достоверности выводов, получаемых при использовании исключительно геохимических индикаторов. Цель настоящей работы заключается в рассмотрении и оценке данных, получаемых при использовании различных геохимических маркеров для разреза, хорошо изученного геологическими методами. Для этого были использованы доломиты со строматолитами с разных уровней палеопротерозойского разреза ятулийского надгоризонта Онежской структуры Карелии. Результаты, полученные при анализе геохимических особенностей образцов строматолитов, сравнивались с выводами, полученными на основе данных, установленных при геолого-литологических исследованиях осадочных образований данной структуры [Сацук и др., 1988; Онежская..., 2011]. Анализировались причины их соответствия или несоответствия.

Геологическая характеристика объекта исследования

Согласно современным представлениям [Онежская..., 2011], разрез ятулия Северо-Онежского синклиория подразделяется на две части: нижнюю – существенно терригенную и верхнюю – преимущественно карбонатную по составу (рис. 1).

Проведенными ранее исследованиями в верхнеятулийских разрезах Онежского палеобассейна повсеместно фиксируются литофации растущей мелководно-морской карбонатной платформы [Соколов, 1963; Melezhik et al., 2000, 2013; Ахмедов и др., 2004; Негруца, Негруца, 2007; Онежская..., 2011]. По результатам изучения керна многочисленных буровых скважин отмечаются несколько повторяющихся карбонатно-эвапоритовых циклов, осадки сэбхи и плайевых водоемов, брекчии растворения и обрушения, явления поверхностного и подводного карста. Все это свидетельствует о ча-

стных колебаниях уровня моря, многочисленных эпизодах осушения в окислительных условиях и осадконакоплении в мелком эпиконтинентальном море [Melezhik et al., 2015]. Нижнюю границу ятулия устанавливают по времени начала ломагунди-ятулийского изотопного события, с которым совпадает внедрение даек с возрастом 2206 ± 9 млн лет [Karhu, 1993]. Верхняя соответствует рубежу 2058 ± 2 млн лет [Melezhik et al., 2007]. Несмотря на интенсивные литологические и изотопные исследования карбонатных пород онежского горизонта, в настоящее время имеется только одна датировка времени их формирования. Изотопный Pb-Pb возраст верхнеятулийских доломитов туломозерской свиты составляет 2090 ± 70 млн лет [Овчинникова и др., 2007].

На современном уровне эрозионного среза позднеятулийские карбонатные отложения Онежского палеобассейна документируются в ряде локальных разрезов (рис. 1, б). Общая мощность их достигает примерно 800 метров.

Материалы и методы

Материалом для изучения послужила коллекция образцов строматолитов, отобранная из керна буровых скважин международного проекта FAR-DEEP ICDP (рис. 1, в): скв. 10А (обр. 6236, 6245а) и 11А (обр. 6255, 6258, 6260), пройденных в северо-западном замыкании Северо-Онежского синклиория и вскрывших карбонатный разрез онежского горизонта ятулия (туломозерскую свиту) [Melezhik et al., 2013]. Образец 6236 отобран с глубины 65,58 м (стратиграфический уровень слоев с *Omachtenia kintsiensis* (on_1^d , рис. 1, б) из перекристаллизованных пестроокрашенных доломитов со столбчато-пластовыми строматолитами *Omachtenia* sp. Образец 6245а отобран с глубины 328,61 м (стратиграфический уровень слоев с *Sundosia* (on_1^c , рис. 1, б) из светло-коричневых доломитов с деформированными слоями пластовых строматолитов *Stratiferales* и флазерной слоистостью. Местами присутствуют асимметричные знаки ряби, подчеркнутые темным глинистым материалом. Образец 6255 отобран с глубины 107,49 м (стратиграфический уровень слоев с *Calevia ruokanensis* (on_2^b , рис. 1, б) из бледно-розовых доломитов с красно-коричневыми слоями мелких куполовидных и пластовых строматолитов *Stratiferales* со сгустковой структурой. Образец 6258 отобран с глубины 115,35 м (стратиграфический уровень слоев с *Butinella* (on_2^a , рис. 1, б) из светло-серых параллельно-слоистых доларенитов с министолбчатыми строматолитами *Klimetia* sp. и очевидными осадочными

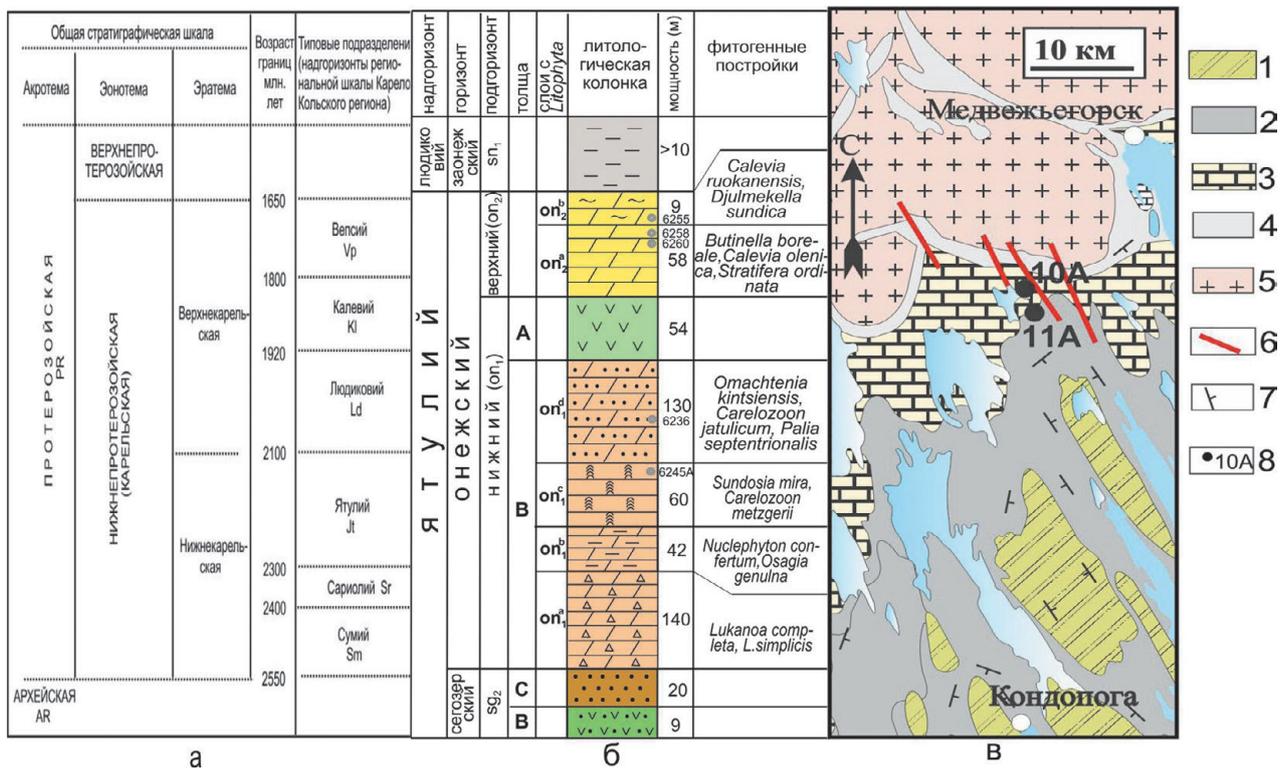


Рис. 1. Стратиграфическое положение изученных образцов доломитов со строматолитами:

фрагмент общей стратиграфической шкалы палеопротерозоя (а); разрез верхнего ятулия западного крыла Северо-Онежского синклиория [Онежская..., 2011, рис. 1.17, с. 53] с номерами проб строматолитов (б); на геологической схеме (в) показано положение скважин проекта FAR-DEEP: 1 – калевийский надгоризонт; 2 – людиковийский надгоризонт; 3, 4 – ятулийский надгоризонт (3 – онежский горизонт; 4 – сегозерский горизонт); 5 – архейский фундамент; 6 – разрывные нарушения; 7 – элементы залегания слоистости; 8 – буровые скважины

Fig. 1. Stratigraphic position of the studied stromatolitic dolomite samples:

a fragment of the all-Russian stratigraphic scale for the Paleoproterozoic (a) and the Upper Jatulian section of the western part of the North Onego Synclinorium [Onezhskaya..., 2011, Fig. 1.17, p. 53] with the numbers of samples (б). Simplified geological map of the Onego Basin with geographical location of the FAR-DEEP drill cores (в): 1 – Kalevian group; 2 – Ludikovian group; 3, 4 – Jatulian group (3 – Oneganian formation; 4 – Segozerian formation); 5 – Archean basement; 6 – faults; 7 – dip and strike; 8 – drill holes



Рис. 2. Строматолиты из керна скважин. Онежская структура, ятулийский надгоризонт палеопротерозоя.

Точками показаны места определения содержания микроэлементов в образце

Fig. 2. Stromatolites from drill cores. The Onego paleobasin, Jatulian group, Paleoproterozoic.

The black spots indicate the locations of the trace elements in the sample

деформациями. Образец 6260 отобран с глубины 127,43 м (стратиграфический уровень слоев с *Butinella* (on₂^a, рис. 1, б) из пестроцветных неяснослоистых доломитов с пластовыми строматолитами *Stratifera ordinata* Mak., 1983.

Макроскопически изученные образцы строматолитов (рис. 2) состоят из отдельных чере-

дующихся слоев светлого и темного цвета. Слои различаются либо размерами кристаллов карбоната, либо количеством примесного материала. Более мелкие кристаллы образуют светлые слои, более крупные кристаллы, формирующиеся при высокой скорости осаждения, слагают темные слои. Темные

слойки содержат также большее количество примесного песчано-глинистого материала. Рассматриваемые карбонатные породы перекристаллизованы в условиях низкотемпературной зеленосланцевой фации. В процессе перекристаллизации частично стерты первичные осадочные текстуры и структуры, но все породы сохранили легко идентифицируемую слоистость и тонкие строматолитовые наслоения. Микритовые доломиты встречаются достаточно редко. Большая часть карбонатных микроструктур характеризуются гранулированным, кристаллическим и микроспаритовым доломитом. Поздние карбонатные фазы, заполняющие пустоты, жилы и цементирующие брекчии, представлены спаритовым доломитом.

Основной примесью в доломитах является кремнезем, как химически осажденный, так и в виде кластических зерен кварца. Наиболее чистыми являются доломиты стратиграфического уровня слоев с *Butinella* (on_2^a , рис. 1, б).

В каждом из исследованных образцов в темных и светлых наслоениях строматолитовой постройки лазерной абляцией с индуктивно связанной плазмой (LA-ICP-MS) в ЦКП КарНЦ РАН (аналитик А. С. Парамонов) определялось содержание микроэлементов в г/т (ppm) по известной методике [Светов, Светова, 2013; Светов и др., 2015]. Концентрации химических элементов определялись на квадрупольном масс-спектрометре X-SERIES 2. Энергия работы лазера составляла 0,133 мДж, скорость сканирования – 70 мкм/сек, частота импульсов – 10 Гц. Были получены данные по трем измерениям в каждой точке (рис. 2), что обуславливало увеличение диаметра кратера абляции до 70 мкм при его глубине до 40 мкм. Поэтому для расчетов, приведенных в статье, использованы первые значения, а не среднее по трем измерениям, так как при подобном увеличении кратера абляции замер содержания микроэлементов при повторном определении проводится не в первоначальной точке, что приводит к искажению замеренных показаний. При проведении замеров использовался стандарт NIST 612. Погрешность измерений не превышала 25 % для K, Mg, Ca, Sr, Nb, Zn, Co, V, Cr, As, Ge, Ga в большей части точек образцов. Для таких элементов, как Na, Fe, Ti, Cu, Ba, Zr, Y и особенно U, Th, погрешность измерения в большинстве точек превышала 25 %. Параметры лазерного пробоотбора (длина волны лазера, длительность импульса и т. д.), влияющие на результаты анализа, оставались постоянными для всех точек во всех исследуемых образцах. Поэтому повышение погрешности измерения концентраций отдельных элементов в некоторых точках в одном и том

же образце могло быть связано с различающимися физическими характеристиками образца строматолита в разных точках (кристаллической структурой карбоната или примесного минерала, коэффициентом поглощения и отражения излучения и т. д.), что позволяет использовать полученные данные для качественного анализа. Несмотря на то что возможность получения достоверных результатов методом лазерной абляции для геологических образцов, в том числе и карбонатных, доказана ранее [Laser..., 2008], в дальнейшем необходима постановка методической работы для обоснования надежности использования данных LA-ICP-MS, получаемых в ЦКП КарНЦ РАН для карбонатных пород.

Корректность выводов о фациальных обстановках в бассейне седиментации, базирующихся на исследовании микроэлементного состава строматолитов, проверялась сравнением геохимических данных с результатами, полученными ранее при проведении литолого-фациального анализа осадочных образований. Поэтому выводы, основанные на величинах геохимических показателей, сопоставлялись с геологическими и литологическими данными [Онежская..., 2011; Melezhik et al., 2013]. При их совпадении делалось заключение о возможности использования конкретного геохимического индикатора для рассматриваемого разреза.

Результаты и обсуждение

Вариации содержания петрогенных и микроэлементов в исследуемых образцах по данным LA-ICP-MS приведены в табл. 1 и на рис. 3.

Для сравнения с вышеуказанными данными приведем содержания Fe и Mn, рассчитанные по данным силикатного анализа (табл. 2).

При пересчете содержаний оксидов в содержание элемента в породе получаемые цифры попадают в интервал значений табл. 1 либо оказываются заниженными относительно значений, полученных методом LA-ICP-MS. Причина подобного несовпадения концентраций Fe и Mn в строматолитах, определенных разными методами, требует в дальнейшем своего выяснения, как и дополнительной проверки по другим элементам.

Сравнение содержаний петрогенных оксидов (в мас. %), полученных при пересчете данных LA-ICP-MS, с результатами рентгенофлуоресцентного анализа (данные FAR DEEP) карбонатов с тех же уровней разреза, что и исследуемые образцы, также показывает несовпадение результатов (табл. 3).

По данным микрозондовых определений в исследуемых строматолитах содержания Mg

Таблица 1. Вариации содержания петрогенных (%) и микроэлементов (ppm) в слоях строматолитов

Table 1. Variations in the content of petrogenic (%) and trace elements (ppm) in stromatolite laminae

	6236	6245A	6255	6258	6260	*
Li	0–23,35	1,59–77,76	3,75–78,06	0–24,36	0–4,84	15
Be	0–2,57	0–14,9	0–1,24	0–5,27	0–2,79	0,8
Na (%)	0,06–0,23	0,22–0,73	0,02–0,18	0,22–0,52	0,06–0,14	0,19
Mg (%)	0,01–18,55	4,42–8,09	1,87–11,64	7,50–23,27	3,16–6,92	8,09
K (%)	0,08–0,27	0,17–2,26	0,04–0,73	0,06–0,08	0,07–0,11	0,34
Ca (%)	1,70–47,62	10–26,84	4,74–38,46	41,25–80,88	19,99–39,26	22,62
Sc	15,59–41,16	14,08–48,26	11,52–31,26	28,06–50,07	19,49–52,63	1,8
Ti	0–107,8	0–180,3	54,1–37930	3,07–31,21	10,4–36,41	480
V	11,99–49,43	32,56–57,22	8,81–219,1	28,19–51,21	21,65–58,02	31
Cr	25,87–50,77	32,93–40,71	16,79–1113	25,86–33,95	30,47–40,53	43
Mn	39,42–190,6	57,1–101,8	90,74–525,7	42,02–64,74	51,46–190,2	1300
Fe	10,79–2329	178,3–3499	2075–59670	12,47–286,1	13,39–811,1	15600
Co	6,26–21,28	17,19–28,65	3,63–10,77	11,56–24,16	9,14–22,04	6,9
Ni	19,61–38,03	32,05–48,77	5,54–19,59	20,57–44,21	21,37–31,19	12
Cu	38,98–83,69	39,91–56,76	29,98–295,9	32,82–81,76	42,89–151,7	21
Zn	40,22–101,3	46,48–73,57	54,81–108,3	38,24–43,08	45,87–80,93	59
Ga	18,50–35,68	31,67–51,92	6,56–12,54	25,47–37,03	21,11–33,44	6
Ge	16,03–30,37	20,64–47,68	6,46–13,73	20,54–35,38	17,29–31,53	0,39
As	18,23–36,44	20,99–44,15	9,41–18,01	24,73–43,15	20,7–36,53	4
Rb	1,97–21,62	13,3–111,9	0,84–12,92	4,21–10,28	2,25–5,63	26
Sr	2,96–832,1	41,41–299,9	27,21–189,5	109,5–410,3	27,25–173,1	580
Y	1,38–6,48	4,01–15,23	1,02–66,87	2,99–12,32	2,36–6,21	4
Zr	1,18–29,66	3,97–44,76	1,54–2455	3,78–14,66	1,62–6,90	32
Nb	3,09–11,84	7,18–13,75	0,64–71,78	8,64–18,38	3,3–6,76	1,4
Cd	1,07–22,65	0–16,55	0,43–5,19	5,76–25,03	1,57–15,71	0,6
Sn	0–5,04	0,71–7,08	0,79–6,48	0,90–8,91	0,35–3,12	4,1
Sb	0,15–3,78	0–5,37	0–3,47	0–27,95	0,2–2,59	0,25
Te	0–34,26	0–18,3	0–2,89	0–31,54	0–21,96	не опр. ND
Cs	0–1,87	0,26–2,82	0–0,36	0–1,76	0,08–0,47	2
Ba	1,26–20,98	10,96–228,5	3,66–30,12	0–24,49	1,22–10,96	360
La	0,10–22,93	0,44–4,85	0,24–14,62	0,21–1,86	0,11–2,18	26
Hf	0–0,42	0–2,68	0–71,06	0–1,37	0–0,27	не опр. ND
Ta	0–0,10	0–0,18	0–7,92	0–0,24	0–0	0,3
W	0–0,34	0–0,43	0–3,07	0–0,72	0–0,15	1,7
Pb	0,08–59,08	0–3,88	0,87–24,13	1,26–9,6	0,22–9,31	13
Bi	0–0,18	0–0,21	0–0,64	0–0,48	0–1,26	0,13
Th	0–0,88	0–1,32	0,14–145,5	0–0,86	0–0,26	1,7
U	0–0,24	0–1,39	0,21–31,79	0–4,31	0–0,55	0,7

Примечание. * – среднее содержание химических элементов в карбонатных породах по: [Григорьев, 2009].

Note. * – average content of chemical elements in carbonate rocks after [Grigor'ev, 2009].

падают в интервал 11,06–12,35 %. Содержания Ca изменяются от 20,94 до 21,88 % в доломитах, от 37,06 до 38,65 % в кальцитах, что согласуется со значениями, приведенными в табл. 1. Далее в тексте используются данные LA-ICP-MS.

Строматолиты онежского горизонта нижнего подгоризонта характеризуются колебания-

ми в содержаниях K, Ca, Fe, Ti, Zr, Ba, Cd, U, Th, а также K (обр. 6245 а, α_1^c) и Mg, Sr (обр. 6236, α_1^d) и стабильным распределением остальных элементов (рис. 3).

Строматолиты верхнего подгоризонта онежского горизонта характеризуются колебаниями в содержаниях Na, Fe, Zr, Ba, Y, U, Th, а также Ti (обр. 6260, α_2^a), Sr, Ba, U, Th, Fe, Ti, Mn, и не-

Таблица 2. Содержания Fe и Mn в строматолитах ятулийского надгоризонта Онежской структуры, определенные методом LA-ICP-MS и рассчитанные по данным силикатного анализа

Table 2. Fe and Mn content in stromatolites of the Jatulian group from the Onego paleobasin determined by LA-ICP-MS method and calculated by silicate analysis data

	Fe ₂ O ₃ (мас. %) / Fe ₂ O ₃ (wt. %)	Fe (мас. %) / Fe (wt. %)	Fe (мас. %) / Fe (wt. %)	MnO (мас. %) / MnO (wt. %)	Mn (мас. %) / Mn (wt. %)	Mn (мас. %) / Mn (wt. %)
	силикатный анализ / silicate analysis	рассчитанное содержание элемента / calculated element content	LA-ICP-MS*	силикатный анализ / silicate analysis	рассчитанное содержание элемента / calculated element content	LA-ICP-MS*
6245a	0,47	3287	972,84	0,052	403	75,44
6236	0,92	6435	277,56	0,024	186	100,64
6260	0,2	1399	138,61	0,014	108	100,26
6258	0,3	2098	256,52	0,018	139	67,21
6255	1,34	9372	10443,8	0,051	395	250,26

Примечание. * – среднее значение по всем точкам измерения (рис. 2).

Note. * – average value for all measurement spots (Fig. 2)

Таблица 3. Содержания петрогенных оксидов в строматолитах ятулийского надгоризонта Онежской структуры, рассчитанные по данным LA-ICP-MS

Table 3. Content of petrogenic oxides in stromatolites of the Jatulian group from the Onego paleobasin, calculated according to LA-ICP-MS

	Рассчитано по данным LA-ICP-MS / Calculated according to LA-ICP-MS				Рентгенофлуоресцентный анализ / X-ray fluorescence analysis			
	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
6245a	22,56	10,11	0,4	0,66	22,80	17,40	< 0,1	1,26
6236	38,16	9,05	0,13	0,13	20,13	20,13	< 0,1	0,64
6260	36,02	8,09	0,12	0,12	13,70	13,70	< 0,1	0,32
6258	68,25	15,58	0,36	0,1	19,60	19,60	< 0,1	0,35
6255	22,92	9,57	0,08	0,23	-	-	-	-

Примечание. «-» – нет данных.

Note. " - " – no data.

значительными вариациями в содержаниях Mg, Ca, Zr (обр. 6258, α_2^a). Большая часть элементов, за исключением Na, K, Ca, в образце 6255 (α_2^b) характеризуется нестабильным распределением (рис. 4).

Прежде чем использовать образцы строматолитов для определения величин геохимических индикаторов и оценить по ним палеогеографические условия осадконакопления, необходимо определить степень постседиментационных изменений карбонатных пород. Для этой цели в специальной литературе используют содержания Mn – Sr [Brand, Veizer, 1980; Banner, Hanson, 1990], Mn – Sr и Fe – Mn [Barnaby, Read, 1992], Na [Land, 1980; Nielsen et al., 1998], ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr [Kuznetsov et al., 2010].

Согласно данным указанных авторов, для неизменных доломитов величина отношения Mn/Sr не превышает 2. Средняя величина Mn/Sr-отношения в исследуемых образцах строматолитов значительно меньше 2. Лишь в образце 6255 Mn/Sr-отношение равно 2,81. Если про-

следить изменение этого показателя по слоям строматолитов, то величина Mn/Sr больше 2 – в шести слоях образца 6260 и в четырех слоях в образце 6236. В образце 6255 только в четырех точках величина индикаторного отношения меньше 2. Однако трудно представить, что в одном и том же образце разные слои строматолита могут быть по-разному изменены диагенетически или гидротермально. Основываясь на величине данного показателя, можно утверждать, что исследуемые строматолиты подвергались незначительным диагенетическим изменениям, и это позволяет использовать геохимические данные для их анализа.

С другой стороны, в щелочной среде возможен рост концентраций марганца, что неизбежно приведет к увеличению отношения Mn/Sr. Повышение щелочности в бассейне седиментации можно связать с усилением поступления в бассейн пресных вод. В таких условиях будет происходить одновременное уменьшение Sr. Вывод, который можно сделать на основании

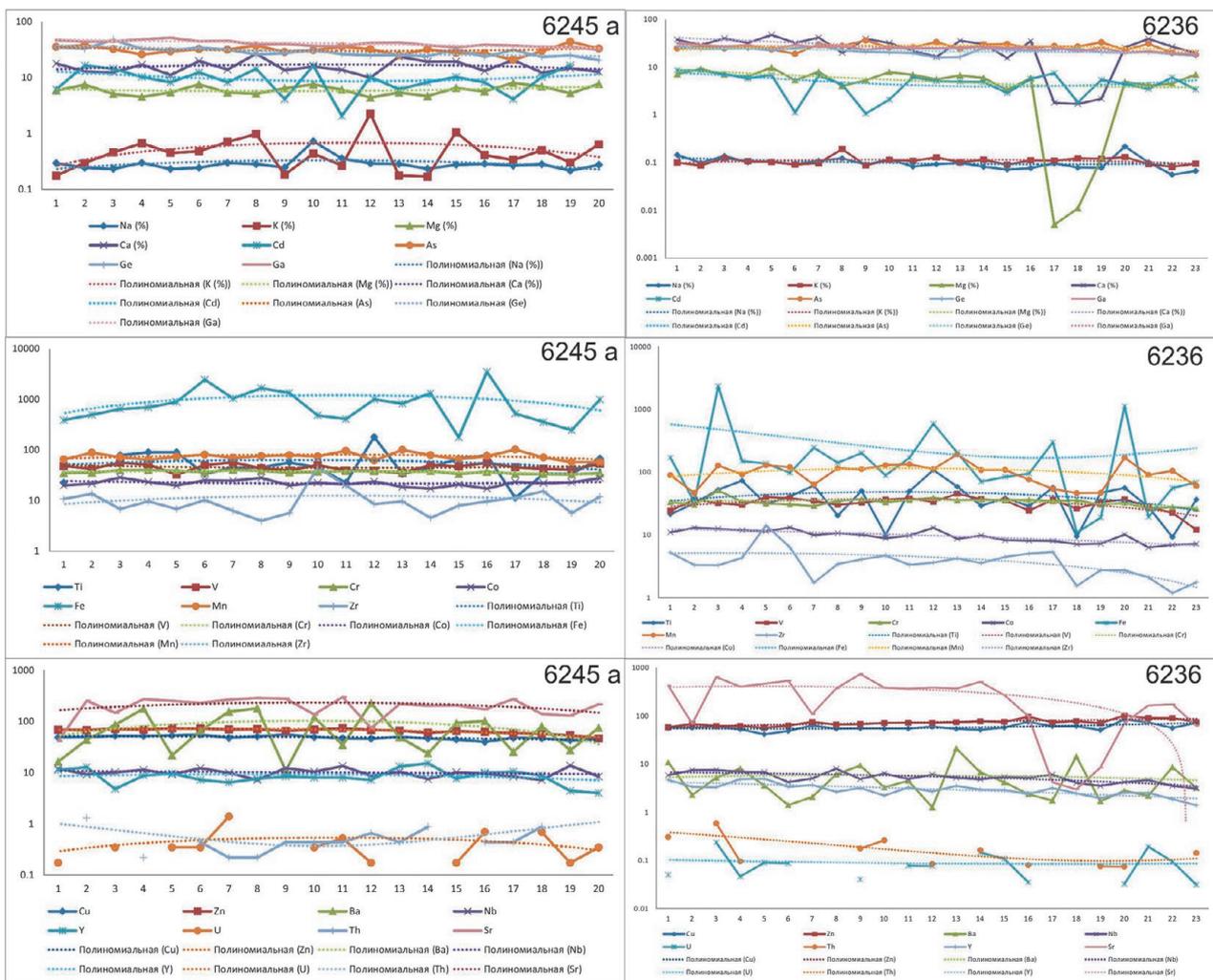


Рис. 3. Распределение петрогенных и микроэлементов (LA-ICP-MS, ppm) в слоях строматолитов нижнего подгоризонта – on1 (здесь и на рис. 4: точки определения – см. рис. 2)

Fig. 3. Distribution of petrogenic and trace elements (LA-ICP-MS, ppm) in stromatolite laminae from the lower stathograhic unit – on1 (determination spots are shown in Fig. 2)

данного геохимического маркера: в ятулии на уровне on_1^d и on_2^a имело место кратковременное усиление поступления вод с размываемой суши. И эта тенденция нарастала к началу людиковия. Следовательно, в указанном временном направлении шло усиление морской трансгрессии. Этот вывод не противоречит геологическим данным [Онежская..., 2011].

Следует отметить, что низкие концентрации стронция, обуславливающие уменьшение Mn/Sr-отношения, могут быть вызваны последующей перекристаллизацией пород [Coniglio, 2003]. Перекристаллизация, существенно влияющая на микроэлементный состав породы, в итоге приводит к корреляции содержаний Fe и Mn, что для рассматриваемых строматолитов нехарактерно (рис. 5). Считается, что в позднеятулийском океане преобладал мантийный

Sr, а континентальный источник стронция имел подчиненное значение [Горохов и др., 1998].

Коэффициенты корреляции Mn и Fe для строматолитов не выходят за пределы интервала 0,0003–0,3843. Следовательно, это служит дополнительным аргументом правильности вывода, что рассматриваемые образцы не были подвержены значительным постседиментационным изменениям, поэтому содержания микроэлементов в них можно использовать для расчета и анализа геохимических маркеров.

Важнейшим показателем, используемым для реконструкции палеогеографической обстановки, является окислительно-восстановительная среда седиментационного бассейна. Существует несколько геохимических индикаторов, применяющихся для выяснения редокс-условий, такие как: V/V+Ni [Hatch, Leventhal,

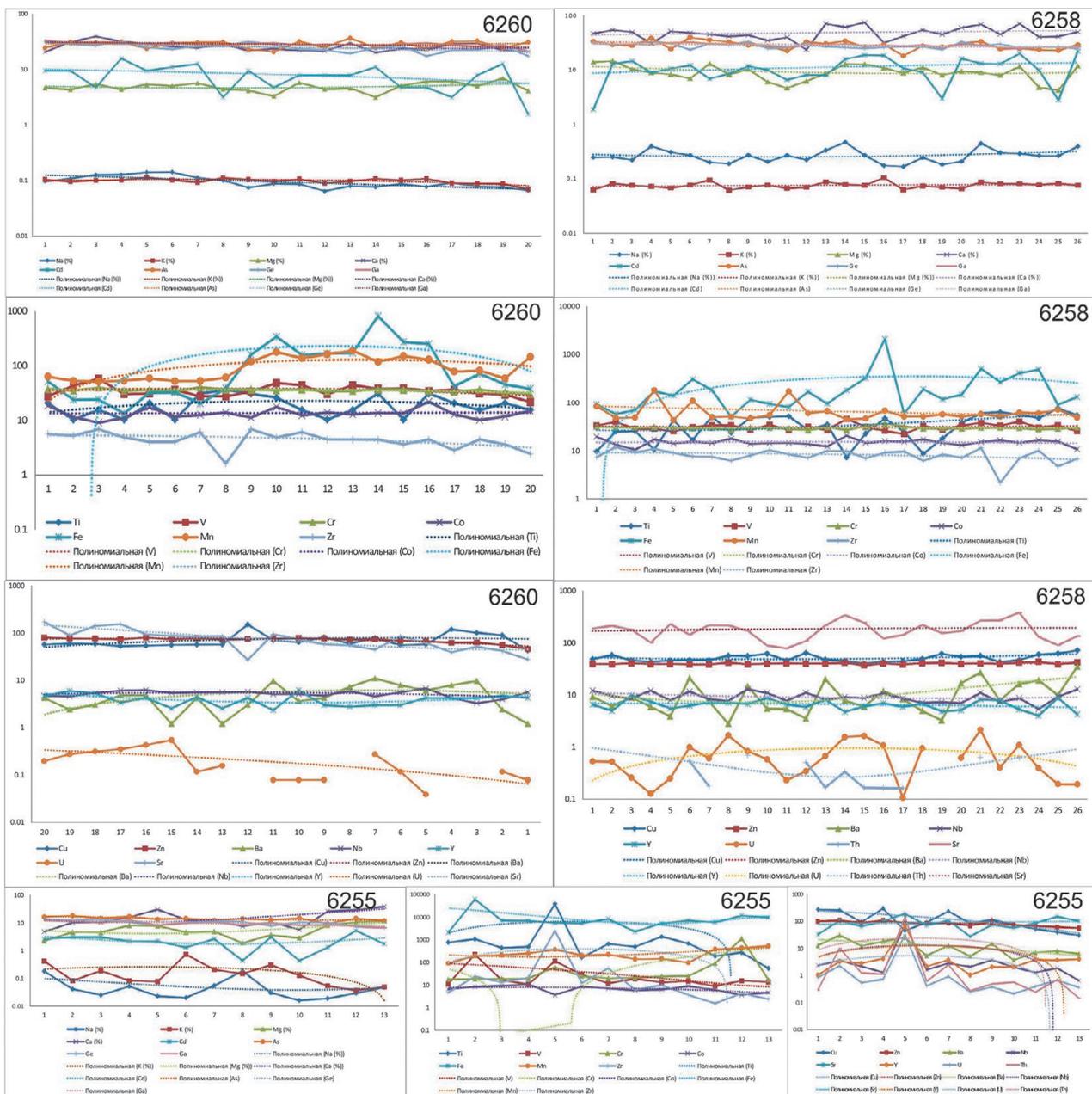


Рис. 4. Распределение петрогенных и микроэлементов (LA-ICP-MS, ppm) в слоях строматолитов ятулийского надгоризонта, верхний подгоризонт on_2

Fig. 4. Distribution of petrogenic and trace elements (LA-ICP-MS, ppm) in stromatolite laminae from the upper stathograhic unit – on_2 (determination spots are shown in Fig. 2)

1992, 1997], U/Th, Ni/Co [Jones, Manning, 1994], V/Cr [Эрнст, 1976], Mo/Mn [Холодов, Недумов, 1991], величина содержания аутигенного урана [Bond et al., 2004].

Основываясь на анализе величин отношений V/V+Ni, U/Th, можно утверждать, что в ятулийское время при росте строматолитовых построек происходило чередование окисдных, дисоксидных, редко эвксидных обстановок. Однако данные по разным геомаркерам для одних и тех же точек одного и того же образца

не всегда показывают одинаковые результаты (рис. 6).

Величины таких показателей редокс-условий, как Ni/Co, V/Cr, содержание аутигенного урана, согласуются с данными по V/V+Ni, за исключением величины индикаторных отношений элементов в двух слоях обр. 6255, точки которых попали в зону с присутствием сероводорода (рис. 6). В этих слоях повышено содержание V, Ti, Fe, Sr (точка 2 на рис. 2) и V, Ti, Y, Zr, Nb (точка 5 на рис. 2), а также отмечено

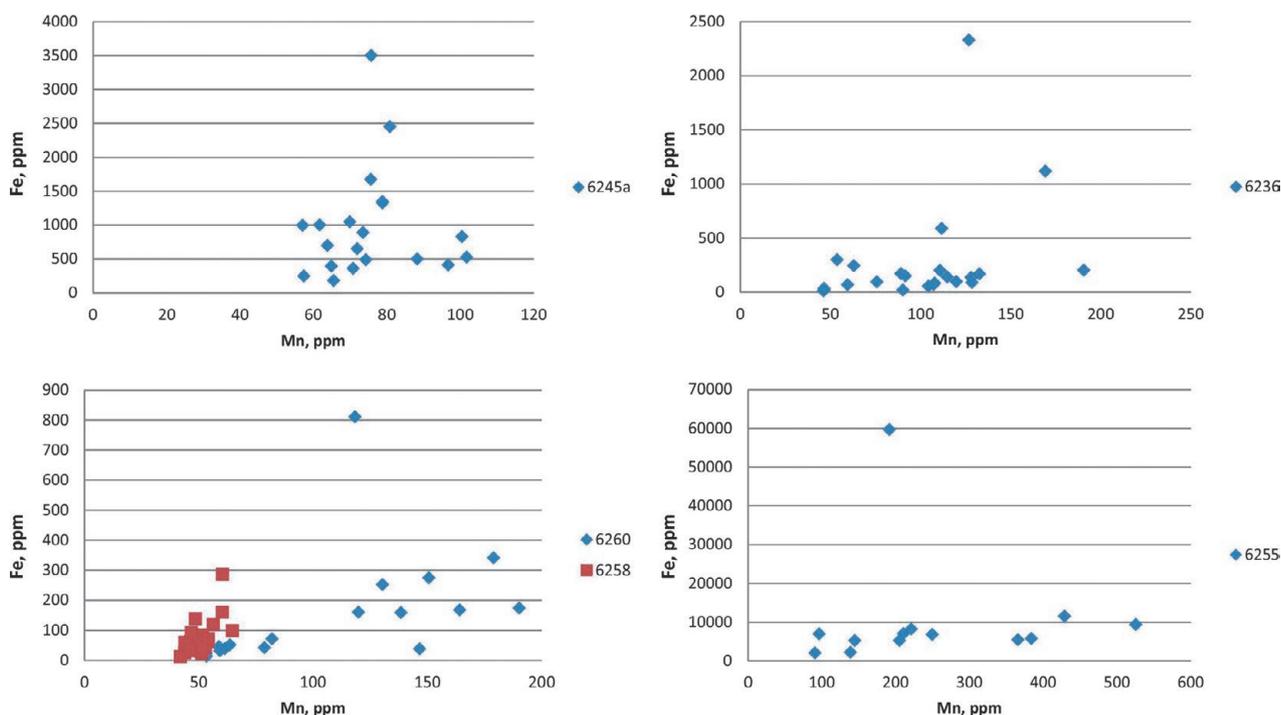


Рис. 5. Бинарные диаграммы в координатах Mn – Fe (ppm) для строматолитов ятулия
 Fig. 5. Binary diagrams in the coordinates of Mn – Fe (ppm) for the Jatulian stromatolites

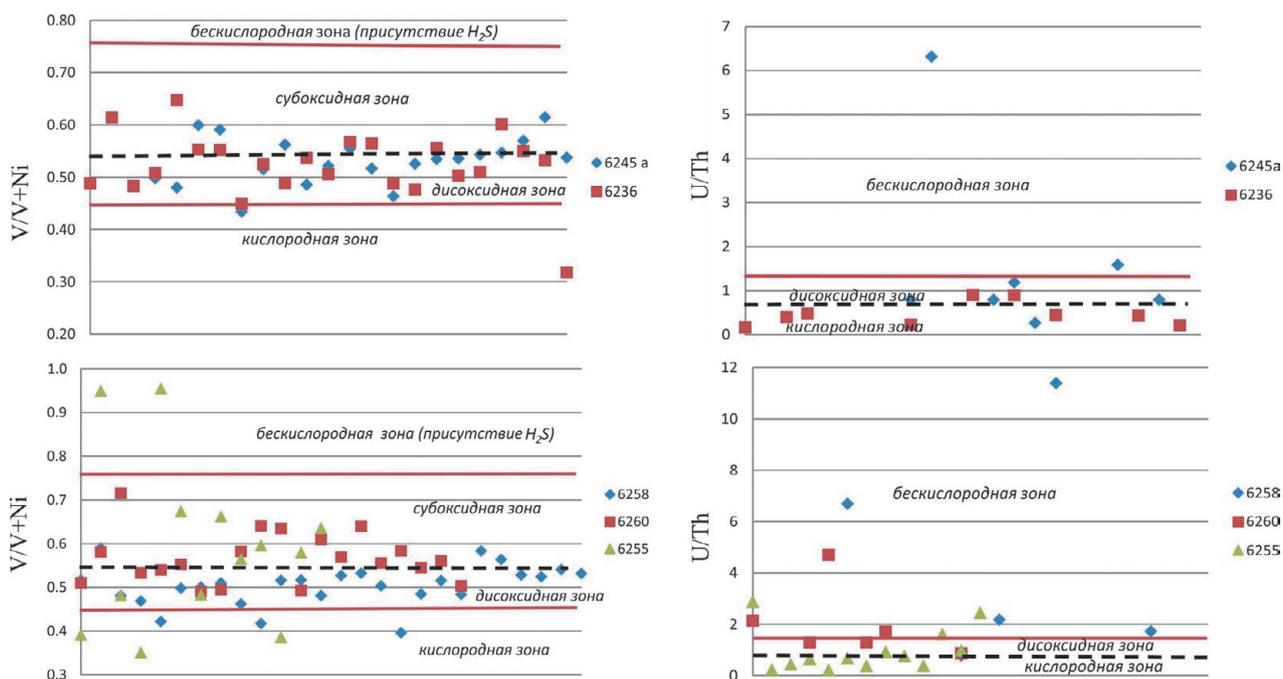


Рис. 6. Характеристика редокс-условий карбонатакопления в ятулии Онежской структуры в соответствии с величиной отношений V/V+Ni, U/Th. Границы раздела зон проведены по: [Hatch, Leventhal, 1992; Jones, Manning, 1994].

По горизонтальной шкале отложены номера точек (не показаны), в которых определялось содержание элементов в отдельном образце. Номера точек анализа LA-ICP-MS приведены на рис. 2

Fig. 6. Description of the redox conditions of carbonate sedimentation in the Jatulian time within the Onego paleo-basin in accordance with the magnitude of the V/V+Ni, U/Th ratios. The boundaries of the zones are given according to [Hatch, Leventhal, 1992; Jones, Manning, 1994].

The horizontal scale represents the numbers of spots (not shown) at which the content of the elements in a separate sample was determined. The numbers of LA-ICP-MS analysis spots are shown in Fig. 2

Таблица 4. Значения величин геохимических маркеров для строматолитов ятулийского надгоризонта палеопротерозоя Онежской структуры

Table 4. Values of geochemical markers for the Jatulian stromatolites from the Paleoproterozoic Onego basin

№ обр. Sample no.	Стратигр. подразд. Stratigraphic unit	Ni/Co	Sr/Ba	V/Cr	Fe/Mn	Nb/Zr	Mn/Sr
6255	оп ₂ ^b	1,14–3,05	2,54–18,75	0,01–1,87	14,99–36,37 {311,27; 72,2}	0,03–0,83	в 4 точках < 2 at 4 points < 2
6258	оп ₂ ^a	0,95–2,75	9,03–91,37	0,94–1,77	0,3–4,73	0,66–2,53	< 2
6260	оп ₂ ^a	1,26–2,70	4,10–71,99	0,68–1,45	0,25–6,86	0,74–3,45	> 2 в 6 точках > 2 at 6 points
6236	оп ₁ ^d	1,77–4,51	0,21–307,49	0,46–1,28	0,21–6,6 {18,37}	0,48–2,9	> 2 в 4 точках > 2 at 4 points
6245a	оп ₁ ^c	1,20–2,76	0,32–5,77 8,56–25,6	0,83–1,53	2,72–12,05; 14,92–46,18	0,23–2,43	< 2

Примечание. В фигурных скобках приведены значения показателя в отдельных точках, не попадающие в интервал основных значений по большинству точек определения. Значения некоторых индикаторных показателей, таких как Sr/Ba и Fe/Mn, группируются в два интервала.

Note. The braces show the indicator values at individual points that do not fall within the interval of the main values for most definition spots. The values of some indicators, such as Sr/Ba and Fe/Mn, are grouped in two intervals.

высокое содержание U (2,23 и 31,79 г/т) и Th (10,03 и 145,5 г/т) соответственно. В остальных исследуемых образцах содержание U и Th не превышает пределы обнаружения. В слоях строматолита 6245a (уровень оп₁^c) содержание урана находится в пределах 0–0,694 и одно значение равно 1,388 г/т. Выше по разрезу (обр. 6236, уровень оп₁^d) концентрация U составляет 0,031–0,235 г/т. В верхах разреза ятулия (оп₂^b) при переходе к людикивию большинство показателей не выходят за пределы 0,208–0,903 г/т (ppm).

Геохимическим барьером для урана является восстановительная обстановка в бассейне седиментации, следовательно, условия в Онежском палеобассейне на протяжении всего ятулия не могли быть эвксидными. Как можно тогда объяснить локализацию двух точек обр. 6255 в эвксидной зоне (рис. 6)? Свидетельство ли это кратковременного локального сероводородного заражения Онежского палеобассейна в конце ятулия, так как переход U⁺⁶ в U⁺⁴ и его последующее осаждение возможны в придонных частях бассейна с сероводородным заражением и деятельностью анаэробных бактерий? При этом данные по таким геохимическим маркерам, как Ni/Co, V/Cr (исключение V/Cr для слойка 2, равное 11,8), это опровергают (табл. 4). Микроэлементный состав слойков 2 и 5 (см. выше) может быть объяснен увеличением поступления в бассейн кластического материала при кратковременных колебаниях уровня воды при расчлененной топографии дна бассейна и/или эпизодическом увеличении поступления вулканического материала. Например, повышенный U может быть обусловлен как накоплением в восстановительной обстановке,

так и поступлением в бассейн с пирокластикой. Возможно, верен второй вариант, так как одновременно с U, Th в слойке 2 (обр. 6255) повышено содержание Co, Pb, Cu, Zn, а в слойке 5 этого же образца – Nb, Pb, Zn, As, Zr, Hf, Ta, W, которые частично могли быть связаны с пирокластикой. Возможно, свой вклад внесла алевролитопелитовая терригенная компонента, поскольку содержание таких элементов, как Ti, Zr, V, Cu, в слойках 2 и 5 значительно выше кларка в карбонатах. Но в то же время в этих прослойках не отмечено высоких концентраций Na, Ba, Ni, Be, La, Ga. Вероятно, здесь мы сталкиваемся с «кооперацией» двух механизмов поставки микроэлементов в бассейн седиментации.

Это означает, что выводы о редокс-условиях в Онежском бассейне, сделанные на основе значений V/V+Ni, будут корректными, а при использовании в качестве маркера U/Th-отношения они становятся неоднозначными. Возможно, это связано с большой ошибкой определения содержания U и Th в карбонатах методом LA-ICP-MS, что требует дальнейшего выяснения. Результаты, полученные по другим показателям редокс-условий, согласуются с выводами, полученными по величине отношения V/V+Ni (табл. 4).

По данным, приведенным в работах [Эрнст, 1976; Jones, Manning, 1994], при величине отношения Ni/Co < 5 условия осадконакопления можно считать оксидными. При значениях этого отношения от 5 до 7 условия определяются как дисоксидные. При значениях Ni/Co > 7 условия считаются бескислородными с присутствием сероводорода (табл. 4). Если основываться на величине данного геохимического

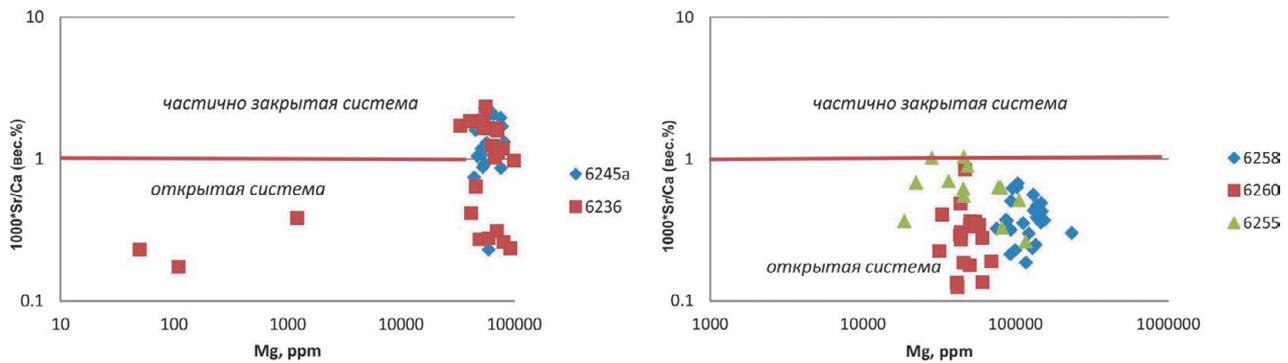


Рис. 7. Диаграмма в координатах 1000Sr/Ca – Mg для ятулийских строматолитов Онежской структуры
 Fig. 7. Diagram in 1000Sr/Ca – Mg coordinates for the Jatulian stromatolites from the Onego paleobasin

индикатора, то можно утверждать, что в течение всего ятулия в бассейне существовала окислительная среда.

Если основываться на величине показателя V/Cr, предложенного Эрнстом [1976], и учитывать, что в оксидной зоне V/Cr < 2, а в аноксидной V/Cr > 4,25 [Jones, Manning, 1994], то также можно утверждать, что формирование данных строматолитов происходило в оксидной зоне, в обстановке хорошей водной аэрации.

На формирование рассматриваемых строматолитов в условиях повышенной гидродинамической активности вод указывают также нижекларковые концентрации Sr во всех образцах, за исключением нескольких слоев в строматолите 6236 (уровень on_1^d), где концентрация Sr превышает его кларк, равный в карбонатных породах 580 ppm [кларки по: Григорьев, 2009]. Это значит, что при переходе к уровню on_2 либо диагенез осадков протекал в замкнутой системе, где не происходило выноса Sr, что, в свою очередь, должно было приводить к высоким содержаниям Sr в карбонатах, либо имела место быстрая седиментация, что также способствует сохранению Sr и повышению его концентрации в осадочных породах.

Для суждения об условиях открытости/закрытости системы можно использовать график 1000Sr/Ca – Mg (рис. 7), опробованный при анализе доломитов Южного Ирана [Nokhbatol-foghahaei et al., 2017].

Основываясь на положении точек на бинарной диаграмме (рис. 7), можно утверждать, что в раннем ятулии условия карбонатакопления происходили в условиях чередования открытой и частично закрытой системы. В позднем ятулии и при переходе к людиковийскому этапу строматолиты формировались в условиях открытой системы, что подтверждает сделанный ранее на основании анализа геомаркеров вывод о развитии трансгрессии к людиковийскому этапу развития Онежской структуры. Эти

выводы согласуются с геологическими данными [Онежская..., 2011].

Для определения глубинности бассейна седиментации используют величину отношения Fe/Mn. По данным Г. Н. Батурина [1993], в океанической воде этот показатель равен 2,1. Таким образом при низких значениях указанного отношения делается вывод о глубоководности бассейна и гидрогенной природе Fe, Mn [Аникеева и др., 2008].

Для уровней on_1^d , on_2^a величина данного показателя не превышает значения 6,9, что позволяет предположить в это время относительно глубоководные (первые десятки метров) условия шельфа и морскую трансгрессию. Такой же вывод установлен и по значениям отдельных геохимических маркеров (см. выше). В образце строматолита 6245a (on_1^c) чередуются точки с низкими и высокими величинами Fe/Mn-отношения. Можно связать это с циклическим поступлением в бассейн пирокластике, что могло привести к росту показателя Fe/Mn. В верхней части разреза ятулия при переходе к людиковию (уровень on_2^b) наблюдаются самые высокие значения отношения Fe/Mn. С другой стороны, подобный рост величины данного отношения может быть связан и с усилением тектонической активности дна бассейна, приводящим к формированию островов и увеличению поступления в бассейн кластического материала. При этом возрастает глубина (до сотни метров) карбонатакопления. Для проверки можно использовать диаграмму в координатах Mn – Ba. В работе [Юдович, Пучков, 1980] приведено убедительное обоснование использования бария и марганца для выяснения глубоководности карбонатных отложений.

На диаграмме в координатах Mn – Ba (рис. 8) все точки анализа исследуемых образцов (рис. 2) попали в поле шельфовых карбонатов, что подтверждает ранее высказанное предположение о циклическом поступлении

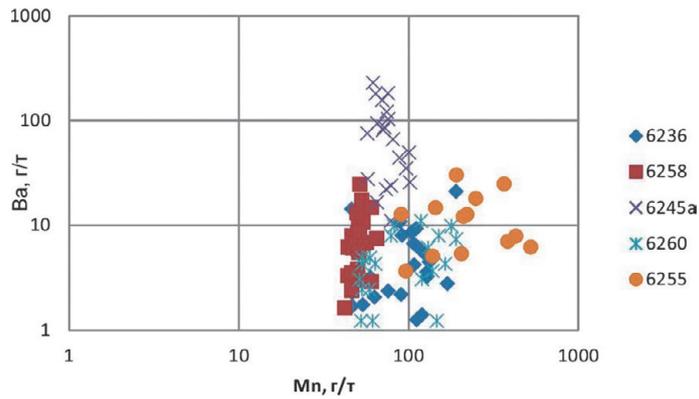


Рис. 8. Исследуемые строматолиты на бинарной диаграмме Mn – Ba [Юдович, Пучков, 1980]

Fig. 8. The studied stromatolites on the binary Mn – Ba diagram [Yudovich, Puchkov, 1980]

пирокластического материала в бассейн седиментации.

По величине отношения в осадочных породах Sr/Ba определяют переход от пресноводных осадков ($Sr/Ba < 1$) к морским ($Sr/Ba > 1$) [Мартынов, Надененко, 1980]. В отдельных слоях строматолитов 6236 и 6245а значения этого показателя меньше единицы. В обр. 6236 это одна точка. В обр. 6245а из 22 слоев строматолита только в пяти величина отношения $Sr/Ba > 1$, в остальных она либо значительно меньше единицы, либо близка к ней. Так как строматолиты формируются в морской воде, то можно предположить усиление поступления пресных вод во время роста строматолитовых построек в это время (on_1^c и on_1^d).

Величину индикаторного отношения Nb/Zr (табл. 4) используют, чтобы установить преобладание в области сноса продуктов разрушения внутриплитных трапповых базальтов, т. к. они отличаются повышенным содержанием Nb. Низкие величины этого отношения не позволяют утверждать о значительном преобладании потоков/покровов базальтов в области питающей провинции Онежской структуры. Этот факт противоречит точке зрения [Онежская..., 2011] о существовании крупной изверженной провинции в пределах Карельского кратона в ятулии.

Количество нерастворимого остатка в данных образцах не определялось. Однако по концентрациям таких элементов, как Cr, Ni, Co, V, Zn, Pb, Cu, Nb, Sc, которые характерны для глинистого вещества и кластического материала в карбонатах, можно косвенно судить о поступлении в бассейн терригенного материала и составе питающей провинции (рис. 9).

Поступление терригенного материала в раннеонежское время (on_1^c) было значительным,

практически все микроэлементы во многих слоях строматолита 6245а находятся в вышекларковых концентрациях. Вверх по разрезу повышенные концентрации показывают только Co, Ni, Cu, Sc, Nb. Это косвенно указывает на уменьшение поступления кластического компонента в бассейн седиментации. Обращает на себя внимание отсутствие обогащения Cr, поэтому можно предположить поступление Ni, Co не от размыва ультраосновных магматических пород, а связать их с сульфидной минерализацией. На временном интервале on_2^a пределы колебаний концентраций микроэлементов в отдельных слоях строматолитов сокращаются (обр. 6260 и 6258) и находятся в близкларковых концентрациях. Это указывает, что основным поставщиком микроэлементов в то время была морская вода, а область сноса существенно не влияла на вещественный состав строматолитов. При переходе к людиковию (уровень on_2^b) незначительно выше кларка содержатся Sr, Ba, Y, Rb, Zr. Их увеличение можно объяснить ростом расчлененности дна бассейна и размывом пород фундамента при увеличении площади самого бассейна.

При характеристике состава карбонатов актуален вопрос о влиянии гидротерм и поступлении пирокластики. Существует много геохимических маркеров для решения этого вопроса. В частности, используют отношение $(Fe+Mn)/Ti$ [Юдович, Кетрис, 2011]. При величине этого показателя меньше 13 делают вывод об отсутствии эксгальционного материала в области осадконакопления. Если судить по величине этого отношения, то эксгальционный материал в бассейн поступал, однако его поступление было циклическим. В обр. 6245а в девяти слоях этот показатель больше 13,

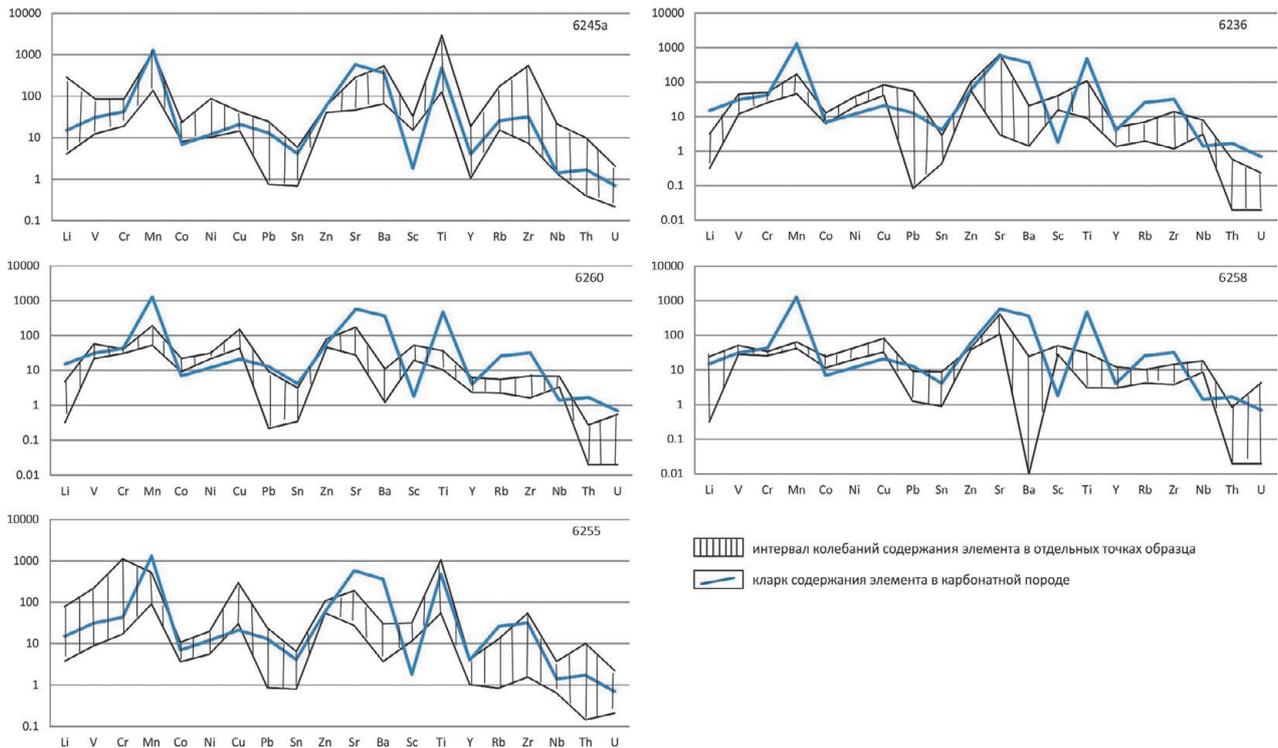


Рис. 9. Содержание микроэлементов в строматолитах ятулия Онежской структуры.

Заштрихованная область показывает предел колебаний концентраций микроэлемента в образце. Для сравнения приведены кларковые содержания микроэлементов в карбонатных породах. Кларки по: [Григорьев, 2009]

Fig. 9. The content of trace elements in the Jatulian stromatolites from the Onego paleobasin.

The shaded area shows the limit of fluctuations in the concentration of trace elements in the sample. For comparison, the clark concentrations of trace elements in carbonate rocks are shown. Clarkes after [Grigor'ev, 2009].

в обр. 6236 только в четырех, а в обр. 6260 и 6258 в шести слоях величина отношения $(\text{Fe}+\text{Mn})/\text{Ti}$ незначительно больше 13. И лишь при переходе к людиковию (обр. 6255) этот показатель в четырех слоях строматолита многократно превышает 13. В этом образце в одном из строматолитовых слоев зафиксированы аномальные концентрации (в г/т или ppm) Ti (37930), Y (66,87), Zr (2455), Nb (71,78), Th (145,5), U (31,79), Hf (71,06). Такие элементы, как Ti, Zr, Nb, Hf, Th, служат индикаторами литогенного/кластического материала. Избыточный уран может накапливаться в осадках в условиях застойного гидродинамического режима в присутствии органического вещества, что связано с его восстановлением в таких условиях до 4-валентного состояния. Возможно и механическое обогащение ураном за счет присутствия в карбонатах акцессориев (монацит, циркон), однако заметного присутствия в минеральном составе данных строматолитов они не имеют. Например, в обр. 6255 помимо кристаллов доломита, кальцита незначительно присутствуют лишь кварц, магнетит, калиевый полевой шпат, фтор-апатит, редкий флогопит.

Поэтому вариант механического обогащения рассматриваемых строматолитов ураном следует исключить.

Еще в 1975 г. Н. Батурин отмечал высокое содержание урана (до 10–20 г/т) в осадках зараженных сероводородом зон Черного и Балтийского морей [Батурин, 1975]. Возможно, аномальные концентрации урана в одном из строматолитовых слоев обр. 6255 обусловлены ослаблением связи «лагуна – открытый бассейн», что вызывало в бассейне застойные явления и увеличение содержания органического вещества.

Таким образом, данные по распределению микроэлементов в доломитовых строматолитах согласуются с результатами литолого-фациального анализа и с данными, полученными при использовании отдельных геохимических маркеров.

Заключение

Основываясь на величине рассмотренных геохимических индикаторных отношений, за исключением U/Th и содержания аутигенного урана,

действительно, возможно прийти к корректным выводам об обстановке осадконакопления (окислительные или восстановительные условия водной среды, глубина, влияние вулканизма). Однако для конкретной региональной области не все геомаркеры позволяют сделать однозначные выводы. Поэтому проблема состоит в том, чтобы найти такой геохимический индикатор, который «работал» бы для конкретного региона. Можно предложить первоначально использовать данные по нескольким индикаторным отношениям (например, Fe/Mn, Sr/Ba, Mn/Sr) и сравнить выводы, полученные по геомаркерам, с имеющимися литолого-геологическими данными.

Основная проблема относится к достоверности результатов, получаемых для карбонатных пород методом LA-ICP-MS. Необходима методическая работа, обосновывающая результативность метода и достоверность данных, определяемых в ЦКП КарНЦ РАН.

Исследования выполнены в рамках темы НИР № 208 Института геологии КарНЦ РАН «Общие закономерности развития тектоносферы и биосферы Земли в раннем докембрии (на примере Восточной Фенноскандии): анализ магматических, метаморфических систем, металлогении и ранней жизни» и частично подержаны грантом РФФИ № 15-05-08705.

Литература

- Аникеева Л. И., Казакова В. Е., Гавриленко Г. М., Рашидов В. А. Железомарганцевые корковые образования Западно-Тихоокеанской переходной зоны // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 2008. № 1, вып. 11. С. 10–31.
- Ахмедов А. М., Панова Е. Г., Крупеник В. А., Свешникова К. Ю. Аридные палеобассейны раннего протерозоя и девона зоны сочленения Балтийского щита и Русской платформы. СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2004. 140 с.
- Батурин Г. Н. Геохимия железомарганцевых конкреций океана. М.: Наука, 1975. 339 с.
- Батурин Г. Н. Руды океана. М.: Наука, 1993. 304 с.
- Гордеев В. В., Лисицын А. П. Геохимическое взаимодействие пресноводной и морской гидросфер // Геология и геофизика. 2014. Т. 55, № 5–6. С. 721–744.
- Горохов И. М., Кузнецов А. Б., Мележик В. А., Константинова Г. В., Мельников Н. Н. Изотопный состав стронция в верхнеятулийских доломитах туломозерской свиты, юго-восточная Карелия, ранний палеопротерозой // ДАН. 1998. Т. 360, № 4. С. 533–536.
- Григорьев Н. А. Распределение химических элементов в верхней части континентальной коры. Екатеринбург: УрО РАН, 2009. 383 с.
- Дубинин А. В. Геохимия редкоземельных элементов в океане // Литология и полезные ископаемые. 2004. № 4. С. 339–358.
- Крупенин М. Т., Ковалев С. Г. Фоновые и аномальные концентрации микроэлементов в карбонатных породах и стратиформных рудах типового разреза нижнего и среднего рифея // Осадочные бассейны, седиментационные и постседиментационные процессы в геологической истории: Материалы VII Всероссийского литологического совещания (Новосибирск, 28–31 октября 2013 г.). Новосибирск: ИНГГ СО РАН, 2013. Т. 2. С. 109–113.
- Лисицын А. П. Современные представления об осадкообразовании в океанах и морях. Океаны как природный самописец взаимодействия геосфер Земли. Мировой океан. Т. 2. М.: Наука, 2013.
- Мартынов В. С., Надененко В. Н. Микроэлементы в подовых отложениях юга Украины. Препринты Ин-та геол. наук АН УССР. 1980. № 9. С. 33–34.
- Маслов А. В., Крупенин М. Т., Гареев Э. З., Петров Г. А. К оценке редокс-обстановок рифейских и вендских бассейнов осадконакопления западного склона Урала // Литосфера. 2003. № 2. С. 75–93.
- Маслов А. В., Ножкин А. Д., Подковыров В. Н., Туркина О. М., Летникова Е. Ф., Крупенин М. Т., Ронкин Ю. Л., Дмитриева Н. В., Гареев Э. З., Лепихина О. П. Геохимические особенности тонкозернистых терригенных пород рифея Южного Урала, Учуро-Майского региона и Енисейского кряжа: оценка зрелости дорифейской континентальной коры и ее эволюции в интервале 1.65–0.6 млрд. лет // Геохимия. 2009. № 7. С. 734–756.
- Мизенс Г. А., Сапуринов С. А. Окислительно-восстановительные условия в придонной воде на изолированной карбонатной платформе (конец девона – начало карбона на востоке Урала) // Осадочные бассейны, седиментационные и постседиментационные процессы в геологической истории: Материалы VII Всероссийского литологического совещания (Новосибирск, 28–31 октября 2013 г.). Новосибирск: ИНГГ СО РАН, 2013. Т. II. С. 271–275.
- Негруца В. З., Негруца Т. Ф. Литогенетические основы палеодинамических реконструкций нижнего докембрия. Восточная часть Балтийского щита. Апатиты: КНЦ РАН, 2007. 281 с.
- Овчинникова Г. В., Кузнецов А. Б., Мележик В. А., Горохов И. М., Васильева И. М., Гороховский Б. М. Рв-Рв возраст ятулийских карбонатных пород: туломозерская свита юго-восточной Карелии // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2007. Т. 15, № 4. С. 20–33.
- Онежская палеопротерозойская структура (геология, тектоника, глубинное строение и минерализация) / Отв. ред. Л. В. Глушанин, Н. В. Шаров, В. В. Щипцов. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2011. 431 с.
- Сацук Ю. И., Макарихин В. В., Медведев П. В. Геология ятулия Онего-Сегозерского водораздела. Л.: Наука, 1988. 96 с.
- Светов С. А., Светова Е. Н. Геохимическая характеристика руд белемнитов как отражение изменения палеоэкологических условий морских бассейнов // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2013. № 5. С. 2–5.

Светов С. А., Степанова А. В., Чаженгина С. Ю., Светова Е. Н., Рыбникова З. П., Михайлова А. И., Парамонов А. С., Эхова М. В., Колодей В. А. Прецизионный (ICP-MS, LA-ICP-MS) анализ состава горных пород и минералов: методика и оценка точности результатов на примере раннедокембрийских мафитовых комплексов // Труды КарНЦ РАН. 2015. № 7. С. 54–73. doi: 10.17076/geo140

Соколов В. А. Геология и литология карбонатных пород среднего протерозоя Карелии. М.; Л.: Наука, 1963. 196 с.

Тейлор С. Р., Мак-Леннан С. М. Континентальная кора: ее состав и эволюция / Пер. с англ. М.: Мир, 1988. 384 с.

Холодов В. Н., Недумов Р. И. О геохимических критериях появления сероводородного заражения в водах древних водоемов // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1991. № 12. С. 74–82.

Шатров В. А., Войцеховский Г. В. К проблеме поведения лантаноидов в водах и осадочных образованиях современного Мирового океана // Вестник ВГУ, сер. Геология. 2010. № 1. С. 74–83.

Эрнст В. Геохимический анализ фаций. Л.: Недра, 1976. 127 с.

Юдович Я. Э., Пучков В. Н. Геохимическая диагностика глубоководных осадочных пород // Геохимия. 1980. № 3. С. 430–449.

Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Геохимические и минералогические индикаторы вулканогенных продуктов в осадочных толщах. Екатеринбург: УрО РАН, 2010. 412 с.

Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Геохимические индикаторы литогенеза (литологическая геохимия). Сыктывкар: Геопринт, 2011. 742 с.

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. Vol. 54, iss. 11. P. 3123–3137.

Barnaby R. J., Read J. F. Dolomitization of a carbonate platform during late burial: Lower to middle Cambrian Shady Dolomite, Virginia, Appalachians // J. Sediment. Petrol. 1992. Vol. 62. P. 1023–1043.

Brand U., Veizer J. Chemical diagenesis of a multicomponent carbonate system. I. Trace elements // J. Sediment. Petrol. 1980. Vol. 50. P. 1219–1236.

Bond D., Wignall P. B., Racki G. Extent and duration of marine anoxia during the Frasnian-Famennian (Late Devonian) mass extinction in Poland, Germany, Austria and France // Geol. Mag. 2004. Vol. 41(2). P. 173–193.

Coniglio M., Zheng Q., Carter T. R. Dolomitization and recrystallization of Middle Silurian Reefs, Michigan Basin, southwestern Ontario // Bull. Can. Petrol. Geol. 2003. 51. P. 177–199.

Hatch J. R., Leventhal J. S. Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) Stark Shale Member of the Dennis Limestone, Wabaunsee County, Kansas, USA // Chem. Geol. 1992. Vol. 99. P. 65–82.

Hatch J. R., Leventhal J. S. Early diagenetic partial oxidation of organic matter and sulfides in the Middle

Pennsylvanian (Desmoinesian) Excello Shale member of the Fort Scott Limestone and equivalents, northern midcontinent region, USA // Chem. Geol. 1997. Vol. 134, iss. 4. P. 215–235.

Jones B., Manning D. A. C. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones // Chem. Geol. 1994. Vol. 111. P. 111–129.

Karhu J. A. Paleoproterozoic evolution of the carbon isotope ratios of sedimentary carbonates in Fennoscandian Shield // Geol. Surv. Finland Bull. 1993. Vol. 371. P. 1–87.

Kuznetsov A. B., Melezhik V. A., Gorokhov I. M., Melnikov N. N., Konstantinova G. V., Kutyavin E. P., Turchenko T. L. Sr isotopic composition of Paleoproterozoic ¹³C-rich carbonate rocks: The Tulomozero Formation, SE Fennoscandian Shield // Precambrian Res. 2010. Vol. 182. P. 300–312.

Land L. S. The isotopic and trace element geochemistry of dolomite // Concepts and Models of Dolomitization / Eds. Zenger D. H., Dunham J. B., Ethington R. L.; Soc. Econ. Paleont. Mineral. Spec. Publ. 1980. Vol. 28. P. 87–110.

Laser Ablation – ICP – MS in the Earth Sciences. Current Practices and outstanding issues. Edited by Paul Silvester // Mineralogical Association of Canada, Short Course Series Vol. 40. Vancouver, 2008. 365 p.

Melezhik V. A., Fallick A. E., Medvedev P. V., Makarikhin V. V. Palaeoproterozoic magnesite – stromatolite – dolostone – ‘red bed’ association, Russian Karelia: palaeoenvironmental constraints on the 2.0 Ga positive carbon isotope shift // Norsk Geologisk Tidsskrift. 2000. Vol. 80. P. 163–186.

Melezhik V. A., Huhma H., Condon D. J., Fallick A. E., Whitehouse M. J. Temporal constraints on the Paleoproterozoic Lomagundi – Jatuli carbon isotopic event // Geol. 2007. Vol. 35. P. 655–658.

Melezhik V. A., Prave A. R., Fallick A. E., Hanski E. J., Lepland A., Kump L. R., Strauss H. (eds.) Reading the archive of earth’s oxygenation. The Core Archive of the Fennoscandian Arctic Russia – Drilling Early Earth Project. Ser. Frontiers in Earth Sci. Vol. 2. Springer, Heidelberg, 2013. P. 769–945.

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. Reviews. 2015. Vol. 147. P. 65–98. doi: 10.1016/j.earscirev.2015.05.005

Nielsen P., Swennen R., Muchez Ph., Keppens E. Origin of Dinantian zebra dolomites south of the Brabant-Wales Massif, Belgium // Sedimentology. 1998. Vol. 45. P. 727–743.

Nokhbatolfighahaei A., Nezafati N., Ghorbani M., Abdolabadi B. E. Evidence for origin and alteration in the dolomites of salt diapirs, Larestan, Southern Iran // Carbonates Evaporites. Springer. Published online: 07 November 2017. doi: 10.1007/s13146-017-0399-5

Поступила в редакцию 20.12.2018

References

- Akhmedov A. M., Panova E. G., Krupenik V. A., Sveshnikova K. Y. Aridnye paleobasseiny rannego proterozoya i devona zony sochleneniya Baltiiskogo shchita i Russkoi platformy [Early Proterozoic and Devonian arid palaeobasins from the joint zone of the Baltic Shield and Russian Platform]. St. Petersburg: St. Petersburg. Univ., 2004. 140 p.
- Anikeeva L. I., Kazakova V. E., Gavrilenko G. M., Rashidov V. A. Zhelezomargantsevye korkovye obrazovaniya Zapadno-Tikhookeanskoi perekhodnoi zony [Iron-manganese crusted formations of the Western Pacific Transitional Zone]. *Vestnik KRAUNTS. Nauki o Zemle* [Bull. Kamchatka Reg. Association Ed.-Sci. Center. Earth Sci.]. 2008. No. 1, iss. 11. P. 10–31.
- Baturin G. N. Geokhimiya zhelezomargantsevykh konkretnykh okeana [Geochemistry of ferromanganese nodules of the ocean]. Moscow: Nauka, 1975. 339 p.
- Baturin G. N. Rudy okeana [Ore of oceans]. Moscow: Nauka, 1993. 304 p.
- Dubinina A. V. Geokhimiya redkozemel'nykh elementov v okeane [Geochemistry of rare-earth elements in the ocean]. *Litologiya i poleznye iskopaemye* [Lithology and Min. Resources]. 2004. No. 4. P. 339–358.
- Ernst W. Geokhimicheskii analiz fatsii [Geochemical facies analysis]. Leningrad: Nedra, 1976. 127 p.
- Gordeev V. V., Lisitsyn A. P. Geokhimicheskoe vzaimodeistvie presnovodnoi i morskoi gidrosfer [Geochemical interaction of freshwater and marine hydrosphere]. *Geol. i geofizika* [Geol. and Geophysics]. 2014. Vol. 55, no. 5–6. P. 721–744.
- Gorokhov I. M., Kuznetsov A. B., Melezhik V. A., Konstantinova G. V., Mel'nikov N. N. Izotopnyi sostav strontsiya v verkhneyatuliiskikh dolomitakh tulomozerskoi svity, yugo-vostochnaya Kareliya, rannii paleoproterozoi [Isotope composition in the Upper Jatulian dolomites of the Tulomozero Formation, SE Karelia, the Early Paleoproterozoic]. *DAN* [Dokl. Earth Sci.]. 1998. Vol. 360, no. 4, P. 533–536.
- Grigor'ev N. A. Raspredelenie khimicheskikh elementov v verkhnei chasti kontinental'noi kory [Distribution of chemical elements in the upper part of the continental crust]. Ekaterinburg: UrO RAN, 2009. 383 p.
- Kholodov V. N., Nedumov R. I. O geokhimicheskikh kriteriyakh poyavleniya serovodorodnogo zarazheniya v vodakh drevnikh vodoemov [On the geochemical criteria for the occurrence of hydrogen sulfide contamination in the waters of ancient reservoirs]. *Izv. AN SSSR. Ser. geol.* [Proceed. Acad. Sci. USSR. Geol. Ser.]. 1991. No. 12. P. 74–82.
- Krupenin M. T., Kovalev S. G. Fonovy i anomal'nye kontsentratsii mikroelementov v karbonatnykh porodakh i stratiformnykh rudakh tipovogo razreza nizhnego i srednego rifeya [Background and abnormal concentration of microelements in carbonate rocks and stratiform ores of a typical section in the Lower and Middle Riphean]. *Osadochnye basseiny, sedimentatsionnye i postsedimentatsionnye protsessy v geol. istorii*: Mat. VII Vseross. litologicheskogo soveshchaniya (Novosibirsk, 28–31 okt. 2013 g.) [Sedimentary basins, sedimentation and post-sedimentation processes in geol. history: Proceed. VII All-Russ. lithological conf. (Novosibirsk, Oct. 28–31, 2013)]. Novosibirsk: INGG SO RAN, 2013. Vol. 2. P. 109–113.
- Lisitsyn A. P. Sovremennye predstavleniya ob osadkoobrazovanii v okeanakh i moryakh. Okeany kak prirodny samopisets vzaimodeistviya geosfer Zemli. Mirovoi okean [Modern concepts of sedimentation in the oceans and seas. Oceans as a natural recorder of interaction of the Earth's geospheres. World ocean]. Vol. 2. Moscow: Nauka, 2013.
- Martynov V. S., Nadenenko V. N. Mikroelementy v podovykh otlozheniyakh yuga Ukrainy [Microelements in the bottom sediments of the south of Ukraine]. *Preprinty Inst. geol. nauk AN USSR* [Preprints of the Inst. Geol., Ukrainian Acad. Sci.]. 1980. No. 9. P. 33–34.
- Maslov A. V., Krupenin M. T., Gareev E. Z., Petrov G. A. K otsenke redoks-obstanovok rifeiskikh i vendskikh basseinov osadkonakopleniya zapadnogo sklona Urala [On evaluation of redox conditions in Riphean and Vendian sedimentary basins on the western slope of the Urals]. *Litosfera* [Lithosphere]. 2003. No. 2. P. 75–93.
- Maslov A. V., Krupenin M. T., Ronkin Yu. L., Lepekhiina O. P., Nozhkin A. D., Turkina O. M., Letnikova E. F., Dmitrieva N. V., Podkovyrov V. N., Gareev E. Z. Geochemical features of the Riphean fine-grained terrigenous rocks of the Southern Urals, Uchur-Maya region, and Yenisei range: estimation of the maturity of the pre-Riphean continental crust and its evolution within 1.65–0.6 Ga. *Geochem. Int.* 2009. Vol. 47, no. 7. P. 692–712.
- Mizens G. A., Sapurin S. A. Okislitel'no-vosstanovitel'nye usloviya v pridonnoi vode na izolirovannoi karbonatnoi platforme (konets devona – nachalo karbona na vostoche Urala) [Oxidation-reduction conditions in the bottom water on an isolated carbonate platform (the end of the Devonian – the beginning of the Carboniferous in the east of the Urals)]. *Osadochnye basseiny, sedimentatsionnye i postsedimentatsionnye protsessy v geol. istorii*: Mat. VII Vseross. litologicheskogo soveshchaniya (Novosibirsk, 28–31 okt. 2013 g.) [Sedimentary basins, sedimentation and post-sedimentation processes in geol. history: Proceed. VII All-Russ. lithological conf. (Novosibirsk, Oct. 28–31, 2013)]. Novosibirsk: INGG SO RAN, 2013. P. 271–275.
- Negrutsa V. Z., Negrutsa T. F. Litogeneticheskie osnovy paleodinamicheskikh rekonstruktsii nizhnego dokembriya. Vostochnaya chast' Baltiiskogo shchita [Lithogenetic basis for palaeodynamic reconstructions of the Early Precambrian. The Eastern Baltic Shield]. Apatity: KSC RAS, 2007. 281 p.
- Onezhskaya paleoproterozoiskaya struktura (geologiya, tektonika, glubinnoe stroenie i minerageniya) [Palaeoproterozoic Onego Structure (geology, tectonics, deep structure, and mineralogeny)]. Eds. L. V. Glushanin, N. V. Sharov, V. V. Shchiptsov. Petrozavodsk: KarRC RAS, 2011. 431 p.
- Ovchinnikova G. V., Kuznetsov A. B., Melezhik V. A., Gorokhov I. M., Vasil'eva I. M., Gorokhovskii B. M. Pb-Pb age of Jatulian carbonate rocks: the Tulomozero Formation of Southeast Karelia. *Stratigr. Geol. Correl.* 2007. No. 15. P. 359–372.
- Satsuk Yu. I., Makarikhin V. V., Medvedev P. V. Geologiya yatuliya Onego-Segozerskogo vodorazdela [The geology of the Jatulian of the Onego-Segozero watershed]. Leningrad: Nauka, 1988. 96 p.
- Shatrov V. A., Voitsekhovskii G. V. K probleme povedeniya lantanoidov v vodakh i osadochnykh obrazovani-

yakh sovremennogo Mirovogo okeana [On the problem of lanthanide behavior in waters and sedimentary formations of the modern world ocean]. *Vestnik VGU, ser. geol.* [Bull. VSU, Geol. Ser.]. 2010. No. 1. P. 74–83.

Sokolov V. A. Geologiya i litologiya karbonatnykh porod srednego proterozoya Karelii [Geology and lithology of the Middle Proterozoic carbonate rocks of Karelia]. Moscow-Leningrad: Nauka, 1963. 196 p.

Svetov S. A., Stepanova A. V., Chazhengina S. Yu., Svetova E. N., Rybnikova Z. P., Mikhailova A. I., Paramonov A. S., Ekhova M. V., Kolodei V. A. Pretsizionnyi (ICP-MS, LA-ICP-MS) analiz sostava gornyykh porod i mineralov: metodika i otsenka tochnosti rezul'tatov na primere rannedokembriiskikh mafitovykh kompleksov [Precision (ICP-MS, LA-ICP-MS) analysis of rock and mineral composition: methods and estimation of results accuracy on the example of Early Precambrian mafic complexes]. *Trudy KarNTs RAN* [Trans. KarRC RAS]. 2015. No. 7. P. 54–73. doi: 10.17076/geo140

Svetov S. A., Svetova E. N. Geokhimicheskaya kharakteristika rostrov belemnitov kak otrazhenie izmeneniya paleoekologicheskikh uslovii morskikh basseinov [Geochemical description of belemnite rostrums as a reflection of changes in paleoecological conditions of marine basins]. *Vestnik IG Komi NTs UrO RAN* [Vestnik Inst. Geol., Komi SC UB RAS]. 2013. No. 5. P. 2–5.

Tejlor S. R., Mak-Lennan S. M. Kontinental'naya kora: ee sostav i evolyutsiya [The continental crust: its composition and evolution]. Moscow: Mir, 1988. 384 p.

Yudovich Ya. E., Puchkov V. N. Geokhimicheskaya diagnostika glubokovodnykh osadochnyykh porod [Geochemical diagnostics of deepwater sedimentary rocks]. *Geokhim.* [Geochem.]. 1980. No. 3. P. 430–449.

Yudovich Ya. E., Ketris M. P. Geokhimicheskie i mineralogicheskie indikatory vulkanogennykh produktov v osadochnyykh tolshchakh [Geochemical and mineralogical indicators of volcanogenic products in sedimentary strata]. Ekaterinburg: UrO RAN, 2010. 412 p.

Yudovich Ya. E., Ketris M. P. Geokhimicheskie indikatory litogeneza (litologicheskaya geokhimiya) [Geochemical indicators of lithogenesis (lithological geochemistry)]. Syktyvkar: Geoprint, 2011. 742 p.

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. Ac.* 1990. Vol. 54, iss. 11. P. 3123–3137.

Barnaby R. J., Read J. F. Dolomitization of a carbonate platform during late burial: Lower to middle Cambrian Shady Dolomite, Virginia, Appalachians. *J. Sediment. Petrol.* 1992. Vol. 62. P. 1023–1043.

Brand U., Veizer J. Chemical diagenesis of a multi-component carbonate system. I. Trace elements. *J. Sediment. Petrol.* 1980. Vol. 50. P. 1219–1236.

Bond D., Wignall P. B., Racki G. Extent and duration of marine anoxia during the Frasnian-Famennian (Late Devonian) mass extinction in Poland, Germany, Austria and France. *Geol. Mag.* 2004. Vol. 41(2). P. 173–193.

Coniglio M., Zheng Q., Carter T. R. Dolomitization and recrystallization of Middle Silurian Reefs, Michigan Basin, southwestern Ontario. *Bull. Can. Petrol. Geol.* 2003. Vol. 51. P. 177–199.

Hatch J. R., Leventhal J. S. Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) Stark Shale Member of the Dennis Limestone, Wabaunsee County, Kansas, USA. *Chem. Geol.* 1992. Vol. 99. P. 65–82. doi: 10.1016/0009-2541(92)90031-y

Hatch J. R., Leventhal J. S. Early diagenetic partial oxidation of organic matter and sulfides in the Middle Pennsylvanian (Desmoinesian) Excello Shale member of the Fort Scott Limestone and equivalents, northern midcontinent region, USA. *Chem. Geol.* 1997. Vol. 134, iss. 4. P. 215–235.

Jones B., Manning D. A. C. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones. *Chem. Geol.* 1994. Vol. 111. P. 111–129.

Karhu J. A. Paleoproterozoic evolution of the carbon isotope ratios of sedimentary carbonates in Fennoscandian Shield. *Geol. Surv. Finland Bull.* 1993. Vol. 371. P. 1–87.

Kuznetsov A. B., Melezhik V. A., Gorokhov I. M., Melnikov N. N., Konstantinova G. V., Kutyavin E. P., Turchenko T. L. Sr isotopic composition of Paleoproterozoic ¹³C-rich carbonate rocks: The Tulomozero Formation, SE Fennoscandian Shield. *Precambrian Res.* 2010. Vol. 182. P. 300–312.

Land L. S. The isotopic and trace element geochemistry of dolomite. *Concepts and Models of Dolomitization*. Eds. D. H. Zenger, J. B. Dunham, R. L. Ethington; Soc. Econ. Paleont. Mineral. Spec. Publs. 1980. Vol. 28. P. 87–110.

Laser Ablation – ICP – MS in the Earth Sciences. Current Practices and outstanding issues. Ed. by Paul Silvester. Mineralogical Association of Canada, Short Course Series. Vol. 40. Vancouver, 2008. 365 p.

Melezhik V. A., Huhma H., Condon D. J., Fallick A. E., Whitehouse M. J. Temporal constraints on the Paleoproterozoic Lomagundi – Jatuli carbon isotopic event. *Geol.* 2007. Vol. 35. P. 655–658.

Melezhik V. A., Prave A. R., Fallick A. E., Hanski E. J., Lepland A., Kump L. R., Strauss H. (eds.) Reading the archive of earth's oxygenation. The Core Archive of the Fennoscandian Arctic Russia – Drilling Early Earth Project. Ser. Frontiers in Earth Sciences. Vol. 2. Heidelberg: Springer, 2013. P. 769–945.

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. Reviews.* 2015. Vol. 147. P. 65–98. doi: 10.1016/j.earscirev.2015.05.005

Nielsen P., Swennen R., Muchez Ph., Keppens E. Origin of Dinantian zebra dolomites south of the Brabant-Wales Massif, Belgium. *Sedimentology.* 1998. Vol. 45. P. 727–743.

Nokhbatolfighahaei A., Nezafati N., Ghorbani M., Abdolabadi B. E. Evidence for origin and alteration in the dolomites of salt diapirs, Larestan, Southern Iran. *Carbonates Evaporites*. Springer. Published online: 07 November 2017. doi: 10.1007/s13146-017-0399-5

Received December 20, 2018

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ:

Кондрашова Наталья Ивановна

научный сотрудник лаб. геологии и геодинамики
докембрия, к. г.-м. н.
Институт геологии КарНЦ РАН,
Федеральный исследовательский центр
«Карельский научный центр РАН»
ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, Республика Карелия,
Россия, 185910

доцент

Петрозаводский государственный университет
пр. Ленина, 33, Петрозаводск, Республика Карелия,
Россия, 185910
эл. почта: kondr@krc.karelia.ru

Медведев Павел Владимирович

старший научный сотрудник лаб. геологии и геодинамики
докембрия, к. г.-м. н.
Институт геологии КарНЦ РАН,
Федеральный исследовательский центр
«Карельский научный центр РАН»
ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, Республика Карелия,
Россия, 185910

доцент

Петрозаводский государственный университет
пр. Ленина, 33, Петрозаводск, Республика Карелия,
Россия, 185910
эл. почта: pavel_medvedev@yahoo.com

CONTRIBUTORS:

Kondrashova, Natal'ya

Institute of Geology, Karelian Research Centre,
Russian Academy of Sciences
11 Pushkinskaya St., 185910 Petrozavodsk, Karelia, Russia

Petrozavodsk State University
33 Lenina Ave, 185910 Petrozavodsk, Karelia, Russia
e-mail: kondr@krc.karelia.ru

Medvedev, Pavel

Institute of Geology, Karelian Research Centre,
Russian Academy of Sciences
11 Pushkinskaya St., 185910 Petrozavodsk, Karelia, Russia

Petrozavodsk State University
33 Lenina Ave, 185910 Petrozavodsk, Karelia, Russia
e-mail: pavel_medvedev@yahoo.com