

УДК 552.54:551.71(470.22)

К ОЦЕНКЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД НА КАРЕЛЬСКОМ КРАТОНЕ В ПАЛЕОПРОТЕРОЗОЕ НА ОСНОВЕ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ДАННЫХ

© 2025 г. Н. И. Кондрашова^{a, b, *}, П. В. Медведев^{a, b}, А. В. Лютикова^a

^aИнститут геологии Карельского научного центра РАН, ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, 185910 Россия

^bПетрозаводский государственный университет, просп. Ленина, 33, Петрозаводск, 185910 Россия

*e-mail: kondr@krc.karelia.ru

Поступила в редакцию 19.04.2024 г.

После доработки 08.07.2024 г.

Принята к публикации 22.08.2024 г.

Дана сравнительная характеристика условий карбонатного осадконакопления в двух палеопротерозойских структурах, заложенных на позднеархейском фундаменте Карельского кратона: Северо-Онежском и Пана-Куоляярвинском синклиналиях. Начало карбонатакопления зафиксировано в обоих палеобассейнах с позднего ятулия. Карбонатные породы представлены в разрезе Онежской структуры преимущественно доломитами, в том числе строматолитовыми, а в разрезе Пана-Куоляярвинской известняками и редкими доломитами. В позднем ятулии в Онежском палеобассейне наблюдается расцвет цианобактерий в прибрежно-морских условиях. Отдельные участки бассейна теряли связь с открытым морем, что приводило к развитию процессов эвапоритизации. В Пана-Куоляярвинском бассейне подобного разнообразия цианобактериальных сообществ не существовало, эвапоритизации не происходило. По геолого-литологическим данным в Онежском палеобассейне в ятулии существовали обстановки мелководные, лагунные, плайевого озера и приморской сабхи. В Пана-Куоляярвинском палеобассейне обстановки мелководные, временами с усилением поступления вод с континента и более открыто-морские. Полученные нами геохимические характеристики карбонатных пород приводят к таким же фациальным выводам. Строматолиты в Онежском палеобассейне формировались преимущественно в мелководной зоне, временами связь бассейна седиментации с открытым морем сокращалась и условия приближались к лагунным. В течение ятулия окислительные условия существовали ограниченное время только в Онежском бассейне. В основном, в Онежском и Пана-Куоляярвинском бассейнах седиментации содержание кислорода было близко к границе перехода от диксидных к окислительным условиям. Колебания величины Се-аномалии в наслоениях строматолитов отражают изменения содержания кислорода в воде непосредственно в контакте со строматолитовой постройкой, что создает возможность существования кислородных “оазисов” в палеобассейне с диксидными и бескислородными условиями. Выводы о редокс-условиях в палеобассейне, основанные только на геохимических маркерах, не являются достаточными. Максимально согласуются с геолого-литологическими данными предположения о существовавшей в палеобассейне с карбонатной седиментацией обстановке, сделанные по комплексу геохимических характеристик (спектрам РЗЭ, величинам аномалий Се и Eu, отношениям отдельных лантаноидов, дополненных анализом парных корреляционных связей редокс-чувствительных элементов).

Ключевые слова: карбонатные породы, бассейн седиментации, редкоземельные элементы, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, палеопротерозой, Северо-Онежский и Пана-Куоляярвинский синклиналии, Карельский кратон

DOI: 10.31857/S0024497X25010069, **EDN:** CIFNFR

В палеопротерозое на территории Карельского региона Фенноскандинавского щита существовали два крупных бассейна седиментации. В настоящее время это Онежская и Пана-Куоляярвинская синклиналии.

Их заложение произошло в раннем протерозое на фундаменте мезо-неоархейского (лопийского) возраста Карельского кратона [Онежская..., 2011]. Обе структуры выполнены терригенными, карбонатными, вулканогенно-осадочными

и вулканогенными породами, которые формировались в течение раннего протерозоя между 2.5–2.44 и 1.7–1.8 млрд лет назад [Онежская..., 2011; Куликов, Куликова, 2014].

Онежская структура, площадью около 25 тыс. км², расположена в юго-восточной части кратона. Она подразделяется на Северо-Онежский синклиорий и Южно-Онежскую мульду. Разрез этой крупной синклинальной структуры представлен осадочными, вулканогенно-осадочными и вулканогенными породами, сформированными в интервале 2.5–1.7 млрд лет назад [Онежская..., 2011].

Пана-Куоляярвинский синклиорий, общей площадью около 7.5 тыс. км², занимает северо-западную часть Карельского кратона. Он расположен на стыке Беломорского подвижного пояса (с востока и северо-востока), Карельского кратона (на юге) и выступа Свекофеннского складчатого пояса (на западе) [Куликов, Куликова, 2014]. В строении синклиория выделяют Панаярвинскую широтную и Соваярвинскую меридиональную синклинали, которые разделены Раакутунтури антиклиналью [Геология..., 1982]. Время формирования структуры охватывает интервал 2.44–1.8 млрд лет [Куликов, Куликова, 2014].

К палеопротерозою в региональной шкале относят отложения, объединенные в ранге надгоризонтов (снизу-вверх): сумийского, сариолийского, ятулийского, людиковийского, калевийского и вепсийского [Общая..., 2002]. Толщи осадочных карбонатных пород встречаются в Северо-Онежском и Пана-Куоляярвинском синклиориях, начиная с ятулийского стратиграфического уровня. Поэтому наиболее подробно нами была изучена ятулийско-людиковийская часть разрезов данных структур. Именно с ятулийского времени, после постсариолийской пенеппенизации территории, на Карельском кратоне возникли обширные палеопротерозойские бассейны седиментации. Говоря далее о бассейнах седиментации, мы имеем в виду историю развития Онежской (Северо-Онежского синклиория) и Пана-Куоляярвинской структур с раннего ятулия.

В ныне действующей стратиграфической шкале Карело-Кольского региона ятулийский надгоризонт ограничен возрастными рубежами 2300–2100 млн лет [Общая..., 2002]. В рамках событийно-стратиграфического метода расчленения и корреляции палеопротерозойских толщ горных пород [Онежская..., 2011], нижнюю границу ятулия предлагается установить по времени начала ломагунди–ятулийского изотопного

события, которое предшествует внедрению даек с возрастом 2206 ± 9 млн лет [Karhu, 1993]. Верхняя граница соответствует 2058 ± 2 млн лет — окончанию события ломагунди–ятулий и началу накопления углеродсодержащих толщ людиковия [Melezhik et al., 2007].

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАЗРЕЗОВ ЯТУЛИЯ И ЛЮДИКОВИЯ ОНЕЖСКОЙ И ПАНА-КУОЛЯЯРВИНСКОЙ СТРУКТУР

В Пана-Куоляярвинском синклиории породы ятулийского надгоризонта общей мощностью 850–1000 м с угловым несогласием залегают на позднеархейском фундаменте или на породах сумия–сариолия. В основании ятулия присутствуют конгломераты, кварциты, аркозовые песчаники с прослоями слюдистых и хлорит-карбонатных алевролитов, что указывает на предшествующую пенеппенизацию территории (рис. 1а). Карбонатные породы: известняки и доломиты кремновые и розовые, в том числе доломиты песчаные, слюдистые с прослоями хлорит-биотитовых сланцев залегают в средней части ятулийского надгоризонта. Среди них встречаются прослои карбонат-хлоритовых, серицит-хлоритовых сланцев, кварцито-песчаников. Вверх по разрезу они сменяются чередующимися вулканогенными породами: базальтами, редкими андезибазальтами и их туфами. По данным работы [Голубев и др., 1984], мощность ятулийских вулканитов (аухтиярвинская свита) в сводном разрезе Пана-Куоляярвинского синклиория достигает 300 м. По нашим данным, мощность вулканогенных пород вместе с карбонатными в этой части разреза составляет около 250 м. Доломиты верхнего ятулия общей мощностью 100–180 м встречаются в районе меридиональной полосы, протягивающейся от оз. Апяярви до оз. Соваярви [Геология..., 1982]. Эти доломиты белого, розового, кремнового цвета часто содержат желваки и линзы кремнистого материала, маломощные прослои сланцев.

К людиковийскому надгоризонту в сводном разрезе Пана-Куоляярвинского синклиория отнесены отложения соваярвинской свиты общей мощностью около 1 км [Геология..., 1982; Голубев и др., 1984]. Между образованиями ятулия и людиковия отмечено как литологическое несогласие (смена карбонатных пород ятулия — терригенными людиковия), так и стратиграфическое, выразившееся в значительном размыве подстилающих пород и усиленном поступлении в бассейн обломочного материала, в том числе карбонатного [Геология..., 1982]. В основании

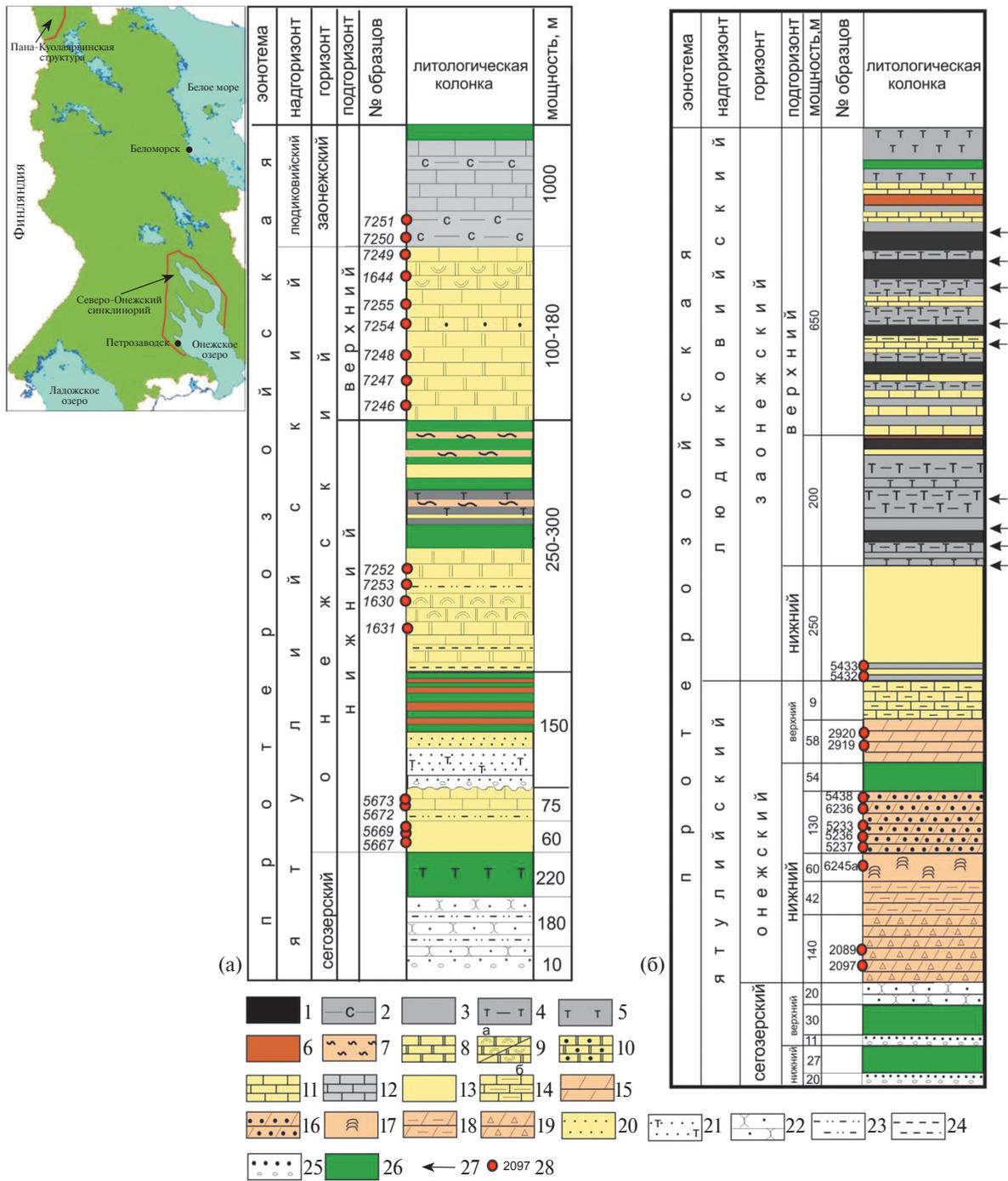


Рис. 1. Географическое положение и сводные разрезы ятулийского и людиковийского надгоризонтов Пана-Куоляярвинского (а) и Северо-Онежского (б) синклинориев с указанием местоположения исследуемых образцов. Составлены с использованием работ [Геология..., 1982; Голубев и др., 1984; Куликов, Куликова, 2014; Онежская..., 2011], а также материалов полевых наблюдений 2022 г.

1 – горизонты шунгитовых пород; 2 – углеродсодержащие сланцы; 3 – алевролиты; 4 – туффиты; 5 – базальтовые туфы; 6 – кремнистые породы; 7 – карбонато-кремнистые породы; 8 – известняки светлые, серицитсодержащие; 9 – известняки органогенные со Stratifera (а) и известняки с проблематичными строматолитами Sovajarvia (б); 10 – известняки песчанистые; 11 – доломиты; 12 – доломиты ритмичнослоистые, углеродсодержащие; 13 – карбонатные породы, чередующиеся со сланцами; 14 – доломиты, алевролиты; 15 – доломиты с Butinella; 16 – доломиты песчанистые; 17 – доломиты строматолитовые; 18 – доломиты волнистослоистые; 19 – доломиты брекчированные; 20 – песчаники с карбонатно-слюдистым цементом; 21 – полевошпат-кварцевые песчаники с примесью туфвого материала; 22 – кварцитопесчаники; 23 – слюдястые сланцы; 24 – кварц-хлоритовые сланцы; 25 – конгломераты, гравелиты; 26 – базальты; 27 – силлы габбро-долеритов; 28 – местоположение образца в разрезе.

разреза людиковийского надгоризонта залегают кварцито-песчаники, которые вверх по разрезу сменяются углеродистыми сланцами, ритмично-слоистыми углеродсодержащими доломитами, пестроцветными карбонатсодержащими алевролитами. Встречаются маломощные потоки базальтов, пластовые интрузии ультраосновного и основного состава. Изотопные датировки ятулийско-людиковийских образований структуры отсутствуют.

Следует отметить, что в Пана-Куоляярвинском синклинии обнаженность слабая, поэтому сводный разрез составлен разными авторами из локальных разрезов, изученных как по керну скважин, так и по редким обнажениям [Геология..., 1982; Голубев и др., 1984; Куликов и др., 2017]. Ятулийские отложения, благодаря находкам карбонатных пород со строматолитами, достоверно установлены лишь в районе оз. Соваярви [Макарихин, Кононова, 1983]. Среди карбонатных пород людиковийского надгоризонта преобладают доломиты серые и темно-серые, часто углеродсодержащие с прослоями углеродистых алевролитов и сланцев. В низах людиковийского надгоризонта в виде отдельных слоев (1–3 м) встречаются известняки и кремнистые породы. В средней части разреза появляются песчанистые доломиты, прослойки песчаников с доломитовым цементом. Завершают разрез людиковия лавы и туфы основного состава.

В пределах Онежской структуры (Северо-Онежского синклинория) ятулийские породы также залегают с угловым несогласием как на мезо-неоархейском (позднеархейском, лопийском) фундаменте, так и на подстилающих породах сумия–сариолия, нередко с корами выветривания в основании. В составе ятулия выделены два горизонта: сегозерский и онежский [Сацук и др., 1988] (см. рис. 16).

Сегозерский горизонт, представленный в Онежской структуре янгозерской, медвежьегорской свитами, сложен терригенными осадочными образованиями, среди которых залегают потоки базальтовых лав. Онежский горизонт (в который входит карбонатная часть туломозерской свиты) представлен терригенно-карбонатными и карбонатными породами и состоит из шести пачек доломитов (слоев с *Litophyta*) песчанистых, окремненных, в том числе и строматолитовых. Изучение латерального распространения микробиальных построек *Litophyta* позволило выделить на Карельском кратоне 4 строматолитовых провинции [Макарихин и др., 2007]. Онежская структура относится к Южно-Онежской

строматолитовой провинции, а Пана-Куоляярвинская – к Северо-Карельской провинции.

Несмотря на интенсивные литологические и изотопные исследования карбонатных пород онежского горизонта [Онежская..., 2011; Reading..., 2013], в настоящее время имеется только одна датировка, позволяющая судить о времени их формирования. Изотопный Pb–Pb возраст верхнеятулийских доломитов туломозерской свиты составляет 2090 ± 70 млн лет [Овчинникова и др., 2007].

Граница ятулий–людиковий в Онежской структуре – нерезкая и постепенная. Она фиксируется по смене в разрезах карбонатных и красноцветных терригенно-карбонатных пород ятулия терригенными сероцветными углеродсодержащими породами людиковия [Онежская..., 2011]. В составе людиковийского надгоризонта объединены образования заонежской и вышезалегающей суйсарской свит. Отложения заонежской свиты представлены песчаниками, алевролитами, доломитами, среди которых присутствуют многочисленные силлы габбро-долеритов, встречаются редкие потоки базальтов. Особенность разреза людиковия Онежской структуры состоит в присутствии шунгитсодержащих алевролитов, алевропелитов и отдельных горизонтов шунгитов, встречающихся совместно с кремнистыми породами (лидитами, фтанитами). Общая мощность отложений людиковийского надгоризонта в Онежской структуре составляет около 1200 м. Органическое вещество из богатых углеродом алевролитов заонежской свиты, датированное Re-Os методом, показало возраст 2050 млн лет [Hannah et al., 2008].

В настоящее время, благодаря развитию прецизионных методов исследования карбонатных пород, появилась возможность выяснить достоверность выводов об обстановках осадконакопления в древних бассейнах, сделанных по геохимическим маркерам, проверяя их соответствие имеющимся геолого-литологическим данным. Уникальной особенностью карбонатных пород двух индивидуальных палеопротерозойских структур Карельского кратона: Онежской и Пана-Куоляярвинской является присутствие в них строматолитов, исследование отдельных наслоений которых дает возможность определения влияния локальных факторов на обстановку в палеобассейне. В настоящей статье представлены результаты сравнительного изучения карбонатных пород, сосредоточенного преимущественно на анализе их геохимических особенностей – с целью реконструкции условий осадконакопления в позднеятулийское и раннелюдиковийское время в двух

локальных структурах Карельского кратона и сопоставления выводов, полностью основанных на геохимических данных, со сложившимися представлениями по данным геолого-литологических исследований.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для детального геохимического исследования была подготовлена коллекция образцов с привязкой к сводному разрезу ятулийско-людиковийского стратиграфического интервала Онежской и Пана-Куоляярвинской структур (см. рис. 1).

Помимо образцов из разреза палеопротерозоя Онежской структуры, отобранных в полевые сезоны 2014–2020 гг., использованы данные, полученные по международному буровому проекту ICDP FAR-DEEP, который проводился для изучения процессов оксигенизации экзосферы Земли при переходе от архея к протерозою на примере типовых палеопротерозойских разрезов восточной части Фенноскандинавского щита [Reading..., 2013]. Дополнительно были изучены ранее отобранные образцы из районов озер Панаярви и Кукас (Пана-Куоляярвинская структура), а также керн скважин, пройденных Карельской экспедицией в северо-западном замыкании Онежской структуры. Изучение геологического разреза Пана-Куоляярвинской структуры с отбором образцов в районе оз. Соваярви проводилось в полевой сезон 2022 г.

Микроскопические исследования образцов проводились на сканирующем электронном микроскопе VEGA II LSH (Tescan) с энергодисперсионным микроанализатором INCA Energy 350 (Oxford instruments) в Институте геологии КарНЦ РАН (г. Петрозаводск), с использованием BSE и SE детекторов при HV = 20 кВ. Для определения пороодообразующих оксидов использовали силикатный анализ. Редкие и рассеянные элементы определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP MS) на квадрупольном масс-спектрометре X-series 2 (Thermo Fisher Scientific). Пределы обнаружения для редкоземельных элементов составляли 0.01 мкг/г – для La, Ce, Pr, Nd; 0.02 мкг/г для Eu, Gd, Dy, Tb, Ho, Tm, Er, Yb и 0.03 мкг/г – для Sm, Lu. Концентрация таких элементов как Rb, Zr, Sr, Pb определялась с точностью 0.1 мкг/г. Пределы обнаружения для Y, Mo, Cs, U, Th составляли 0.01 мкг/г, для Ba – 2.69 мкг/г. Часть образцов строматолитов (образцы 6236, 6245a) Онежской структуры была исследована методом лазерной абляции (LA ICP MS) на квадрупольном

масс-спектрометре X SERIES2 фирмы Terhmo scientific с приставкой лазерной абляции UP 266 Макрофирмы New Wave Research (лазер Nd:YAG, длина волны излучения 266 нм, энергия импульса – 0.133 мДж, скорость сканирования – 70 мкм/с, частота повторения импульса 10 Гц, диаметр пятна абляции – до 150 мкм). Определение концентраций редких и рассеянных элементов при этом проводилось по отдельным наслоениям. Наслоения в строматолитовой постройке выделялись при макро и микроскопическом изучении образцов. Ошибка измерения концентрации редкоземельного элемента (% RSD) не выходила за пределы интервала: 0.1–7.9% для La, 0.4–8.2% для Ce, 0.8–10.1% для Pr, 0.6–4.4% для Nd, 0.9–15.9% для Sm, 1.5–9.3% для Eu. Точность измерения (% RSD) концентрации Gd составляла 1.4–6.4%, Tb – 0.8–8.0%, Dy и Ho – 0.4–9.0%, для Er – 2.1–6.3%. При определении концентрации тяжелых редкоземельных элементов ошибка возрастала до 4.4–15.7% RSD для Tm, от 10.6 до 17.7% для Yb и от 9.0 до 18.9% для Lu. Для Ti, Cr, Fe, Ni, Zn, Ba, Th, Y ошибка измерения концентрации элемента не превышала 10.4% RSD; для Mn, Pb, U, Rb, Sr, Zr – 6.8% RSD; для V, Co, Cu доходила до 3.6% RSD.

При подготовке проб карбонатных пород удаление из их состава силикокластики проводили следующим образом: 100 мг навеску измельченной породы смешивали с 0.5 мл HClO₄, затем добавляли 0.5 мл HNO₃ и 3 мл HF. При наличии после подобного смешивания “сухого” остатка он дополнительно растворялся в 0.2 мл H₃BO₃ и 2 мл HCl и удалялся. Оставшийся после подобных манипуляций и избавленный от терригенной примеси карбонатный материал разбавляли водой до 20 мл и анализировали. Подобная подготовка проб максимально исключает влияние на результат силикокластической примеси, присутствующей карбонатной породе. Расчет концентраций элементов проводился методом внешней калибровки с использованием стандартного образца NIST 612. Подробное описание методики исследования образцов горных пород методом LA ICP MS приведено в работе [Светов и др., 2015].

Аномалии редкоземельных элементов Ce и Eu рассчитывали по формулам, приведенным в работе [Тейлор, Мак-Леннан, 1988]: $Ce/Ce^* = Ce_{sh}/(La_{sh} * Pr_{sh})^{1/2}$, $Eu/Eu^* = Eu_{sh}/(Sm_{sh} * Gd_{sh})^{1/2}$. Чтобы избежать возможного влияния аномального La и концентрации Ce, фракционирование легких редких земель определялось как нормализованное относительно PAAS отношение $(Pr/Yb)_{sh}$. Обогащенность средними редкими

землями относительно тяжелых рассчитывалась как отношение $(Gd/Yb)_{sh}$.

Все аналитические определения выполнены на научном оборудовании Центра коллективного пользования Федерального исследовательского центра “Карельский НЦ РАН”.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В Онежской структуре представлен наиболее полный разрез ятулийского надгоризонта, что позволяет рассматривать Северо-Онежский синклинорий как эталонный объект при изучении разреза этого временного интервала палеопротерозоя [Онежская..., 2011]. Разрез ятулия начинается с терригенных отложений, сменяющихся потоками лав базальтов (сегозерский горизонт). Онежский горизонт сложен преимущественно карбонатными породами и включает в том числе строматолитовые доломиты. Строматолитовые доломиты ятулийского надгоризонта в Онежской структуре встречаются в разрезе вместе с терригенно-карбонатными породами, в которых установлено массовое распространение кварцевых и доломитовых псевдоморфоз по гипсу-ангидриту, встречается магнезит. Широко развиты доломиты, образованные по пластовым залежам гипса. Имеются отдельные доломитовые глиптоморфозы по скелетным кристаллам галита. Бывшие сульфаты кальция представлены доломитовыми или кремнистыми псевдоморфозами по ангидриту в виде единичных или сдвоенных кристаллов, а также в виде разнообразных нодулей “цпылячьего пуха” или ламинитов с энтеролитными текстурами [Melezhik et al., 2005]. В разрезе присутствуют карбонатные брекчии, обладающие особенностями отложений, характерных для соляного карста. В результате бурения Онежской параметрической скважины получены прямые доказательства существования соли и гипса-ангидрита в разрезе верхнего ятулия. Скважина вскрыла ангидрит-магнезитовую толщу пород мощностью около 300 м и залегающую под ней соленосную, существенно галитовую толщу мощностью около 200 м [Онежская..., 2011]. Былые соленосно-гипсовые отложения, по самым умеренным оценкам, на значительной территории слагали около 20% и более от общей мощности (до 800 м) верхнеятулийских осадков, что, вместе с предположением об их первоначальной соленосности, позволяет говорить о наличии существенно сульфатных палеопротерозойских эвапоритов (рис. 2а, 2б).

Отличительным признаком терригенных образований ятулия Онежской структуры является их красноцветность. Карбонатные осадки были сформированы в трех фациальных обстановках: разветвленной прибрежной речной сети, замкнутой лагуне или бухте, и в обстановке плейстоэвского озера [Melezhik et al., 1999]. В результате литофациального анализа (сводка в работе [Онежская..., 2011]) установлено, что в ятулийское время в Онежском палеобассейне изменение фациальных условий осадконакопления происходило в направлении от озерно-речной равнины к плаевым озерам, затем к гиперсолевым условиям себкхи и морскому мелководью в конце ятулия.

Основной объем отложений онежского горизонта приходится на строматолитовые доломиты (см. рис. 2в–2д).

На актуалистическом материале показано, что накопление хемогенного карбонатного осадка доломитового состава непосредственно связано с метаболической активностью цианобактерий, входящих в состав сложноструктурированных микробиальных матов [Bontognali et al., 2010]. Ископаемые следы микробиальных сообществ в виде фоссилизированного межклеточного органического вещества – гликокаликса – были обнаружены нами и в палеопротерозойских строматолитах Онежской структуры [Медведев, Макарихин, 2012].

При фациальном анализе карбонатных толщ наиболее представительного разреза палеопротерозоя Онежской структуры была отмечена общая тенденция возрастания вверх по разрезу влияния морских обстановок на карбонатонакопление на фоне сложного взаимодействия континентальных и морских условий осадконакопления в течение этого времени [Melezhik et al., 2013].

В минеральном составе строматолитовых доломитов Онежской структуры, помимо преимущественно преобладающего доломита, присутствует кальцит, который часто развивается по доломиту в форме пятнистых агрегатов с нечеткими внешними ограничениями. Биогенные наслоения в строматолитах отличаются темной окраской и скрытозернистой структурой доломита, здесь же встречаются редкие вкрапления магнезита, родохрозита, сидерита, ангидрита (рис. 3а–3г). В хемогенных наслоениях зернистость агрегатов карбонатных минералов более крупная (от 50 мкм), в них часто присутствует песчаная кварцевая примесь, редкие зерна калиевого полевого шпата, чешуйки флогопита. Акцессорные минералы

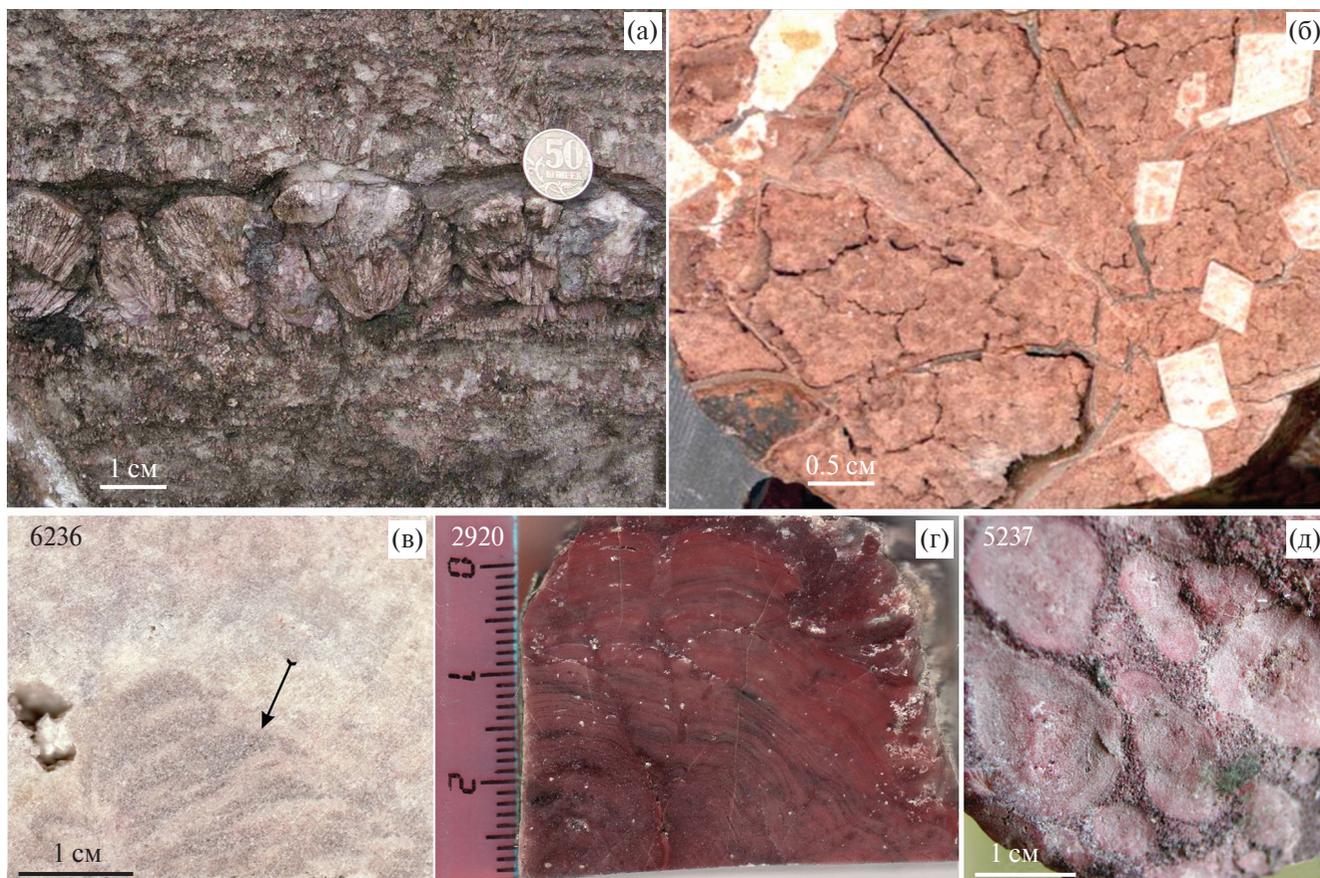


Рис. 2. Текстуры доломитов Северо-Онежского синклиория.

а – веерообразные псевдоморфозы доломита по гипсу-ангидриту; б – доломитовые глиптоморфозы по кристаллам галита; в, г – строматолитовые; д – онколитовые. Стрелка указывает на строматолитовую постройку.

представлены единичными зернами фторсодержащего апатита, магнетита, циркона, рутила и гематита. В микротрещинках встречаются выделения гетита, присутствуют отдельные кристаллы барита.

В Пана-Куолярвинской структуре разрез нижнего ятулия (сегозерский горизонт) начинается с конгломератов и аркозов с прослоями алевролитов и кремневых известняков. Выше по разрезу залегают песчаники, в том числе известковистые, а также базальты, среди потоков которых встречаются кремнистые образования. Карбонатные породы присутствуют в разрезе верхнего ятулия (онежский горизонт), протягиваясь полосой вдоль всей Пана-Куолярвинской структуры в субмеридиональном направлении более чем на 30 км. Они представлены доломитами с отчетливой горизонтальной слоистостью и содержат желваки и линзы кремней. В районе оз. Соваярви мощность доломитов составляет 35–90 м. В карбонатных породах встречены редкие строматолитовые постройки плохой сохранности. Следов

эвапоритизации в ятулийских породах Пана-Куолярвинской структуры не обнаружено.

Минеральный состав строматолитовых доломитов ятулийского возраста Пана-Куолярвинской структуры представлен преимущественно преобладающим доломитом и кальцитом. В хомогенных наслоениях встречается кварц, редкие зерна калиевого полевого шпата, присутствуют единичные чешуйки хлорита (клинохлор), флогопита. Из аксессуарных минералов в строматолитах отмечаются фтор-apatит, ванадийсодержащий рутил (см. рис. 3д–3з).

В минеральном составе карбонатных пород средней и верхней частей разреза ятулия преобладает кальцит, слагающий известняки, в подчиненном количестве в них присутствует доломит–анкерит. В случае существенного преобладания минералов доломита и доломита–анкерита, образуются прослои доломитовых пород. Структура пород микрокристаллическая, текстура массивная. В доломитах встречаются микрослойки кварцевого или кварц-альбитового состава.

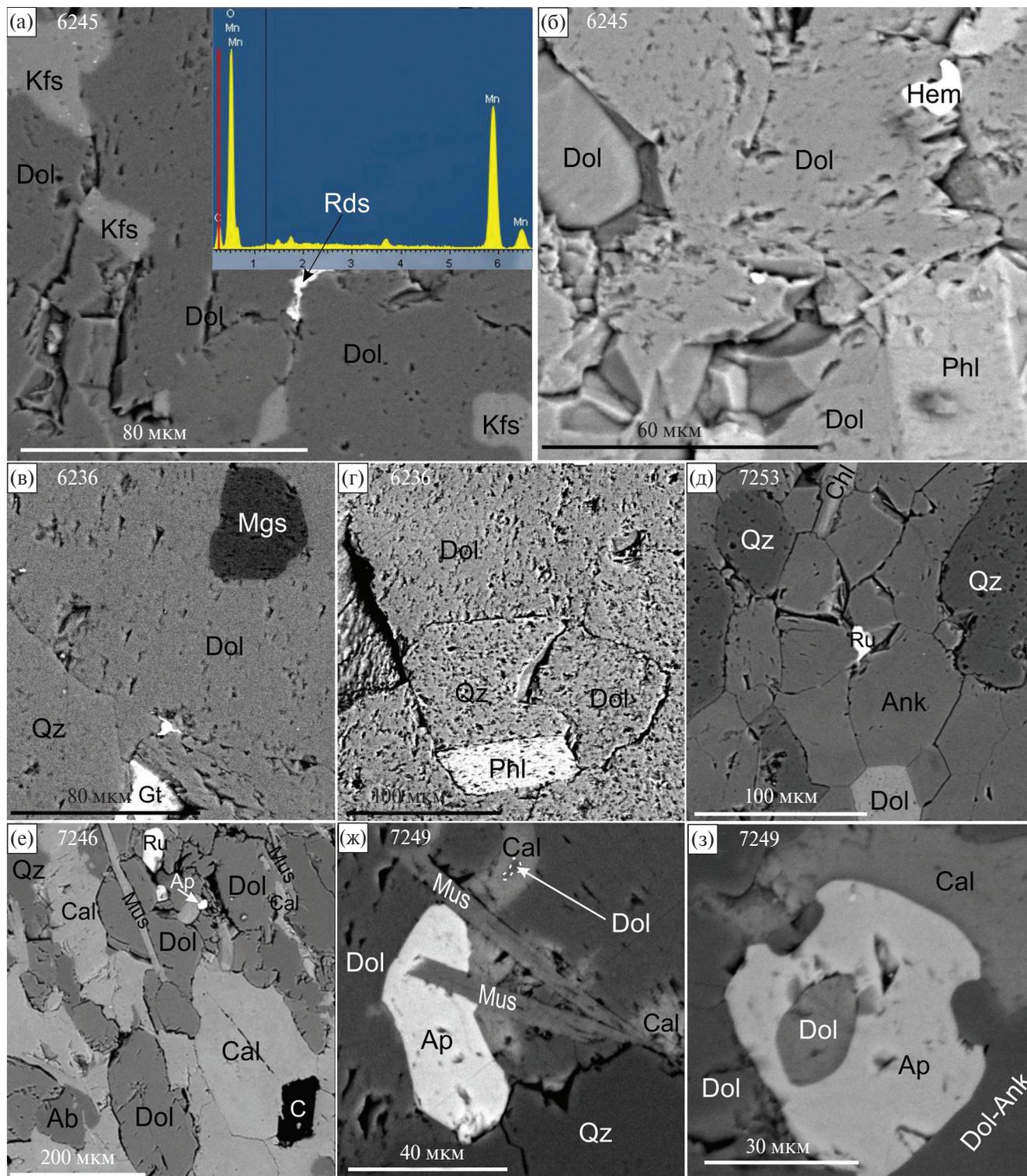


Рис. 3. Минеральный состав карбонатных пород Онежского (а–г) и Пана-Куоляярвинского (д–з) синклиналиев. Изображения на сканирующем электронном микроскопе с детектором вторичного рассеивания электронов. Dol – доломит, Cal – кальцит, Mgs – магнезит, Ank – анкерит, Rds – родохрозит, Kfs – калиевый полевой шпат, Qz – кварц, Phl – флогопит, Chl – хлорит, Mus – мусковит, Ap – апатит, Ru – рутил, Gt – гетит, Hem – гематит.

В небольшом количестве и в известняках, и в доломитах присутствуют мусковит, биотит, микроклин, редко цоизит. Из аксессуарных минералов чаще всего встречаются рутил, фтор—апатит. Отмечаются единичные зерна циркона, ильменита, редкие торит и паризит. В зернах апатита присутствуют включения доломита. В минералах доломита-анкерита содержатся мелкие кристаллы магнетита, рутила. Присутствует альбит как в виде окатанных зерен, так и альбит, развивающийся как вторичный минерал по плагиоклазам: олигоклазу, андезину.

Если сравнивать палеоэкологические условия в двух палеобассейнах, то в Онежском бассейне в ятулийское время они благоприятствовали расцвету цианобактерий, что выразилось в разнообразии многочисленных строматолитовых построек. В Пана-Куоляярвинской структуре признаков подобного расцвета микробных сообществ не наблюдается, не зафиксированы и следы эвапоритовых обстановок.

В карбонатных породах обеих крупных синклинальных структур присутствует песчаная кварцевая примесь, то есть все карбонатные породы в той или иной мере песчанистые. Чистые доломиты и известняки довольно редки. Кроме того, в разрезах обеих структур наблюдаются кварцевые желваки, жилы и прожилки — признаки вторичного окремнения карбонатных пород.

В минеральном составе доломитов Пана-Куоляярвинской структуры присутствуют единичные плагиоклазы — олигоклазы, андезины, что указывает на поступление в бассейн хемогенной седиментации материала от размыва изверженных пород основного состава, а условия осадконакопления позволили им сохраниться. В Онежской структуре подобного не наблюдается.

Людиковийский этап осадконакопления включает образования заонежского и суйсарского горизонтов (соответственно заонежская и суйсарская свиты Онежской структуры) [Онежская..., 2011]. Суйсарская свита сложена преимущественно вулканогенными породами основного и ультраосновного состава и здесь не рассматривается. В Онежской структуре мощность нижнезаонежской подсвиты, имеющей груборитмичное строение, составляет около 250 м. Она сложена преимущественно карбонатными породами доломитового состава, чередующимися с аргиллитами, алевролитами, редко мелкозернистыми песчаниками. В алевролитовых и аргиллитовых прослоях присутствует до 3% углерода. Характерной особенностью является присутствие в разрезе

нижней подсвиты мергелистых пород с тонкой ритмичной слоистостью, которые служат маркирующим горизонтом. Верхняя подсвита заонежской свиты состоит из двух толщ. Нижняя толща представлена переслаиванием базальтовых туфов, туффитов, алевролитов кварц-полевошпатового состава, шунгитсодержащих пород. Верхняя толща, согласно перекрывающая нижнюю, сложена осадочными, туфогенно-осадочными породами, обогащенными свободным углеродом (шунгитовым веществом), а также доломитами. В средней части толщи присутствуют лидиты, переслаивающиеся с шунгитоносными породами, встречаются лавы базальтов. Выше залегают шунгитоносные песчаники, алевролиты, иногда шунгитоносные доломиты. Лавы базальтового и андезибазальтового состава присутствуют лишь в разрезах небольших структур с осадочно-вулканогенным типом разреза [Онежская..., 2011].

Если в ятулийском разрезе преобладают карбонатные породы, то в разрезе людиковия Онежской структуры они встречаются среди алевролитов в виде редких прослоев доломитов и известняков небольшой мощности. Минеральный состав карбонатных пород в нижней части людиковийского надгоризонта Онежской структуры, в отличие от ятулийских карбонатов, довольно скуден и представлен преобладающим доломитом с примесью кальцита, кварца, серицита, биотита и альбита.

В Пана-Куоляярвинской структуре, в отличие от Онежской, в нижней части разреза людиковия присутствуют алевролиты биотит-кварцевые с углеродом, сланцеватой текстуры. Они сменяются толщей чередующихся углеродсодержащих сланцев, ритмичнослоистых углеродсодержащих доломитов, пестроцветных карбонатсодержащих алевролитов. В минеральном составе алевролитов преобладают кварц и мелкочешуйчатый мусковит, присутствуют также кальцит, доломит—анкерит, альбит. Структура мелкокристаллическая, текстура сланцеватая, подчеркиваемая микропрослойками серицита. Из аксессуарных минералов отмечены биотит, флогопит, из метаморфических — хлорит. Среди рудных преобладает рутил, редко встречаются магнетит, апатит, пирит, халькопирит, никельсодержащий пирит, барит, паризит.

Если в Онежской структуре при переходе от ятулия к людиковию усиливается поступление в бассейн седиментации терригенного материала, подавлявшего рост строматолитовых построек и карбонатную седиментацию, то в Пана-Куоляярвинской структуре привнос в палеобассейн терригенного материала был значительным

и в ятулии, и в людиковии, что приводило к образованию толщ алевролитов, чередующихся с прослоями карбонатных пород в ятулии; песчаников и алевролитов с карбонатным цементом — в раннем людиковии.

Ятулийские и людиковийские отложения в обеих структурах метаморфизованы в условиях зеленосланцевой фации метаморфизма [Онежская..., 2011; Геология..., 1982].

Петрохимический состав, геохимические характеристики карбонатных пород

Рассматриваемые карбонатные породы двух локальных палеопротерозойских структур, пертерпевшие зеленосланцевый метаморфизм, сохранили первичные текстурные и структурные признаки пород. Однако это не исключает изменения их химического состава и геохимических особенностей в постдиагенетических процессах и на стадии зеленосланцевого метаморфизма. На отсутствие постдиагенетических изменений, влияющих на геохимические характеристики, указывают незначительные коэффициенты корреляции между значениями $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ как в доломитах, так и в известняках [Melezhik et al., 2015]. Отсутствие такой связи между $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ отмечается для карбонатных пород палеопротерозоя как в Онежской структуре [Melezhik et al., 2015], так и, по нашим данным, в Пана-Куоляярвинской. Судить о “химической” сохранности карбонатной породы можно, воспользовавшись теми геохимическими критериями, которыми руководствуются при исследовании изотопных систем докембрийских карбонатных пород [Кузнецов и др., 2021; Горохов и др., 2021], прежде всего величиной отношения Mn/Sr [Kuznetsov et al., 2010; Xunyun et al., 2014]. Подробный обзор вариаций отношения Mn/Sr для карбонатных изотопных систем приведен в работе [Кузнецов и др., 2014]. Для карбонатных пород докембрия у разных авторов “критическая” величина отношения изменяется от $\text{Mn/Sr} < 6$ до $\text{Mn/Sr} < 10$ [Кузнецов и др., 2021; Горохов и др., 2021]. Руководствуясь величиной показателя постседиментационных изменений $\text{Mn/Sr} < 10$, можно утверждать о “химической” сохранности карбонатных пород ятулия обеих структур (Онежская структура $\text{Mn/Sr} = 1-8$, Пана-Куоляярвинская $\text{Mn/Sr} = 1-10$, за исключением нескольких образцов, где $\text{Mn/Sr} > 12$). Для людиковийских карбонатсодержащих пород кальцит-доломитового ряда Mn/Sr изменяется в пределах 3–4 (Онежская структура) и 6–7 (Пана-Куоляярвинская структура). Используя рассматриваемый показатель для отдельных наслоений

образцов ятулийских строматолитов из Онежской структуры, мы получили следующие значения: Mn/Sr изменяется в интервале 0.6–0.9 (обр. 6236) и для одного наслоения равен 1.7. Для наслоений строматолита обр. 6245а величина Mn/Sr изменяется от 0.3 до 0.8 и для одного наслоения равна 1.6.

П. Сворт [Swart, 2015] указывает на постседиментационные преобразования карбонатной породы при повышенных концентрациях Fe, Mn, Zn, что не характерно для карбонатных пород ни Онежской, ни Пана-Куоляярвинской структур. Можно утверждать, что диагенетические преобразования не оказали существенного влияния на геохимические особенности карбонатных пород обеих структур. Изменение первичных химических характеристик карбонатной породы могло произойти при метаморфизме; признаки метаморфических преобразований, как правило, наблюдаются при петрографическом изучении. Карбонатная порода является метаморфически преобразованной, в которой изменились первоначальные геохимические характеристики, если в ее минеральном составе присутствуют тальк, который развивается по доломиту, тремолит, что не характерно для рассматриваемых карбонатных пород. Поэтому мы считаем, что карбонатные породы из обеих структур сохранили близкие к первичным геохимические особенности своего состава.

В химическом составе карбонатных пород ятулийского надгоризонта как Онежской, так и Пана-Куоляярвинской структур отмечается высокое содержание кремнезема, что не характерно для “чистых” доломитов и известняков (табл. 1). Пониженное содержание оксида калия, натрия, титана в карбонатных породах Онежской структуры, по сравнению с Пана-Куоляярвинской, указывает на менее интенсивное поступление обломочного материала в раннеонежское время в Онежский палеобассейн, где происходило формирование преимущественно доломитов, а в Пана-Куоляярвинском — известняков. В позднеонежское время в Онежском бассейне продолжается доломитонакопление и наблюдается расцвет цианобактериальных сообществ, что привело к формированию строматолитов. В Пана-Куоляярвинском бассейне в это время формируются известняки и доломиты, однако существовавшие здесь экологические условия не привели к масштабному формированию строматолитов. Судя по высокому содержанию SiO_2 в составе карбонатных пород в позднеонежское время, в Пана-Куоляярвинский палеобассейн продолжался привнос терригенного

Таблица 1. Химический состав карбонатных пород онежского горизонта ятулия и карбонатсодержащих пород нижней части людииковийского надгоризонта Онежской и Пана-Куоляярвинской структур (в мас. %)

№ образца	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	ппп
онежский горизонт, нижний подгоризонт												
Онежская структура												
5233	7.6	0.08	1.7	2.60	—	0.242	20.45	25.74	0.05	0.25	0.14	40.86
5236	40.62	0.02	0.53	1.10	—	0.015	13.2	17.58	0.02	0.1	0.2	26.4
5237	6.56	0.04	0.66	1.00	—	0.044	20.6	27.02	0.02	0.06	0.3	43.22
5438	22.68	0.01	0.38	0.01	0.3	0.03	17.88	22.61	0.01	0.04	0.15	35,71
6236	34.95	0.06	0.74	0.06	0.007	0.017	14.96	19.15	0.01	0.03	0.075	29.50
6245	9.80	0.21	3.00	1.15	0.072	0.046	19.83	24.97	0.03	1.54	0.10	38.40
2089	12.43	0.13	3.00	1.50	—	0.095	18.95	24.10	1.44	0.15	0.08	37.52
2097	2.70		0.55	0.25	—	0.270	0.20	53.60	0.10	0.29	0.06	41.70
Пана-Куоляярвинская структура												
5673	18.04	0.02	0.52	0.14	—	0.019	0.2	45.63	<0.01	0.16	0.08	35.12
5672	7.96	0.03	0.77	0.19	0.06	0.027	0.62	50.25	0.04	0.22	0.12	39.47
5669	5.62	0.04	0.5	0.13	—	0.022	0.41	51.98	<0.01	0.2	0.08	40.52
5668	20.72	0.04	0.36	0.2	0.06	0.062	8.53	34.46	<0.01	0.18	0.07	35.04
5667	0.92	0.03	0.24	0.14	—	0.043	0.62	54.34	0.04	0.05	0.07	43.25
7252	15.4	0.26	1.43	0.62	2.05	0.092	6.18	37.1	1.02	0.32	0.1	34.83
7253	32.94	0.22	6.14	0.42	4.02	0.126	5.9	21.5	0.93	0.87	0.12	26.61
1630	21.6	0.20	3.02	0.40	1.86	0.08	4.38	34.32	0.89	0.28	0.27	32.25
1631	26.56	0.13	2.54	0.37	1.51	0.091	4.58	33.12	0.43	0.24	0.12	29.80
онежский горизонт, верхний подгоризонт												
Онежская структура												
2919	5.88	0.06	3.3	0.12	0.36	0.02	20.39	28	0.03	0.04	0.71	41.86
2920	4.66	0.01	0.27	0.04	0.22	0.043	21.36	28.86	0.04	0.01	0.24	44.08
Пана-Куоляярвинская структура												
5628	18.68	0.14	4.11	0.65	1.61	0.071	15.83	23.1	0.13	1.03	0.23	34.03
5630	19.54	0.16	5.15	1.13	1.72	0.056	15.93	22.53	0.1	0.94	0.19	32.39
7246	10.18	0.14	2.01	0.16	1.15	0.06	4.4	42.18	0.05	0.61	0.05	38.63
7247	7.9	0.11	3.07	0.11	1	0.044	4.63	43.54	0.2	0.59	0.01	38.43
7248	14.82	0.09	2.56	0.62	1.65	0.097	13.64	29.3	0.38	0.58	0.01	38.89
7254	13.6	0.25	4.04	0.64	1.73	0.065	3.2	39.33	0.4	0.87	0.04	35.24
7255	21.44	0.31	4.26	0.34	3.74	0.124	10.84	24	1.39	0.22	0.03	32.5
1644	3.08	0.04	1.03	0.59	0.57	0.024	2.19	49.76	0.27	0.04	0.19	41.71
7249	14.62	0.09	2.03	0.36	1.15	0.118	9.37	33.96	0.17	0.47	0.06	37.23
людииковийский надгоризонт												
Онежская структура												
5433	76.74	0.61	18.74	7.77	0.21	0.02	4.59	0.14	0.1	6.89	0.25	3.39
5432	38.54	1.32	14.87	3.51	11.06	0.087	11.85	3.55	2.8	1.48	0.36	10.44
Пана-Куоляярвинская структура												
7250	64.46	0.67	14.24	0.22	5.31	0.076	3.55	3.07	2.62	2.68	0.22	2.6
7251	64.7	0.38	14.4	0.32	5.6	0.076	2.9	3.15	2.28	2.87	0.12	2.58

Примечание. Онежская структура: северная часть — образцы 5233–5237, 5438; западная часть — образцы 2089 и 2097; район Кузаранды, восточная часть структуры — образцы 2919, 2920, 6236, 6245; Пана-Куоляярвинская структура: район Панаярви — образцы 5667, 5668, 5672, 5673, 5669; район Кукаозеро — образцы 5628–5630, район Соваярви — образцы 7246–7255, 1630–1631, 1644; прочерк — содержание не определялось; ппп — потери при прокаливании.

материала, который возможно и был причиной, подавлявшей развитие цианобактериальных сообществ. Это подтверждают вариации содержания Al_2O_3 , которое в породах Онежской структуры изменяется от 0.3 до 3 мас. % в ятулии, и от 15 до 19 мас. % – в людиковии, а в породах Пана-Куоляярвинской структуры – от 1 до 4 мас. % (до 6 мас. % в обр. 7253) в ятулии, и возрастает до 14% в образцах людиковия. Для образований Пана-Куоляярвинской структуры отмечается прямая корреляция Al_2O_3 с SiO_2 ($r = 0.8$), тогда как в карбонатных породах Онежской структуры подобная корреляция отсутствует.

Редкоземельные элементы

Л. Танг и Ф. Франчи указывали, что при диагенезе и перекристаллизации карбонатов редкоземельные элементы (РЗЭ) остаются стабильными [Tang et al., 2016; Franchi, 2018]. Обзор современных представлений по геохимии РЗЭ в карбонатных породах осадочного генезиса приведен в работе [Дуб, Мизенс, 2023]. По данным [Григорьев, 2009], величина суммы РЗЭ в неизмененных карбонатах не превышает 30 мкг/г. Суммарное содержание РЗЭ в ятулийских карбонатных породах нижней части нижнеонежского подгоризонта (обр. 2089, 2097) в Онежской структуре попадает в интервал 29–51 мкг/г. В Пана-Куоляярвинской структуре в карбонатных породах этого стратиграфического уровня (обр. 5667–5673) сумма РЗЭ изменяется от 6 до 13 мкг/г (табл. 2). В районе Кукаозера данной структуры (обр. 5628, 5630) содержание лантаноидов увеличивается до 54–61 мкг/г.

Суммарное содержание РЗЭ в средней части разрезов нижнеонежского подгоризонта обеих структур невелико, но является более высоким в карбонатных породах Пана-Куоляярвинской структуры по сравнению с Онежской. В карбонатных образованиях Онежской структуры (в северной части, обр. 5233–5438) сумма РЗЭ изменяется в пределах 5–14 мкг/г, не достигая величин, характерных для карбонатных пород [Григорьев, 2009]. В двух образцах строматолитов из Онежской структуры (6236 и 6245а) содержание редких земель определяли методом лазерной абляции по отдельным наслоениям (биогеинным и хемогенным) строматолитовых построек. Суммарное содержание РЗЭ в образце 6236 изменяется в пределах 0.3–5 мкг/г и составляет для биогеинных наслоений 2.3 мкг/г (среднее по 3 точкам), для хемогенного наслоения – 0.8 мкг/г. В образце 6245а значения суммы редких земель попадают в интервал 7–14 мкг/г. Средние значения

суммы РЗЭ в биогеинных ($n = 16$) и абиогеинных ($n = 5$) наслоениях образца 6245а являются близкими (9.9 и 9.3 мкг/г). В карбонатных породах Пана-Куоляярвинской структуры этой части разреза (обр. 1630, 1631, 7252, 7253) суммарное содержание РЗЭ варьирует в пределах 17–26 мкг/г.

Незначительно различаются содержания редких земель и в карбонатных породах верхнеонежского подгоризонта обеих структур. В Онежской структуре (обр. 2919, 2920) интервал изменения суммарного содержания РЗЭ составляет 7–13 мкг/г, в Пана-Куоляярвинской структуре (обр. 1644, 7246–7255) – не выходит за пределы 9–33 мкг/г (см. табл. 2). Несмотря на отсутствие заметных отличий в содержании РЗЭ в карбонатных породах ятулийского надгоризонта двух структур, спектры распределения редких земель, нормированные по постархейскому австралийскому сланцу (PAAS) [Тейлор, Мак-Леннан, 1988], существенно различаются (рис. 4). Это указывает на разные условия карбонатонакопления в двух палеобассейнах и в раннеонежское (см. рис. 4а–4г), и в позднеонежское (см. рис. 4д, 4е) время, а также в раннем людиковии (см. рис. 4ж, 4з).

Содержание редкоземельных элементов в карбонатсодержащих породах людиковийского надгоризонта в двух структурах заметно различается: в пределах Онежской структуры попадает в интервал 61–99 мкг/г, а в породах Пана-Куоляярвинской структуры достигает значений 134–140 мкг/г (см. табл. 2). Это можно было бы связывать с высоким содержанием в карбонатсодержащих породах Пана-Куоляярвинской структуры терригенного материала, однако он максимально удалялся при подготовке проб. Вероятно, это связано с присутствием в минеральном составе этих пород позднего паразита (карбоната редких земель), развивающегося по микротрещинам, хотя его находки и крайне редки.

В раннеонежское время ятулия в Онежском палеобассейне преобладало хемогенное карбонатонакопление, на что указывает характерный рисунок спектра РЗЭ доломитов (см. рис. 4а). Мы считаем, что редкоземельные элементы включены в карбонатный материал, так как подготовка проб максимально исключала влияние на результат терригенной примеси. Среди них преобладают легкие ($(Pr/Yb)_{sh} > 1.6$) и средние ($(Gd/Yb)_{sh} > 3$) редкие земли. Се-аномалия небольшая отрицательная ($Ce/Ce^* = 0.8$, обр. 2089), или не проявлена ($Ce/Ce^* = 1.0$, обр. 2097). Еу-аномалия практически отсутствует: $Eu/Eu^* = 1.2$ (обр. 2089) и 0.9 (обр. 2097). Величина отношения Y/No

Таблица 2. Содержание редкоземельных элементов в карбонатных породах онежского горизонта ятулия и карбонатсодержащих породах нижней части людиковийского надгоризонта Онежской и Пана-Куоляярвинской структур (в мкг/г)

№ образца	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Онежская структура														
онежский горизонт, нижний подгоризонт														
5233	2.91	4.18	0.74	3.06	0.62	0.15	0.61	0.08	0.47	0.09	0.27	0.03	0.25	0.03
5236	1.10	1.51	0.30	1.15	0.22	0.06	0.20	0.03	0.15	0.03	0.08	0.02	0.07	0.02
5237	2.40	3.04	0.73	3.03	0.69	0.17	0.66	0.10	0.50	0.10	0.25	0.04	0.22	0.04
5438	1.617	3.058	0.504	2.394	0.505	0.311	0.510	0.063	<PO	0.046	0.120	<PO	0.080	<PO
2089	4.17	9.05	1.59	7.64	1.91	0.47	1.72	0.25	1.23	0.21	0.49	0.06	0.31	0.04
2097	10.71	23.03	2.53	10.28	1.55	0.26	1.17	0.12	0.46	0.08	0.21	0.03	0.17	0.02
онежский горизонт, верхний подгоризонт														
2919	2.57	5.41	0.63	2.41	0.47	0.15	0.45	0.08	0.44	0.09	0.29	0.04	0.29	0.04
2920	1.59	2.81	0.36	1.32	0.22	0.07	0.21	0.03	0.15	0.03	0.07	0.01	0.05	0.01
людиковийский надгоризонт														
5433	21.7	36.42	4.83	20.88	4.66	0.94	3.79	0.46	2.1	0.39	1.11	0.16	1.11	0.16
5432	5.46	12.6	2.51	14.15	4.33	1.24	5.42	0.94	5.72	1.17	3.42	0.47	2.91	0.4
Пана-Куоляярвинская структура														
онежский горизонт, нижний подгоризонт														
5667	2.79	3.80	0.44	1.40	0.20	0.08	0.20	0.03	0.12	0.03	0.06	0.01	0.05	0.01
5668	2.04	2.57	0.37	1.28	0.23	0.07	0.28	0.05	0.31	0.06	0.17	0.02	0.12	0.02
5669	2.29	3.67	0.45	1.58	0.25	0.07	0.22	0.03	0.14	0.03	0.08	0.01	0.07	0.01
5672	3.05	5.44	0.64	2.29	0.37	0.09	0.33	0.05	0.24	0.05	0.15	0.02	0.14	0.02
5673	1.66	2.65	0.33	1.23	0.20	0.05	0.18	0.02	0.12	0.02	0.07	0.01	0.06	0.01
7252	4.978	9.825	1.195	4.968	1.042	0.394	1.158	0.177	1.1	0.221	0.622	0.087	0.582	0.091
7253	2.823	7.031	0.758	3.104	0.778	0.441	1.115	0.207	1.321	0.3	0.937	0.139	0.892	0.164
1630	4.248	9.3	1.199	5.796	1.508	0.46	1.994	0.278	1.94	0.375	1.112	0.124	0.873	0.104
1631	1.532	3.024	0.456	2.564	1.079	0.546	1.963	0.392	2.365	0.506	1.421	0.199	1.174	0.174
онежский горизонт, верхний подгоризонт														
5628	11.58	24.60	2.98	11.81	2.39	0.43	2.13	0.33	1.79	0.36	1.03	0.15	0.91	0.13
5630	11.29	22.71	2.62	9.70	1.75	0.41	1.56	0.24	1.28	0.26	0.78	0.12	0.74	0.12
7246	3.779	7.585	0.891	3.985	0.758	0.363	0.834	0.048	0.667	0.102	0.444	<PO	0.328	<PO
7247	2.908	5.574	0.646	2.851	0.538	0.509	0.630	0.022	0.548	0.054	0.301	<PO	0.303	<PO
7248	4.012	7.636	0.836	3.842	0.697	0.473	0.754	0.059	0.725	0.103	0.472	<PO	0.468	0.006
7254	6.752	12.591	1.533	6.043	1.220	0.42	1.269	0.203	1.213	0.253	0.675	0.099	0.653	0.09
7255	4.584	8.748	1.102	4.731	0.938	0.335	1.086	0.172	1.198	0.269	0.866	0.111	0.773	0.098
1644	1.534	3.661	0.413	1.576	0.250	0.047	0.308	0.03	0.256	0.043	0.141	0.004	0.172	0.02
7249	3.641	6.897	0.858	3.518	0.643	0.191	0.757	0.135	0.766	0.172	0.543	0.061	0.457	0.076
7243	0.878	1.851	0.289	1.359	0.440	0.193	0.957	0.209	1.552	0.4	1.275	0.186	1.174	0.165
7244	1.449	3.413	0.564	3.677	1.573	0.664	2.712	0.456	2.988	0.627	1.74	0.174	1.239	0.117
людиковийский надгоризонт														
7250	27.046	54.423	6.454	25.277	4.839	1.123	4.368	0.591	3.701	0.676	2.229	0.256	2.202	0.274
7251	29.282	57.005	6.734	27.051	5.124	1.111	4.540	0.625	3.738	0.663	2.048	0.217	1.911	0.228

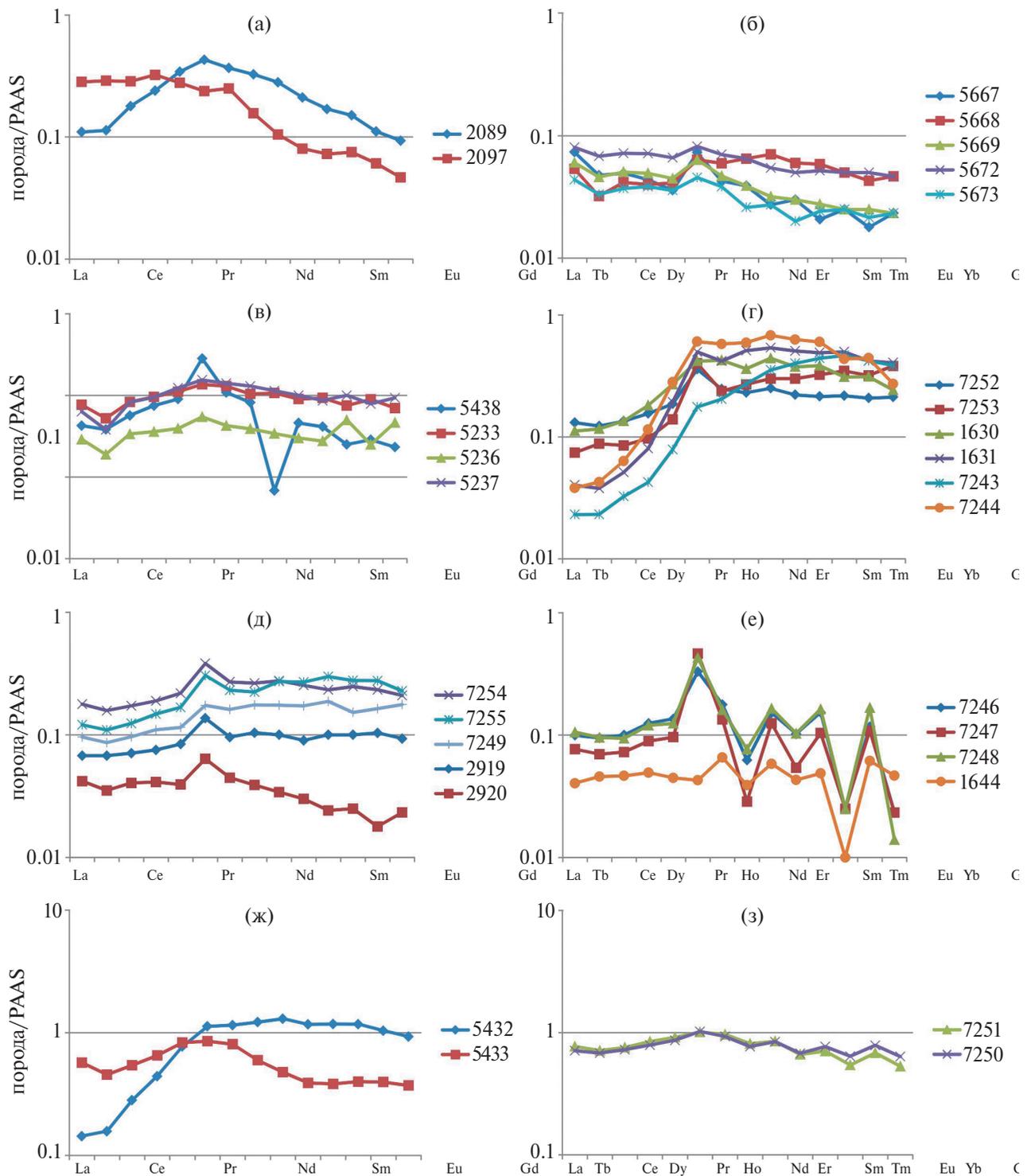


Рис. 4. Спектры распределения редкоземельных элементов в карбонатных породах онежского горизонта ятулия и карбонатсодержащих породах людиковийского надгоризонта Онежского (слева) и Пана-Куолярвинского (справа) синклиниориев.

Ятулийский надгоризонт, онежский горизонт, нижний подгоризонт, его нижняя часть: а – Онежская структура, б – Пана-Куолярвинская структура; верхняя часть нижнего подгоризонта: в – Онежская структура, г – Пана-Куолярвинская структура; онежский горизонт, верхний подгоризонт: д – (2919, 2920) – Онежская структура, (7249, 7254–7255, включая 7243–7244 на рис. 4 г), е – Пана-Куолярвинская структура. Людиковийский надгоризонт: ж – Онежская структура, з – Пана-Куолярвинская структура. Нормировано по постархейскому австралийскому сланцу РААС [Тейлор, Мак-Леннан, 1988].

близка к хондритовой ($Y/No = 25$, обр. 2089), но в обр. 2097 достигает 34 – величины, характерной для лагунных условий карбонатообразования.

По данным [Tobia, Aqrawi, 2016; Warke et al., 2020], в открытых морских условиях величина Y/No достигает 40–80, в прибрежных – 33–40. В работе [Ribeiro et al., 2021] показано, что низкие значения Y/No обусловлены поступлением в бассейн континентальных вод. Близкая к хондритовой величина Y/No (≈ 28) объясняется влиянием гидротерм [Franchi et al., 2015].

Спектры распределения РЗЭ в нижнеонежских породах Пана-Куолярвинской структуры близки к горизонтальным (см. рис. 4б). Заметного обогащения легкими (ЛРЗЭ) и средними (СРЗЭ) редкими землями относительно тяжелых (ТРЗЭ) не наблюдается. Значения $(Pr/Yb)_{sh}$ изменяются от 1 до 2 (единственное 2.7, обр. 5667) так же, как и значения $(Gd/Yb)_{sh}$ (единственное 2.2, обр. 5667). Се-аномалия отрицательная от 0.7 до 0.9. Аномалия Eu положительная, хотя величина ее невелика ($Eu/Eu^* = 1.2–1.8$). Отношение Y/No является близким к хондритовому (29–30), что указывает на прибрежные условия карбонатообразования и поступление в палеобассейн вод с континента.

В карбонатных породах средней части ятулийского разреза (верхняя часть нижнего подгоризонта онежского горизонта) Онежской структуры отмечено незначительное преобладание средних редких земель над тяжелыми (см. рис. 4в). Значения $(Gd/Yb)_{sh}$ изменяются от 1.5 до 1.8, в верхней части разреза – почти до 4 (обр. 5438). Значения $(Pr/Yb)_{sh}$ невысокие (1–1.4) и достигают 2 в обр. 5438. Отрицательная аномалия Се от 0.5 до 0.7 и увеличивается до 0.8 вверх по разрезу средней части ятулия. Наиболее низкие величины Se/Se^* (0.5) возможны при формировании карбонатов в хорошо аэрируемом палеобассейне. Уменьшение величины отрицательной аномалии Се (до 0.8) указывает на существование диксидных условий. В отдельных биогенных и хемогенных наслоениях строматолитов значения $Se/Se^* > 1$ (обр. 6236 и 6245а). Положительные величины Se/Se^* в строматолитах можно объяснить формированием их в засушливых условиях лагуны при повышенном испарении и засолонении бассейна седиментации и отсутствии в это время связи с открытым морем, что вызывало затруднение аэрации водных масс. Отсутствие в строматолитах отрицательной аномалии Се является признаком невысокого насыщения вод палеобассейна кислородом при росте строматолитовой постройки. Лишь в одном из абиогенных

наслоений величина Se/Se^* равна 0.5 (обр. 6245а) и в единственном хемогенном наслоении – 0.8 (обр. 6236), т.е. незначительная отрицательная Се-аномалия. Это указывает на временное увеличение содержания кислорода в водах до количества, достаточного для окисления Se^{3+} . Возможны несколько причин подобного увеличения, в частности, происходило кратковременное возобновление связи лагуны с открытым морем, и в течение этих периодов в палеобассейне существовали кислородные оазисы, обусловившие колебания величины Se/Se^* . На возможность подобного сценария указывал Ф. Франчи [Franchi, 2018]. Величина Y/No , подсчитанная для отдельных наслоений строматолитов этой части разреза, изменяется от 15 до 84, что указывает на смену условий при их формировании от мелководных до лагунных с кратковременной связью с открытым морем.

Для разновозрастных образований Пана-Куолярвинской структуры (см. рис. 4 г) характерна деплетированность легкими редкими землями ($(Pr/Yb)_{sh}$ 0.1–0.7) и содержание средних земель на уровне PAAS ($(Gd/Yb)_{sh}$ 0.7–1.4). В них практически отсутствует Се-аномалия (Se/Se^* 0.8–1.1), а аномалия Eu – положительная (Eu/Eu^* 1.2–2.2). Величина Y/No изменяется от 25 до 31.

Приведенные величины аномалий свидетельствуют о более высокой степени полноводности Онежского палеобассейна по сравнению с Пана-Куолярвинским. Положительная Eu-аномалия могла быть связана с поступлением в палеобассейны гидротермального материала (но в исследуемых карбонатных породах нет повышенного содержания Ba, Zn, Cu, As). Кроме того, ее можно было бы связывать с рассеянной в породах вулкано- или пирокластикой основного состава, учитывая присутствие в разрезах обеих структур потоков базальтов (хотя это должно приводить к корреляции Pb и Ba, повышенному содержанию Mn, чего не наблюдается). При петрографическом изучении пирокластический материал не был обнаружен. Не отмечено и обогащения карбонатных пород верхней части нижнеонежского подгоризонта в обеих структурах характерными для вулкано- и основной пирокластики элементами, такими как Ti, Fe, V. Низкое содержание Na_2O в рассматриваемых карбонатных породах, концентрация которого увеличивается при наличии в породе вулканомиктового материала, также не подтверждает его присутствие в карбонатных породах обеих структур. Положительная аномалия Eu, связанная с размывом магматических пород основного состава, должна приводить

к повышению концентраций Ti, Fe, V, Ni, Co, Cu в карбонатах, что в нашем случае не происходит. Поэтому, возможно, положительная Eu-аномалия указывает на привнос эксгальционного материала в оба бассейна седиментации, но, судя по величине этой аномалии, привнос не был значительным ни в одной из рассматриваемых структур.

Считается, что влияние гидротерм выражается в величинах Y/No, близких к хондритовой [Franchi, 2018], что отчасти характерно для карбонатных образований обеих структур. Но этому предположению противоречат данные о минеральном составе исследуемых карбонатов, в котором не были обнаружены минералы (в частности, форстерит), образующиеся при воздействии гидротерм на карбонатные породы. Концентрации элементов, которые поставляются гидротермами (Ba, Zn, Cu, As) в карбонатах обеих структур находятся либо на уровне кларковых значений, либо меньше кларка (за исключением As, Cu в отдельных наслоениях одного из строматолитов (обр. 6245a).

Карбонатные породы, завершающие разрез ятулийского надгоризонта, характеризуются в обеих структурах похожими спектрами распределения PЗЭ (см. рис. 4д). Профили спектров почти горизонтальные, с заметной положительной аномалией Eu; близкими являются и абсолютные величины аномалий. В карбонатных породах Онежской структуры (обр. 2920, 2919) Ce-аномалия слабо выражена ($Ce/Ce^* - 0.9$) или отсутствует ($Ce/Ce^* - 1$). Eu-аномалия положительная и равна 1.5. Отмечается деплетированность легкими и средними редкими землями в образце 2919 ($(Pr/Yb)_{sh} - 0.7$; $(Gd/Yb)_{sh} - 0.9$) и обогащенность ими в образце 2920 ($(Pr/Yb)_{sh} - 2.1$; $(Gd/Yb)_{sh} - 2.3$). Величина Y/No 28–30. В карбонатных породах Пана-Куолярвинской структуры отмечены близкие по величине аномалии ($Ce/Ce^* - 0.9$; $Eu/Eu^* -$ от 0.8 до 1.6). Характерна деплетированность легкими редкими землями ($(Pr/Yb)_{sh} 0.5-0.8$) и близкое содержание средних и тяжелых PЗЭ ($(Gd/Yb)_{sh} 0.8-1.4$). Величина Y/No изменяется от близкой к хондритовой (28–30) до 58, что характерно для условий открытого морского бассейна ($Y/No > 40$). В Пана-Куолярвинской структуре в этой же части разреза присутствуют карбонатные породы с отличными от всех ранее рассмотренных спектров PЗЭ (см. рис. 4е). В них практически отсутствует Ce-аномалия, а положительная Eu-аномалия достигает значительной величины (2–4). Исключение составляет лишь строматолитовый известняк (обр. 1644), в котором Eu/Eu^*

равно 0.8. Отчетливо проявлены отрицательные аномалии Tb, Ho, Tm и положительные – Dy, Er, Yb. Характерна слабая деплетированность ЛРЗЭ относительно ТРЗЭ ($(Pr/Yb)_{sh} - 0.6-0.9$), и незначительная обогащенность средними PЗЭ ($(Gd/Yb)_{sh} - 1-1.5$). Y/No изменяется в пределах 46–75, что характерно для открытого бассейна. Подобный характер спектров (см. рис. 4е) мы не можем связать с некорректной аналитикой. Повторный анализ проб, проведенный как в открытой, так и закрытой автоклавной системах, дал похожие результаты. Авторы работы [Zhao et al., 2021], показав, что при накоплении карбонатных осадков появляются “стандартные” для осадочного процесса аномалии La, Ce, Eu, Gd, не исключают возможности присутствия аномалий других редкоземельных элементов. Так, свою валентность могут менять Pr, Nd, Tb, Dy – на 4^+ , а Sm, Dy, Tm, Yb – на 2^+ , реагируя на обстановку в области осадконакопления [Дуб, Мизенс, 2023].

Уменьшение величины отрицательной Ce-аномалии к концу ятулия в карбонатных породах обеих структур можно объяснить двумя способами: как свидетельство постепенного изменения слабоокислительных (дизокисных) условий до бескислородных (восстановительных?) или в результате смены прибрежно-морских условий глубоководными. Возможно, действовали оба фактора, хотя в Пана-Куолярвинском палеобассейне условия в течение палеопротерозоя оставались в основном прибрежно-морскими, с часто возобновляемой связью с открытым морем.

При исследовании редкоземельных элементов в карбонатных породах, даже с удалением терригенной примеси в процессе подготовки проб, остается вероятность остаточного “заражения” карбонатного материала силикокластикой. Ф.Х. Тобиа и А.М. Аквари [Tobia, Aqrawi, 2016] показали, что уменьшение величины отрицательной Ce-аномалии может вызываться не только геохимической обстановкой седиментации (окислительной–дизокисной), но и присутствием в карбонатных породах силикокластики, т.е. регулироваться поступлением в бассейн детритового материала. С силикокластикой связаны такие элементы, как Rb, Cs, Zr, Hf, Th. В исследованных образцах карбонатных пород из обеих структур все эти элементы находятся в концентрациях ниже кларкового уровня [Григорьев, 2009], что подтверждает незначительное присутствие силикокластического материала и, следовательно, отрицательную Ce-аномалию в них следует связывать исключительно с редокс-обстановкой. Кроме

того, об отсутствии связи РЗЭ с некарбонатной примесью также свидетельствует статистически незначимая связь ($r \leq 0.1$) Y/Но–Cu и Y/Но–Pb [Wang et al., 2014]. При поступлении редкоземельных элементов из некарбонатного примесного материала должна отмечаться их прямая корреляция [Wang et al., 2014]. На поступление РЗЭ в ятулийские карбонаты Онежской структуры преимущественно из морской воды указывает отсутствие связи величин суммарного содержания (Σ РЗЭ) РЗЭ с содержанием U ($r = 0.5$), Sr ($r = 0.4$), Th (0.6). Для одновозрастных образований Пана-Куоляярвинской структуры отмечена лишь связь Σ РЗЭ с Th ($r = 0.7$) в образованиях средней части ятулийского разреза.

К. Хикман-Левис с соавторами [Hickman-Lewis et al., 2020] показали, что для морских карбонатов типичны положительные аномалии La, Y, Gd, Lu, а также обогащение тяжелыми редкими землями относительно легких, поэтому фиксируются низкие величины $(Pr/Yb)_{sh}$. Для исследованных карбонатных пород Онежской и Пана-Куоляярвинской структур отмечаются положительные аномалии La, Y, Gd (аномалии рассчитаны по формулам, приведенным в работе [Lawrence, 2006]). Однако обогащения тяжелыми РЗЭ относительно легких лантаноидов в карбонатных породах Онежской структуры, в отличие от Пана-Куоляярвинской, не наблюдается.

По данным [Tostevin et al., 2016], для аутигенных карбонатов характерны положительные аномалии не только La, Y, но и Er, а также отрицательная аномалия Ce.

В карбонатах Онежской структуры аномалия Er ($Er/Er^* = Er_{sh}/(Ho^*Tm)^{1/2}$) ≈ 1 , лишь в отдельных наслоениях строматолитов (обр. 6236, 6245а) $Er/Er^* < 1$. В карбонатных образованиях нижней части разреза ятулия Пана-Куоляярвинской структуры отмечена отрицательная аномалия, и положительная – в средней и верхней частях разреза.

Приведенные данные свидетельствуют о морском происхождении исследуемых карбонатов и их аутигенном образовании.

Для карбонатсодержащих кварц-серицит-биотитовых с углеродом алевролитов Пана-Куоляярвинской структуры и таких же алевролитов, но без углерода Онежской структуры, относящихся к низам людиковийского надгоризонта (см. рис. 1, табл. 1), характерны повышенные, по сравнению с карбонатными породами ятулия, суммарные содержания РЗЭ.

Спектры распределения РЗЭ в породах нижних частей людиковийского надгоризонта обеих структур представлены на рис. 4ж, 4з.

В породах Онежской структуры (данные для Пана-Куоляярви даны в скобках) присутствует незначительная отрицательная Ce-аномалия 0.7–0.8 (0.9–1), которая не отмечена в карбонатах другой структуры. Величина Eu/Eu^* в рассматриваемых карбонатсодержащих породах обеих структур изменяется в пределах 1.1–1.2. Карбонатсодержащие породы характеризуются близким содержанием легких и тяжелых РЗЭ ($(Pr/Yb)_{sh}$ 0.9–1.1) в Онежской структуре и деплетированы ЛРЗЭ ($(Pr/Yb)_{sh}$ 0.3–1), в Пана-Куоляярвинской. Значительного обогащения средними РЗЭ в карбонатных породах низов людиковия в обеих структурах не наблюдается ($(Gd/Yb)_{sh} = 1.1–1.5$).

По геохимическим данным, и прежде всего по величине Ce-аномалии, можно предполагать, что в раннем людиковии условия в двух структурах, унаследованные от ятулийского времени, различались. Основываясь на этой величине, можно предполагать лучшую оксигенизацию вод Онежского палеобассейна в раннем людиковии. Для карбонатсодержащих образований Пана-Куоляярвинской структуры заметная деплетированность легкими редкими землями указывает на присутствие магматических пород основного состава в питающей провинции. Средние и тяжелые РЗЭ незначительно превышают их концентрацию в PAAS (см. рис. 4ж). Позднее условия в палеобассейнах становятся сходными, что приводит к появлению совпадающих профилей спектров РЗЭ в карбонатсодержащих породах двух структур.

По геолого-литологическим данным, в Онежском палеобассейне в ятулии существовали обстановки мелководные, лагунные, плайевого озера и приморской сабкхи. Условия плайи и сабкхи трудно разграничить, поэтому геохимические данные к тем или иным отнесены условно. В Пана-Куоляярвинском палеобассейне существовали обстановки мелководные с усиленным поступлением вод с континента и мелководные открыто-морские. Геохимические характеристики отложений следующие: а) мелководные обстановки – $Ce/Ce^* < 0.8$; $Eu/Eu^* \approx 1.2–1.8$; $(Pr/Yb)_{sh} < 1.9$, $(Gd/Yb)_{sh} < 1.9$, Y/Но 30–33; б) мелководные с усиленным поступлением вод с континента – $Ce/Ce^* < 1$; $Eu/Eu^* > 1$; Y/Но < 24 ; в) лагунные – $Ce/Ce^* > 2.5$, $Eu/Eu^* > 2.5$, $(Pr/Yb)_{sh} < 1$, $(Gd/Yb)_{sh} < 1$, Y/Но > 33 (до 40); г) мелководные открыто-морские – $Ce/Ce^* > 1$ или аномалия отсутствует, $Eu/Eu^* > 1$ или отсутствует, Y/Но > 45 . Предположительно, обстановка плайевого озера:

$Ce/Ce^* \approx 1$, $Eu/Eu^* \approx 1$, $Y/No < 25$, $(Pr/Yb)_{sh} > 1.5$, $(Gd/Yb)_{sh} > 1.5$; и приморской сабкхи: $Ce/Ce^* \approx 1$ или незначительная отрицательная, $Eu/Eu^* > 1.2$, $(Pr/Yb)_{sh} \approx 1$, $1 < (Gd/Yb)_{sh} < 2$, $Y/No 25-40$.

Согласно приведенным данным по РЗЭ, можно утверждать, что в ятулийское время в палеобассейнах условия были различными. В Пана-Куоляярвинском они в течение всего ятулия оставались мелководными, но временами усиливалось поступление вод с континента, временами — усиливалась связь с открытым морем. В Онежском палеобассейне преобладали мелководные условия, иногда сокращалась связь с открытым морем и условия приближались к лагунным. Несмотря на “выравнивание” условий осадконакопления в раннем людиковии, в разрезе Пана-Куоляярвинской структуры, в отличие от Онежской, высокоуглеродистых разностей (шунгитов) не встречено. Величина Y/No отношения, которую можно использовать для характеристики условий формирования карбонатных пород (условия прибрежные или открытого моря), в качестве доказательства привноса в бассейн гидротермального материала не надежна.

Редкие и рассеянные элементы

По содержанию редких и рассеянных элементов породы нижнеонежского подгоризонта в Онежской структуре и их аналоги в Пана-Куоляярвинской структуре сходны. Различие проявляется лишь в повышенном их содержании в карбонатных породах Пана-Куоляярвинской структуры в верхней части разреза ятулия (табл. 3). На спайдердиаграммах карбонатных пород двух структур присутствуют сходные аномалии (рис. 5а–5л).

В нижнеонежских карбонатных породах обеих структур отчетливо проявлены положительные аномалии Sr, Mo, Ba, Pb и отрицательные Nb, Cs. Однако поведение Th, U несколько различается. Торий в карбонатных породах Онежской структуры характеризуется отрицательной аномалией, а в сходных образованиях Пана-Куоляярвинской структуры присутствуют как отрицательные, так и положительные аномалии Th. По-разному ведет себя и уран (см. рис. 5а–5е).

В карбонатных породах средней части разреза онежского горизонта ятулия Онежской структуры сохраняются те же аномалии, что и в нижнеонежских породах, и лишь отрицательная аномалия Cs несколько усиливается относительно PAAS. В сходных образованиях Пана-Куоляярвинской структуры положительная аномалия Sr дополняется аномалией Y такого же знака. Аномалии

разного знака отмечены для Pb (см. рис. 5в, 5г). Элементы Th, U ведут себя сходным образом в карбонатных породах обеих структур.

В сходных образованиях верхнеонежского подгоризонта двух структур сохраняются аномалии Sr, Cs, Nb, частично Mo, Ba, хотя и не настолько ярко выраженные (см. рис. 5д), как в нижележащих частях онежского разреза. В карбонатных породах обеих структур отмечается деплетированность Ti, V относительно содержания этих элементов в PAAS (см. рис. 5и–5л). Если в карбонатных породах нижнеонежского подгоризонта двух структур проявляется различие между поведением Th и U, то в средней части этого подгоризонта ведут себя различно Sr, Y, Pb. В верхнеонежском подгоризонте обеих структур аномалии в распределении редких и рассеянных элементов сходны друг с другом, за исключением вариаций величины отрицательной аномалии Mo в отдельных образцах Пана-Куоляярви (см. рис. 5д, 5е), но при переходе от ятулия к людиковию характер распределения редких и рассеянных элементов в карбонатсодержащих породах двух структур различается. Особенно это заметно для Mn, Cu, Sr, P, Pb, Cr, Th (см. рис. 5ж, 5з). В карбонатсодержащих алевролитах зоны перехода ятулий-людиковий из Пана-Куоляярвинской структуры содержание элементов Li, P, Sc, Ti, V, Mn, Co, Ni, Zn близко соответствует PAAS (см. рис. 5з). В Онежской структуре в сходных породах для перечисленных элементов наблюдается как близкий к PAAS уровень содержания, так и относительно повышенный (см. рис. 5ж). Возможно, это отражает колебания количества терригенной примеси и ее минерального состава и не связано с собственно карбонатным материалом, хотя концентрации элементов, которые более или менее однозначно можно связывать с силикокластикой в целом низкие. Средние концентрации таких элементов в карбонатных породах нижнего ятулия Онежской структуры следующие: Rb — 6 мкг/г, Cs — 0.1 мкг/г, Zr — 7 мкг/г, Hf — 0.2 мкг/г, Th — 0.4 мкг/г; в карбонатных породах средней и верхней частей разреза ятулия величины сходные. В ятулийских карбонатных породах Пана-Куоляярвинской структуры содержание этих элементов также невелико (например, для средней части: Rb — 11 мкг/г, Cs — 0.3 мкг/г, Zr — 35 мкг/г, Hf — 1 мкг/г, Th — 1 мкг/г). Приведенные данные позволяют прийти к выводу об отсутствии значительного влияния силикокластического материала на геохимические особенности карбонатных пород ятулия.

Таблица 3. Содержание редких и рассеянных элементов в карбонатных породах онежского горизонта ятулия и карбонатсодержащих породах нижнего людиковия Онежской и Пана-Куоляярвинской структур (в мкг/г)

№ образца	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Cs	Ba	Hf	Pb	Th	U
Онежская структура												
онежский горизонт, нижний подгоризонт												
5233	15.49	225.78	3.04	19.49	0.79	0.33	0.51	113.67	0.55	3.24	1.41	0.48
5236	5.03	60.46	0.85	2.65	0.15	1.50	0.16	20.42	0.08	0.62	0.13	0.07
5237	2.32	122.66	2.97	4.51	0.22	0.27	0.09	137.67	0.12	1.65	0.28	0.17
5438	1.98	112.98	1.77	2.68	0.15	0.22	<PO	9.30	0.06	1.33	0.13	0.12
2089	4.25	270.00	5.08	8.97	0.21	0.23	0.05	99.51	0.31	3.61	0.35	0.50
2097	7.98	361.48	2.68	3.98	0.27	0.11	0.17	40.19	0.13	1.07	0.49	3.11
онежский горизонт, верхний подгоризонт												
2919	1.34	110.32	2.56	28.17	0.50	0.13	0.04	10.51	0.85	8.92	1.44	0.39
2920	0.16	125.68	0.86	1.75	0.07	0.09	<PO	<PO	0.05	7.91	0.09	0.29
людиковийский надгоризонт												
5432	40.12	13.07	31.2	88.99	7.9	1.34	2.15	81.7	2.57	7.16	0.43	0.43
5433	190.6	9.27	10.05	128.34	13.77	0.39	7.45	1069.35	3.69	3.51	15.14	1.39
Пана-Куоляярвинская структура												
онежский горизонт, нижний подгоризонт												
5667	1.10	507.44	0.80	2.11	0.09	0.10	0.08	304.39	0.07	2.31	0.15	2.73
5668	5.00	94.92	1.96	5.67	0.14	0.10	0.12	102.75	0.17	0.76	1.23	0.14
5669	4.04	162.20	0.81	5.88	0.18	0.06	0.08	146.51	0.19	1.05	0.53	0.09
5672	6.01	182.04	1.46	7.22	0.38	0.10	0.21	150.47	0.22	1.53	2.70	0.15
5673	2.90	130.64	0.71	3.40	0.12	0.06	0.04	78.59	0.11	0.89	0.46	0.09
7252	9.022	82.743	6.574	27.953	0.477	0.06	0.326	203.732	0.794	5.055	0.936	0.197
7253	20.871	42.277	7.646	65.736	1.853	0.057	0.582	403.438	1.732	1.318	0.7	0.195
1630	6.673	87.089	11.602	29.918	0.71	0.028	0.165	127.631	0.781	6.161	1.605	0.206
1631	5.455	110.228	14.43	17.245	0.334	0.146	0.216	101.354	0.505	8.105	0.51	0.113
онежский горизонт, верхний подгоризонт												
7243	3.72	123.99	11.964	32.836	0.856	0.609	0.077	33.585	0.901	1.982	0.884	0.233
7244	2.91	310.925	18.539	12.837	0.278	7.647	0.035	15.408	0.325	5.854	0.301	0.119
7246	8.614	90.681	5.145	19.31	0.343	0.018	0.028	980.524	0.439	3.557	0.436	0.183
7247	16.57	75.674	4.062	12.478	0.244	<PO	1.174	1893.768	0.336	3.105	0.4	0.043
7248	9.182	61.076	5.546	10.267	0.194	<PO	<PO	1535.914	0.279	1.985	0.303	0.035
7249	7.253	43.566	5.246	11.038	0.12	<PO	<PO	98.402	0.308	0.692	0.81	0.05
7254	18.618	83.432	7.018	40.495	1.437	0.014	0.429	555.571	1.088	4.648	1.603	0.256
7255	5.985	97.921	7.974	31.58	0.716	0.101	0.181	19.452	0.924	4.526	1.09	0.124
1644	1.131	257.383	1.967	11.314	0.013	0.013	<PO	10.331	0.287	1.281	0.406	0.258
людиковийский надгоризонт												
7250	95.013	97.546	18.883	282.048	10.754	0.476	5.822	532.588	8.352	1.761	10.134	3.171
7251	98.997	104.505	18.132	205.134	9.935	0.575	5.754	519.481	6.046	2.179	9.182	2.739

Примечание. <PO – содержание элемента ниже предела обнаружения.

Основываясь на имеющихся аномалиях редких и рассеянных элементов, а также на абсолютных содержаниях Sr и аргументах Ф. Франчи об истощении стронцием при поступлении метеорных

вод в зону карбонатообразования [Franshi, 2018], можно предполагать для ятулия обеих структур следующее соответствие геохимических характеристик обстановкам в палеобассейне:

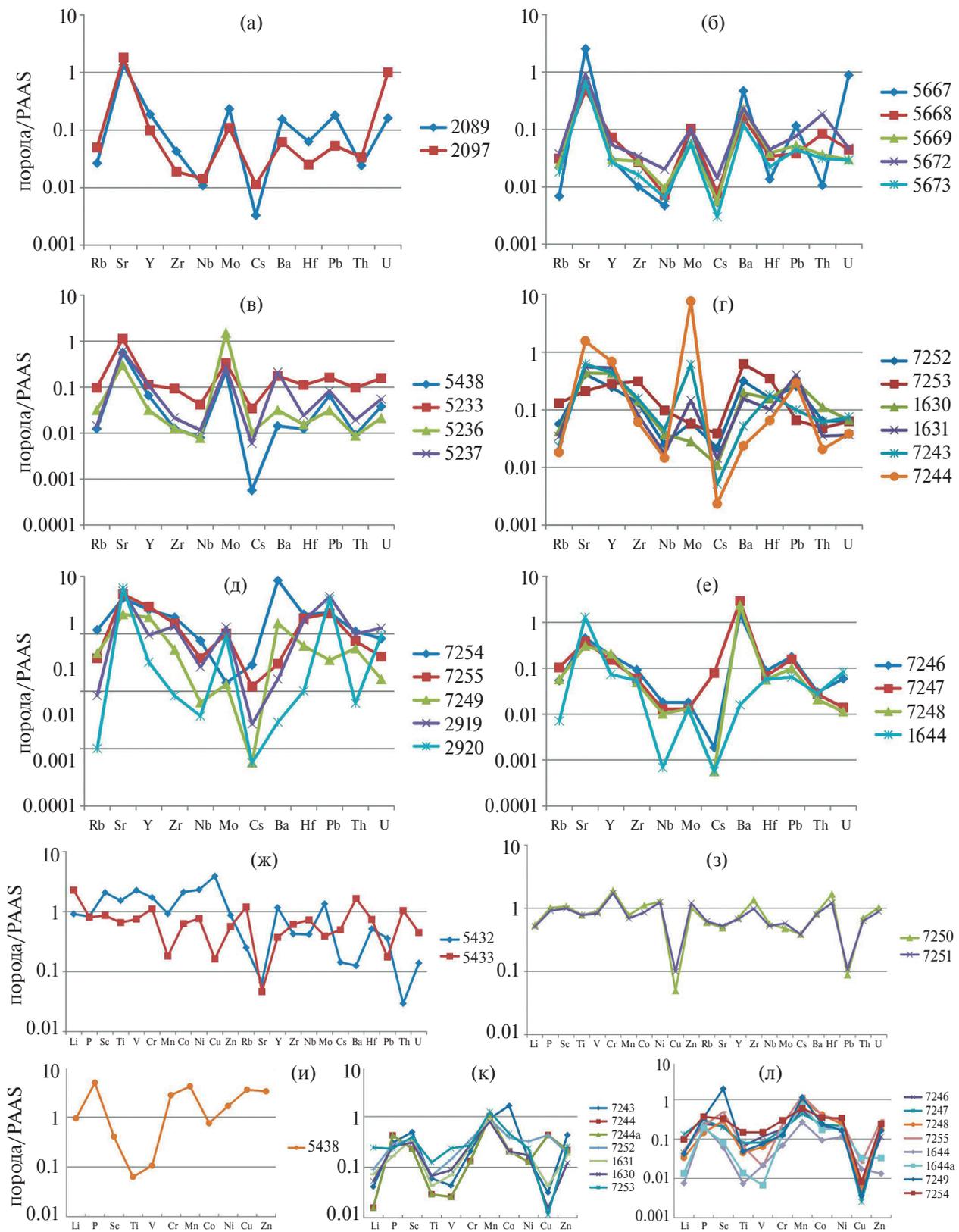


Рис. 5. Спайдердиаграммы редких и рассеянных элементов в карбонатных породах ятулийского и карбонатсодержащих породах низов лудиковийского надгоризонтов Онежской и Пана-Куоляярвинской структур. Нормировано по постархейскому австралийскому сланцу РААС [Тейлор, Мак-Леннан, 1988]. Условные обозначения см. рис. 4.

мелководные — $Sr > 125$ мкг/г, но не достигает кларковых величин для карбонатных пород [Григорьев, 2009]; лагунные — $Sr > 400$ мкг/г; обстановки, когда происходило смешение с метеорными водами — $Sr < 125$ мкг/г. Для мелководных открыто-морских условий $Sr < 50$ мкг/г; и, предположительно, для обстановок плайи $Sr > 230$ мкг/г и сабкхи — $Sr 60\text{--}230$ мкг/г. Строматолиты Онежской структуры (обр. 6236, 6245а) формировались преимущественно в мелководной зоне ($Sr 136\text{--}285$ мкг/г), временами происходило сокращение связей с открытым морем, и условия приближались к лагунным ($Sr 426\text{--}544$ мкг/г). В отдельные моменты времени усиливалось поступление вод с континента ($Sr 34\text{--}121$ мкг/г).

В раннем людиковии в Пана-Куоляярвинский бассейн продолжают поступать метеорные воды ($Sr 98\text{--}105$ мкг/г). В карбонатсодержащих алевролитах Онежской структуры содержание Sr (9–13 мкг/г) резко уменьшается, что можно связывать либо с аномально низкой концентрацией стронция в Онежском людиковийском палеобассейне, либо с его потерями на стадии диагенеза осадков.

Геохимические характеристики фациальных обстановок в палеопротерозойских бассейнах Карельского кратона

Рассматриваемые бассейны заложились в палеопротерозое на размытой поверхности архейского фундамента Карельского кратона: Онежская структура в южной части, а Пана-Куоляярвинская — в северо-западной части кратона. Изучение микробийных построек ятулийского возраста позволило определить фациальные обстановки, существовавшие в то время в Онежском бассейне. Фашии, выделенные по геолого-литологическим данным [Melezhik et al., 1999], были дополнены интерпретацией по геохимическим характеристикам отложений [Горохов и др., 1998; Kuznetsov et al., 2010]. Авторы указанных работ использовали Fe/Mn отношение, содержание Sr и $^{87}Sr/^{86}Sr$. По их данным геохимические параметры $Fe/Mn < 0.40$, $Sr > 230$ мкг/г, $^{87}Sr/^{86}Sr = 0.70607\text{--}0.70668$ характеризуют осадки обстановки плайевого озера. Для осадков приморской сабкхи приведены величины: $Fe/Mn < 0.40$, $Sr 60\text{--}230$ мкг/г, $^{87}Sr/^{86}Sr = 0.70499\text{--}0.70518$ и для морского мелководья — $Fe/Mn > 0.40$, $Sr < 130$ мкг/г, $^{87}Sr/^{86}Sr = 0.70343\text{--}0.70442$. Было также установлено уменьшение величины $^{87}Sr/^{86}Sr$ в морских доломитах: от 0.70418–0.70442 в начале позднего ятулия — до 0.70343–0.70409 при его

окончании [Горохов и др., 1998; Kuznetsov et al., 2010].

Согласно геолого-литологическим данным, строматолиты из разреза Онежской структуры образовались в обстановке плайевого озера (обр. 6236) и закрытой лагуны (обр. 6245а). Значения Fe/Mn в карбонатных строматолитах были рассчитаны по результатам определения концентраций элементов в образцах методом ICP MS и составляют в них: 34 (обр. 6236) и 8 (обр. 6245а). Отношение $^{87}Sr/^{86}Sr$ составляет 0.7066 при содержании Sr , равном 94 мкг/г (обр. 6236), что отличается от данных, приведенных в работах [Горохов и др., 1998; Kuznetsov et al., 2010]. В обр. 6245а показатели следующие: $^{87}Sr/^{86}Sr = 0.7116$, при содержании Sr , равном 162 мкг/г (определения А.Б. Кузнецова, ИГГД РАН). По результатам исследования методом LA ICP MS в отдельных наслоениях строматолитов, получены следующие значения: $Fe/Mn = 0.3\text{--}1$ (обр. 6236), $Sr = 34\text{--}544$ мкг/г, что, согласно критериям из работ [Горохов и др., 1998; Kuznetsov et al., 2010], соответствует широкому спектру обстановок от плайевого озера и сабкхи до мелководного морского бассейна. Величина отношения Fe/Mn (обр. 6245а) изменяется от 0.2 до 14, $Sr = 66\text{--}285$ мкг/г, что соответствует условиям и сабкхи, и плайевого озера, и мелководного бассейна. Выводы, полученные по геохимическим показателям, используемым в работах [Горохов и др., 1998; Kuznetsov et al., 2010], вступают в противоречие с данными по Y/No . Величины $Y/No < 26$ не являются характерными для условий сабкхи, а значения $Y/No > 40$ указывают на условия открытого морского бассейна [Tostevin et al., 2016; Ribeiro et al., 2021]. Условия лагуны, в которых, как можно предположить, формировалась строматолитовая постройка (обр. 6245а), не подтверждаются высоким значением $^{87}Sr/^{86}Sr$ и низкой концентрацией Sr в строматолитовых карбонатах.

В работе [Melezhik et al., 2013] приведены литолого-геологические доказательства образования карбонатных пород, залегающих в той части разреза, к которой относятся образцы 5233, 5236, 5237, в обстановке сабкхи. Это подтверждается концентрациями в них Sr (60–230 мкг/г), но определенные в них значения отношения Fe/Mn не согласуются с указанным для карбонатов сабкхи в работах [Горохов и др., 1998; Kuznetsov et al., 2010]. Значения Y/No (25–30) в них характерны для условий сабкхи и указывают на значительное поступление вод с суши во время формирования карбонатных пород.

В Пана-Куолярвинской структуре, в карбонатах нижней части разреза онежского горизонта величина Fe/Mn составляет 3–9, при содержании стронция 95–507 мкг/г. В карбонатных породах средней части разреза онежского горизонта этой структуры величина Fe/Mn составляет 19–47, при содержании стронция 83–311 мкг/г, что соответствует условиям мелководья, с периодическим поступлением в бассейн дополнительного Sr с водами, стекающими с континента. В карбонатных породах верхней части онежского горизонта Пана-Куолярвинской структуры величина Fe/Mn составляет 2–33, при содержании стронция Sr 44–98 мкг/г (257 мкг/г в обр. 1644). Приведенные показатели характерны для мелководной морской обстановки карбонатакопления без дополнительного привноса Sr и не согласуются с данными о концентрациях Sr, приведенными для мелководья [Горохов и др., 1998; Kuznetsov et al., 2010], но приводят к таким же выводам, как основанные на данных по редкоземельным элементам и Y/No.

Полученные нами результаты исследования геохимических особенностей карбонатных образований двух крупных синклинальных структур показывают, что для подтверждения реконструкций обстановок карбонатакопления, основанных на геолого-литологических данных, необходимо использовать также и данные о вариациях содержания редких и рассеянных элементов, распределении P3Э и величинах Y/No в карбонатных породах. Выводы, основанные лишь на использовании одного–двух геохимических индикаторов, не будут являться корректными.

Редокс-условия в бассейнах седиментации

По насыщенности вод древних бассейнов кислородом выделяют окислительное, дизоксидное и бескислородное состояния [Hatch, Leventhal, 1992]. Для определения состояния вод палеобассейнов используют микроэлементы, чувствительные к редокс-условиям: V, Ni, U, Th, Mo, Co, Cr и др. [Jones, Manning, 1994; Hatch, Leventhal, 1992]. Большинство предложенных в специальной литературе индикаторов были разработаны и применялись для бассейнов преимущественно с терригенным осадконакоплением, хотя есть примеры успешного применения отдельных геохимических маркеров для карбонатных пород [Маслов и др., 2019; Мизенс, Дуб, 2022].

При оценке редокс-условий в древних бассейнах с карбонатакоплением используют геохимические индикаторы с V ($V/(V+Ni)$; V/Cr) [Lewan, 1984; Hatch, Leventhal, 1992]; Jones,

Manning, 1994], а также отношения Mo/Mn [Холодов, Недумов, 1991] и Ni/Co [Jones, Manning, 1994], содержание “аутигенного урана” [Jones, Manning, 1994]. Элементы V, Mo способны накапливаться в осадке в условиях обедненности среды осадконакопления кислородом, т.к. они образуют с кислородом растворимые соединения. Ni наряду с Cu, Zn предположительно связаны с органическим веществом [Rico et al., 2020]. Помимо этого, Ni может входить в состав пирита, образуя в присутствии сероводорода. Повышенное поступление в осадок перечисленных элементов обуславливается бескислородными эвксинными условиями среды. Cr и Co в присутствии кислорода образуют растворимые соединения, следовательно, они также могут накапливаться в бескислородных условиях.

В карбонатных породах содержание V, по данным [Григорьев, 2009], составляет 31 мкг/г, Ni – 12 мкг/г, Cr – 43 мкг/г. В карбонатных породах ятулия в Пана-Куолярвинской структуре среднее содержание V варьирует от 11 до 20 мкг/г, Ni – 12 мкг/г, Co – от 6 до 7 мкг/г, Cr – от 19 до 32 мкг/г. Основываясь на приведенных величинах концентраций элементов, можно предполагать присутствие растворенного кислорода в Пана-Куолярвинском палеобассейне в ятулийское время. Окислительные (скорее дизоксидные) условия в палеобассейне подтверждаются отрицательной аномалией Ce в карбонатных породах, хотя и незначительной. Величина Ce/Ce^* возрастает от 0.7 в начале ятулия, и до 0.9 – при его окончании.

В Онежской структуре содержание перечисленных элементов в карбонатных породах ятулия может быть, как выше, так и ниже кларкового уровня. В образцах строматолитов содержание V, Ni, Co, Cr было определено в отдельных наслоениях в образце 6236 и в образце 6245a (далее показан в скобках для сравнения): V – 9–12 (33–57) мкг/г, Ni – 0–4 (32–49) мкг/г, Cr – 15–24 (33–41) мкг/г, Co – 1–2 (5–16) мкг/г. Приведенные данные по наслоениям двух строматолитов из разреза ятулия Онежской структуры показывают обеднение V, Ni, Cr, Co в обр. 6236 и обогащение этими элементами обр. 6245a. В Онежском палеобассейне от раннеонежского времени к позднеонежскому происходила смена дизоксидных обстановок на окислительные, и вновь на дизоксидные, что подтверждается и вариациями Ce/Ce^* .

Если основываться на величинах отдельных геохимических индикаторов для оценки редокс-условий, то можно прийти к следующим выводам. Величина отношения Ni/Co < 5 [Jones, Manning,

1994] указывает на существование исключительно окислительных условий в палеобассейнах Пана-Куолярвинской и Онежской структур как в ятулии, так и при переходе ятулий–людиковый. Однако при использовании данного индикатора нельзя исключить вероятность того, что Ni/Co отношение может показать “случайные” тренды из-за присутствия в породе органического углерода и диагенетической мобилизации Ni.

Согласно величинам отношения, V/Cr, и в Онежском, и в Пана-Куолярвинском (за исключением V/Cr = 1.2 в обр. 7253) палеобассейнах в ятулии и людиковии сохранялись окислительные условия. Для хорошо аэрируемых бассейнов отмечается повышенное V/Cr отношение (>2), что не характерно для карбонатных пород Онежской и Пана-Куолярвинской структур – ни для ятулии, ни для перехода к людиковию. При формировании строматолитовых построек в Онежской структуре, согласно величине V/Cr, происходило чередование окислительных (V/Cr < 1) и дизиоксидных (V/Cr 1–5) условий.

Высокие величины V/(V + Ni) в отдельных наслоениях строматолита (обр. 6236) указывают на то, что обстановка в Онежском палеобассейне

в отдельные моменты могла становиться эвксинной (рис. 6а, 6б). Однако другие геохимические маркеры, наряду с отсутствующей корреляцией Ce и Eu/Eu*, не показывают присутствия эвксинных условий ни в одном из бассейнов седиментации. Величина V/(V + Ni) в карбонатных породах Пана-Куолярвинской структуры характерна для чередующихся бескислородных и дизиоксидных обстановок (см. рис. 6в, 6г).

Величина индикаторного отношения Mo/Mn (<0.01) указывает на формирование карбонатных пород двух структур в ятулии и раннем людиковии в хорошо аэрируемых условиях. Но в присутствии кислорода чутко реагирующий на редокс-условия Mn осаждается, что должно выразиться в его повышенных концентрациях. Однако в Онежской структуре ятулийские карбонатные породы содержат Mn значительно меньше его кларка для карбонатных пород [Григорьев, 2009]. В карбонатах ятулии Пана-Куолярвинской структуры его содержание выше, составляя в среднем 765 мкг/г. В людиковийском разрезе Онежской структуры присутствуют карбонатсодержащие породы как обогащенные, так и обедненные Mn. Среднее содержание Mn

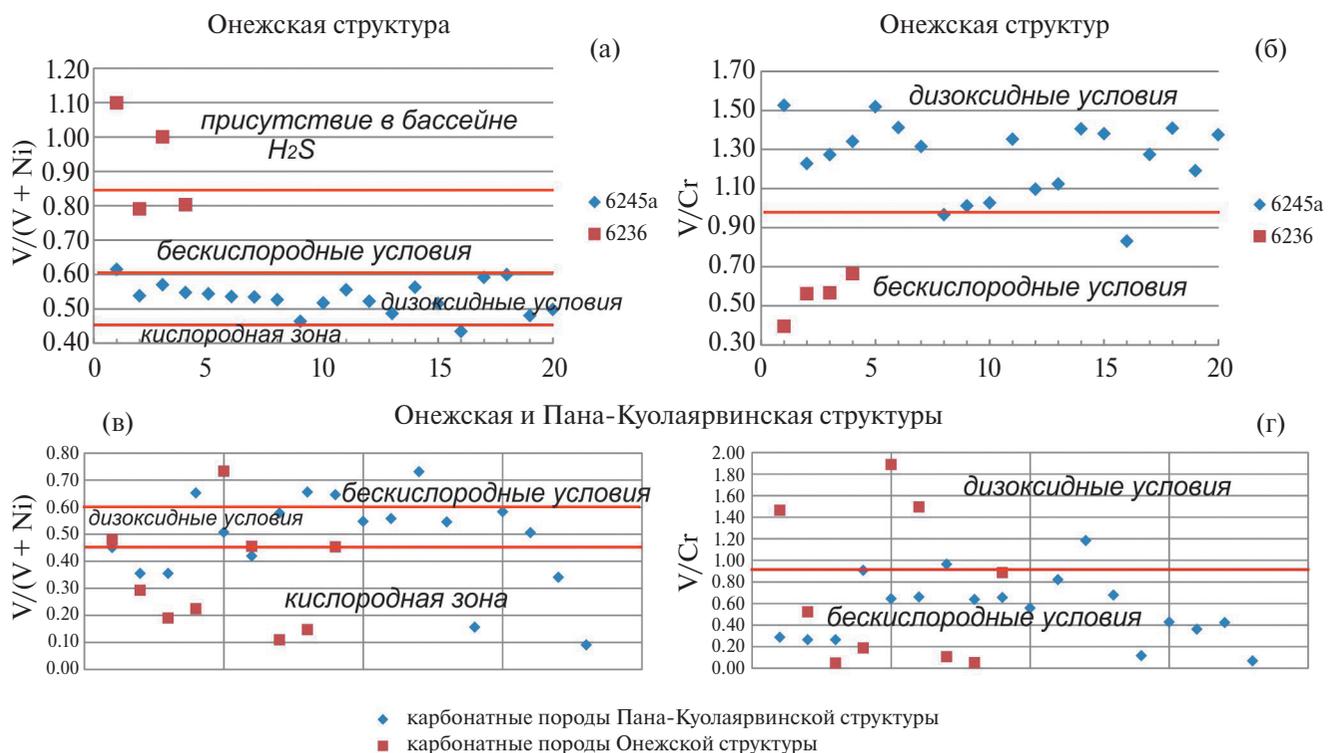


Рис. 6. Редокс-условия в позднеятулийских бассейнах седиментации (Онежская и Пана-Куолярвинская структуры). Границы раздела зон проведены по [Jones, Manning, 1994; Hatch, Leventhal, 1992]. На горизонтальной оси показаны: а, б – номера наслоений строматолитов; в, г – образцы карбонатных пород.

в карбонатсодержащих алевролитах Пана-Куолярвинской структуры достигает 660 мкг/г.

Мо наряду с Mn реагирует на содержание кислорода в морской воде на границе осадок–вода и в поровых водах осадка, что приводит к увеличению концентраций Мо в осадке и формирующихся из него породах. По данным [Scott, Lyons, 2012], при содержании Мо > 30 мкг/г в осадочных породах можно предполагать эвксинные условия в бассейне седиментации, а при содержании Мо от 1 до 30 мкг/г – бескислородные неэвксинные условия. Если судить только по концентрациям Мо в карбонатных породах онежского горизонта, то можно говорить о преобладании бескислородных неэвксинных условий в ятулии в обеих структурах, иногда сменяемых дизоксидными обстановками.

Вывод о существовании в палеобассейнах чередующихся окислительных – дизоксидных условий подтверждается данными только по отдельным геохимическим показателям (см. рис. 6а–6г).

Подводя итог, можно сказать, что величины геохимического редокс-параметра Ni/Co указывают на существование в обоих палеобассейнах окислительных условий. В то же время показатель V/Cr приводит к заключению об отсутствии в них хорошей циркуляции. Вариации величины Мо/Mn позволяют предполагать хорошую циркуляцию вод в обоих палеобассейнах и нормальное содержание в них кислорода. Однако при использовании редокс-параметра V/(V + Ni) приходим к заключению о возможности бескислородных условий, иногда доходящих до эвксинных в Онежском палеобассейне и о чередовании бескислородных и дизоксидных условий в Пана-Куолярвинском. Это показывает, что использование только геохимических индикаторов, не позволяет прийти к однозначным выводам, согласующимися с другими данными.

Мы считаем, что окислительные условия существовали ограниченное время только в Онежском бассейне, что подтверждается низкими Ce/Ce* в отдельных карбонатных образованиях онежского горизонта ятулия. В основном, в обоих палеобассейнах содержание кислорода было близким к границе перехода от дизоксидных – к окислительным условиям, что доказывается отсутствием корреляции между аномалиями Eu и Ce. В карбонатных породах рассматриваемых структур и в ятулии, и при переходе от ятулия к людиковию наблюдается незначительная положительная аномалия Eu. При высоком содержании кислорода в водах палеобассейна, вместе с ней должна была возникнуть значительная отрицательная

аномалия церия, что для рассматриваемых карбонатных пород не характерно. Аргументы в пользу появления Eu-аномалии в результате смены кислородных – бескислородных условий в палеобассейнах подробно рассмотрены в работе [Rodler, 2016]. Влияние на “характер” и величину аномалии постседиментационных процессов изложены в работах [Hohl et al., 2021; Bonnand et al., 2020].

Для элементов, поведение которых является чувствительным к присутствию кислорода в морской воде (U, Mo, V, Cr, Co, Ni), следует ожидать корреляционной связи между величинами концентраций и значениями геохимических редокс-параметров. Но коэффициенты корреляции в исследованных карбонатных породах, как правило, не превышают значений 0.1 (Пана-Куолярвинская структура) и 0.5 (Онежская структура). За исключением отчетливо выраженной связи между V/(V + Ni) и содержанием Cr ($r = 1$), а также V/(V + Ni) и содержанием Co ($r = 0.8$), выявленной при анализе наслоений строматолита (обр. 6236).

Невысокие величины Y/No объясняются поступлением в бассейн седиментации вод с континента [Ribeiro et al., 2021]. Это согласуется с представлениями о преимущественно мелководных условиях в ятулии и раннем людиковии в Онежском палеобассейне, и о мелководных открыто-морских – в Пана-Куолярвинском палеобассейне. Онежский бассейн иногда терял связь с открытым морем, но в Пана-Куолярвинском бассейне эта связь сохранялась на протяжении всего ятулия и раннего людиковия.

Для выяснения условий мелководности–глубоководности карбонатонакопления в палеобассейнах предложено использовать величину отношения Sr/Rb, рост которой указывает на усиление глубинных условий [Gregg et al., 2015].

Если основываться на величине этого показателя, то в Пана-Куолярвинском бассейне в ятулии условия глубоководности сменяются на мелководные: Sr/Rb – 40 в нижней части разреза; Sr/Rb – 16 в средней его части и Sr/Rb до 1 в переходной части от ятулия людиковию. В Онежском палеобассейне глубоководные условия в раннеонежское время сменяются мелководными, а в позднем ятулии возобновляются глубоководные условия, вновь сменяясь на мелководные при переходе к людиковию. Выводы, к которым можно прийти, используя только показатель Sr/Rb, не всегда согласуются с имеющимися геолого-литологическими данными.

В переходной к людикивию части разреза карбонатсодержащие с углеродом алевролиты в Пана-Куоляярвинской структуре обогащены P, Sc, Cr, Ni, Zr, Hf и отчасти U. Безуглеродные алевролиты в Онежской структуре характеризуются повышенным содержанием Li, Sc, Ti, V, Cr, Ni, Cu и отчасти Ba. Подобное обогащение редкими и рассеянными элементами связано как с повышенным содержанием в породах терригенной примеси (в обеих структурах), так и присутствием углеродистого вещества (в Пана-Куоляярвинской).

При использовании различных индикаторных отношений элементов в карбонатных породах, избавленных от силикокластического материала, с проверкой полученных выводов путем сравнения концентраций с кларками элементов в карбонатах [Григорьев, 2009], с дополнительным исследованием корреляционных связей между концентрациями элементов и величинами индикаторных отношений, мы пришли к заключению, что выводы, основанные исключительно на использовании геохимических маркеров, не являются надежными.

Мы считаем, что с учетом стабильности редкоземельных элементов в процессах диагенеза и перекристаллизации карбонатов, что аргументированно показал Ф. Франчи [Franchi et al., 2018], спектры РЗЭ, величины аномалий Ce и Eu и отношения концентраций отдельных лантаноидов, дополненные анализом парных корреляционных связей между элементами, позволяют более объективно оценить обстановку седиментации в палеобассейне.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Заложение двух палеопротерозойских бассейнов происходило на позднеархейском фундаменте Карельского кратона в начале ятулии: Онежского на юге, Пана-Куоляярвинского на севере.

Карбонатонакопление зафиксировано в обоих палеобассейнах с раннеонежского времени. Карбонатные породы представлены в разрезе Онежской структуры преимущественно доломитами, в том числе строматолитовыми, а в разрезе Пана-Куоляярвинской структуры известняками (иногда со строматолитами) и редкими доломитами. В позднем ятулии в Онежском палеобассейне наблюдается расцвет цианобактерий в прибрежно-морских условиях. Отдельные участки бассейна теряли связь с открытым морем, что приводило к развитию процессов эвапоритизации. В Пана-Куоляярвинском бассейне в более

открыто-морских условиях подобного разнообразия цианобактериальных сообществ не существовало, процессы эвапоритизации не происходили.

В людикивийское время в обоих палеобассейнах карбонатонакопление сокращается. В раннем людикивии на юге Карельского кратона усиленное поступление в бассейн седиментации терригенного материала, позднее — органического вещества, привело к формированию шунгитов (Онежская структура). В северной части кратона при сокращении площади бассейна формирование карбонатных осадков сменяется накоплением терригенных с карбонатным цементом и позднее — чисто терригенных образований (Пана-Куоляярвинская структура).

По геолого-литологическим данным, в Онежском палеобассейне в позднем ятулии существовали обстановки мелководные, лагунные, плайевого озера и приморской сабкхи; в Пана-Куоляярвинском палеобассейне — мелководные обстановки с усилением поступления вод с континента и мелководные открыто-морские. Геохимические характеристики отложений, соответствующие обстановкам осадконакопления, следующие: мелководные обстановки — $Ce/Ce^* < 0.8$; $Eu/Eu^* \approx 1.2-2$; $(Pr/Yb)_{sh} < 2$; $(Gd/Yb)_{sh} < 2$; $125 < Sr < 300$ мкг/г, $Y/No = 30-33$; мелководные с усиленным поступлением вод с континента — $Ce/Ce^* < \approx 1$, $Eu/Eu^* > 1$, $Sr < 125$ мкг/г, $Y/No < 24$; обстановка лагуны — $Ce/Ce^* > 2.5$, $Eu/Eu^* > 2.5$, $(Pr/Yb)_{sh} < 1$, $(Gd/Yb)_{sh} < 1$, $Sr > 400$ мкг/г, $Y/No > 33$ (до 40); мелководные открыто-морские — $Ce/Ce^* > 1$ или аномалия отсутствует, $Eu/Eu^* > 1$ или аномалия отсутствует, $Sr < 50$ мкг/г, $Y/No > 45$. Предположительно, обстановка плайевого озера — $Ce/Ce^* \approx 1$; $Eu/Eu^* \approx 1$ или незначительная отрицательная аномалия; $Y/No < 25$, $(Pr/Yb)_{sh} > 1.5$; $(Gd/Yb)_{sh} > 1.5$; $Sr > 230$ мкг/г; и приморской сабкхи: $Sr = 60-230$ мкг/г, $Ce/Ce^* \approx 1$ или незначительная отрицательная аномалия, $Eu/Eu^* > 1.2$; $(Pr/Yb)_{sh} \approx 1$; $1 < (Gd/Yb)_{sh} < 2$; $Y/No = 25-40$.

В палеопротерозойских бассейнах седиментации Онежском и Пана-Куоляярвинском содержание кислорода в течение карбонатонакопления было близким к границе перехода диксидных к окислительным условиям. Окислительные условия существовали ограниченное время только в Онежском бассейне. При формировании строматолитов изменения содержания кислорода в воде происходили непосредственно в контакте со строматолитовой постройкой, что создавало возможность существования кислородных “оазисов” в палеобассейне с диксидными условиями.

Геохимические маркеры ($V/(V + Ni)$, V/Cr , Co/Ni , Mo/Mn) при их использовании для реконструкции редокс-условий в палеобассейнах с карбонатным осадконакоплением дают противоречивые результаты. Выводы, основанные исключительно на использовании геохимических маркеров, не являются достаточными. Наиболее близко согласуются с геолого-литологическими данными выводы о седиментационных обстановках и редокс-условиях карбонатонакопления, сделанные на основе анализа спектров РЗЭ, величин аномалий Ce и Eu и отношений отдельных лантаноидов, дополненные анализом парных корреляционных связей между редокс-чувствительными элементами.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность сотрудникам Аналитического центра Института геологии Карельского НЦ РАН М.В. Эховой, А.С. Парамонову, А.Н. Терновому за помощь в исследовании образцов горных пород. Авторы признательны анонимным рецензентам за внимательное отношение к рукописи и высказанные замечания, позволившие значительно улучшить текст статьи.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работы проводились в рамках государственного задания ИГ КарНЦ РАН по теме НИР № 215 (FMEN-2023-0009).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Геология шунгитоносных, вулканогенно-осадочных образований протерозоя Карелии / Ред. В.А. Соколов. Петрозаводск: "Карелия", 1982. 204 с.

Голубев А.И., Ахмедов А.М., Галдобина Л.П. Геохимия черносланцевых комплексов нижнего протерозоя Карело-Кольского региона. Л.: Наука, 1984. 192 с.

Горохов И.М., Кузнецов А.Б., Мележик В.А. и др. Изотопный состав стронция в верхнеятулийских доломитах туломозерской свиты, Юго-Восточная Карелия // Доклады Академии наук. 1998. Т. 360. № 4. С. 533–536.

Горохов И.М., Кузнецов А.Б., Азимов П.Я. и др. Sr- и C-изотопная хемотратиграфия метакarbonатных пород палеопротерозойской сортавальской серии, Фенноскандинавский щит, Северное Приладожье // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2021. Т. 29 № 2. С. 3–22.
<https://doi.org/10.31857/S0869592X21020022>

Григорьев Н.А. Распределение химических элементов в верхней части континентальной коры. Екатеринбург: УрО РАН, 2009. 162 с.

Дуб С.А., Мизенс Г.А. Геохимия редкоземельных элементов и цериевая аномалия в морских осадочных карбонатах: современные представления // Вестник геонаук. 2023. Т. 347. № 11. С. 3–17.
<https://doi.org/10.19110/geov.2023.11.1>

Кузнецов А.Б., Горохов И.М., Азимов П.Я. и др. Sr- и C-хемотратиграфический потенциал палеопротерозойских осадочных карбонатов в условиях среднетемпературного метаморфизма: мраморы Рускеалы, Карелия // Петрология. 2021. Т. 29. № 2. С. 172–194.
<https://doi.org/10.31857/S0869590321010039>

Кузнецов А.Б., Семихатов М.А., Горохов И.М. Возможности стронциевой изотопной хемотратиграфии в решении проблем стратиграфии верхнего протерозоя (рифая и венда) // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2014. Т. 22. № 6. С. 3–25.
<https://doi.org/10.7868/S0869592X14060039>

Куликов В.С., Куликова В.В. Куолярвинский синклиорий: новый взгляд на геологическое строение и сводный разрез // Труды Карельского научного центра РАН. 2014. № 1. С. 28–38.

Куликов В.С., Светов С.А., Слабунов А.И. и др. Геологическая карта Юго-Восточной Фенноскандии масштаба 1 : 750000: новые подходы к составлению // Труды Карельского научного центра РАН. 2017. № 2. С. 3–41.
<https://doi.org/10.17076/geo444>

Макарихин В.В., Кононова Г.М. Фитолиты нижнего протерозоя Карелии. Л.: Наука, 1983. 180 с.

Макарихин В.В., Медведев П.В., Рычанчик Д.В. Роль биотического фактора в ятулийском седиментогенезе // Геодинамика, магматизм, седиментогенез и минерагения Северо-Запада России: материалы Всероссийской конференции, Петрозаводск, 12–15 ноября 2007 / Ред. Д.В. Рундквист и др. Петрозаводск: ИГ КарНЦ РАН, 2007. С. 241–245.

Маслов А.В., Гражданкин Д.В., Дуб С.А. и др. Укская свита верхнего рифея Южного Урала: седиментология и геохимия (первые результаты исследований) // Литосфера. 2019. Т. 19. № 5. С. 659–686.
<https://doi.org/10.24930/1681-9004-2019-19-5-659-686>

Медведев П.В., Макарихин В.В. Признаки участия живых организмов в палеопротерозойском осадконакоплении на территории Фенноскандинавского щита // Ленинградская школа литологии. Материалы Всероссийского литологического совещания, посвященного 100-летию со дня рождения Л.Б. Рухина (Санкт-Петербург, 25–29 сентября 2012 г.). Т. II. СПб.: СПбГУ, 2012. С. 226–228.

Мизенс Г.А., Дуб С.А. Геохимия известняков пограничного интервала нижнего–среднего карбона на Южном и Среднем Урале // Литосфера. 2022. Т. 22. № 3. С. 300–326.

- Общая стратиграфическая шкала нижнего докембрия России. Объяснительная записка. Апатиты: КНЦ РАН, 2002. 13 с.
- Овчинникова Г.В., Кузнецов А.Б., Мележик В.А. и др.* Pb-Pb возраст ятулийских карбонатных пород: туломозерская свита юго-восточной Карелии // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2007. Т. 15. № 4. С. 20–33.
- Онежская палеопротерозойская структура (геология, тектоника, глубинное строение и минерагения) / Отв. ред. Л.В. Глушанин, Н.В. Шаров, В.В. Щипцов. Петрозаводск: Карельский научный центр 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., Степанова А.В., Чаженгина С.Ю. и др.* Прецизионный (ICP-MS, LA-ICP-MS) анализ состава горных пород и минералов: методика и оценка точности результатов на примере раннедокембрийских мафитовых комплексов // Труды Карельского научного центра РАН. 2015. № 7. С. 54–73.
- Тейлор С.Р., Мак-Леннан С.М.* Континентальная кора: ее состав и эволюция. М.: Мир, 1988. 384 с.
- Холодов В.Н., Недумов Р.И.* О геохимических критериях появления сероводородного заражения в водах древних водоемах // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1991. № 12. С. 74–82.
- Aubineau J., Albania A.E., Bekker A. et al.* Trace element perspective into the ca. 2.1-billion-year-old shallow-marine microbial mats from the Francevillian Group, Gabon // Chem. Geol. 2020. V. 543. P. 1–14.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119620>
- Bonnand P., Lalonde S.V., Boyet M. et al.* Post-depositional REE mobility in a Paleoproterozoic banded iron formation revealed by La-Ce geochronology: A cautionary tale for signals of ancient oxygenation // Earth Planet. Sci. Lett. 2020. V. 547. 116452.
<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2020.116452>
- Bontognali T.R.R., Vasconcelos C., Warthmann R.J. et al.* Dolomite formation within microbial mats in the coastal sabkha of Abu Dhabi (United Arab Emirates) // Sedimentology. 2010. V. 57. P. 824–844.
- Gregg J.M., Bish D.L., Kaczmarek S.E. et al.* Mineralogy, nucleation and growth of dolomite in the laboratory and sedimentary environment: a review // Sedimentology. 2015. V. 62. Iss. 6. P. 1749–1769.
<https://doi.org/10.1111/sed.12202>
- Franchi F., Hofmann A., Cavalazzi B. et al.* Differentiating marine vs hydrothermal processes in Devonian carbonate mounds using rare earth elements (KessKess mounds, Anti-Atlas, Morocco) // Chem. Geol. 2015. V. 409. P. 69–86.
- Franchi F.* Petrographic and geochemical characterization of the Lower Transvaal Supergroup stromatolitic dolostones (Kanye Basin, Botswana) // Precambrian Res. 2018. V. 310. P. 93–113.
<https://doi.org/10.1016/j.precamres.2018.02.018>
- Hannah J.L., Stein H.J., Zimmerman A. et al.* Re-Os geochronology of shungite: a 2.05 Ga fossil oil field in Karelia // Geochim. Cosmochim. Acta. 2008. V. 72. Iss. 12. P. 351.
- 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 Dermis Limestone, Wabaunsee County, Kansas, USA // Chem. Geol. 1992. V. 99. P. 65–82.
- Hickman-Lewis K., Gourcerol B., Westall F. et al.* Reconstructing Palaeoproterozoic microbial biomes flourishing in the presence of emergent landmasses using trace and rare earth element systematics // Precambrian Res. 2020. V. 342. P. 1–25.
<https://doi.org/10.1016/j.precamres.2020.105689>
- Hohl S.V., Viehmann S.* Stromatolites as geochemical archives to reconstruct microbial habitats through deep time: Potential and pitfalls of novel radiogenic and stable isotope systems // Earth-Sci. Rev. 2021. V. 218. P. 103683.
<https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2021.103683>
- Jones B., Manning D.A.C.* Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones // Chem. Geol. 1994. V. 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. V. 371. P. 1–87.
- Kuznetsov A.B., Melezhik V.A., Gorokhov I.M. et al.* Sr isotopic composition of Paleoproterozoic ^{13}C -rich carbonate rocks: The Tulomozero Formation, SE Fennoscandian Shield // Precambrian Res. 2010. V. 182. Iss. 4. P. 300–312.
<https://doi.org/10.1016/j.precamres.2010.05.006>
- Lawrence M.G., Greig A., Collerson K.D., Kamber B.S.* Rare earth element and yttrium variability in South East Queensland waterways // Aquatic Geochemistry. 2006. V. 12. P. 39–72.
<https://doi.org/10.1007/s10498-005-4471-8>
- Lewan M.D.* Factors controlling the proportionality of vanadium to nickel in crude oils // Geochim. Cosmochim. Acta. 1984. V. 48. P. 2231–2238.
- Melezhik V.A., Fallick A.E., Medvedev P.V., Makarikhin 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. 1999. V. 48. P. 71–120.
- Melezhik V.A., Fallick A.E., Brasier A.T., Lepland A.* Carbonate deposition in the Paleoproterozoic Onega basin from Fennoscandia: a spotlight on the transition from the Lomagundi-Jatuli to Shunga events // Earth-Science Reviews. 2015. V. 147. P. 65–98.
<https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2015.05.005>
- Melezhik V.A., Fallick A.E., Rychanchik D.V., Kuznetsov A.B.* Paleoproterozoic evaporites in Fennoscandia: implications for seawater sulphate, $\delta^{13}\text{C}$ excursions and the rise of atmospheric oxygen // Terra Nova. 2005. V. 17. P. 141–148.

- Melezhik V.A., Huhma H., Condon D.J. et al.* Temporal constraints on the Paleoproterozoic Lomagundi-Jatuli carbon isotopic event // *Geology*. 2007. V. 35. P. 655–658.
- Melezhik V.A., Medvedev P.V., Svetov S.A.* The Onega Basin // *Reading the Archive of Earth's Oxygenation*. V. 1 / Eds V.A. Melezhik, A.R. Prave, E.J. Hansk. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2013. P. 387–490. https://doi.org/10.1007/978-3-642-29682-6_9
- Reading the Archive of Earth's Oxygenation*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2013. V. 1–3. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-29682-6>
- Ribeiro T.S., Misi A., dos Santos de Oliveira L.R. et al.* Evidence of Paleoproterozoic phosphogenesis in the Salvador-Curaca Orogen (Tanque Novo-Ipira Complex), northeastern Sao Francisco Craton, Brazil // *Brazilian Journal of Geology*. 2021. V. 51(3): e20190137. P. 1–30. <https://doi.org/10.1590/2317-4889202120190137>
- Rico K.I., Sheldon N.D., Kinsman-Costello L.E.* Associations between redox-sensitive trace metals and microbial communities in a Proterozoic Ocean analogue // *Geobiology*. 2020. V. 18. P. 462–475. DOI: 10.1111/gbi.12388
- Rodler A.S., Hohl S.V., Guo Q., Frei R.* Chromium isotope stratigraphy of Ediacaran cap dolostones, Doushantuo Formation, South China // *Chem. Geol.* 2016. V. 436. P. 24–34. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.05.001>
- Scott C., Lyons T.W.* Contrasting molybdenum cycling and isotopic properties in euxinic versus non-euxinic sediments and sedimentary rocks: Refining the paleoproxies // *Chem. Geol.* 2012. V. 324–325. P. 19–27. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.05.012>
- Swart P.K.* The geochemistry of carbonate diagenesis: the past, present and future // *Sedimentology*. 2015. V. 62. P. 1233–1304. <https://doi.org/10.1111/sed.12205>
- Tang L., Santosh M., Tsunogae T., Maruoka T.* Paleoproterozoic meta-carbonates from the central segment of the Trans-North China Orogen: Zircon U-Pb geochronology, geochemistry, and carbon and oxygen isotopes // *Precambrian Res.* 2016. V. 284. P. 14–29. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2016.08.001>
- Tobia F.H., Agrawi A.M.* Geochemistry of rare earth elements in carbonate rocks of the Mirga Mir Formation (Lower Triassic), Kurdistan Region, Iraq // *Arab. J. Geosci.* 2016. V. 9. P. 259. <https://doi.org/10.1007/s12517-015-2148-1>
- Tostevin R., Shields G.A., Tarbuck G.M. et al.* Effective use of cerium anomalies as a redox proxy in carbonate-dominated marine settings // *Chem. Geol.* 2016. V. 438. P. 146–162. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.06.027>
- Wang Q., Lin Z., Chen D.* Geochemical constraints on the origin of Doushantuo cap carbonates in the Yangtze Gorges area, South China // *Sediment. Geol.* 2014. V. 304. P. 59–70. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2014.02.006>
- Warke M.R., Strauss H., Schroder S.* Positive cerium anomalies imply pre-GOE redox stratification and manganese oxidation in Paleoproterozoic shallow marine environments // *Precambrian Res.* 2020. V. 344. P. 105767. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2020.105767>
- Xunyun H., Jianfeng S., Anjiang S. et al.* Geochemical characteristics and origin of dolomite: A case study from the middle assemblage of Ordovician Majiagou Formation Member 5 of the west of Jingbian Gas Field, Ordos Basin, North China // *Petroleum exploration and development*. 2014. V. 41(3). P. 417–427. [https://doi.org/10.1016/S1876-3804\(14\)60048-3](https://doi.org/10.1016/S1876-3804(14)60048-3)
- Zhao Y., Wei W., Li S. et al.* Rare Earth Element geochemistry of carbonates as a proxy for deep time environmental reconstruction // *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeocol.* 2021. V. 574. 110443. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo/2021.110443>

TO ASSESS THE CONDITIONS OF CARBONATE ROCKS FORMATION ON THE KARELIAN CRATON IN THE PALEOPROTEROZOIC BASED ON GEOCHEMICAL DATA

N. I. Kondrashova^{1,2,*}, P. V. Medvedev^{1,2}, A. V. Lyutikov¹

¹*Institute of Geology, Karelian Research Center of RAS, Pushkinskaya str., 11, Petrozavodsk, 185910 Russia*

²*Petrozavodsk State University, Lenin ave., 33, Petrozavodsk, 185910 Russia*

*e-mail: kondr@krc.karelia.ru

We present a comparative analysis of the carbonate sedimentation conditions in two Paleoproterozoic basins located in the south-east and north of the Late Archean Karelian craton in the North Onega and Pana-Kuolayarvi synclinories. The carbonate accumulation began in both paleobasins during the Late Jatulian. Carbonate rocks in the Onega sequence are predominantly dolostones, including stromatolite varieties, whereas in the Pan Kuolayarvi succession, they comprise both dolostones and limestones. During the Late Jatulian, cyanobacteria thrive in the coastal marine settings of the Onega basin. Some portions of the basin may have been disconnected from the open sea at this time, facilitating the development of evaporite processes. There was no such diversity of cyanobacterial communities in the Pana-Kuolayarvi basin, and there

was no evaporitization. According to geological and lithological data, shallow, lagoon, playa lake and sabha environments existed in the Onega paleobasin in the Late Jatulian time. In the Pana-Kuolayarvi paleobasin, the conditions are shallow, at times with increased water input from the continent, and open marine settings. The geochemical characteristics of the carbonate rocks we obtained lead to the same facies conclusions. The stromatolites in the Onega paleobasin were formed mainly in the intertidal zone, at times the connection of the basin with the open sea was reduced and the conditions approached the lagoon. The oxic conditions existed for a limited time during Jatulian only in the Onega basin. Basically, in the both sedimentation basins the oxygen content was close to the boundary of the transition from disoxic to oxic conditions. Fluctuations in the magnitude of the Ce anomaly in stromatolite laminae reflect changes in the oxygen content in water directly in contact with the stromatolite buildup, which creates the possibility of the existence of oxygen "oases" in the paleobasin with disoxic and oxygen-deficient conditions. Conclusions about redox conditions existing in the paleobasin, based only on geochemical markers, are not sufficient. Conclusions regarding the conditions prevailing in a paleobasin with carbonate sedimentation agree maximally with geological and lithological data based on a set of geochemical characteristics, including REE spectra, values of Ce and Eu anomalies, and ratios of individual lanthanides. These conclusions are supplemented by an analysis of paired correlations between redox-sensitive elements.

Keywords: carbonate rocks, paleobasin sedimentation, rare earth elements, inductively coupled plasma mass spectrometry, Paleoproterotic, North Onega and Pana-Kuolayarvi synclinories, Karelian craton