



Научная статья

Происхождение карбонатно-силикатных пород Порьей губы (Лапландско-Колвицкий гранулитовый пояс) по результатам анализа стабильных изотопов ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$)

Д.П.КРЫЛОВ ✉, Е.В.КЛИМОВА

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

Как цитировать эту статью: Крылов Д.П., Климова Е.В. Происхождение карбонатно-силикатных пород Порьей губы (Лапландско-Колвицкий гранулитовый пояс) по результатам анализа стабильных изотопов ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$) // Записки Горного института. 2024. Т. 265. С. 3-15. EDN GISHQG

Аннотация. В составе гранулитов Порьей губы Лапландско-Колвицкого пояса Фенноскандинавского щита наблюдаются карбонатно-силикатные породы неясного происхождения. Цель настоящей работы – реконструкция возможных источников вещества и условий метаморфических преобразований этих пород на основе изучения изотопного состава кислорода и углерода в сочетании с моделированием условий фазовых равновесий. Результаты изотопного анализа и литохимических реконструкций показывают, что карбонатно-силикатные породы Порьей губы сформировались в результате метаморфизма осадков (возможно, мергелей), изотопный состав которых соответствовал докембрийским диагенетически преобразованным карбонатам ($\delta^{18}\text{O} \approx 17,9\text{‰}$, SMOW и $\delta^{13}\text{C} \approx -3,4\text{‰}$, PDB). Химический состав варьировал в зависимости от соотношения карбонатного, глинистого и обломочного компонентов. Существенные изменения изотопного состава при метаморфизме обусловлены реакциями разложения первичных карбонатов (доломита, сидерита, анкерита) с образованием CO_2 и последующей дегазацией. При этом $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ кальцита в изотопном равновесии с CO_2 понижаются до 15 ‰ (SMOW) и –6 ‰ (PDB) соответственно. Контроль изотопного состава ограничивается локальными реакциями в пределах отдельных разновидностей пород, что исключает значимое влияние магматических и (или) метасоматических процессов.

Ключевые слова: карбонатно-силикатные породы; стабильные изотопы; метаморфизм; неорганический углеродный цикл; изотопное фракционирование; дистилляция Рэлея

Благодарность. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-27-00275, <https://rscf.ru/project/22-27-00275/>.

Поступила: 07.02.2023

Принята: 20.06.2023

Онлайн: 06.09.2023

Опубликована: 29.02.2024

Введение. Карбонатно-силикатный геохимический цикл (неорганический углеродный цикл [1]) включает процессы выветривания, осадкообразования (с преобразованием силикатов в карбонаты), метаморфизм и вулканическую деятельность (с преобразованием карбонатов в силикаты). В интервале нескольких миллионов лет или больше данный цикл контролирует баланс CO_2 при взаимодействии атмосферы, гидросферы, коры и мантии Земли и во многом определяет глобальные изменения климата [2-4]. Карбонатно-силикатные породы в метаморфических комплексах (далее для краткости используется устаревшее наименование – кальцифиры) представляют собой последовательность фазовых трансформаций на этапах цикла, связанную с образованием карбонатного субстрата, метаморфизмом, дегазацией и выделением значительных объемов CO_2 в атмосферу [5-7]. Фазовые реакции в карбонатно-силикатном цикле сопровождаются изотопными реакциями, и отношения стабильных изотопов ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$), а также «нетрадиционных» изотопов магния, кальция, кремния и титана могут служить важнейшими геохимическими трассерами [8-10] и давать возможность оценивать влияние различных резервуаров на состав газов, температуры процессов, баланс $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере, гидросфере и газах глубинного происхождения. Тем не менее изучение состава стабильных изотопов в основном ограничивается карбонатными осадочными породами низких степеней метаморфических преобразований, источники вещества



и условия преобразования кальцифиров в пределах глубокометаморфизованных (гранулитовых) комплексов изучены меньше [11, 12].

Древнейшие гранулитовые комплексы, широко развитые на щитах и в кристаллическом основании платформ, представляют важные свидетельства о составе и степени преобразования континентальной коры, сформированной на ранних этапах развития Земли [13-15]. Лапландско-Колвицкий гранулитовый пояс является элементом строения Фенноскандинавского щита, который на протяжении последних лет является научным полигоном для проверки различных геологических моделей и концепций [16-18]. Палеопротерозойские события, приведшие к образованию комплексов пород Лапландско-Колвицкого пояса, также широко проявились в смежных тектонических структурах, например, в породах Беломорского подвижного пояса [19-21].

В пределах Лапландско-Колвицкого гранулитового пояса в числе прочих образований наблюдаются редкие выходы кальцифиров, происхождение которых до сих пор не установлено. Общее описание, отдельные измерения химического состава [22-24] и изотопных отношений углерода [25] позволили предположить осадочное происхождение и возможную биогенную составляющую некоторых пород пояса, однако чередование кальцифиров с предположительно метаинтрузивными породами ставит под сомнение правильность их отнесения к метаосадочным. Цель данной работы – изучение изотопного состава кислорода и углерода кальцифиров Порьей губы в сочетании с моделированием условий фазовых равновесий, реконструкция возможных источников вещества и условий метаморфических преобразований. Результаты изотопных измерений дополняются новыми данными по химическому и фазовому составам пород.

Методы. Определение изотопного состава. Для выделения CO_2 из карбонатов ($100\% \text{H}_3\text{PO}_4$) и O_2 из силикатов (фторирование с последующей конверсией в CO_2) использовались стандартные процедуры [26, 27]. Полнота выделения (не менее 98 %) контролировалась измерением выхода газа, полнота конверсии – измерением остаточного давления кислорода. Изотопные отношения CO_2 измерены на масс-спектрометре SIRA-9 (VG-Isogas). Весь цикл выделения и измерения для каждого образца выполнялся как минимум дважды. Кроме того, через каждые 4-5 опытов определялся изотопный состав кислорода внутрилабораторного стандарта CO_2 . Для контроля результатов измерения карбонатов использованы образцы кальцита, откалиброванные относительно стандарта NBS-18. Принятый кислотный фактор фракционирования кальцита ($T = 25^\circ\text{C}$) равен 1,01049 [28]. Для контроля результатов измерения силикатов использованы образцы кварца и калиевого полевого шпата, откалиброванные относительно NBS-28. Изотопные данные приведены согласно общепринятым δ -обозначениям относительно стандартов V-SMOW (для кислорода) и PDB (для углерода): $\delta = [R_{\text{обр}}/R_{\text{ст}} - 1]1000$, где $R_{\text{обр}}/R_{\text{ст}}$ – отношение содержания тяжелого и легкого изотопов в образце и стандарте. Средняя погрешность значений $\delta^{18}\text{O}$ составляет 0,07 ‰, $\delta^{13}\text{C}$ – 0,05 ‰ (1 σ). Подготовка образцов и измерение изотопного состава кислорода выполнены в Институте петрологии и минералогии Бонна.

Фракционирование изотопов между фазами A и B определяется величиной $\alpha_{AB} = R_A/R_B = (\delta_A + 1000)/(\delta_B + 1000)$. Значение α_{AB} можно определить на основе так называемых β -факторов, так что при изотопном равновесии $10^3 \ln \alpha_{AB}(T) = 1000 \ln \beta_A(T) - 1000 \ln \beta_B(T)$. Температуры изотопного равновесия определяются по измеренным изотопным отношениям фаз при известных температурных зависимостях β -факторов. В настоящей работе использованы зависимости $\beta(T)$ в виде кубических полиномов, определенных на основе изотопных сдвигов частот колебаний фаз [29].

Расчет фазовых равновесий. Фазовые равновесия моделировались для системы $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-MgO-CaO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-H}_2\text{O-CO}_2$ (STAFMCNK- $\text{H}_2\text{O-CO}_2$) с использованием комплекса программ Perple_X (версия 6.9, <http://www.perple.ethz.ch/>) [30, 31] и GeoPS [32]. Для флюида ($\text{H}_2\text{O-CO}_2$) использовано уравнение состояния и термодинамическая база данных ([33], с изменениями 2004 г.). При вычислениях учитывались присутствующие в породах фазы, их возможные предшественники и продукты преобразования. В качестве исходных данных для расчета фазовых равновесий (псевдосекций) использованы результаты рентгенофлуоресцентной спектроскопии (прибор Philips PW-1480) с аналитической погрешностью не более 3 %. Состав отдельных фаз



определен на приборе JEOL JXA-8230 (ИГГД РАН) при ускоряющем напряжении 15 кВ, токе электронного зонда 20 нА и диаметре пучка 10 мкм. Содержание CO_2 в кальците определялось после высушивания образца (1 ч при $T = 105^\circ\text{C}$) по величине выхода газа при взаимодействии с 10 %-ным раствором соляной кислоты. Окончание процесса разрушения карбоната фиксировалось по прекращению выделения газа.

Геологическое положение и состав пород. Метакарбонатные породы выделены в составе нижней толщи Колвицкой зоны гранулитов (Плоскотундровская толща [22]), а также отмечены на юго-восточном окончании Лапландского блока (Сальные и Туадаш-тундры). Наибольшее количество этих пород наблюдается в районе Порьей губы Кандалакшского залива Белого моря на о-ве Медвежий и западном побережье Порьей губы, выходы кальцифиров прослеживаются вдоль простирания (СЗ-ЮВ) на 10-15 км. В работе приводятся данные по породам о-ва Медвежий и о-ва Тамаркина луда (запад Порьей губы, рис.1). В пределах обнажения на о-ве Медвежий кальцифиры образуют прослои (по простиранию прослеживающиеся до нескольких десятков метров) с мощностью от долей сантиметра до 50-60 см, чередующиеся с кристаллическими сланцами (двупироксеновыми, гранат-двупироксеновыми, амфибол-диопсидовыми, актинолитовыми, скаполитсодержащими и т.д.), кислыми гранулитами и в различной степени мигматизированными гнейсами. Участками сланцы и гнейсы содержат сульфидную минерализацию. Для пород толщи переслаивающихся кальцифиров и кристаллических сланцев характерны структуры будинажа и разлинзования, обусловленные различной резистентностью карбонатных и силикатных пород.

Оценки возраста метаморфизма пород гранулитового комплекса колеблются в пределах 1925 млн лет (начало метаморфизма) до 1870 млн лет (его завершение) [34]. Образование протолита относится к палеопротерозою, хотя имеются свидетельства и его допротерозойского (неоархейского?) образования [35].

Кальцифиры представлены средне-крупнозернистыми серыми полосчатыми породами обычно гранобластовой (гетерогранобластовой) структуры. По минеральному составу в пределах слоев кальцифиров можно выделить две основные группы:

- Кальцифиры, в которых преобладают кальцит, моноклинный пироксен (диопсид), гранат (до 13 об.%), кварц (0,1-0,5 мм, 5-15 %), иногда плагиоклаз (0,01-1,5 мм). Кальцит встречается в виде крупных полисинтетических зерен до 2-3 мм. Крупные выделения диопсида (0,3-2 мм, до 30 % объема породы) бесцветные, замещаются тремолитом и флогопитом. Пойкилобласты граната (до 1 см) преимущественно гроссуляр-андрадитового ряда с небольшим содержанием пиропы и альмандина. Однако в породах с существенным содержанием плагиоклаза (до 10-15 об.%) в составе граната (иногда реликтового, до 5-7 об.%) преобладают альмандин с пиропом. В качестве второстепенных (< 5 %) присутствуют магнезит, доломит, иногда оливин (форстерит), титанит или ильменит, а также апатит. Для краткости данная разновидность далее по тексту будет обозначаться как диопсидовые кальцифиры (*di*-кальцифиры).

- Кальцифиры с преобладанием форстерита, кальцита с небольшим содержанием моноклинного пироксена. В некоторых породах встречаются идиобластовые (до нескольких миллиметров) выделения кальцита. Зерна оливина (0,3-0,5 мм) замещаются серпентином (0,2-0,3 мм). Наблюдаются также другие вторичные гидроксилсодержащие минералы – в основном слюды, хлорит, эпидот, амфибол (актинолит-тремолит, до 0,5 мм). Несмотря на значительное содержание MgO в оливинсодержащей разновидности изученных кальцифиров, доломит встречается обычно в виде реликтов. В качестве аксессуарных минералов наблюдаются апатит, титанит, ильменит, шпинель (герцинит). Данная разновидность карбонатно-силикатных пород далее обозначается как оливиновые кальцифиры (*ol*-кальцифиры).

Помимо минерального состава отличия двух разновидностей кальцифиров проявляются и по содержанию главных окислов (табл.1). Оливиновые кальцифиры имеют существенно более высокое отношение $\text{MgO}/(\text{MgO} + \text{CaO})$ (около 0,4) по сравнению с кальцифирами первой группы (менее 0,1). Содержание FeO и MnO в *ol*-кальцифирах меньше, чем в *di*-кальцифирах, более высокие содержания щелочей отмечаются в оливинсодержащих разновидностях. Отличия содержаний других компонентов (в том числе CO_2 , SiO_2 , Al_2O_3) незначительны.

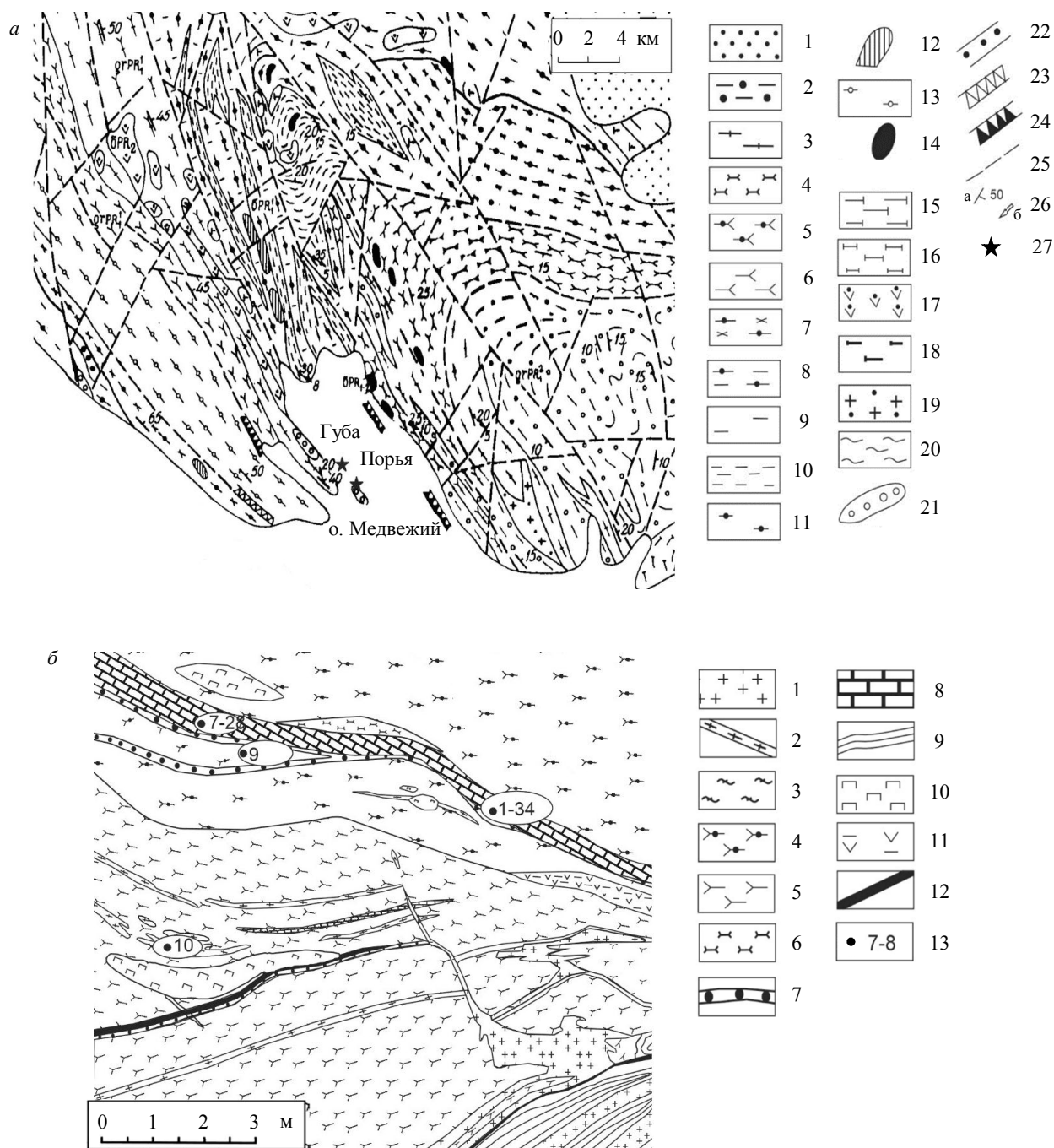


Рис. 1. Геологическая карта района Порьей губы (а) и план детального участка на о-ве Медвежий (б) [22], с изменениями:

а – Порья губа: 1 – четвертичные отложения; 2-7 – супракрустальные образования: 2 – силлиманит-гранат-биотитовые гнейсы, 3 – кислые гранулиты, 4 – плагиоклаз-ортопироксеновые кристаллические сланцы, 5 – двупироксеновые кристаллические сланцы, 6 – плагиоклаз-гранат-пироксеновые кристаллические сланцы, 7 – гранатовые амфиболиты; 8, 9 – гнейсовый комплекс обрамления гранулитов: 8 – биотит-амфиболовые гнейсы, 9 – гнейсы (нерасчлененные); 10, 11 – диафториты по гранулитам: 10 – гранатсодержащие гнейсы с реликтивными пироксенами, 11 – гранат-пироксеновые амфиболиты; 12-19 – магматические образования: 12 – друзиты (13 – плагиоклазиты, метагаббро-анортозиты, 14 – нориты и пироксениты, 15 – эндербиты, 16 – чарнокиты, 17 – роговообманковые перидотиты, 18 – нерасчлененные ультрабазиты, 19 – щелочные гнейсо-граниты); 20-24 – другие породы: 20 – мигматиты, 21 – кальцифилы, 22 – конгломераты, 23 – эруптивная брекчия, 24 – тектоническая брекчия с сульфидным цементом; 25 – тектонические нарушения; 26 – элементы залегания (а – сланцеватость, б – линейность); 27 – участки отбора проб (о-в Медвежий, о-в Тамаркина луда);

б – участок о-ва Медвежий: 1 – пегматиты; 2 – кислые гранулиты; 3 – чарнокит-мигматиты; 4 – амфибол-диопсидовые плагиосланцы с гранатом; 5 – гранат-двупироксеновые плагиосланцы; 6 – плагиоклаз-гиперстеновые кристаллические сланцы; 7 – кварциты; 8 – кальцифилы; 9 – биотитовые гнейсы с силлиманитом; 10 – клинопироксениты; 11 – актинолитовые сланцы; 12 – габбро-диабазы; 13 – точки отбора образцов (табл. 1)



Таблица 1

Валовый состав кальцифиров и пространственно ассоциированных кристаллических сланцев Порей губы

Порода	<i>di</i> -кальцифиров			<i>ol</i> -кальцифиров			Кристаллические сланцы		
	Номер образца								
	7	28	13	8	1	3	12	9	10
SiO ₂	29,97	20,36	19,97	33,07	19,15	22,05	31,36	57,53	52,61
TiO ₂	0,27	0,07	0,17	0,13	0,20	0,61	0,47	0,76	0,67
Al ₂ O ₃	4,04	2,69	0,10	2,55	1,45	1,55	2,20	13,41	9,66
FeO	5,77	4,40	3,77	2,91	2,56	2,89	1,71	7,66	10,56
MnO	0,39	0,23	0,38	0,18	0,33	0,63	0,76	0,09	0,15
MgO	2,55	1,87	1,69	18,52	19,52	17,61	16,62	6,87	11,32
CaO	36,87	42,33	43,25	25,38	28,87	29,11	25,55	5,94	10,12
Na ₂ O	0,25	0,15	0,27	0,31	0,67	1,11	1,29	3,94	2,29
K ₂ O	0,10	0,62	0,05	0,10	0,59	0,99	0,57	1,62	0,93
P ₂ O ₅	0,18	0,09	0,20	0,05	0,04	0,05	0,33	0,05	0,07
CO ₂	19,60	25,77	28,00	16,79	20,63	20,02	17,54	—	—
LOI	—	0,29	—	0,97	4,70	3,82	0,44	2,12	1,59
Сумма	99,99	98,87	97,85	100,96	98,71	100,44	98,84	99,99	99,97
MgO/(MgO + CaO)	0,06	0,04	0,04	0,42	0,40	0,38	0,39	0,54	0,53

Примечания: обр. 13 – о-в Тамаркина луда, остальные – о-в Медвежий; LOI – потери при прокаливании (105 °C).

Изотопы кислорода и углерода. Измеренные изотопные отношения кальцита ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ относительно SMOW и PDB соответственно) и силикатов ($\delta^{18}\text{O}$) приведены в табл.2. Величина $\delta^{18}\text{O}$ кальцита в кальцифиров варьирует от 15,0 до 17,8 ‰ (среднее значение $16,44 \pm 0,92$ ‰) при вариации $\delta^{13}\text{C}$ от –3,6 до –6,2 ‰ (среднее $-4,90 \pm 0,89$ ‰), что свидетельствует в пользу осадочной природы пород. При этом $\delta^{18}\text{O}$ кальцита из диопсидовых кальцифиров в среднем составляет $17,05 (\pm 0,61)$ ‰, тогда как в оливинсодержащих разновидностях $\delta^{18}\text{O}$ кальцита содержание ниже и в среднем составляет $15,68 (\pm 0,59)$ ‰. Средние значения $\delta^{13}\text{C}$ кальцита составляют $-4,35 (\pm 0,65)$ и $-5,58 (\pm 0,67)$ ‰ соответственно. Наблюдается тенденция увеличения $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ кальцита с увеличением его содержания в породе (которая проявляется, например, в виде линейной зависимости $\delta^{18}\text{O}_{\text{calc}} \approx 0,15 \text{ CO}_2 + 13,02 \text{ мас.}\%$, $R^2 = 0,7$). В пределе, если порода состоит из чистого кальцита (содержание CO_2 44 мас.%), то $\delta^{18}\text{O}_{\text{calc}}$, согласно этой зависимости, оценивается в 19,6 ‰, что соответствует изотопному составу докембрийских диафторированных карбонатных осадков [36, 37]. Другая отмеченная закономерность – взаимосвязь $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ кальцита – может обуславливаться метаморфической дегазацией пород. Представительные изотопные анализы кальцифиров, отобранные для сравнения на участке Тамаркина луда, следуют той же закономерности.

Температурные зависимости фракционирования стабильных изотопов определены на основе так называемых β -факторов (приведенных отношений статистических сумм):

$$\ln \beta = \frac{1}{N_q} \sum_{\{q\}} \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^{3N_{at}} \ln \left(\frac{v_{q,i}^* \sinh(hv_{q,i} / 2kT)}{v_{q,i} \sinh(hv_{q,i}^* / 2kT)} \right) \right],$$

где $v_{q,i}$ – частоты колебаний с волновым вектором q и индексом фононной ветви i от 1 до $3N_{at}$; N_{at} – количество атомов в единичной ячейке; T – температура, К; h, k – постоянные Планка и Больцмана соответственно; N – число атомов, подвергающихся изотопному замещению; N_q – количество векторов q , учитываемых при суммировании; индекс * относится к более тяжелому изотопу.

β -факторы (кальцита, кварца, моноклинного пироксена, оливина и граната) в интервале от 0 до 1500 °C интерполированы кубическими полиномами от $x = 10^6/T^2$: $1000 \ln \beta^{18}\text{O} = ax + bx^2 + cx^3$ [29]. Частоты колебаний изотопологов изученных фаз определены методом замороженных фононов (программа CRYSTAL: <https://www.crystal.unito.it/>) в рамках теории функционала плотности (DFT).



Таблица 2

Изотопный состав мономинеральных фракций

Номер образца	Измеренный изотопный состав ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$)						T , °C				F	$\text{CO}_2(i)$
	$\delta^{18}\text{O}_{cal}$	$\delta^{13}\text{C}_{cal}$	$\delta^{18}\text{O}_{qtz}$	$\delta^{18}\text{O}_{cpx}$	$\delta^{18}\text{O}_{ol}$	$\delta^{18}\text{O}_{дп}$	$qtz-cal$	$ol-cal$	$cpx-cal$	Другие		
di-кальцифиды												
7	16,50	−4,62	17,14	13,10	—	14,47 _{grt}	990	—	620	856 _{grt-qtz}	0,70	27,96
28	17,54	−4,20	18,07	—	—	—	1110	—	—	—	0,90	28,54
13	17,78	−3,57	19,85	16,45	—	16,32 _{grt}	430	—	810	701 _{grt-qtz}	0,96	29,25
21	16,41	−5,31	17,85	—	—	—	570	—	—	—	0,69	39,69
34	17,03	−4,05	17,65	—	—	—	1010	—	—	—	0,80	38,24
ol-кальцифиды												
8	15,02	−6,06	—	—	12,04	—	—	520	—	—	0,49	34,35
1	16,31	−5,32	—	—	12,51	—	—	410	—	—	0,67	30,82
3	16,03	−4,76	—	—	14,75	—	—	990	—	—	0,63	32,02
Кристаллические сланцы												
12	15,37	−6,18	—	—	12,07	—	—	470	—	—	0,53	32,95
9	—	—	—	12,11	—	13,42 _{pl}	—	—	—	670 _{pl-cpx}	—	—
10	—	—	—	11,60	—	13,38 _{pl}	—	—	—	480 _{pl-cpx}	—	—
Значения коэффициентов температурной зависимости β -факторов												
	$\beta^{18}\text{O}_{cal}$	—	$\beta^{18}\text{O}_{qtz}$	$\beta^{18}\text{O}_{cpx}$	$\beta^{18}\text{O}_{ol}$	$\beta^{18}\text{O}_{pl}$	—	—	—	—	—	$\beta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2}$
a	11,6603	—	12,6764	10,0399	9,50807	11,478	—	—	—	—	—	15,1896
b	−0,3544	—	−0,3543	−0,205	−0,1654	−0,457	—	—	—	—	—	−0,7068
c	0,00908	—	0,00841	0,00401	0,0018	0,0077	—	—	—	—	—	0,0206

Примечания: F – доля CO_2 , оставшаяся в кальците после дегазации; $\text{CO}_2(i)$ – содержание CO_2 в породе до дегазации (см. табл. 1). Для обр. 21, 34 измеренные содержания CO_2 составляют 27,22 и 30,50 соответственно.

Значение $\delta^{18}\text{O}$ силикатной части кальцифидов (кварц, пироксен, оливин, гранат, табл. 2) определяется как изотопным составом карбонатной части (чем выше $\delta^{18}\text{O}_{\text{cal}}$, тем в целом выше $\delta^{18}\text{O}$ каждой конкретной фазы), так и величиной фракционирования $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ между различными фазами в зависимости от температуры. Вариация $\delta^{18}\text{O}$ кварца в *di*-кальцифидах составляет 17,1-19,9 ‰, пироксена 13,1-16,5 ‰. Значения $\delta^{18}\text{O}$ оливина из *ol*-кальцифидов меняется от 12,0 до 14,8 ‰. Уменьшение $\delta^{18}\text{O}$ происходит в ряду кварц-кальцит-(гранат-пироксен). Изотопное равновесие между минералами не наблюдается, на что указывает большой разброс вычисленных температур по распределению изотопов между разными фазами каждой пробы (табл. 2). Например, температуры, вычисленные с применением изотопного геотермометра кварц-кальцита, варьируют от 430 °C (обр. 13) до 990 °C (обр. 7) и 1110 °C (обр. 34), кальцит-клинопироксена – от 620 до 810 °C (по двум образцам).

В породах без карбонатов как у контактов с кальцифидами, так и в некотором удалении (5-10 м) также отмечаются повышенные $\delta^{18}\text{O}$ (до 11,6-13,5 ‰ пироксена и плагиоклаза).

Реконструкция первичного состава метаморфических пород. Величины изотопных отношений кислорода и углерода указывают на первично-осадочную природу как кальцифидов Порьей губы, так и, возможно, всей изученной толщи пород (северо-западное побережье Порьей губы). Поэтому проведена реконструкция фазового состава исходных осадков на основе химического состава пород. С помощью комплекса программ *Perple_X* рассчитан возможный (модельный) фазовый состав пород в условиях накопления осадков (25 °C, 1 бар) (табл. 3).

Осадки, по химическому составу соответствующие *di*-кальцифидам, содержали 70-85 мас.% карбонатной фракции с преобладанием кальцита (до 78 %), с небольшим количеством доломита (до 10 %) и анкерита (до 15 %). Кластическая компонента представлена кварцем (до 22 мас.%), в составе глинистой компоненты (до 9 мас.%) преобладал каолин; содержание детритовой составляющей (рутил, титанит) 0,1-0,2 %. Исходный состав осадков, преобразованных в *ol*-кальцифиды (преимущественно форстеритовые), отличался существенной долей доломита в карбонатной фракции (до 62 мас.%), а также анкерита (до 8 %), сидерита (до 4 %) и магнезита (менее 1 %). При этом содержание кальцита не превышало 35 мас.%.



Таблица 3

Реконструированный минеральный состав пород в условиях осадконакопления, мас. %

Порода	Номер образца								
	<i>di</i> -кальцифиры			<i>ol</i> -кальцифиры				Кристаллические сланцы	
	7	28	13	8	1	3	12	9	10
Карбонатная фракция									
Кальцит	44,3	74,4	78,0	—	35,1	32,4	20,4	—	5,3
Доломит	10,0	—	—	61,7	24,9	20,5	33,1	15,4	2,0
Сидерит	—	—	—	3,5	—	—	—	9,7	—
Магнезит	—	—	—	0,4	—	—	—	4,3	—
Анкерит	14,9	—	5,5	—	7,2	7,9	4,6	—	3,3
Всего карбонатов	69,3	74,4	83,5	65,6	67,2	60,8	58,1	29,4	10,6
Обломочная фракция									
Кварц	21,7	0,3	14,6	22,2	—	—	9,2	43,3	5,8
Рутил	0,2	—	0,2	0,1	—	0,6	0,4	0,6	—
Клинопироксен	—	4,8	—	—	—	—	—	—	—
Титанит	—	0,2	—	—	—	—	—	—	1,5
Цеолиты	—	18,3	—	—	—	—	—	—	—
Ильменит	—	—	—	—	0,4	—	—	—	—
Всего обломочной фракции	21,9	23,6	14,9	22,3	0,4	0,6	9,6	43,9	7,3
Глинистая фракция, амфибол, слюда, другие филлосиликаты									
Каолинит	8,8	—	0,8	4,8	—	—	—	26,7	—
Тальк	—	—	—	—	—	1,9	5,3	—	—
Глаукофан	—	—	—	—	—	3,3	10,8	—	26,7
Хлорит	—	2,0	0,8	—	—	—	—	—	2,9
Слюда	—	—	—	7,4	—	2,1	—	—	7,3
Сerpентин	—	—	—	—	20,3	10,3	—	—	—
Стильпномелан	—	—	—	—	12,1	21,0	16,2	—	—
Хлоритоид	—	—	—	—	—	—	—	—	10,2
Актинолит	—	—	—	—	—	—	—	—	35,0
Всего фракции	8,8	2,0	1,6	12,1	32,4	38,6	32,3	26,7	82,1

Примечания. Состав рассчитан по данным табл.1 при поверхностных условиях $T = 298,15^\circ\text{C}$, $P = 1$ бар (модуль Werni программы Perple_X [30]). Содержание CO_2 рассчитано по измеренному составу с учетом степени дегазации F и приведено в табл.2; при отсутствии данных вычисления проводились в условиях насыщения летучими ($\text{H}_2\text{O} > 5\%$).

В составе осадочных пород, в настоящее время представленных кристаллическими сланцами, содержание карбонатов не превышало 30 мас. % (реконструкция проведена при условии избытка CO_2), вероятно, преобладали или обломочная фракция (до 43 % кварца, обр. 9), или глинистая фракция (обр. 10). Оценки вариации изотопного состава кислорода осадков при взаимодействии с морской водой при 25°C составляют $31,8 \pm 2,3\%$ (вероятный изотопный состав кислорода до литификации осадков).

Фазовые равновесия кальцифиров при метаморфизме. Диаграммы фазовых равновесий с полями устойчивости фазовых ассоциаций в координатах P - T (псевдосекции) построены с учетом химического состава представительных проб диопсидовых кальцифиров о-ва Медвежий и о-ва Тамаркина луда, оливиновых кальцифиров и гранат-пироксеновых плагиосланцев (см. табл.1). Построение псевдосекций дает оценку P - T -условиям фазовых преобразований и, в частности, вероятную температуру выделения компонентов флюида, что существенно при реконструкции изотопного состава пород. Учитывая близкое пространственное расположение исследованных пород, вероятны сходные P - T -условия метаморфизма, которые должны соответствовать пересечению полей стабильности наблюдаемых в разных образцах минеральных ассоциаций. Для наглядности результаты расчета псевдосекций представлены без учета компонент, присутствующих в незначительных количествах (рис.2).

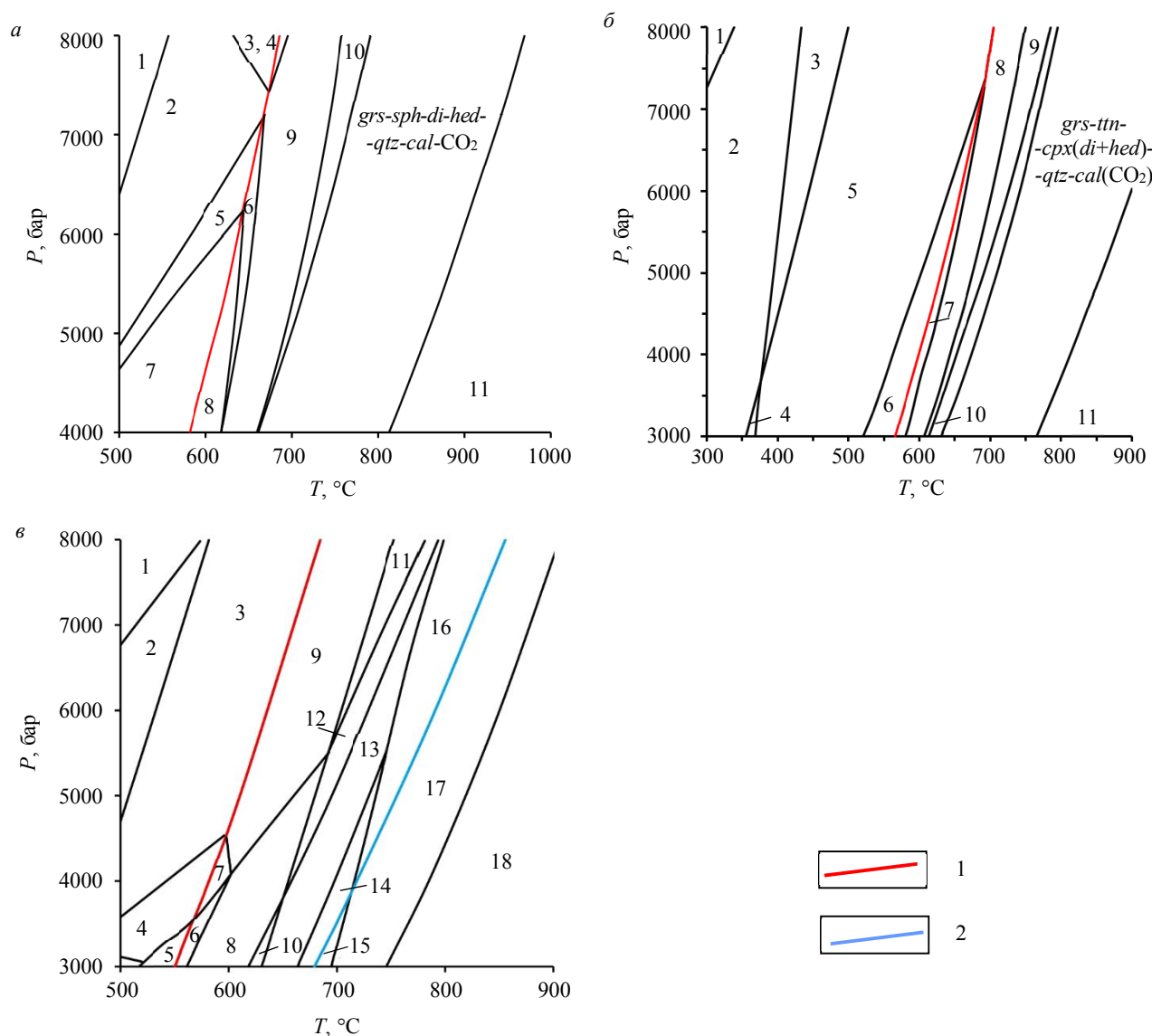


Рис.2. Фазовые P - T -диаграммы (псевдосекции), построенные по результатам анализа представительных кальцифиров Порейей губы:

а: обр. 7. Безводная проекция. Устойчивые фазы: 1 – *alm-grs-ttn-di-qtz-cal-dol*; 2 – *alm-ttn-di-qtz-hc-cal-dol*; 3 – *alm-ttn-di-qtz-spr-cal-dol*; 4 – *alm-ttn-di-qtz-spr-cal-CO2*; 5 – *alm-di-qtz-ilm-hc-cal-dol*; 6 – *alm-di-qtz-ilm-hc-cal-CO2*; 7 – *alm-crd-di-qtz-ilm-cal-dol*; 8 – *alm-crd-di-qtz-ilm-cal-CO2*; 9 – *alm-ttn-di-qtz-hc-cal-CO2*; 10 – *alm-grs-ttn-di-qtz-cal-CO2*; 11 – *grs-ttn-di-hed-wo-cal-CO2*;

б: обр. 13. Безводная проекция. Устойчивые фазы: 1 – *grs-ttn-di-hed-qtz-arg-ank*; 2 – *grs-ttn-di-hed-qtz-cal-ank*; 3 – *alm-ttn-di-hed-qtz-cal-ank*; 4 – *grs-ilm-di-hed-qtz-cal-ank*; 5 – *alm-ilm-di-hed-qtz-cal-ank*; 6 – *alm-ilm-di-fa-qtz-cal-ank*; 7 – *alm-ilm-di-fa-qtz-cal-CO2*; 8 – *alm-ilm-di-hed-qtz-cal-CO2*; 9 – *alm-ttn-di-hed-qtz-cal-CO2*; 10 – *sil-ttn-di-hed-qtz-cal-CO2*; 11 – *grs-ttn-di-hed-wo-cal-CO2*;

в: обр. 8. Проекция, включая H_2O . Устойчивые фазы: 1 – *alm-ky-di-tr-qtz-ilm-mgs-dol*; 2 – *alm-an-di-tr-qtz-ilm-mgs-dol*; 3 – *alm-en-di-tr-an-qtz-ilm-dol*; 4 – *alm-en-di-act-an-qtz-ilm-dol*; 5 – *fa-en-di-an-qtz-ilm-dol-act*; 6 – *fa-en-di-an-ilm-dol-CO2-act*; 7 – *alm-en-di-an-ilm-dol-CO2-act*; 8 – *fa-en-di-tr-an-ilm-dol-CO2*; 9 – *alm-en-di-tr-an-ilm-dol-CO2*; 10 – *fo-fa-di-tr-an-ilm-dol-CO2*; 11 – *alm-en-di-tr-ilm-hc-dol-CO2*; 12 – *fa-en-di-tr-ilm-hc-dol-CO2*; 13 – *fo-fa-di-tr-ilm-hc-dol-CO2*; 14 – *fo-fa-di-clin-ilm-hc-dol-CO2*; 15 – *fo-fa-di-clin-ilm-hc-cal-CO2*; 16 – *fo-fa-di-ilm-hc-dol-H2O-CO2*; 17 (наблюдаемая ассоциация) – *fo-fa-di-ilm-hc-cal-H2O-CO2*; 18 – *fo-fa-di-hc-usp-cal-H2O-CO2*

Обозначения фаз. Карбонаты: *ank* – анкерит; *cal* – кальцит; *dol* – доломит; *mgs* – магнезит; *sid* – сидерит; *arg* – арагонит.

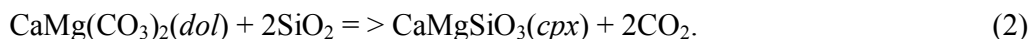
Силикаты: *qtz* – кварц; *ol* – оливин (*fo* – форстерит, *fa* – фаялит); *cpx* – моноклинный пироксен (*di* – диопсид, *hed* – геденбергит); *orx* – ромбический пироксен (*en* – энстатит, *hup* – гиперстен); *grt* – гранат (*alm* – альмандин, *grs* – гроссулар); *pl* – плагиоклаз (*an* – анортит); *spr* – сапфирин; *crd* – кордиерит; *sil* – силлиманит; *ky* – кианит; *wo* – воластонит; *amp* – амфибол (*act* – актинолит, *gl* – глаукофан, *hrn* – роговая обманка, *tr* – тремолит); слюда (*bt* – биотит, *mu* – мусковит, *phl* – флогопит); окислы: *spl* – шпинель (*hc* – герцинит, *usp* – ульвошпинель); *rt* – рутил; *ttn* – титанит; *ilm* – ильменит

1 – линии моновариантных равновесий, ограничивающих появление CO_2 ; 2 – линии, ограничивающие появление кальцита



Реакции декарбонатизации, которые сопровождают фазовые преобразования всех изученных кальцифиров, заслуживают особого внимания для объяснения изменения изотопного состава пород, так как данные реакции вызывают изотопное фракционирование как кислорода, так и углерода; факторы изотопного фракционирования между CO_2 и твердыми фазами значимы даже при повышенных температурах; большое увеличение объема, связанное с образованием компонентов флюида, вызывает полное или частичное удаление CO_2 .

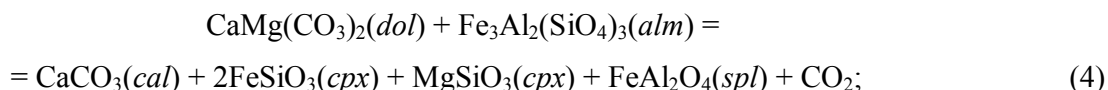
Для *di*-кальцифиров выделение CO_2 обуславливается реакциями разложения доломита или анкерита, который становится неустойчивым при повышении температуры:



Если при низкой температуре в составе исходной породы преобладают карбонаты железа (анкерит, обр. 13), то выделение углекислого газа происходит, например, по реакции



В качестве источника кремнезема может выступать как кварц, так и другие силикаты, в том числе следующие:



В *di*-кальцифиров о-ва Медвежий (обр. 7) при давлении до 6 кбар реакции декарбонатизации начинаются в интервале 580–630 °С (рис.2, а, красная линия). Для наглядности показана упрощенная безводная проекция системы). При более высоком давлении температура начала выделения CO_2 также увеличивается (например, если $P = 8$ кбар, T начала выделения CO_2 сдвигается до ~700 °С). В результате последовательности фазовых преобразований из осадочной породы (см. табл.1) возникает наблюдаемая ассоциация *grs-ttn-di-hed-qtz-cal*, которая при давлении 8 кбар устойчива от 790 до 970 °С (при другом давлении поле устойчивости сдвигается приблизительно на 30 °С/кбар). При более низкой температуре вместо альмандина устойчив геденбергит, а при более высокой температуре вместо кварца появляется волластонит.

Ассоциация *di*-кальцифиров о-ва Тамаркина луда (обр. 13): *cal-cpx(di + hed)-grt(grs)-qtz-ttn*. Начало декарбонатизации при пониженном давлении возможно при температуре 560 °С ($P = 3$ кбар). При более высоком давлении температура появления CO_2 увеличивается до 705 °С ($P = 8$ кбар), при этом градиент $\partial T/\partial P$ оценивается приблизительно в 29 °С/кбар (рис.2, б). Как и для диопсидовых кальцифиров о-ва Медвежий (обр. 7), поле стабильности наблюдаемой ассоциации *grs-ttn-cpx-qtz-cal* при повышении температуры ограничивается ассоциацией с волластонитом вместо кварца. Примечательно, что для данной породы равновесные карбонаты до температуры приблизительно 570–650 °С состоят из кальцита и анкерита, а не доломита (как в обр. 7) и, соответственно, декарбонатизация обуславливается разложением анкерита по реакции, подобной (3).

Ol-кальцифиров (обр. 8, рис.2, в). Наблюдаемая ассоциация *fo-fa-di-ilm-hc-cal* находится в равновесии с компонентами флюида ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$), начиная от температуры 690 °С при давлении 3 кбар или 860 °С при давлении 8 кбар; верхняя граница устойчивости 750–905 °С соответственно. Более низкотемпературная ассоциация включает доломит, реликты которого наблюдаются в шлифах, в более высокотемпературной ассоциации *fo-fa-di-usp-hc-cal* ($\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$) за счет ильменита образуется ульвошпинель. Можно отметить, что в отличие от диопсидовых кальцифиров, начало декарбонатизации (выделено красной линией на рис.2, в) не приводит к полному исчезновению доломита, и кальцит становится устойчивым только при температуре от 680 °С (3 кбар) до 860 °С (8 кбар), что совпадает с нижней температурной границей устойчивости наблюдаемой ассоциации (рис.2, в, синяя линия).

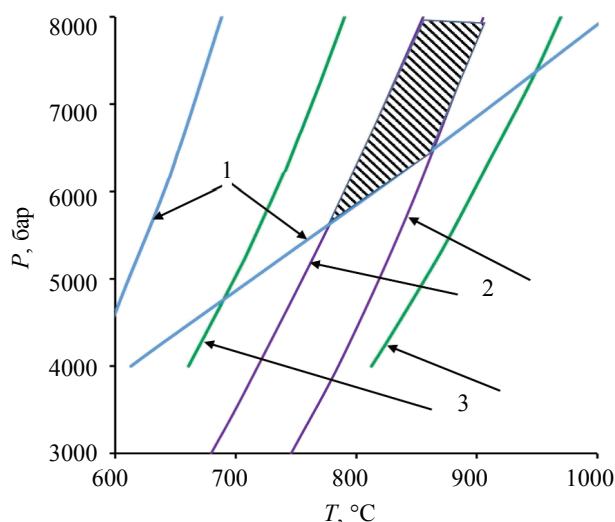


Рис.3. Поля устойчивости минеральных ассоциаций кальцифиров и кристаллических сланцев. Область пересечения всех наблюдаемых ассоциаций заштрихована

1 – grt-px-сланцы; 2 – ol-кальцифиров; 3 – di-кальцифиров

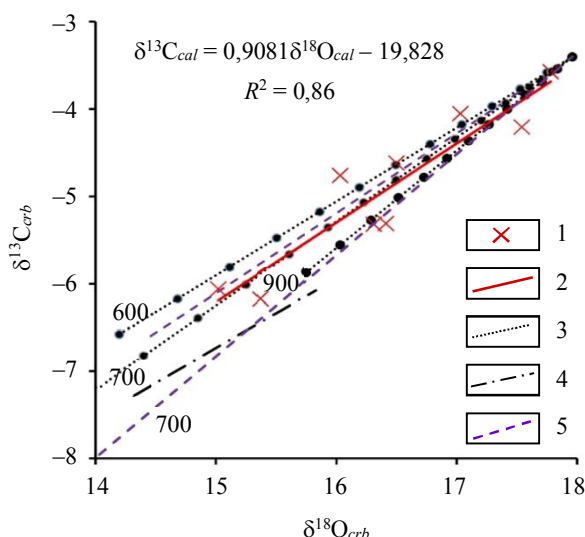


Рис.4. Изотопные отношения $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ и $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ кальцита из кальцифиров Поррей губы

1 – фигуративные точки анализов; 2 – тренд, построенный по результатам изотопных анализов; 3 – результаты вычислений по уравнению (6) для изотопного фракционирования (значения кислородного фактора фракционирования $\alpha^{18/16}_{\text{cal-CO}_2}$ при $T = 600, 700$ и 900 °C составляют 1,00411, 1,00311 и 1,00242 соответственно; значения $\alpha^{18/16}_{\text{dol-CO}_2} = 1,00303, 1,0025, 1,0018$ соответственно [29]; значения углеродного фактора фракционирования $\alpha^{13/12}_{\text{cal-CO}_2}$ при заданных $T = 1,0035, 1,0033, 1,0027$; $\alpha^{13/12}_{\text{dol-CO}_2} = 1,00306, 1,0029, 1,00246$ [29]); 4 – вычисления при изотопном равновесии CO_2 с карбонатами и силикатами при 600 °C; 5 – вычисления в условиях изотопного равновесия CO_2 с доломитом при $T = 500, 700$ °C

P - T -условия, при которых стабильны все наблюдаемые минеральные ассоциации, определяются пересечением полей равновесий по разным породам (рис.3). При минимальных возможных давлениях (5,5-6 кбар) температура, ограничивающая стабильность всех ассоциаций, составляет 740-870 °C. Если давление метаморфизма выше, оценки температуры возрастают ($\partial T/\partial P \approx 30-40$ °C/кбар), и при $P = 8$ кбар интервал температуры, при котором могут существовать все наблюдаемые ассоциации, составляет 860-910 °C.

Обсуждение. Изменение изотопного состава при метаморфизме. Наблюдается общая (для образцов всех разновидностей изученных кальцифиров) значимая корреляция между значениями $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ кальцита; $R^2 = 0,86$ (рис.3). Реакции выделения CO_2 , характерные при метаморфических преобразованиях предшественников кальцифиров, сопровождаются фракционированием изотопов кислорода и углерода с обеднением рестита (остатка твердых фаз после выделения газа) тяжелыми изотопами ($1000\ln\alpha$ между CO_2 и карбонатами и (или) силикатами всегда больше нуля при равновесном фракционировании изотопов кислорода и температуре выше $\sim 150-200$ °C при фракционировании изотопов углерода [29]). При условии постоянного объема вероятно непрерывное удаление образующегося CO_2 из системы, так что изменение изотопного состава твердых фаз можно оценить по уравнению дистилляции Рэлея, которое для изотопного фракционирования выражается следующим соотношением [38]:

$$\delta_r^f - \delta_r^i = 1000(F^{\alpha-1} - 1), \quad (6)$$

где F – мольная доля элемента, которая остается в рестите после выделения газа; δ – изотопные отношения элемента (кислорода, углерода) в твердой фазе; α – фактор изотопного фракционирования между флюидом и твердой фазой – $(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{флюид}}/(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{рестит}}$; f, i – величины после выделения газа и до начала выделения газа соответственно.

Линейный тренд одновременного изменения изотопного состава кислорода и углерода согласуется с аналитической зависимостью $\delta^{13}\text{C}_{\text{cal}}$ и $\delta^{18}\text{O}_{\text{cal}}$ (рис.4) при следующих условиях: при дегазации поддерживалось изотопное равновесие CO_2 и образующегося карбоната (кальцита и (или) доломита); изотопные реакции CO_2 с карбонатами, вероятно, не сопровождались изотопными реакциями с силикатами. Второе допущение можно обосновать тем, что тренд, рассчитанный для изотопного равновесия с участием силикатов, не соответствует аналитическим данным (пунктирная линия на рис.4). Кроме того, измеренное



распределение изотопов кислорода между кальцитом и силикатами (см. табл.2) существенно отклоняется от равновесного. Без изотопного равновесия с силикатами величины F для кислорода и углерода совпадают ($F_C = F_O$ [39]). Величина изотопного фракционирования cal -CO₂ соответствует температуре 700 °С, что полностью подтверждается оценками температур декарбонатизации, полученными в результате моделирования фазовых соотношений (с построением P - T -псевдосекций).

Полученная усредненная зависимость объединяет аналитические данные по всем исследованным образцам, включая диопсидовые кальцифиды и оливиновые кальцифиды. Некоторые отклонения аналитических точек могут обуславливаться изменением величин фракционирования (вариациями температур декарбонатизации, изменением состава карбонатов в равновесии с CO₂ оливиновых кальцифидов). В первую очередь, однако, измеренные вариации $\delta^{18}O$ и $\delta^{13}C$ обуславливаются степенью дистилляции F соотношения (6) при едином изотопном составе карбоната на начальной стадии дистилляции ($F = 1$, начало выделения CO₂) и близкой температуре дегазации (при $T = 700$ °С значения $\delta^{18}O_{cal} = 17,96$, $\delta^{13}C_{cal} = -3,4$ ‰ хорошо воспроизводят все аналитические данные).

Пониженные значения $\delta^{18}O$ кальцита ol -кальцифидов относительно $\delta^{18}O$ кальцита di -кальцифидов с общим трендом $\delta^{18}O$ vs $\delta^{13}C$ можно интерпретировать как следствие большей степени дегазации оливиновых кальцифидов. Так, максимальные значения $\delta^{18}O_{cal} = 17,78$ и $\delta^{13}C_{cal} = -3,57$ ‰ (обр. 13) отражают начальные стадии дистилляции ($F = 0,96$), тогда как минимальные значения $\delta^{18}O_{cal} = 15,02$ и $\delta^{13}C_{cal} = -6,06$ ‰ (обр. 8) отражают более продвинутую дистилляцию ($F = 0,5$). Данные результаты согласуются с процессом декарбонатизации с разложением доломита (или Fe-карбоната, обр. 13) и образованием кальцита (см. рис.2, б) в результате серий последовательных реакций с удалением выделяющегося CO₂. Температура дегазации, полученная по результатам изотопного анализа, соответствует результатам фазового моделирования ($T = 700$ °С при $P \approx 8$ кбар).

Хорошее совпадение аналитических данных на диаграмме $\delta^{13}C$ vs $\delta^{18}O$ с моделью дистилляции Рэлея показывает, что изотопный состав удаляемого CO₂ и остающегося карбоната контролировался равновесным обменом между остающимся после выделения углекислого газа карбонатом (кальцитом) и непрерывно удаляемым газом. При этом изотопного обмена с силикатами не было. Изотопный состав образующегося CO₂ в равновесии с кальцитом варьировал в зависимости от степени дегазации от $\delta^{18}O = 21,9$ и $\delta^{13}C = -1,0$ ‰ ($F \approx 1$) до $18,9$ и $-3,7$ ‰ ($F \approx 0,5$) соответственно. Интегрированный (batch) изотопный состав образующегося CO₂ находится между этими значениями и определяется соотношением материального баланса. При незначительном изменении величины фракционирования в ходе декарбонатизации изотопный состав всего образовавшегося CO₂ оценивается величинами $\delta^{18}O = 19,9$ и $\delta^{13}C = -2,2$ ‰ ($F = 0,5$).

Равновесие выделяющегося газа с кальцитом без участия силикатов [40] не ограничивает F так называемым кальций-силикатным пределом ($F = 0,6$ [38]), и минимальные значения измеренных изотопных соотношений соответствуют степени дегазации около 0,5 (ol -кальцифиды).

Заключение. Результаты изотопного анализа кислорода и углерода показывают, что кальцифиды Порьей губы и переслаивающиеся с ними кристаллические сланцы с повышенными значениями $\delta^{18}O$ и $\delta^{13}C$ сформировались при метаморфизме осадочных пород (известняков, мергелей, граувакков). По результатам литохимических реконструкций карбонатно-силикатные породы по составу соответствуют мергелистым осадкам, химический состав которых варьировал в зависимости от соотношения глинистой, карбонатной и обломочной фракций. Доля карбонатов составляла 58-84 мас.% (в осадках, из которых образовались кальцифиды) и 10-30 мас.% (в возможных протолитах кристаллических сланцев). Изотопный состав осадков ($\delta^{18}O$ 17,9 ‰ SMOW и $\delta^{13}C$ -3,4 ‰ PDB) находится в пределах значений, характерных для докембрийских диагенетически преобразованных осадочных карбонатов [36, 37, 41] без какого-либо влияния как органического углерода [25], так и углерода магматических образований [42].

Наиболее существенные изменения изотопного состава при метаморфизме пород обусловлены последовательностью реакций с образованием CO₂ при разложении доломита или других карбонатов (сидерит, анкерит), которые становятся неустойчивыми при повышении температуры приблизительно до 700 °С ($P \approx 8$ кбар) и замещаются силикатами магния/железа (например,



моноклинным пироксеном, гранатом). В процессе дегазации пород $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ кальцита одновременно понижались за счет изотопного фракционирования (и дистилляции Рэлея) до значений 15,0 и –6,2 ‰ соответственно (при удалении до половины CO_2) с образованием линейной взаимосвязи $\delta^{18}\text{O}$ vs $\delta^{13}\text{C}$. Изотопный состав высвобождаемого (и, возможно, добавляемого в атмосферу) углекислого газа оценивается в пределах 20 ‰ (SMOW) и –2 ‰ (PDB).

Таким образом, изменение изотопного состава кальцита отражает разную степень дегазации, которая, в свою очередь, зависит от состава исходных пород. Например, чем выше содержание доломита до метаморфизма было в осадочной породе, тем выше степень дегазации. В оливиновых кальцифирах (MgO до 20 мас.%) значения $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ ниже, чем в диопсидовых кальцифирах. При этом вариации изотопного состава кальцита переслаивающихся пород согласуются с внутренним (локальным) контролем выделяющегося флюида [40] и противоречат крупномасштабному взаимодействию с каким-либо внешним (глубинным или поверхностным) резервуаром. В том числе наши результаты не подтверждают возможность смешения (ассимиляции) исследованных карбонатных пород с магматическими и (или) метасоматическими преобразованиями при образовании скарнов.

Можно отметить, что при температуре метаморфизма ниже 650–700 °C доломит остается устойчивым, и наблюдаемые доломитовые кальцифиры Колвицкой зоны гранулитов [24], по химическому составу сходные с оливиновыми кальцифирами, рассмотренными в настоящей работе, могут быть предшественниками оливиновых кальцифиров при меньших максимальных температурах метаморфизма.

ЛИТЕРАТУРА

1. Berner R.A., Lasaga A.C., Garrels R.M. The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 million years // *American Journal of Science*. 1983. Vol. 283. Iss. 7. P. 641–683. DOI: 10.2475/ajs.283.7.641
2. Groppo C., Rolfo F., Castelli D., Connolly J.A.D. Metamorphic CO_2 production from calc-silicate rocks via garnet-forming reactions in the CFAS- H_2O - CO_2 system // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2013. Vol. 166. P. 1655–1675. DOI: 10.1007/s00410-013-0947-5
3. Catling D.C., Kasting J.F. *Atmospheric Evolution on Inhabited and Lifeless Worlds*. Cambridge: Cambridge University Press, 2017. 579 p. DOI: 10.1017/9781139020558
4. Сорохтин Н.О., Никифоров С.Л., Козлов Н.Е. Коромантийная ветвь глобального цикла углерода и происхождение глубинных углеводородов // *Вестник МГТУ*. 2018. Т. 21. № 1. С. 61–79. DOI: 10.21443/1560-9278-2018-21-1-61-79
5. Brovarone A.V., Tumati S., Piccoli F. et al. Fluid-mediated selective dissolution of subducting carbonaceous material: Implications for carbon recycling and fluid fluxes at forearc depths // *Chemical Geology*. 2020. Vol. 549. № 119682. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2020.119682
6. Deep Carbon: Past to present / Ed. by Orcutt B.N., Daniel I., Dasgupta R. Cambridge: Cambridge University Press, 2020. 669 p. DOI: 10.1017/9781108677950
7. Stagno V. Carbon, carbides, carbonates and carbonatitic melts in the Earth's interior // *Journal of the Geological Society*. 2019. Vol. 176. Iss. 2. P. 375–387. DOI: 10.1144/jgs2018-095
8. Skublov S.G., Rumyantseva N.A., Qiuli Li et al. Zircon xenocrysts from the Shaka Ridge record ancient continental crust: New U-Pb geochronological and oxygen isotopic data // *Journal of Earth Science*. 2022. Vol. 33. № 1. P. 5–16. DOI: 10.1007/s12583-021-1422-2
9. Левашиова Е.В., Скублов С.Г., Ойцева Т.А. и др. Изотопно-геохимические особенности циркона из постколлизийных гранитов: на примере рибекитовых гранитов Верхнее Эспе, Восточный Казахстан // *Геохимия*. 2022. Т. 67. № 1. С. 3–18. DOI: 10.31857/S0016752522010083
10. Румянцева Н.А., Скублов С.Г., Ваништейн Б.Г. и др. Циркон из габброидов хребта Шака (Южная Атлантика): U-Pb возраст, соотношение изотопов кислорода и редкоземельный состав // *Записки Российского минерального общества*. 2022. Ч. CLI. № 1. С. 44–73. DOI: 10.31857/S0869605522010099
11. Satish-Kumar M., Miyamoto T., Hermann J. et al. Pre-metamorphic carbon, oxygen and strontium isotope signature of high-grade marbles from the Lützow-Holm Complex, East Antarctica: apparent age constraints of carbonate deposition // *Geological Society, London, Special Publications*. 2008. Vol. 308. Iss. 1. P. 147–164. DOI: 10.1144/SP308.7
12. Thawornwongrakul P., Booth J., Nantasin P., Kim Y. Metamorphic Evolution of Calc-silicate Body Enclosed in Charnockitic Gneiss at West Ongul Island, Lützow-Holm Complex, East Antarctica // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2021. Vol. 837. № 012015. DOI: 10.1088/1755-1315/837/1/012015
13. Jacobs J., Mikhalsky E., Henjes-Kunst F. et al. Neoproterozoic geodynamic evolution of easternmost Kalahari: Constraints from U-Pb-Hf-O zircon, Sm-Nd isotope and geochemical data from the Schirmacher Oasis, East Antarctica // *Precambrian Research*. 2020. Vol. 342. № 105553. DOI: 10.1016/j.precamres.2019.105553
14. Гусев Н.И., Сергеева Л.Ю., Ларионов А.Н., Скублов С.Г. Реликты эоархейской континентальной коры Анабарского щита, Сибирский кратон // *Петрология*. 2020. Т. 28. № 2. С. 115–138. DOI: 10.31857/S086959032002003X
15. Гусев Н.И., Сергеева Л.Ю., Скублов С.Г. Видительства субдукции палеопротерозойской океанической коры в Хапчанском поясе Анабарского щита Сибирского кратона // *Петрология*. 2021. Т. 29. № 2. С. 115–135. DOI: 10.31857/S0869590321020047



16. Ильченко В.Л., Афанасьева Е.Н., Каулина Т.В. и др. Лицевское рудопоявление урана (арктическая зона Фенноскандинавского щита): новые результаты петрофизических и геохимических исследований // Записки Горного института. 2022. Т. 255. С. 393-404. DOI: [10.31897/PMI.2022.44](https://doi.org/10.31897/PMI.2022.44)
17. Кудряшов Н.М., Удоротина О.В., Калинин А.А. и др. U-Pb (SHRIMP-RG) возраст циркона из редкометалльных (Li, Cs) пегматитов месторождения Охмыльк зеленокаменного пояса Колмозеро-Воронья (северо-восток Фенноскандинавского щита) // Записки Горного института. 2022. Т. 255. С. 448-454. DOI: [10.31897/PMI.2022.41](https://doi.org/10.31897/PMI.2022.41)
18. Смолькин В.Ф., Мокрушин А.В., Баянова Т.Б. и др. Магмаподводящий палеоканал в Мончегорском рудном районе: геохимия, изотопный U-Pb и Sm-Nd анализ (Кольский регион, Россия) // Записки Горного института. 2022. Т. 255. С. 405-418. DOI: [10.31897/PMI.2022.48](https://doi.org/10.31897/PMI.2022.48)
19. Салимгареева Л.И., Скублов С.Г., Березин А.В., Галанкина О.Л. Фальбанды Керетского архипелага Белого моря: характеристика состава пород и минералов, рудная минерализация // Записки Горного института. 2020. Т. 245. С. 513-521. DOI: [10.31897/PMI.2020.5.2](https://doi.org/10.31897/PMI.2020.5.2)
20. Melnik A.E., Skublov S.G., Rubatto D. et al. Garnet and zircon geochronology of the Paleoproterozoic Kuru-Vaara eclogites, northern Belomorian Province, Fennoscandian Shield // Precambrian Research. 2021. Vol. 353. № 106014. DOI: [10.1016/j.precamres.2020.106014](https://doi.org/10.1016/j.precamres.2020.106014)
21. Скублов С.Г., Березин А.В., Салимгареева Л.И. Эколиты Беломорского подвижного пояса: геолого-петрологические и изотопно-геохимические критерии возраста // Геохимия. 2022. Т. 67. № 7. С. 621-638. DOI: [10.31857/S0016752522070044](https://doi.org/10.31857/S0016752522070044)
22. Козлов Н.Е., Иванов А.А., Нерович Л.И. Лапландский гранулитовый пояс – первичная природа и развитие. Апатиты: КНЦ АН СССР, 1990. 168 с.
23. Виноградов Л.А., Богданова М.Н., Ефимов М.М. Гранулитовый пояс Кольского полуострова. Ленинград: Наука, 1980. 208 с.
24. Сафронов В.Т., Розен О.М. Метакарбонатные породы (кальцифиры) Лапландско-Колвицкого гранулитового пояса Балтийского щита // Литология и полезные ископаемые. 2004. № 5. С. 491-503.
25. Ивлиев А.И. Геология метаморфических комплексов Лапландского гранулитового пояса (Сальные тундры, Кольский полуостров): Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. М.: ИМПРЭ, 1977. 23 с.
26. McCrea J.M. On the Isotopic Chemistry of Carbonates and a Paleotemperature Scale // The Journal of Chemical Physics. 1950. Vol. 18. № 6. P. 849-857. DOI: [10.1063/1.1747785](https://doi.org/10.1063/1.1747785)
27. Clayton R.N., Mayeda T.K. The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1963. Vol. 27. Iss. 1. P. 43-52. DOI: [10.1016/0016-7037\(63\)90071-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(63)90071-1)
28. Sang-Tae Kim, O'Neil J.R. Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1997. Vol. 61. № 16. P. 3461-3475. DOI: [10.1016/s0016-7037\(97\)00169-5](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(97)00169-5)
29. Крылов Д.П. Фракционирование стабильных изотопов в Ca-Mg карбонатах: расчет β -факторов методом «замороженных фононов» // Геохимия. 2022. Т. 67. № 10. С. 942-960. DOI: [10.31857/S0016752522100065](https://doi.org/10.31857/S0016752522100065)
30. Connolly J.A.D. Multivariable phase-diagrams – an algorithm based on generalized thermodynamics // American Journal of Science. 1990. Vol. 290. Iss. 6. P. 666-718. DOI: [10.2475/ajs.290.6.666](https://doi.org/10.2475/ajs.290.6.666)
31. Connolly J.A.D. A Primer in Gibbs Energy Minimization for Geophysicists // Petrology. 2017. Vol. 25. № 5. P. 526-534. DOI: [10.1134/S0869591117050034](https://doi.org/10.1134/S0869591117050034)
32. Hua Xiang, Connolly J.A.D. GeoPS: An interactive visual computing tool for thermodynamic modelling of phase equilibria // Journal of Metamorphic Geology. 2022. Vol. 40. Iss. 2. P. 243-255. DOI: [10.1111/jmg.12626](https://doi.org/10.1111/jmg.12626)
33. Holland T.J.B., Powell R. An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest // Journal of Metamorphic Geology. 1998. Vol. 16. № 3. P. 309-343. DOI: [10.1111/j.1525-1314.1998.00140.x](https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.1998.00140.x)
34. Бибикина Е.В., Мельников В.Ф., Авакян К.Х. Лапландские гранулиты: петрология, геохимия и изотопный возраст // Петрология. 1993. Т. 1. № 2. С. 215-234.
35. Минц М.В., Глазнев В.Н., Конюков А.Н. и др. Лапландско-Колвицкий гранулитогнейсовый пояс // Ранний докембрий северо-востока Балтийского щита: палеогеодинамика, строение и эволюция континентальной коры. М.: Научный мир, 1996. С. 112-138.
36. Schidlowski M., Eichmann R., Junge C.E. Precambrian sedimentary carbonates: carbon and oxygen isotope geochemistry and implications for the terrestrial oxygen budget // Precambrian Research. 1975. Vol. 2. Iss. 1. P. 1-69. DOI: [10.1016/0301-9268\(75\)90018-2](https://doi.org/10.1016/0301-9268(75)90018-2)
37. Shields G., Veizer J. Precambrian marine carbonate isotope database: Version 1.1 // Geochemistry, Geophysics, Geosystems. 2002. Vol. 3. № 6. P. 1-12. DOI: [10.1029/2001GC000266](https://doi.org/10.1029/2001GC000266)
38. Baumgartner L.P., Valley J.W. Stable Isotope Transport and Contact Metamorphic Fluid Flow // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2001. Vol. 43. № 1. P. 415-467. DOI: [10.2138/gsrmg.43.1.415](https://doi.org/10.2138/gsrmg.43.1.415)
39. Valley J.W. Stable isotope geochemistry of metamorphic rocks // Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes. 1986. P. 445-490. DOI: [10.1515/9781501508936-018](https://doi.org/10.1515/9781501508936-018)
40. Lattanzi P., Rye D.M., Rice J.M. Behavior of ^{13}C and ^{18}O in carbonates during contact metamorphism at Marysville, Montana: implications for isotope systematics in impure dolomitic limestones // American Journal of Science. 1980. Vol. 280. P. 890-906. DOI: [10.2475/ajs.280.9.890](https://doi.org/10.2475/ajs.280.9.890)
41. Graf D.L. Geochemistry of Carbonate Sediments and Sedimentary Carbonate Rocks: Part IA-A. Isotopic Composition Chemical Analysis. Urbana: Illinois State Geological Survey, 1960. 42 p.
42. Hoefs J. Stable Isotope Geochemistry. Springer, 2015. 389 p. DOI: [10.1007/978-3-319-19716-6](https://doi.org/10.1007/978-3-319-19716-6)

Авторы: Д.П.Крылов, д-р геол.-минерал. наук, ведущий научный сотрудник, d.p.krylov@ipgg.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6654-8659> (Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, Санкт-Петербург, Россия), Е.В.Климова, младший научный сотрудник, <https://orcid.org/0000-0002-9771-9518> (Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, Санкт-Петербург, Россия).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.