

УДК 551.71/72

## ПОЛОЖИТЕЛЬНАЯ АНОМАЛИЯ $\delta^{13}\text{C}$ И ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ Sr В ПАЛЕОПРОТЕРОЗОЙСКИХ ИЗВЕСТНЯКАХ ТИМСКОЙ СВИТЫ КУРСКОГО БЛОКА САРМАТИИ

© 2021 г. К. А. Савко<sup>1,2,\*</sup>, член-корреспондент РАН А. Б. Кузнецов<sup>3</sup>,  
М. Ю. Овчинникова<sup>1</sup>, А. Ю. Крамчанинов<sup>3</sup>

Поступило 17.12.2020 г.

После доработки 21.12.2020 г.

Принято к публикации 23.12.2020 г.

На основе новых данных о величинах  $\delta^{13}\text{C}$  и  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  возраст карбонатных пород тимской свиты оскольской серии Курского блока ограничен интервалом 2.22–2.10 млрд лет. Впервые среди палеопротерозойских отложений Сарматии обнаружены карбонатные породы с аномально высоким значением  $\delta^{13}\text{C}$  (около +11‰ V-PDB). Выраженная отрицательная цериевая аномалия  $[(\text{Ce}/\text{Ce}^*)_{\text{SN}}]$  указывает на формирование известняков после великого окислительного события (GOE) в раннем палеопротерозое. Минимальное значение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  (0.7055–0.7058) в известняках предполагает, что тимский палеобассейн был частично изолирован от океана.

*Ключевые слова:* тимская свита, Сарматия, значение  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  хемотратиграфия

DOI: 10.31857/S2686739721040149

### ВВЕДЕНИЕ

Метаморфизованные карбонатные породы морского генезиса являются важным элементом раннедокембрийских орогенных областей [1]. Их C- и Sr-изотопные характеристики используются для корреляции, реконструкции условий осадконакопления и тектонических режимов. При невозможности использовать изотопные геохронометры для оценки возраста карбонатных пород в раннем палеопротерозое привлекают C- и Sr-изотопные маркеры, отражающие глобальные события в истории Земли. Один из маркеров – это уникальная положительная аномалия  $\delta^{13}\text{C}$  (от +8 до +18‰), возникшая в середине палеопротерозоя между 2.22 и 2.06 млрд лет в так называемую “ломагунди-ятулийскую” эпоху [2–6]. Другой маркер – это восходящий и нисходящий тренд отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в морских карбонатах раннего палеопротерозоя в интервалах 2.5–2.3 и около 2.1 млрд лет назад [6–9].

Раннедокембрийские карбонатные породы широко развиты в пределах Курского блока Сарматии. Они представлены мраморизованными доломитами и известняками и слагают три свиты: игнатеевскую, роговскую и тимскую [10, 11]. В нашей работе впервые применен метод C- и Sr-изотопной хемотратиграфии для карбонатных пород тимской свиты оскольской серии Курского блока Сарматии с целью определения ее возраста.

### ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ

В период 2.6–2.4 млрд лет Курский блок представлял собой стабильную платформу, где накапливались железисто-кремнистые, терригенные и карбонатные отложения курской серии в объеме игнатеевской, стойленской, коробковской и роговской свит (рис. 1). Весь разрез курской серии представляет собой единый трансгрессивно-регрессивный цикл осадконакопления, формирование которого связано с режимом пассивной континентальной окраины [10, 11]. Один из самых крупных, Тим-Ястребовский рифтогенный прогиб, выполнен палеопротерозойскими породами курской и оскольской серий (рис. 1). Их общая мощность по геофизическим данным достигает 8 км. Отложения курской серии распространены по бортам Тим-Ястребовского прогиба. Ее разрез начинается кварцевыми аренитами и мусковитовыми сланцами стойленской свиты.

<sup>1</sup> Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

<sup>2</sup> Российский государственный геологоразведочный университет, Старооскольский филиал, Старый Оскол, Россия

<sup>3</sup> Институт геологии и геохронологии докембрия Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

\*E-mail: ksavko@geol.vsu.ru

**Таблица 1.** Геохимические данные и изотопный состав Sr и C в известняках тимской свиты из скв. 3651

Скв/глубина (м)	3651/227	3651/270	3651/290	3651/300	3651/317	3651/339	3651/389	3651/414	3651/495
$\delta^{13}\text{C} \text{ ‰ V-PDB}$							11.2	11.0	11.6
$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	0.7111	0.7074	0.7065	0.7058	0.7084	0.7055	0.7077	0.7075	0.7070
Mg/Ca	0.025	0.014	0.016	0.016	0.021	0.012	0.016	0.026	0.018
Mn/Sr	1.81	1.72	0.98	0.77	1.22	0.79	2.42	0.96	1.93
Fe/Sr	24.3	19.4	14.7	17.0	27.2	8.8	19.4	19.9	11.2
$\Sigma\text{REE}$	84.4	82.7	66.0	55.8	84.3	81.1	70.8	68.8	46.6
$(\text{Ce}/\text{Ce}^*)_{\text{SN}}$	0.61	0.70	0.55	0.71	0.72	0.68	0.67	0.62	0.55
$(\text{La}/\text{La}^*)_{\text{SN}}$	1.67	1.19	1.25	1.16	1.42	1.55	2.22	1.35	1.88
$(\text{Pr}/\text{Yb})_{\text{SN}}$	1.57	1.99	1.37	1.55	1.74	1.89	1.81	1.65	1.48
$\text{Eu}/\text{Eu}^*_{\text{SN}}$	0.98	0.99	1.04	1.08	1.09	0.95	1.04	0.89	1.00
Y/Ho	45	46	45	44	44	51	43	50	50

Примечание. SN – нормализовано к постархейскому австралийскому сланцу PAAS [14].

Выше залегают мощные (до 1 км) железорудные толщи магнетитовых кварцитов коробковской свиты, которые согласно перекрываются терригенно-карбонатными отложениями роговской свиты. Вулканогенно-осадочная тимская свита оскольской серии с перерывом и угловым несогласием ( $\sim 15^\circ$ ) залегают на отложениях различных стратиграфических уровней курской серии в Тим-Ястребовском прогибе и даже на архейском основании.

Тимская свита разделяется на две толщи. Нижняя толща (до 170 м) сложена углеродистыми сланцами с прослоями (до первых метров) песчаников, гравеликов, кварцитопесчаников и амфиболитов. Верхняя толща сложена базальтами (до 140 м), которые чередуются с углеродистыми и слюдяными сланцами, алевропесчаниками, известково-силикатными и карбонатными породами. По мере приближения к центру Тим-Ястребовского прогиба уменьшается количество углеродистых сланцев и увеличивается мощность карбонатных и силикатно-карбонатных пород. Базальты приурочены к бортам и поднятиям внутри структуры. На ранних стадиях рифтогенеза это ферропикриты, а с его развитием – базальты и андезибазальты. U–Pb-возраст циркона из тимских базальтов составляет  $2099 \pm 8$  млн лет [12]. Все породы Тим-Ястребовского прогиба подверглись метаморфизму зеленосланцевой и эпидот-амфиболитовой фаций с возрастом 2.07 млрд лет в результате коллизии Волгоуралии и Сарматии [13].

## МЕТОДИКА

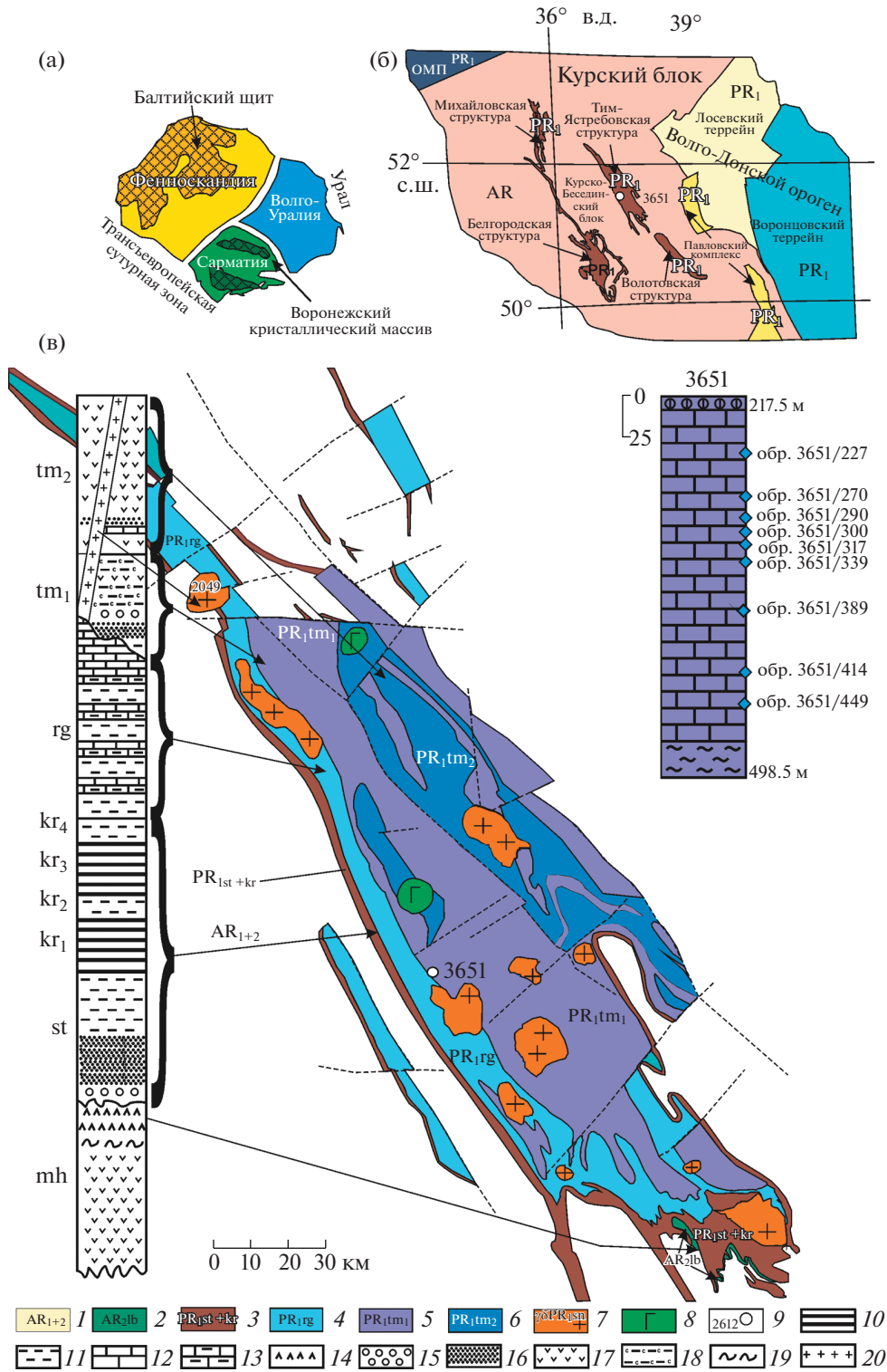
Наиболее мощный (более 250 м) разрез карбонатных отложений тимской свиты вскрыт скважиной 3651 в западной части Тим-Ястребовского прогиба (рис. 1). Он начинается с пачки силикат-

но-карбонатных пород (193.5 м) и заканчивается углеродистыми слюдяно-карбонат-кварцевыми сланцами (87.6 м) с прослоями известняков. В этом разрезе было отобрано 9 образцов мраморизованных известняков из интервала 227–495 м (рис. 1). Содержания породообразующих и малых элементов в образцах были определены методом РФА (ВГУ). Дополнительно, во всех образцах определены содержания редких и редкоземельных элементов (ICP MS-метод, ЦИИ ВСЕГЕИ). Содержания редкоземельных элементов (РЗЭ) были нормализованы к содержанию РЗЭ в постархейском австралийском сланце PAAS [14]. Rb–Sr-систематика изучена в девяти образцах мраморизованных известняков из интервала 227–495 м в скв. 3651 согласно процедуре [15]. Среднее значение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в изотопном стандарте стронция Национального бюро стандартов SRM 987 в период работы составило  $0.71025 \pm 0.00001$  ( $2\sigma_{\text{средн.}}, n = 5$ ). Изотопный состав углерода определен в трех образцах мраморизованных известняков с глубин 389, 414 и 495 м (табл. 1).

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Серые мраморизованные известняки тимской свиты сложены мелкозернистым кальцитом ( $\text{Mg}/\text{Ca} < 0.07\%$ ) и содержат 2.7–6.6% алюмосиликатной примеси ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ). Содержания других оксидов невелики:  $\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{общ}}(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}) = 0.37\text{--}1.11\%$  и  $\text{MgO} = 0.9\text{--}3.3\%$ ,  $\text{MnO}$  до 0.07%. Кроме кальцита в мраморах в незначительных количествах присутствуют доломит, кварц, альбит, калиевый полевой шпат и мусковит.

Содержания Mn (200–600 мкг/г), Fe (1900–5200 мкг/г) и Sr (196–315 мкг/г) в известняках тимской свиты высокие. Суммарная концентрация РЗЭ составляет 46–85 мкг/г (среднее – 69.5) с



**Рис. 1.** (а) Схематическая структурная карта Сарматии; (б) Схематическая структурная карта Воронежского кристаллического массива, (в) Схематическая геологическая карта Тим-Ястребовской структуры [10]. 1 – тоналит-трондьемит-гранодиоровая ассоциация и метабаты (AR<sub>1+2</sub>); 2 – калиевые риолиты лебединской свиты неорархея (AR<sub>2</sub>lb); 3 – стойленская и коробовская свиты курской серии (PR<sub>1</sub>st+kr); 4 – роговская свита оскольской серии (PR<sub>1</sub>rg); 5 – нижняя подсвита тимской свиты оскольской серии (PR<sub>1</sub>tm<sub>1</sub>); 6 – верхняя подсвита тимской свиты оскольской серии (PR<sub>1</sub>tm<sub>2</sub>); 7 – стойло-николаевский комплекс, гранодиориты (γδPR<sub>1</sub>sn); 8 – габброиды; 9 – возраст магматических образований; 10 – железистые кварциты; 11 – кварц-биотитовые сланцы; 12 – доломиты; 13 – карбонатсодержащие сланцы; 14 – метариолиты; 15 – метаконгломераты; 16 – метапесчаники; 17 – метабаты; 18 – углеродистые сланцы; 19 – кора выветривания; 20 – гранитоиды.

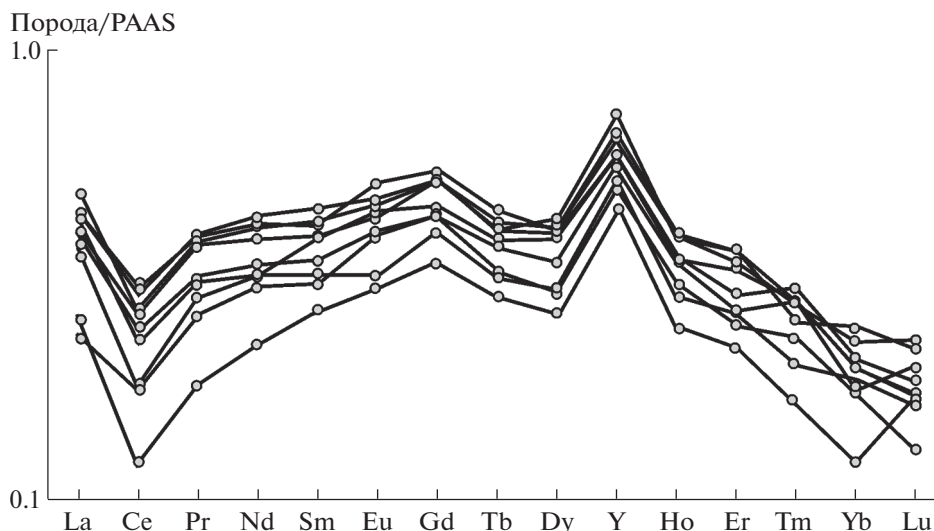


Рис. 2. Нормализованное к РААС распределение РЗЭ + Y в известняках тимской свиты.

преобладанием легких РЗЭ (от La до Nd) над тяжелыми (от Ho до Lu) с величинами отношений  $\text{Pr}/\text{Yb} = 1.37\text{--}1.99$  (нормализовано к содержанию РЗЭ в РААС). При этом средние РЗЭ (от Sm до Dy) обогащены по сравнению с легкими и тяжелыми РЗЭ (рис. 2). Значения отношения Y/Ho – суперхондритовые (45–50, среднее – 47), выраженная Eu-аномалия отсутствует [(Eu/Eu\*) = 0.89–1.09], но отмечается истинная положительная La- [(La/La\*) = 1.16–2.22, среднее – 1.50]. В распределении РЗЭ фиксируется отрицательная цериевая [(Ce/Ce\*) = 0.55–0.72] аномалия (табл. 1, рис. 2). Концентрации немобильных редких элементов Sc, Zr и Th изменяются от 0.8 до 2.2 мкг/г, 3.3 до 34.7 мкг/г и 0.4–2.6 мкг/г соответственно.

Отношение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в известняках тимской свиты варьирует от 0.7055 до 0.7111, а значение  $\delta^{13}\text{C}$  оказалось аномально высоким от +11.0 до +11.6‰ V-PDB (табл. 1).

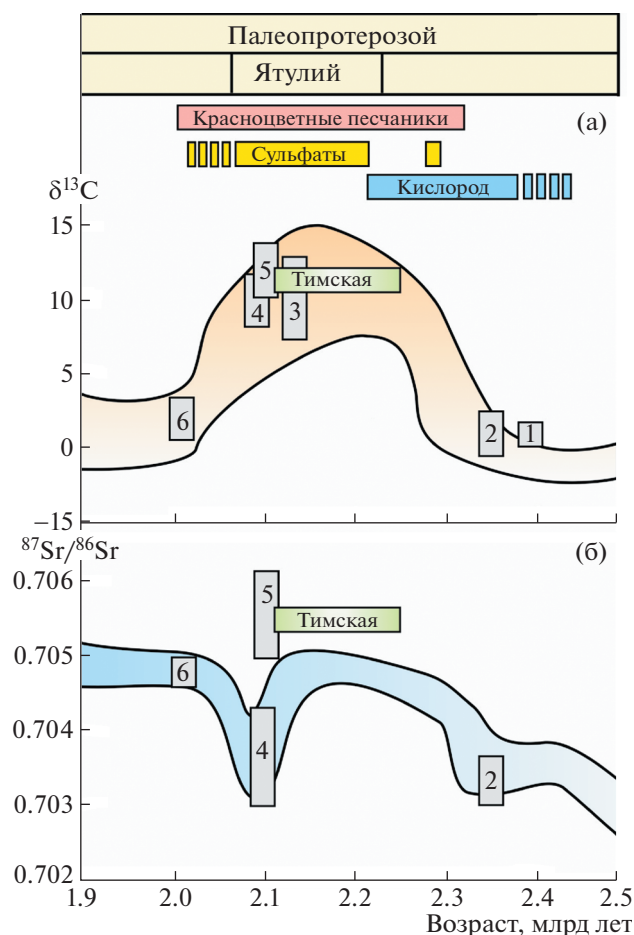
## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Интерпретация изотопно-геохимических данных затруднена метаморфическими изменениями, которые могли изменить первичные изотопные сигналы. Однако недавние работы показали, что карбонатные породы, метаморфизованные даже в условиях амфиболитовой фации, способны сохранять первичные C- и Sr-изотопные характеристики [9, 15, 16]. Отсутствие Eu-аномалии и суперхондритовые отношения Y/Ho в образцах свидетельствуют (рис. 2), что породы не подверглись гидротермальной перекристаллизации [12]. Величины отношений Mn/Sr (0.77–1.9) и Fe/Sr (8.8–27.2) превышают граничные значения, используемые для оценки неизмененных Rb–Sr-

систем карбонатных пород, но удовлетворяют неизмененным C-изотопным системам [8, 9, 16].

Значения  $\delta^{13}\text{C}$  в тимской свите значительно выше, чем в неорархейско-раннепалеопротерозойской игнатеевской свите, залегающей в основании курской серии – 0.3–0.9‰ PDB [11]. Высокие значения  $\delta^{13}\text{C}$  (+11.0...+11.6‰ V-PDB) в тимских известняках указывают, что накопление карбонатных осадков этой свиты происходило в ломагунди-ятулийскую эпоху 2.22–2.06 млрд лет назад (рис. 3). Отрицательное значение  $(\text{Ce}/\text{Ce}^*)_{\text{SN}}$  в известняках является индикатором повышенного содержания кислорода в системе океан–атмосфера и рассматривается как свидетельство осаждения карбонатов в кислородной среде [18]. Эти данные подтверждают, что карбонаты тимской свиты накапливались после великого окислительного события (Great Oxidation Event – GOE), которое завершилось 2.32 млрд лет назад [3–6, 20]. Минимальное значение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в известняках (0.7055–0.7058) выше, чем в палеопротерозойских морских карбонатах (рис. 3). Однако оно согласуется с этим значением в частично изолированных палеобассейнах (лагунах и себхах), широко развитых в Фенноскандии в ятулийскую эпоху – 0.7051–0.7067 [7, 19].

До настоящего времени в палеопротерозойских отложениях Сарматии не были известны карбонатные породы с положительной аномалией  $\delta^{13}\text{C}$ , отражающей событие ломагунди-ятулий [3–5]. Опубликованные значения  $\delta^{13}\text{C}$  для палеопротерозойских карбонатных пород Украинского щита не превышают +4...+6‰ [17]. На этом основании был сделан вывод об отсутствии в Сарматии карбонатных осадков моложе 2.23 млрд лет [15]. Однако новые C-изотопные данные опровергают этот вывод.



**Рис. 3.** Оценка возраста карбонатных пород тимской свиты в сравнении с кривыми вариаций  $\delta^{13}\text{C}$  (а) и отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  (б) в палеопротерозойском океане. На диаграмме (а) отражены главные события в раннем палеопротерозое по [3, 5, 6]. Сравнение: 1–2 – Сарматия: 1 – игнатеевская свита, Курский блок [11]; 2 – темрюкская свита, центральноприазовская серия, Азовский блок [15, 17]; 3 – формация Ломагунди, Южная Африка [3, 5]; 4–6 – Карельский блок, Фенноскандинавия: 4 – морские карбонаты, ятулий [2, 4, 7]; 5 – лагунные и озерные карбонаты, ятулий [4, 7], 6 – морские карбонаты, постятулийские [9].

Обнаруженные аномально высокие значения  $\delta^{13}\text{C}$  (до +11.6‰) в известняках тимской свиты Курского блока однозначно свидетельствуют об их образовании в ломагунди-ятулийскую эпоху (рис. 3). Верхний предел накопления тимской свиты ограничен возрастом базальтов, залегающих в кровле свиты выше известняков –  $2099 \pm 8$  млн лет [12]. Таким образом, возраст накопления карбонатных пород тимской свиты соответствует интервалу 2.22–2.10 млрд лет.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (изотопы Sr, C – РНФ № 18-17-00247, АБК).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Veizer J., Clayton R.N., Hinton R.W.* Geochemistry of Precambrian Carbonates: IV. Early Paleoproterozoic (2.25 ± 0.25) Seawater // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1992. V. 56. No 3. P. 875–885.
2. *Юдович Я.Э., Макарихин В.В., Медведев П.В., Суханов Н.В.* Изотопные аномалии углерода в карбонатах карельского комплекса // *Геохимия*. 1990. № 7. С. 972–978.
3. *Karhu J.A., Holland H.D.* Carbon Isotopes and the Rise of Atmospheric Oxygen // *Geology*. 1996. V. 24 (10). P. 867–870.
4. *Melezhik V.A., Fallick A.E., Medvedev P.V., Makarihin V.V.* Extreme  $^{13}\text{C}_{\text{carb}}$  Enrichment in ca. 2.0 Ga Magnesite-stromatolite-dolomite-“red beds” Association in a Global Context: A Case for the World-wide Signal Enhanced by a Local Environment // *Earth Sci. Rev.* 1999. V. 48. P. 71–120.
5. *Schidlowski M.* Carbon Isotopes as Biogeochemical Recorders of Life Over 3.8 Ga of Earth History: Evolution of a Concept // *Precamb. Res.* 2001. V. 106 (1). P. 117–134.
6. *Bekker A., Karhu J.A., Eriksson K.A., Kaufman A.J.* Chemostratigraphy of Paleoproterozoic Carbonate Successions of the Wyoming Craton: Tectonic Forcing of Biogeochemical Change? // *Precambrian Res.* 2003. V. 120. P. 279–325.
7. *Kuznetsov A.B., Melezhik V.A., Gorokhov I.M., Melnikov N.N., Konstantinova G.V., Kutyavin E.P., Turchenko T.L.* Sr Isotopic Composition of Paleoproterozoic  $^{13}\text{C}$ -rich Carbonate Rocks: The Tulomozero Formation, SE Fennoscandian Shield // *Precambrian Research*. 2010. V. 182. № 4. P. 300–312.
8. *Кузнецов А.Б., Семихатов М.А., Горохов И.М.* Стронциевая изотопная хемотратиграфия: основы метода и его современное состояние // *Стратиграфия. Геол. корреляция*. 2018. Т. 26. № 4. С. 3–23.
9. *Кузнецов А.Б., Горохов И.М., Азимов П.Я., Дубинина Е.О.* С- и Sr-хемотратиграфический потенциал палеопротерозойских осадочных карбонатов в условиях среднетемпературного метаморфизма: мраморы Рускеалы, Карелия // *Петрология*. 2021. Т. 29. № 2. С. 172–194.
10. *Савко К.А., Самсонов А.В., Холин В.М., Базиков Н.С.* Мегаблок Сарматия как осколок суперкратона Валабар: корреляция геологических событий на границе архея и палеопротерозоя // *Стратиграфия. Геол. корреляция*. 2017. Т. 25. № 2. С. 3–26.
11. *Савко К.А., Кузнецов А.Б., Овчинникова М.Ю.* Карбонатные отложения Восточной Сарматии (раннедокембрийская игнатеевская свита): условия образования и палеоконтинентальные корреляции // *Стратиграфия. Геол. корреляция*. 2020. Т. 28. № 3. С. 3–26.
12. *Цыбуляев С.В., Савко К.А., Самсонов А.В., Кориш Е.Х.* Палеопротерозойские вулканы тимской свиты Курского блока Сарматии: возраст и геодинамическая обстановка // *ДАН*. 2020. Т. 495. № 1. С. 36–40.
13. *Savko K.A., Samsonov A.V., Kotov A.B., Sal'nikova E.B., Korish E.H., Larionov A.N., Anisimova I.V., Bazikov N.S.* The Early Precambrian Metamorphic Events in



- Eastern Sarmatia // *Precambrian Res.* 2018. V. 311. P. 1–23.
14. *Condie K.C.* Chemical Composition and Evolution of the Upper Continental Crust: Contrasting Results from Surface Samples and Shales // *Chem. Geol.* 1993. V. 104. P. 1–37.
  15. *Кузнецов А.Б., Лобач-Жученко С.Б., Каулина Т.В., Константинова Г.В.* Палеопротерозойский возраст карбонатных пород и трондjemитов центрально-приазовской серии: Sr-изотопная хемотратиграфия и U-Pb геохронология // *ДАН.* 2019. 484. № 6. С. 725–728.
  16. *Melezhik V.A., Zwaan B.K., Motuza G., Roberts D., Solli A., Fallick A.E., Gorokhov I.M., Kuznetsov A.B.* New Insights into the Geology of High-grade Caledonian Marbles Based on Isotope Chemostratigraphy // *Norwegian Journal of Geology.* 2003. V. 83. P. 209–242.
  17. *Загитко В.Н., Луговая И.П.* Изотопная геохимия карбонатных и железисто-кремнистых пород Украинского щита. Киев: Наукова Думка. 1989. 315 с.
  18. *German C.R., Masuzawa T., Greaves M.J., Elderfield H., Edmond J.M.* Dissolved Rare Earth Elements in the Southern Ocean: Cerium Oxidation and the Influence of Hydrography // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 1995. V. 59. P. 1551–1558.
  19. *Melezhik V.A., Fallick A.E., Kuznetsov A.B.* Palaeoproterozoic, Rift-related,  $^{13}\text{C}$ -rich, Lacustrine Carbonates, NW Russia. Part II: Global Isotopic Signal Recorded in the Lacustrine Dolostone // *Transactions of the Royal Society of Edinburgh, Earth Sciences.* 2004. V. 95. № 3/4. С. 423–444.
  20. *Holland H.D.* Why the Atmosphere Became Oxygenated: A proposal // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 2009. V. 73. № 18. P. 5241–5255.

## POSITIVE $\delta^{13}\text{C}$ ANOMALY AND Sr ISOTOPE COMPOSITION IN THE PALEOPROTEROZOIC LIMESTONE OF THE TIM FORMATION WITHIN THE KURSK BLOCK, SARMATIA

**K. A. Savko<sup>a,b,#</sup>, Corresponding Member of the RAS A. B. Kuznetsov<sup>c</sup>,  
M. Yu. Ovchinnikova<sup>a</sup>, and A. Yu. Kramchaninov<sup>c</sup>**

<sup>a</sup> *Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation*

<sup>b</sup> *Russian State University for Geological Prospecting, Stary Oskol Branch, Stary Oskol, Russian Federation*

<sup>c</sup> *Institute of Precambrian Geology and Geochronology, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russian Federation*

<sup>#</sup> *E-mail: ksavko@geol.vsu.ru*

According to the  $\delta^{13}\text{C}$  and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  chemostratigraphy, the age of the Tim Formation carbonate of the Kursk Block, Sarmatia, is 2.22–2.10 Ga. For the time, carbonate sediments with abnormal high  $\delta^{13}\text{C}$  values, about +11‰ PDB, have been discovered within sediments of Sarmatia. Geochemistry REE + Y indicates a deposition of limestone was after the Great Oxygen Event (GOE) in early Paleoproterozoic. Minimal  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  value (0.7055–0.7058) in limestone suggests that the Tim paleobasin was partly isolated from ocean.

*Keywords:* Tim Formation, Sarmatia, value  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  chemostratigraphy