

## СРАВНИТЕЛЬНАЯ ИЗОТОПНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КАРБОНАТОВ И ГРАФИТОВ УКРАИНСКОГО ЩИТА И ВОРОНЕЖСКОГО КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАССИВА

**И.П. Луговая, А.Л. Лариков, Л.И. Проскурко, В.С. Мороз**

*Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семеновко НАН Украины  
03680, просп. Палладина, 34, Киев, Украина*

Определен изотопный состав кислорода и углерода карбонатитов Воронежского кристаллического массива. Установлено, что диапазон вариаций изотопного состава кислорода дубравинских карбонатитов коррелирует с глубиной их формирования. В карбонатитах приповерхностного залегания наиболее высокие значения  $\delta^{18}\text{O}$  ( $12,2 \pm 15,2 \text{ ‰}$ ) сопоставимы с  $\delta^{18}\text{O}$  карбонатитов участка Бегим-Чокрак Черниговского массива. Значения  $\delta^{13}\text{C}$  дубравинских карбонатитов соответствуют глубинному углероду. Приведены изотопные данные, полученные при исследовании осадочно-метаморфических пород, рассмотрены причины аномалий изотопного состава углерода в некоторых карбонатных породах докембрия Курской магнитной аномалии (КМА). Определен изотопный состав углерода и кислорода в диагенетических и эпигенетических карбонатах железа. Отмечено наличие биогенного и смешанного биогенно-абиогенного углерода графита в углеродистых сланцах и плагиигранито-гнейсах архея и протерозоя.

Карбонатные породы широко распространены в пределах Украинского щита (УЩ) и Воронежского кристаллического массива (ВКМ). Они разнообразны по возрасту, генезису и степени метаморфизма [18]. Изучение распределения изотопов углерода и кислорода в карбонатах позволяет определить условия формирования карбонатных пород и установить их происхождение. Учитывая особенности изотопного состава, в том числе и аномальные значения  $\delta^{13}\text{C}$  некоторых образований, представляется возможным использование данных  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  карбонатов для корреляции отдельных толщ.

**Украинский щит.** Докембрийские карбонатные породы УЩ детально изучены с помощью изотопных методов [11, 13, 24] по образцам пород из геологически и петрографически исследованных объектов. Определены пределы вариаций  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  карбонатов наиболее распространенных генетических групп.

*Осадочно-метаморфические (метаосадочные).*

Среди карбонатов этой группы находятся мраморы и кальцифиры, наблюдаемые во всех регионах развития карбонатных пород УЩ (Приазовье, Криворожско-Кременчугская шовная зона, Побужье и другие). Большинство мраморов, различающихся по степени метаморфизма, имеют сравнительно узкий диапазон вариаций изотопного состава кислорода ( $\delta^{18}\text{O}$  15,0–24,0 ‰) и широкий диапазон значений  $\delta^{13}\text{C}$  (от –5,0 до +5,0 ‰). Однако в Приазовье, Криворожье, Ингуло-Ингулецкой зоне и Среднем Побужье выявлены доломитовые мраморы с аномально тяжелым изотопным составом углерода (от +6,0 до +9,8 ‰). Возраст этих образований 2,2–2,6 млрд лет [23]. По мнению некоторых исследователей [7], обогащение карбонатов изотопом  $^{13}\text{C}$  – следствие глобальной активизации тектонической деятельности и широкого развития процессов метаморфизма 2,5–2,7 млрд лет назад. Существует другой взгляд на механизм обогащения изотопом  $^{13}\text{C}$  карбонатов Криворожского железорудного бассейна [3]. В филлитовых сланцах скелеватской и саксаганской

**Луговая И.П., Лариков А.Л., Проскурко Л.И., Мороз В.С.**

свит углерод карбонатов обогащен легким изотопом углерода ( $\delta^{13}\text{C}$  от  $-1,2$  до  $-12,4$  ‰). Максимальное обогащение карбонатов тяжелым изотопом углерода наблюдается в доломитовых мраморах гданцевской (до  $+6,3$  ‰) и родионовской (до  $+9,8$  ‰) свит. По мнению авторов [3], аномально тяжелый изотопный состав углерода карбонатов доломитовых мраморов верхней свиты отражает условия диагенетических преобразований исходных карбонатных осадков в присутствии битуминозных образований в системе  $\text{CH}_4 - \text{CO}_2$ .

В породах железисто-кремнистых формаций УЩ (Криворожское и Белозерское месторождения) среди полосчатых железистых кварцитов без признаков метасоматических изменений наблюдаются прослойки железистых карбонатов, представленных сидеритом и сидероплезитом (I генерация). Нередко встречаются маломощные прожилки железистых карбонатов секущего типа по отношению к первичной полосчатости в породе (II генерация). Изотопные исследования [3, 12] показали широкий диапазон значений  $\delta^{13}\text{C}$  карбонатов железа (I генерация) в железистых кварцитах Криворожского (от  $-14,0$  до  $-2,8$  ‰) и Белозерского (от  $-9,5$  до  $-4,0$  ‰) месторождений и сравнительно небольшие вариации  $\delta^{18}\text{O} - 12,5 \div 19,0$  и  $10,0 \div 19,0$  ‰ соответственно. Секущие прожилки сидерита и сидероплезита ( $\delta^{13}\text{C} - 9,0 \div -7,3$  ‰ и  $\delta^{18}\text{O} 11,4 \div 15,2$  ‰) существенно изотопно не отличаются от минералов I генерации.

По поводу генерации карбонатов железа в докембрийских железисто-кремнистых породах существуют разные точки зрения. Разногласия касаются механизма образования  $\text{CO}_2$ : в результате окисления органического вещества при осадконакоплении либо в ходе сопряженных окислительно-восстановительных реакций при диагенезе или метаморфизме [25, 26]. В.Н. Загнитко и И.П. Луговая [12] предполагают аутигенное осаждение сидероплезита саксаганской свиты Кривобасса и Белозерского месторождения. По изотопным данным и другим признакам они сопоставимы с хемогенно-осадочными сидеритами формации Брокмен (Западная Австралия) [25]. Железисто-кремнистые породы верхней (гданцевской) свиты Криворожского месторождения содержат сидериты, сидероплезиты и анкериты, значительно более обогащенные "легким" изотопом углерода (до  $-20$  ‰), чем эти же минералы в саксаганской свите. Подобные значения  $\delta^{13}\text{C}$  характерны для карбонатов, образовавшихся на стадии диагенеза при участии окисленной органики [26].

Графит распространен в разных по возрасту и происхождению породах докембрия УЩ. Распределение изотопов углерода графита исследовали многие ученые [12, 13, 17, 22]. В результате изучения изотопного состава графитов из разновозрастных пород установлено следующее.

В породах железисто-кремнистой формации Кривого Рога изотопный состав графита изменяется по разрезу от  $-23,8$  до  $-36,3$  ‰ [3]. В филлитовых сланцах скелеватской свиты и в кварц-серицитовых сланцах саксаганской значение  $\delta^{13}\text{C}$  графита варьирует от  $-23,8$  до  $-26,4$  ‰. Графит в сланцах гданцевской свиты наиболее обогащен "легким" изотопом углерода ( $\delta^{13}\text{C}$  от  $-30,0$  до  $-36,3$  ‰). С увеличением железистости пород саксаганской свиты наблюдается обогащение органического углерода изотопом  $^{13}\text{C}$  до  $-9,5 \div -12,0$  ‰. В Среднем Побужье графиты из карбонато-железистых руд также характеризуются наиболее "тяжелым" изотопным составом углерода и узким диапазоном значений  $\delta^{13}\text{C}$  ( $-12,8 \div -10,1$  ‰) [12]. "Утяжеление" изотопного состава графита может быть обусловлено его образованием в процессе термической диссоциации карбонатов железа и вторичной реакции:  $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ . [12].

Изотопный состав графита из осадочно-метаморфических пород не всегда отражает первичную природу углеродистого вещества в виду изотопно-обменных реакций и наличия примеси неорганического углерода в процессе образования графита [17]. Кристаллические сланцы наиболее пригодны для определения изотопного состава углерода органического вещества древней осадочной толщи. Образование углеродистых сланцев происходило в несколько иных условиях, чем гнейсов, следовательно, концентрация графита в сланцах выше [17]. По данным [22], графиты из пород бугской серии (скважина 14535 на Завальевском месторождении) характеризуются такими значениями  $\delta^{13}\text{C}$ , ‰: углеродистые сланцы – от  $-30,6$  до  $-29,1$  ‰; гнейсы от  $-27,3$  до  $-21,2$ .

*Интрузивные карбонаты (карбонатиты).* С помощью изотопных методов изучены карбонатиты Черниговского массива в Приазовском блоке УЩ [20]. На основании минерало-петрографических и петрохимических данных выделены три главных разновидности карбонатитов: севиты, альвикиты и бефорситы. Установлено, что изотопный состав углерода и кислорода в карбонатитах не зависит от их минерального состава и типа вмещающих пород. Кальциты и доломиты изученных карбонатитов существенно не различаются по

значениям  $\delta^{18}\text{O}$  и по  $\delta^{13}\text{C}$ . Диапазон вариаций значений  $\delta^{18}\text{O}$  в карбонатах находится в пределе от 5,3 до 13,6 ‰. Он, возможно, обусловлен гетерогенностью условий кристаллизации карбонатов, а также метасоматическими и наложенными процессами во время охлаждения карбонатов. Значения  $\delta^{13}\text{C}$  карбонатов изменяются в узком диапазоне (от  $-8,0$  до  $-4,0$  ‰), характерном для интрузивных карбонатов. На глубинный источник вещества карбонатов указывает и значение отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ( $0,7008 \pm 0,0007$ ). Результаты исследования изотопного состава графитов из карбонатов Черниговской зоны (Приазовье) приведены в [1, 14]. Значения  $\delta^{13}\text{C}$  графита изменяются слабо от  $-10,5$  до  $-7,7$  ‰. По мнению авторов [24], эти значения свидетельствуют о том, что образование графита, вероятнее всего, происходило по реакции  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{C} + \text{H}_2\text{O}$ . Короткий путь появления карбонатного расплава в земной коре способствовал длительному сохранению восстановительной обстановки, что обусловило образование графита в карбонатитовом парагенезисе.

**Метасоматические образования.** В пределах УЩ концентрация редкометалльной минерализации часто обусловлена проявлением щелочного метасоматоза в гранитоидных массивах. Натриевые метасоматиты приурочены к зонам альбитизации гранитоидов. Их формирование сопровождается образованием метасоматических кальцитов, ассоциирующих с альбититами. По данным изотопного анализа, диапазон  $\delta^{18}\text{O}$  кальцита от 10,7 до 14,0 ‰ [10]. Определенные по изотопному геотермометру значения температуры кристаллизации кальцита ( $130 \div 195$  °С) и расчетные значения  $\delta^{18}\text{O}$  раствора ( $-4,3 \div -0,4$  ‰) указывают на образование в альбититах кальцита нескольких генераций в результате многостадийности альбитизации и разной роли поверхностных вод в этом процессе. Кальциты в альбититах имеют значения  $\delta^{13}\text{C}$  от  $-3,1$  до  $-1,6$  ‰, что, по мнению [10], свидетельствует об участии в процессе альбитизации углекислоты, образованной при мобилизации осадочных карбонатов.

Метасоматическая переработка железисто-кремнистых пород состоит в замещении щелочного амфибола, кварца и отчасти рудных минералов карбонатами, представленными сидеритом, сидероплезитом, реже анкеритом. Количество и изотопный состав карбонатов контролируется физико-химическими условиями процесса, в первую очередь, режимом  $\text{CO}_2$  в растворах. Примером

могут служить метасоматически измененные железистые породы Желтореченской полосы Криворожья [8, 19], в которых продуктом метасоматоза служит сидероплезит ( $\delta^{13}\text{C}$ :  $-2,0 \div -10,5$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ :  $5,8 \div 11,3$  ‰). Железисто-кремнистые породы Белозерского месторождения [12], подвергшиеся воздействию щелочного метасоматоза, отличаются от пород Криворожской серии более широким развитием карбонатов, представленных сидеритом, сидероплезитом и анкеритом ( $\delta^{13}\text{C}$ :  $-9,5 \div -1,0$  ‰,  $\delta^{18}\text{O}$ :  $10,0 \div 19,0$  ‰).

Для щелочно-карбонатных метасоматитов, приуроченных к отложениям железисто-кремнистой формации, характерны значения  $\delta^{13}\text{C}$  кальцита от  $-2,9$  до  $-4,0$  ‰ [16]. Поле значений  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  карбонатных метасоматитов перекрывает поля соответствующих значений для карбонатов, мраморов и кальцифиров УЩ (рис. 1).

Графиты из зон щелочного метасоматоза имеют среднее значение  $\delta^{13}\text{C} = -19,8$  ‰ [16]. Углерод и кислород вмещающих пород характеризуются "утяжеленным" изотопным составом ( $\delta^{13}\text{C} = +1,5$ ,  $\delta^{18}\text{O} = 19,0$  ‰), что однозначно указывает на осадочное происхождение этих образований.

**Воронежский кристаллический массив (ВКМ).** Среди докембрийских образований ВКМ в районе КМА выделяют пять геологических формаций [9]. Карбонаты и графит наиболее распространены в составе ассоциации пород железисто-кремнистой – сланцево-карбонатной формации (оскольская серия, 2300–1900 млн лет). Оскольская серия формировалась на завершающем этапе развития курской протосинклинали. Залегает она на более древних породах несогласно, с явными признаками перерыва в осадконакоплении и значительного размыва пород курской серии. Породы претерпели метаморфизм в условиях фации зеленых сланцев. В Белгородском районе серия делится на две свиты: нижнюю яковлевскую (*ja*) терригенно-кластогенную и верхнюю белгородскую (*bl*) хемогенно-терригенную.

**Карбонаты.** В стратиграфическом разрезе оскольской серии выделяют подсвиты с пачками мраморизованных известняков и углистых доломитов осадочно-метаморфического генезиса. Эти породы перемежаются с толщами железистых кварцитов или перекрывают их в верхнем горизонте (известняки осадочного чехла). Также широко представлены диагенетические железистые карбонаты (сидерит, сидероплезит), слагающие прослои в полосчатых железистых кварцитах, и эпигенетические сидериты, образованные в процессе карбонатизации [21].

**Луговая И.П., Лариков А.Л., Проскурко Л.И., Мороз В.С.**

**Таблица 1. Результаты изотопного исследования карбонатов и графитов в осадочно-метаморфических породах КМА**

№ п/п	Номер скважины	Глубина, м	Порода	Минерал	$\delta^{13}\text{C}$ , ‰ PDB	$\delta^{18}\text{O}$ , ‰ SMOW
<i>Таволжанское месторождение</i>						
1	3514	769	Известняк мраморизованный	кальцит	-2	24,3
2	3526	792			-0,9	25,3
3	3490	503	Секущий прожилок в карбонатной породе с мусковитом	анкерит	0,6	26,2
4		495	Кальцифир	доломит	-3,5	14,7
5	3476	Порода кварц-карбонатная с мусковитом			-4,9	12
6	5290	98,2	Железистый кварцит, карбонатизированный	кальцит	-4,1	24,3
7	5284	138,2	Кварцит маритовый, карбонатизированный		-11,6	26,4
8	3526	794	Руда сидерит-маритовая	сидерит	-18,5	22
<i>Михайловский железорудный карьер</i>						
9	карьер	Гор.+40	Руда сидерит-маритовая	сидерит	-16,1	18,6
<i>Стойленский железорудный карьер</i>						
10	карьер	Гор.+45	Руда сидерит-маритовая	сидерит	-15,1	17,8
<i>Висловское месторождение</i>						
11	2123	742	Прослойки карбоната в железистом кварците	сидероплезит	-5,7	21
12	1595	1359,4			-5,9	21,7
13		1067	Кварц-карбонатные прожилки в доломите	сидерит	-6,2	17,4
14		791,4	Порода кальцит-доломитовая в углистых сланцах	доломит + кальцит	-7,6	19,8
15		857,5	Прослой ~ 10 м кальцит-доломитовой породы в углистых микросланцах		-5,7	19,9
16		1035	Доломит слюдисто-кварцевый	доломит	9	21
17	1596	Доломит с вкрапленностью железной слюдки на контакте со сланцами железослюдко-кварцево-серцитового состава	6,3		19,9	
18	3480	Пачки доломитов в кластогенной толще	6,4		22,5	
<i>Дубравинский массив (Волтовская антиклиналь)</i>						
19	5525	407	Метасоматит	кальцит	-2,8	11,4
20		569	Кальцифир		-1,3	16,3
21		574	Метасоматит		-2,8	9,3
22		581	Кальцифир		1,2	17,2
23		754		кальцит + доломит	-1,8	17
<i>Ольховатское месторождение, Новооскоченский участок</i>						
24	3829	618	Толщи доломитов на некотором удалении от сиенитов атамановского комплекса	доломит	6,2	21,7
<i>Шляховский участок</i>						
25	3807	485	Порода карбонатная на контакте с железистыми кварцитами	кальцит	-5,8	12,3
26		671,8	Известняк мраморизованный вблизи контакта с сиенитами атамановского комплекса		11,9	24,4
27	3817	627			12,4	20
28	3837	772,4			12,5	21,6
<i>Коробковский участок (Волтовская синклиналь) (PR<sub>1</sub>)</i>						
29	7503	368,3	Сланец углеродисто-кремнистый, сульфидизированный	графит	-27,7	
30		373,1			-28,3	
<i>Авиловский участок, Шидловско-Шаталовская зона (AR<sub>2</sub> – PR<sub>1</sub>)</i>						
31	7563	543,9	Углеродистый сланец, сульфидизированный	графит	-27,5	
32		550,2	Колчеданная руда в амфиболитах		-27,9	
<i>Уколовский участок, Шидловско-Шаталовская зона (AR<sub>2</sub>)</i>						
33	7538	329,5	Плагиогранито-гнейс с графитом	графит	-30,1	
34		364,5			-22,6	
35		495,5			-26	
36	7541	160,3	Плагиогранито-гнейсы с графитом и пиритом	графит	-24,5	
37		198,4	Плагиогранито-гнейс с графитом		-21,8	
38	5513	453,7	Сланец карбонат-кварцевый с графитом		-23,8	



## Сравнительная изотопная характеристика карбонатов и графитов

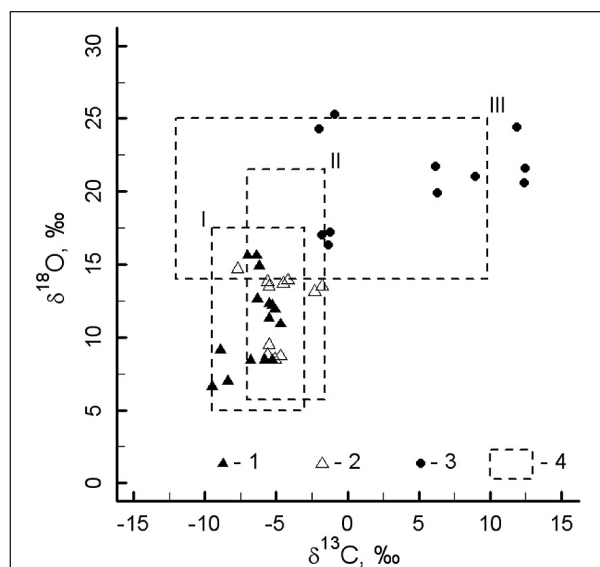


Рис. 1. Поля значений  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  карбонатных пород КМА (1 – карбонатиты, 2 – метасоматиты, 3 – мраморы и кальцифиры) и УЩ (4)

Изотопный состав углерода и кислорода вышеупомянутых карбонатов мало изучен [21]. Изотопные исследования карбонатов УЩ и других докембрийских щитов [7] показали информативность этих методов при изучении физико-химических условий образования карбонатов и определении их генезиса. Учитывая перспективность таких работ, нами проведено комплексное изотопное и минералого-петрографическое исследование разных генетических типов карбонатов яковлевской свиты оскольской серии (табл. 1).

Мраморизованные известняки в районе Таволжанской площади имеют классический для осадочно-метаморфических пород значения  $\delta^{13}\text{C}$  ( $-2,0 \div +0,9 \text{ ‰}$ ) и  $\delta^{18}\text{O}$  ( $24,3 \div 25,3 \text{ ‰}$ ), сопоставимые с изотопными значениями  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  в мраморах и кальцифирах УЩ (рис. 1) [12]. Исключение составляют мраморы и углистые доломиты в области Ольховатской синклинали с аномально "тяжелым" изотопным составом углерода ( $\delta^{13}\text{C}$  от  $+5,9$  до  $+12,0 \text{ ‰}$ ). По изотопным параметрам эти карбонаты подобны мраморам гданцевской и радионовской свит Криворожья ( $\delta^{13}\text{C}$  от  $+6,3$  до  $+9,8 \text{ ‰}$ ) [3]. Возможно, "тяжелые" значения  $\delta^{13}\text{C}$  ( $+5,9 \div +9,0 \text{ ‰}$ ) карбонатов свидетельствуют о сопряженных во времени процессах микробного разложения органического вещества осадков и кристаллизации карбонатов. Изотоп  $^{13}\text{C}$  накапливается в карбонате в ходе изотопно-углеродного обмена в системе  $\text{CH}_4 - \text{CO}_2$  при низкой температуре только благодаря катализирующему действию микроорганизмов [20].

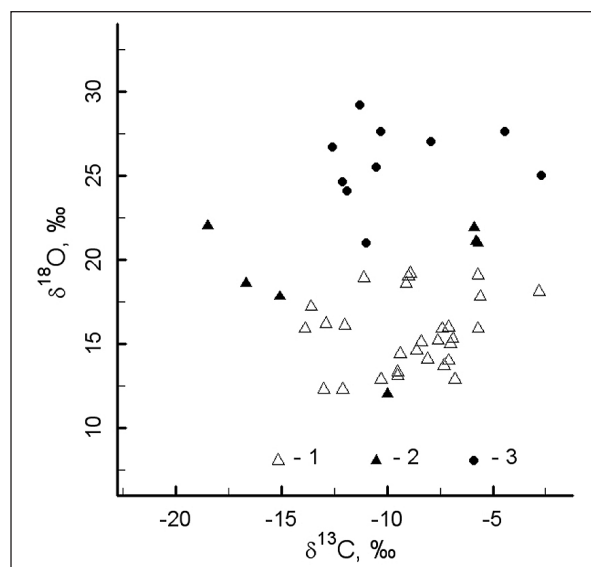


Рис. 2. Железистые карбонаты: 1 – УЩ (хемогенно-осадочные и диагенетические); 2 – КМА (хемогенно-осадочные и диагенетические); 3 – (эпигенетические)

Аномально "тяжелый" изотопный состав углерода ( $+9,0 \div +12,5 \text{ ‰}$ ) обнаружен в доломите и кальците на Малиновском участке Ольховатского месторождения (табл. 1). Сиениты атаманского комплекса внедрены в толщу осадочных пород. В карбонатах зафиксировано увеличение содержания изотопа  $^{13}\text{C}$  (от  $+6,2$  до  $+12,5 \text{ ‰}$ ) в направлении от мраморизованных известняков к сиенитам. Можно предположить, что в процессе интрузии произошла декарбонатизация осадочных толщ, освободилась изотопно "тяжелая" углекислота, которая позже вошла в состав карбонатов ( $\delta^{13}\text{C} +11,9 \div +12,5 \text{ ‰}$ ) на контакте с сиенитами.

Нами изучен изотопный состав разных типов карбонатов железа в образцах пород железорудного комплекса КМА (Белгородская площадь). Широкий диапазон значений  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  (рис. 2) отражает разнообразие условий образования железистых карбонатов. Ранее такой вывод сделали Тимофеева Э.В. и др. [21], изучавшие изотопный состав карбонатов железа в разрезе железорудного комплекса Лебединского месторождения.

На основании совокупности изотопных данных можно выделить два генетических типа карбонатов железа: I – диагенетические (прослойки сидерита и сидероплезита в железистых кварцитах,  $\delta^{13}\text{C}$ :  $-5,7 \div -10,3 \text{ ‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ :  $21,0 \div 27,0 \text{ ‰}$ ), II – эпигенетические (прожилки и жеоды в обломочных железных рудах ( $\delta^{13}\text{C}$ :  $-10,5 \div -11,3 \text{ ‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ :  $25,5 \div 29,2 \text{ ‰}$ ), карбонатный цемент в остаточных гидротермальных рудах, развитых в верхних горизонтах коры выветривания

Луговая И.П., Ларигов А.Л., Проскурко Л.И., Мороз В.С.

Таблица 2. Изотопный состав углерода и кислорода карбонатов Дубравинского массива и Западно-Чернянской зоны

№ п/п	Номер скважины	Глубина, м	Порода	Минерал	$\delta^{13}\text{C}$ , ‰ PDB	$\delta^{18}\text{O}$ , ‰ SMOW
<i>Дубравинский массив</i>						
1	6200	275	Карбонатит кальцит-доломитовый	карбонат	-5,5	12,3
2		276			-4,7	12,9
3		282			-5,1	11,9
4		290			-5,3	12,2
5	5402	454	Карбонатит доломит-кальцитовый с магнетитом		-8,6	13,4
6	5406	464	Мезокарбонатит	кальцит	-6,3	12,6
7		472	Лейкокарбонатит		-6,4	15,6
8	6233	763	Карбонатит кальцит-доломитовый	карбонат	-6,8	8,4
9		784	Карбонатит кальцитовый (севит)		-5,6	8,8
10		890			-5,5	9,3
11		1047			-5,8	8,4
12		1076			-5,3	8,4
13		1084			-5,1	8,5
14		659			Порода карбонат-силикатная	-4,7
15	5450	262	Порода силикатно-карбонатная с апатитом	кальцит	-4,9	15,2
16	6216	211			-1,8	13,5
17		225			-2,3	13,1
18		224	Прожилок кальцита (5 см), секущий силикатно-карбонатную породу		-7,3	15,6
19	5450	280	Прожилок кальцита в пироксените		-5	15,1
20		357	Прожилок кальцита в фените		-9,2	6,3
21	5525	574	Щелочной метасоматит		-2,8	9,3
22	5531	407		-2,8	11,4	
<i>Западно-Чернянская зона</i>						
23	5446	549	Порода силикатно-карбонатная с апатитом и магнетитом	доломит	-5,5	11,3
24		591			-6,2	10,9
25		594	Силикатно-карбонатная порода с порфиоровидными выделениями карбоната		-7	15,6

Примечание. Пробы с 1 по 7 номер – данные В.Л. Бочарова [6].

протерозойских железистых кварцитов,  $\delta^{13}\text{C}$ :  $-18,5 \div -11,0$  ‰,  $\delta^{18}\text{O}$ :  $17,8 \div 20,7$  ‰).

Изотопный состав кислорода карбонатов железа, выделенных в I группу, изменяется примерно одинаково, что говорит о сходных условиях кристаллизации карбонатов (температура,  $\delta^{18}\text{O}$  водной среды). В сидеритах II группы диапазон  $\delta^{18}\text{O}$  расширен в сторону "легких" значений. Расчет, проведенный по калибровочному графику с использованием данных об изотопном составе кислорода сидерита с предполагаемой температурой минералообразования ( $25\text{--}50$  °C), показал значения  $\delta^{18}\text{O}$  ( $-10,0 \div -14,0$  ‰) водной среды, характерные для поверхностных вод. Это свидетельствует об образовании сидерита после размыва остаточных магнетитовых руд инфильтрационными водами.

Широкий диапазон вариаций  $\delta^{13}\text{C}$  карбонатов железа (от  $-5,7$  до  $-18,5$  ‰) свидетельствует о разных условиях минералообразования и источниках углерода. Отмечается тенденция увеличения содержания "легкого" изотопа углерода в карбонатах железа от нижних к верхним горизонтам залегания пород яковлевской свиты, что связано с разным количеством органического вещества в бассейне осадконакопления и активностью его разложения при воздействии метано-окисляющих бактерий.

**Карбонатиты.** В юго-западной части ВКМ (Старооскольский железорудный район КМА) обнаружены карбонатиты, геологический возраст которых, по данным калий-аргоновой радиохронометрии, составляет  $1930 \pm 45$  млн лет [2].

В плане комплекс карбонатитов имеет вытянутую серповидную форму и приурочен к глубин-

## Сравнительная изотопная характеристика карбонатов и графитов

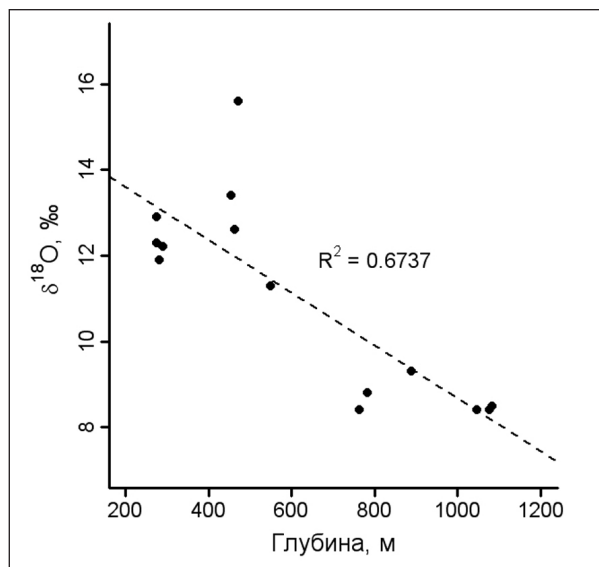


Рис. 3. Зависимость  $\delta^{18}\text{O}$  карбонатов из карбонатитов Дубравинского массива от глубины залегания

ному разлому. Наиболее изучены карбонатитовые массивы в составе комплекса – Дубравинский и Западно-Чернянский [5]. В них преобладают щелочные пироксениты первой интрузивной фазы. Вторую фазу составляют севиты, альвикиты и бефорситы. Продуктами метасоматического воздействия карбонатного расплава на щелочные пироксениты служат специфические силикатно-карбонатные породы с апатитом и магнетитом.

Изотопный состав кислорода и углерода проанализирован в карбонатах всех главных разновидностей комплекса: в меланократовых и лейкократовых карбонатитах с разными минеральными ассоциациями (севиты, бефорситы); в карбонатных жилах и прожилках среди вмещающих пироксенитов и фенитов; в силикатно-карбонатных породах из зон экзоконтактов карбонатитовых тел. Значения  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  в карбонатах (табл. 2) указанных пород находятся в диапазоне  $-4,7 \div -9,5 \text{ ‰}$  ( $\delta^{13}\text{C}$ ) и  $6,3 \div 15,6 \text{ ‰}$  ( $\delta^{18}\text{O}$ ). Для карбонатитов II интрузивной фазы (севитов, бефорситов) характерны незначительные вариации изотопного состава углерода ( $-9,5 \div -5,0$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{cp}} = -6,0 \pm 0,9 \text{ ‰}$ ) и большие – для кислорода ( $6,0 \div 15,2$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{cp}} = 11,0 \pm 2,2 \text{ ‰}$ ). Кальцитовые жилы и прожилки в пироксенитах и фенитах подобны по изотопным данным севитам и бефорситам ( $\delta^{13}\text{C}$ :  $-6,3 \div -9,8$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ :  $6,3 \div 15,6 \text{ ‰}$ ). В силикатно-карбонатных породах диапазон значений  $\delta^{13}\text{C}$  наиболее широк (от  $-7,7$  до  $-1,8 \text{ ‰}$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{cp}} = -4,5 \pm 1,5 \text{ ‰}$ ), но изотопный состав кислорода меняется мало (от  $13,1$  до  $14,7$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{cp}} = 13,9 \pm 1,3 \text{ ‰}$ ).

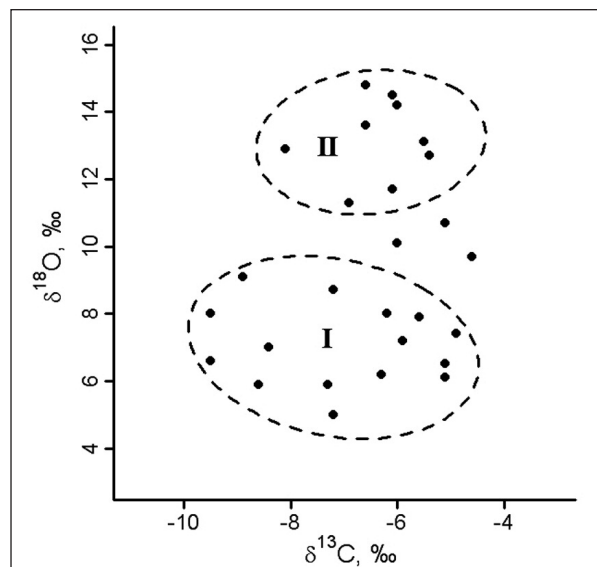


Рис. 4. Значения  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  для карбонатитов Дубравинского и Черниговского массивов

Вариации в изотопном составе углерода и кислорода карбонатитов и силикатно-карбонатных пород обусловлены в основном физико-химическими условиями их формирования, прежде всего температурным режимом [15]. Высокотемпературные карбонатиты имеют  $\delta^{13}\text{C}_{\text{cp}} = -6,8$  и  $\delta^{18}\text{O}_{\text{cp}} = 8,2 \text{ ‰}$ , указывающие на мантийный источник углерода и кислорода. В поздних относительно низкотемпературных карбонатитах происходит накопление тяжелых изотопов ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{cp}} = -5,8$  и  $\delta^{18}\text{O}_{\text{cp}} = 13,3 \text{ ‰}$ ), как следствие их фракционирования в ходе эволюции карбонатитов. Вариации  $\delta^{18}\text{O}$  за некоторым исключением коррелируют с глубиной формирования карбонатитов (рис. 3). Разница значений  $\delta^{18}\text{O}$  для карбонатитов глубинного и близповерхностного залегания составляет в среднем  $5 \text{ ‰}$ . Обогащение карбонатитов тяжелым изотопом кислорода связано с понижением температуры в процессе дифференциации карбонатитообразующей системы и, возможно, с термической диссоциацией сидеритовой составляющей расплава [15].

Значение  $\delta^{13}\text{C}$  для ранних и поздних карбонатитов изменяется на  $1 \text{ ‰}$ . На вариации изотопного состава углерода в карбонатитах оказывает влияние фракционирование изотопов не только в процессе температурной эволюции карбонатитовых систем, но и при выделении  $\text{CO}_2$  в газовую фазу или в ходе поздних гидротермальных изменений карбонатитов [15].

В качестве исходных для силикатно-карбонатных пород с апатитом и магнетитом предполагаются ультра- и метабазиты с пачками желези-

**Луговая И.П., Лариков А.Л., Проскурко Л.И., Мороз В.С.**

стых кварцитов и карбонатных парапород михайловской серии [5]. Их метасоматическая переработка осуществлялась в процессе становления гранитоидов атаманского комплекса и последующего метасоматоза. Отмеченный выше широкий диапазон значений  $\delta^{13}\text{C}$  в силикатно-карбонатных породах, может быть следствием участия углекислоты разных источников (мантийного либо корового) на этапе образования и последующих изменений пород.

Представляет интерес сопоставление изотопных параметров карбонатитов Дубравинского массива (КМА) и Черниговской зоны (УЩ). Указанные карбонатитовые комплексы имеют некоторые различия. Так, в Дубравинском массиве предполагается незначительный эрозионный срез, а Черниговский карбонатитовый массив – один из наиболее глубоко эродированных [2, 5]. Наблюдаются также незначительные минералогеохимические отличия, но в основном условия формирования Дубравинского и Черниговского массивов подобны. Определенные черты сходства дубравинские карбонатиты, локализованные вблизи железорудных месторождений, обнаруживают с породами Бегим-Чокракского участка Черниговской зоны, ассоциирующего с Куксунгурским железорудным месторождением, а также со щелочными метасоматитами, ассоциирующими с железорудными толщами Криворожского месторождения [2]. На рис. 1 большинство фигуративных знаков, соответствующих карбонатам упомянутых выше пород, находятся в одном поле в координатах  $\delta^{13}\text{C} - \delta^{18}\text{O}$ . По-видимому, в разных процессах формирования карбонатов карбонатитов и щелочных метасоматитов участвовала углекислота, образованная при термической диссоциации сидерита и обогащенная изотопом  $^{18}\text{O}$ .

Проведенные нами изотопные исследования показали аналогичные изменения изотопного состава углерода и кислорода в карбонатитах Дубравинского и Черниговского массивов. На рис. 4 в координатах  $\delta^{13}\text{C} - \delta^{18}\text{O}$  фигуративные точки образуют два поля изотопных данных. В поле I располагаются значки, соответствующие наиболее глубинным значениям  $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta^{13}\text{C}$  карбонатов из карбонатитов Дубравинского и Черниговского (северная и центральная часть) массивов. Поле II формируют изотопные параметры карбонатов поздних карбонатитов Дубравинского массива и участка Бегим-Чокрак Черниговского массива. Возможно, образование карбонатов с "тяжелым" изотопным составом кислорода ( $12 \div 15 \text{‰}$ ) в

дубравинских карбонатитах происходило по той же схеме, что и в карбонатитах черниговского массива, то есть при участии  $\text{CO}_2$  как продукта термической диссоциации сидеритовой составляющей в расплаве. Механизм этого процесса описан в статье [14], где приведены результаты комплексного исследования карбонатитов Черниговского массива.

*Углеродистые сланцы и плагиогранито-гнейсы.* С углеродистыми формациями в докембрии тесно ассоциируют важные месторождения полезных ископаемых [7]. С терригенно-углеродистыми формациями связаны месторождения меди, золота, марганца, фосфора. Для кремнисто-углеродистых формаций характерны ассоциации с месторождениями ванадия, вольфрама, урана, золота. К карбонатно-углеродистым формациям приурочены месторождения полиметаллических руд, фосфоритов, шунгитов, графитов, а к вулканогенно-углеродистым – золота, урана, вольфрама, марганца, серного колчедана.

Условия отложения и природа органического вещества определяют металлогению той или иной углеродистой формации. Поэтому при изучении углеродистой формации докембрия КМА вопрос об источнике углерода для образования графита первостепенен. Графитовая минерализация развита в породах разных петрографических типов: гнейсах, кристаллических сланцах, кварцитах, карбонатах, скарнах, пегматитах, щелочных породах.

Для выяснения возможного источника графита нами определен изотопный состав углерода (табл. 1). Предварительно был проведен рентгеноструктурный анализ, подтвердивший, что органическое вещество в породах представлено графитом. Полученные значения  $\delta^{13}\text{C}$  ( $-31,7 \div -27,5 \text{‰}$ ) для графита подобны в углеродистых сланцах курской и михайловской серий. В плагиогранито-гнейсах нерасчлененной толщи  $AR_1 - PR_1$  диапазон  $\delta^{13}\text{C}$  значительно шире ( $-30,1 \div -21,8 \text{‰}$ ). В пределах одново стратиграфического уровня наблюдаются значительные различия  $\delta^{13}\text{C}$ . В коробковской свите курской серии ( $PR_1$ ) наиболее обогащены "легким" изотопом углерода графиты кремнисто-углеродистых сланцев ( $-31,7 \div -28,9 \text{‰}$ ), а графит карбонат-кварцевых сланцев оскольской серии имеет более "тяжелый" изотопный состав ( $-24,8 \text{‰}$ ).

Такая же неоднородность изотопного состава углерода установлена в плагиогранито-гнейсах и углеродистых сланцах в районе Уколовского



## Сравнительная изотопная характеристика карбонатов и графитов

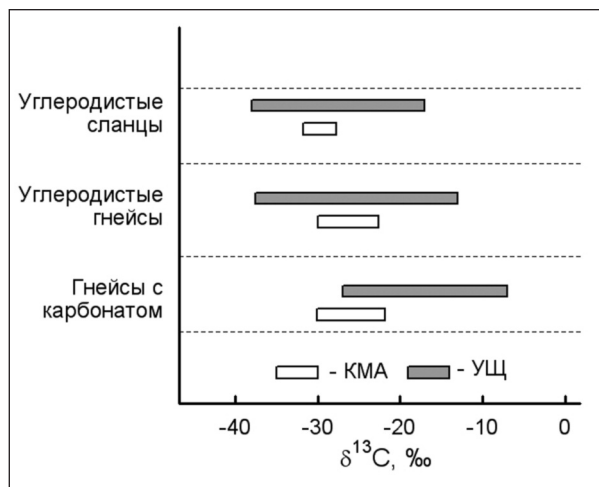


Рис. 5. Зависимость  $\delta^{18}\text{O}$  карбонатов из карбонатов Дубравинского массива от глубины залегания

участка. Здесь, наряду с тонкораспыленным графитом, имеющим характерные для углерода биогенного происхождения значения  $\delta^{13}\text{C}$  ( $-26 \div -30,0$  ‰), наблюдаются выделения крупночешуйчатого графита в виде розочек и линзочек с более низким значением  $\delta^{13}\text{C}$  ( $-21,8 \div -22,6$  ‰). По-видимому, причина неоднородности  $\delta^{13}\text{C}$  графита — наличие разных источников углерода и процессов графитовой минерализации. Известно, что формирование углеродистых отложений на протяжении всей геологической истории тесно связано с процессами биологической продуктивности экосистем древних и современных осадочных бассейнов [6]. В процессе метаморфизма органических веществ осадочных пород докембрия возникает парагенная ассоциация остаточной углистой, графитоидной и графитовой фазы.

Зеленосланцевая фация метаморфизма — это рубеж, на котором заканчивается упорядоченность структуры и все формы углеродистого вещества переходят в графит. Этот графит обогащен "легким" изотопом углерода и имеет широкий диапазон значений  $\delta^{13}\text{C}$  ( $-37 \div -26$  ‰) [6]. Данные табл. 1 показывают, что большинство значений  $\delta^{13}\text{C}$  графита входит в этот диапазон, следовательно, источником углерода были обогащенные органическим веществом терригенно-осадочные и вулканогенно-осадочные толщи.

Более "тяжелый" изотопный состав углерода в графите наблюдается в карбонатсодержащих породах, что может быть следствием изотопного обмена между карбонатными и органическими формами углерода в процессе регионального метаморфизма. По-видимому, повышенное содержание изотопа  $^{13}\text{C}$  в графите из сланца, в составе

которого карбонат составляет 40 % (№ 38), можно объяснить именно таким изотопным обменом.

По данным [12, 13], "тяжелый" изотопный состав углерода (примерно от  $-3$  до  $-14$  ‰) в безкарбонатных графитсодержащих породах свидетельствует о глубинном источнике углерода. В зонах активной тектонической деятельности при поступлении по глубинным разломам восстановленных флюидов, содержащих  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_4$ , возможно образование графита по схеме:  $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$  или  $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C} + \text{H}_2\text{O}$  [6, 12]. В районе Уколовского участка вскрытые скважинами 7538 и 7541 плагиогранито-гнейсы архея находятся в непосредственной близости от глубинного разлома. Графит в этих породах наиболее обогащен изотопом  $^{13}\text{C}$  ( $-21,8$  и  $-22,6$  ‰), что, по-видимому, указывает на смешение биогенной и абиогенной форм углерода в графите.

Наличие графита биогенного и абиогенного подтверждено результатами спектрального анализа, которые показывают разную геохимическую специализацию графитсодержащих пород. В кремнисто-углеродистых сульфитизированных сланцах оскольской серии (Волотовская грабен-синклиналь) наблюдается минимальное содержание элементов-примесей (Ti, V, Mo, Ba, Mn, Cr, Zr, Cu, Pb). В плагиогранито-гнейсах нерасчлененной архей-протерозойской толщи (Авилковский участок, Шидловско-Шаталовская зона) установлены другие концентрации и состав элементов-примесей (Pb, Zn, Se, Cu, Ti, Mn, Ni, Cr, Zr). Максимальные концентрации марганца, циркона, меди, цинка и скандия обнаружены в колчеданной руде из Уколовского участка (Шидловско-Шаталовская зона). В плагиогранито-гнейсах Уколовского участка, где графит наиболее обогащен изотопом  $^{13}\text{C}$ , обнаружены элементы-примеси (Sn, Sc, Zn, Pb, Cu, Ag), характерные для глубинных флюидов.

Наличие графита двух генетических групп отмечается также в докембрийских породах УЩ (рис. 5) [12, 13]. В качестве примера можно упомянуть о кремнисто-углеродистых сланцах гданцевской свиты железорудной формации Кривого Рога, в которых углерод графита бесспорно органического происхождения ( $\delta^{13}\text{C} = -36,8 \div -28,1$  ‰) [3] и о графитах Завальевского месторождения, среди которых выделены разности с  $\delta^{13}\text{C}$  ( $-17,0 \div -3,6$  ‰) явно абиогенного происхождения [12, 22].

**Выводы.** На основании выполненного изотопного изучения карбонатитов, карбонатных и графитсодержащих пород докембрия КМА установлено следующее.

**Луговая И.П., Лариков А.Л., Проскурко Л.И., Мороз В.С.**

1. Слабометаморфизованные карбонатные породы, которые переслаиваются с толщами железистых кварцитов или перекрывают их в верхних горизонтах, имеют значения  $\delta^{13}\text{C}$  от  $-3,5$  до  $+12,0$  и  $\delta^{18}\text{O}$  от  $14,7$  до  $25,3$  ‰, характерные для морских карбонатов осадочно-метаморфического генезиса. По изотопным данным, упомянутые карбонатные породы КМА сопоставимы с таковыми в Криворожском и Белозерском месторождениях УЩ.

2. Аномально "тяжелый" изотопный состав углерода (от  $+5,9$  до  $+9,0$  ‰) обнаружен в доломитах Висловского железорудного месторождения КМА, такой же диапазон  $\delta^{13}\text{C}$  ( $+6,0$  ÷  $+9,8$  ‰) установлен ранее для доломитов верхней свиты Кривбасса. "Тяжелый" изотопный состав углерода доломитов, по-видимому, свидетельствует об участии битуминозных образований в преобразовании исходных карбонатных осадков.

3. На контакте с сиенитами атаманского комплекса находятся карбонаты с наиболее высоким значением  $\delta^{13}\text{C}$  ( $+11,9$  ÷  $+12,5$  ‰). Возможно, в их образовании принимала участие углекислота, образованная в процессе декарбонатизации мраморизованных известняков при внедрении сиенитов.

4. Карбонаты железа (сидериты, сидероплециты) в железисто-кремнистых породах имеют широкий диапазон значений  $\delta^{13}\text{C}$  (от  $-18,5$  до  $-5,7$  ‰) и  $\delta^{18}\text{O}$  (от  $17,8$  до  $27,0$  ‰), отражающий разнообразие условий минералообразования и источников углерода.

5. Графиты в углеродистых сланцах и плагиогранито-гнейсах имеют значения  $\delta^{13}\text{C}$  от  $-31,7$  до  $27,5$  ‰, характерные для биогенного углерода. В сланце карбонат-кварцевого состава графит несколько обогащен изотопом  $^{13}\text{C}$  вследствие изотопного обмена между карбонатными и органическими формами углерода. О смешанном биогенно-абиогенном составе углерода графитов свидетельствуют значения  $\delta^{13}\text{C}$  ( $-22,6$  ÷  $-21,8$  ‰) в графитах плагиогранито-гнейсов, находящихся возле глубинного разлома. Наличие графитов двух генетических групп наблюдается и в графитсодержащих породах УЩ. В целом вариации  $\delta^{13}\text{C}$  графита в докембрийских образованиях КМА и УЩ подобны.

6. Для карбонатитов Дубравинского массива и Западно-Чернянской зоны характерны незначительные вариации изотопного состава углерода (от  $-9,5$  до  $-5,0$  ‰) и большие для кислорода ( $6,0$  ÷  $15,2$  ‰). Вариации  $\delta^{18}\text{O}$ , за некоторым исключением коррелируются с глубиной формирования карбонатитов. Обогащение карбонатитов изотопом  $^{18}\text{O}$ , возможно, связано с понижением температуры или диссоциацией сидеритовой составляющей в карбонатитовом расплаве. Изотопный состав углерода дубравинских карбонатитов соответствует изотопным характеристикам глубинного углерода. Согласно изотопным данным, карбонатиты Дубравинского массива сопоставимы с карбонатитами Черниговской зоны в Приазовье.

*Поступила 16.11.2011.*

1. Багдасаров Ю.А., Банникова Л.А., Ивановская И.Н. Изотопный состав углерода сосуществующих гранитов и карбонатов из карбонатитов Черниговской зоны (Приазовье) и некоторые черты их генезиса // Докл. АН СССР. — 1982. — 262, № 4. — С. 967–970.
2. Багдасаров Ю.А., Вороновский С.Н., Овчинникова Л.В. Особенности геологического положения и радиологический возраст нового проявления карбонатитов в районе КМА // Там же. — 1985. — 282, № 2. — С. 404–408.
3. Белевцев Я.Н., Жуков Ф.И., Оверчук В.М. и др. Вариации состава углерода и серы в процессе образования пород Криворожского бассейна // Тез. докл. VIII Всес. симп. по стабильным изотопам в геохимии. — М., 1980. — С. 90–91.
4. Борщевский Ю.А., Степанова Н.А. Изотопно-углеродные особенности диагенетических карбонатов из нефтеносных и битуминозных отложений // Тез. докл. VI Всес. симп. по стабильным изотопам в геохимии. — М., 1976. — С. 74–76.
5. Бочаров В.Л., Луговая И.П., Загитко В.Н. Изотопный состав кислорода и углерода апатитоносных карбонатитов КМА // Тез. докл. XI Всес. симп. по геохимии изотопов. — М., 1986. — С. 55–56.
6. Галимов Э.М. Геохимия стабильных изотопов углерода. — М.: Недра, 1968. — 222 с.
7. Галимов Э.М., Мигдисов А.А., Ронов А.Б. Вариации изотопного состава карбонатного и органического углерода осадочных пород в истории Земли // Геохимия. — 1975. — № 3. — С. 323–342.
8. Гнатенко О.В., Савченко Л.Т. Источники метасоматических растворов Желтореченского района (Северное Криворожье) по изотопным данным // ДАН УССР. — Сер. Б. — 1981. — № 2. — С. 20–23.
9. Голивкин Н.П., Жаворонкин Н.А. Геологическое строение кристаллического фундамента КМА // Железорудные формации докембрия КМА и их перспективная оценка на железные руды. — М.: Недра, 1982. — С. 9–57.
10. Жуков Ф.И., Гнатенко О.В., Савченко Л.Т. Источники рудообразующих веществ метаморфогенных месторождений урана по изотопно-геохимическим данным // Тез. докл. VIII Всес. симп. по стабильным изотопам в геохимии. — М., 1980. — С. 121–122.
11. Загитко В.Н., Луговая И.П. Использование изотопов кислорода и углерода для решения некоторых проблем геологии докембрия Украинского щита // Геохимия и рудообразование. — Вып. 13. — 1985. — С. 45–52.

## Сравнительная изотопная характеристика карбонатов и графитов

12. *Загнитко В.Н., Луговая И.П.* Изотопная геохимия карбонатных и железисто-кремнистых пород Украинского щита. — Киев: Наук. думка, 1989. — 316 с.
13. *Коржинский А.Ф., Мамчур Г.П.* Изотопный состав углерода графита и карбонатов из гнейсов архея Украинского щита как индикатор условий образования графита // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. — 1978. — Сер. II. — Ч. 107, вып. 4. — С. 442–448.
14. *Кривдик С.Г., Загнитко В.Н., Луговая И.П.* Изотопный состав минералов в карбонатитах Черниговского массива (Приазовье) как индикатор условий их образования // Минерал. журн. — 1997. — **19**, № 6. — С. 28–42.
15. *Лапин А.В., Луговая И.П., Загнитко В.Н., Гуцин В.Н.* Фракционирование изотопов углерода и кислорода в процессе эволюции карбонатитов. // Прогнозирование и оценка карбонатитов. — М.: АН СССР, 1989. — С. 96–120.
16. *Луговая И.П., Щербак Д.Н., Скобелев В.М., Мельниченко Б.Ф.* Изотопная характеристика щелочных метасоматитов докембрия Украины // Тез. докл. VIII Всес. симп. по стабильным изотопам в геохимии. — М., 1980. — С. 306–307.
17. *Мамчур Г.П., Пащенко В.Г., Лазыко Е.Е.* Первичный изотопный состав органического углерода в докембрии и условия графита // Там же. — С. 321–322.
18. *Половко Н.И., Сироштан Р.И., Бондарева Н.М. и др.* Карбонатные породы Украинского щита. — Киев: Наук. думка, 1965. — 150 с.
19. *Скобелев В.М., Мельниченко Б.Ф.* Эволюция изотопного состава серы и углерода в процессе формирования щелочно-карбонатных метасоматитов Желтореченского района // Геохимия и рудообразование. — 1982. — Вып. 10. — С. 35–44.
20. *Степанова Н.А., Медведовская Н.И.* Исследование изотопно-углеродных аномалий в карбонатах из угольных месторождений Донбасса // Тез. докл. VIII Всес. симп. по стабильным изотопам в геохимии. — М., 1980. — С. 250–251.
21. *Тимофеева Э.В., Донцова Е.И., Прохоров В.С.* Изотопный состав кислорода и углерода карбонатов железорудного комплекса КМА // Там же. — С. 154–155.
22. *Шабо З.В., Мамчур Г.П.* Исследование изотопного состава графита и карбонатов Завальевского месторождения // Докл. АН СССР. — 1973. — **209**, № 1. — С. 209–212.
23. *Щербак Н.П., Артеменко В.Г., Лесная И.М., Пономаренко А.Н.* Геохронология раннего докембрия Украинского щита. Протерозой. — Киев: Наук. думка, 2008. — 240 с.
24. *Щербак Н.П., Луговая И.П.* Генезис карбонатов в мраморах и кальцифирах Украинского щита по изотопным данным // Геол. журн. — 1978. — **38**, № 6. — С. 43–53.
25. *Becker R.H., Clayton R.N.* Carbon isotopic evidence for the origin of a banded iron-formation in Western Australia // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* — 1972. — **36**, № 5. — P. 577–595.
26. *Perry E.C., Tan F.C., Morey G.B.* Geology and stable isotope geochemistry of the Biwabing iron formation, Northern Minnesota // *Economic Geology.* — 1973. — **68**. — P. 1110–1125.

**Лугова І.П., Ларіков А.Л., Проскурко Л.І., Мороз В.С. Порівняльна ізотопна характеристика карбонатів і графітів Українського щиту та Воронезького кристалічного масиву.** Визначено ізотопний склад кисню та вуглецю карбонатитів Воронезького кристалічного масиву. Встановлено, що діапазон варіацій ізотопного складу кисню дубравинських карбонатитів корелює з глибиною їх формування. У карбонатитах приповерхневого залягання встановлено найбільші значення  $\delta^{18}\text{O}$  (12,2 ÷ 15,2 ‰), порівнювані з  $\delta^{18}\text{O}$  карбонатитів ділянки Бегим-Чокрак Чернігівського масиву. Значення  $\delta^{13}\text{C}$  дубравинських карбонатитів відповідають глибинному вуглецю. Наведено ізотопні дані щодо осадово-метаморфічних порід, розглянуті причини аномалій ізотопного складу вуглецю в деяких карбонатних породах докембрію Курської магнітної аномалії. Визначено ізотопний склад вуглецю та кисню в діагенетичних і епігенетичних карбонатах заліза. Відзначено наявність біогенного та змішаного біогенно-абіогенного вуглецю графіту у вуглецевих сланцях та плагіограніто-гнейсах архею та протерозою.

**Lugova I.P., Larikov A.L., Proskurko L.I., Moroz V.S. Comparison of the Isotopic Characteristics of Graphite and Carbonates of the Ukrainian Shield and Voronezh Crystalline Massif.** Determined the isotopic composition of oxygen and carbon of carbonatites for Dubravinskij massif of KMA. It is shown, that the range of variations in oxygen isotopic composition of carbonatites is correlated with the depth of their formation. In carbonatites of surface deposition, the highest values of  $\delta^{18}\text{O}$  (12,2 ÷ 15,2 ‰) are comparable to the  $\delta^{18}\text{O}$  in carbonatites of section Begim-Chokrak from Chernigovskij massif. The values of  $\delta^{13}\text{C}$  for carbonatites from Dubravinskij array corresponds to the depth origin carbon. Given the isotopic data of the sedimentary-metamorphic rocks, considered the causes of anomalies in the isotopic composition of carbon in some carbonate rocks of the Precambrian of KMA. Determined the isotopic composition of carbon and oxygen in the diagenetic and epigenetic iron carbonates. Noted the presence of biogenic and combined biogenic-abiogenic carbon in graphite of the carbonaceous shales and plagiogranite-gneisses of Archean and Proterozoic ages.