

УДК 553.9 (549.514.51)

СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И УСЛОВИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КВАРЦА ШУНГИТОВЫХ ПОРОД ОНЕЖСКОЙ СТРУКТУРЫ

А. В. Первунина*, **О. В. Мясникова**

*Институт геологии КарНЦ РАН, ФИЦ «Карельский научный центр РАН»
(ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, Республика Карелия, Россия, 185910),
aelita@krc.karelia.ru

Представлены результаты изучения кварца в шунгитовых породах Шуньгского, Зажогинского и Максовского месторождений в Онежской палеопротерозойской структуре, расположенной на Карельском кратоне в юго-восточной части Фенноскандинавского щита. Кремнезем является одним из основных компонентов шунгитовых пород ($C_{\text{орг}}$ 35–80 %) и лидитов ($C_{\text{орг}}$ до 5 %) и формирует в них две генерации – эпигенетический жильный кварц и аутигенный кварц. В породах сохранились признаки замедленного диагенеза органического и кремнистого вещества: высокая дисперсность минеральных обособлений, слабая раскристаллизованность, глобулярная и другие метаколлоидные формы выделений, что свидетельствует о коллоидной природе аутигенного кремнезема. Определены значения отношения $(\text{O/Si})_{\text{ат}}$ для морфологически различных выделений кварца в шунгитовых породах. Результаты исследования позволяют предположить, что структурные особенности аутигенного кварца возникли на ранних стадиях литогенеза в условиях активного взаимодействия с органическим веществом. Наиболее вероятно, органическое вещество частично или полностью сохранило связь с кремнистым веществом шунгитовых пород в процессе катагенетических преобразований.

Ключевые слова: палеопротерозой; шунгитовые породы; органическое вещество; кремнезем; коллоидная структура; стехиометрия

Для цитирования: А. В. Первунина, О. В. Мясникова. Структурно-морфологические особенности и условия кристаллизации кварца шунгитовых пород Онежской структуры // Труды Карельского научного центра РАН. 2023. № 2. С. 23–38. doi: 10.17076/geo1373

Финансирование. Финансовое обеспечение исследований осуществлялось из средств федерального бюджета на выполнение государственного задания КарНЦ РАН (№ 121040600173-1).

A. V. Pervunina*, O. V. Myasnikova. STRUCTURAL-MORPHOLOGICAL FEATURES AND CRYSTALLIZATION ENVIRONMENT OF QUARTZ IN SHUNGITE ROCKS OF THE ONEGA BASIN

Institute of Geology, Karelian Research Centre, Russian Academy of Sciences
(11 Pushkinskaya St., 185910 Petrozavodsk, Karelia, Russia), *aelita@krc.karelia.ru

The article reports the results of a study of quartz in shungite rocks of the Shunga, Zazhogino and Maksovo deposits in the Onega Paleoproterozoic Basin located in the Karelian Craton in the southeastern part of the Baltic Shield. Silica is one of the main components of shungite rocks (C_{org} 35–80 %) and lydites (C_{org} up to 5 %), in which it forms two morphological types: epigenetic vein quartz and authigenic quartz. The rocks retain signs of delayed diagenesis of organic and siliceous matter: high dispersion of mineral segregations, dyscrystalline mineral matter, globular and other metacolloidal forms of segregations, which indicates the colloidal origin of authigenic quartz. The values of the $(O/Si)_{at}$ ratio were determined for morphologically different segregations of quartz in shungite rocks. The results of the study suggest that the structural features of authigenic quartz arose during the early stages of lithogenesis in the context of active interaction with organic matter. Most likely, the organic matter partially or fully retained its bondage to the siliceous matter of shungite rocks in the process of catagenetic transformations.

Keywords: Paleoproterozoic; shungite-bearing rocks; organic matter; silica; colloform structure; stoichiometry

For citation: Pervunina A. V., Myasnikova O. V. Structural-morphological features and crystallization environment of quartz in shungite rocks of the Onega basin. *Trudy Karel'skogo nauchnogo tsentra RAN = Transactions of the Karelian Research Centre RAS*. 2023. No. 2. P. 23–38. doi: 10.17076/geo1373

Funding. The studies were financed from the federal budget through state assignment to KarRC RAS (#121040600173-1).

Введение

Комплексы пород Онежской палеопротерозойской структуры (Карельский кратон, ЮВ часть Фенноскандинавского щита), в составе которых находится шунгитовое вещество (ШВ), развиты в пределах людиковийского (1920–2100 млн лет) и калевийского (1800–1920 млн лет) надгоризонтов (рис. 1). ШВ – протерозойское органическое вещество (C_{org}), описывается как аморфное неграфитированное органическое вещество, состоящее из углерода с примесью N, O, S и H [Melezhik et al., 1999]. ШВ встречается в рассеянном и концентрированном виде в слоисто-осадочных и вулканогенных породах, а также в жилах и пленках. Породы Онежской палеопротерозойской структуры претерпели изменения в условиях зеленосланцевой фации метаморфизма [Онежская..., 2011; Melezhik et al., 2013].

В пределах Онежской палеопротерозойской структуры породы с ШВ преобладают в объеме верхней подсвиты заонежской свиты людиковийского надгоризонта. В разрезах заонежской свиты на разных стратиграфических уровнях выявлены девять горизонтов шунгитовых пород, перемежающихся с пирокластическими,

лавовыми образованиями и силлами долеритов (рис. 2). Условия осадконакопления и вулканизма Онежской палеопротерозойской структуры свидетельствуют о геодинамическом режиме, для которого характерно длительное и постепенное прогибание территории в начале палеопротерозоя, накопление мелководных морских и лагунных, затем континентальных отложений малой мощности вследствие незначительного поступления терригенного материала. По минеральному составу шунгитовые породы подразделяются на кремнистые – кремнистые сланцы, лидиты – черные непрозрачные кремнистые (в основном халцедоновые) породы, с небольшой примесью глинистого материала и тонко рассеянного ШВ; карбонатные – известняки, доломиты; алюмосиликатные – сланцы, алевролиты. Данные группы пород можно отнести к осадкам доманикоидного типа, различающимся составом органического вещества (ОВ) и минеральных компонентов [Вассоевич, 1967; Неручев и др., 1986; Баженова и др., 2012].

В целом шунгитовыми породами принято называть осадочные, вулканогенно-осадочные и хемогенные породы Онежской палеопротерозойской структуры с содержанием C_{org} от < 1 до

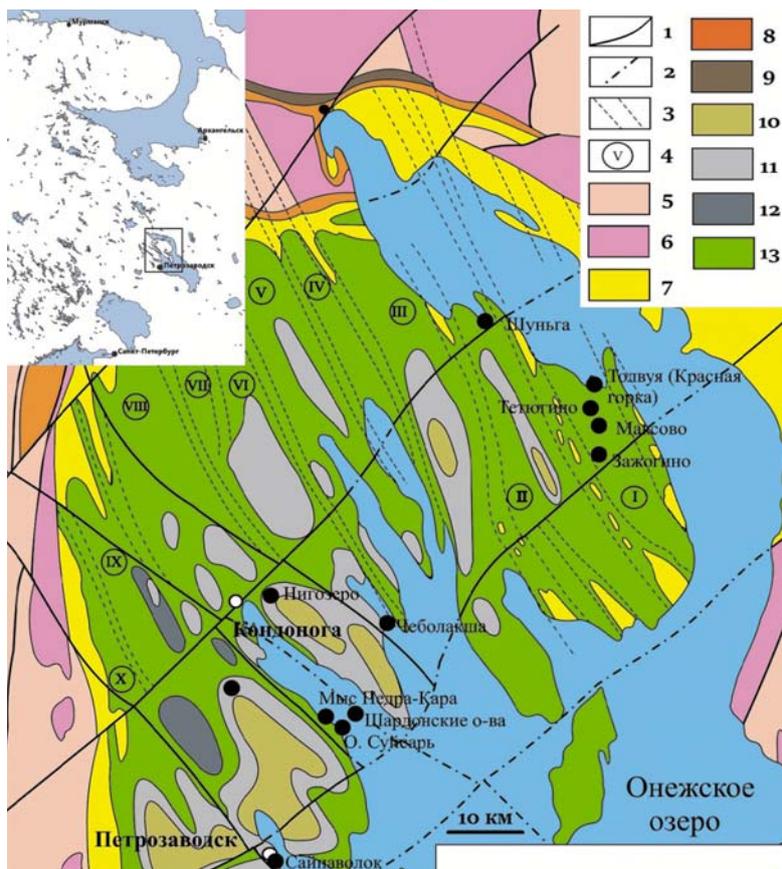


Рис. 1. Схематическая геологическая карта Онежской структуры [Филиппов, Дейнес, 2018б], с изменениями.

1, 2 – межблоковые разломы: 1 – установленные, 2 – предполагаемые; 3 – зоны тектонических нарушений; 4 – синклинали 2-го порядка: I – Толвуйская, II – Хмельозерская, III – Мягрозерская, IV – Кедрозерская, V – Ватнаволоцкая, VI – Илемсельгско-Мянсельгская, VII – Тивдийская, VIII – Кондопожская, IX – Задельская, X – Сунская; 5 – архейские комплексы, нерасчлененные; 6 – неархейские граниты; 7–12 – свиты: 7 – туломозерская, 8 – янгозерская и медвежьегорская, 9 – кумсинская и палеозерская, 10 – шокшинская, петрозаводская и вашозерская, 11 – кондопожская; 12 – суйсарская, 13 – заонежская. На врезке показано географическое положение Онежской структуры

Fig. 1. Schematic geological map of the Onega Basin [Filippov, Deines, 2018b], as amended.

1, 2 – interblock faults: 1 – established, 2 – assumed; 3 – zones of tectonic faults; 4 – synclinal structures of the second order: I – Tolvuyskaya, II – Khmelozero, III – Myagrozerskaya, IV – Kedrozerskaya, V – Vatnavolokskaya, VI – Ilemselgsko-Myanselgskaya, VII – Tivdiyskaya, VIII – Kondopoga, IX – Zadelskaya, X – Sunkaya; 5 – Archean complexes, undivided; 6 – Neoproterozoic granites; 7–12 – Formations: 7 – Tulomozero, 8 – Yangozero and Medvezhyegorsk, 9 – Kumsa and Paleozero, 10 – Shoksha, Petrozavodsk and Vashozero, 11 – Kondopoga; 12 – Suisari, 13 – Zaonega. The inset shows the geographical location of the Onega Basin

80 % [Органическое..., 1994]. При этом иногда в литературе используется деление шунгитовых пород на пять групп по содержанию свободного углерода в породе: I – более 80 %; II – 35–80 %; III – 20–35 %; IV – 10–20 %; V – менее 10 % [Борисов, 1956]. В соответствии с генетической классификацией [Филиппов, Первунина, 2008] шунгитовые породы разделены на четыре группы: с первично-осадочным сингенетичным ОВ

($C_{орг}$ 0,1–15 %) – сапропелитовые породы; со смешанным первично-осадочным и миграционным ОВ ($C_{орг}$ 0,5–80 %) – сапробитумолитовые породы; с миграционным ОВ ($C_{орг}$ 0,5–15 %) – битумолитовые породы; с переотложенным ОВ ($C_{орг}$ 0,5–5 %) – терригенные породы с переотложенным ОВ. Среди шунгитовых пород с высоким содержанием $C_{орг}$ выделяются шунгиты, в которых довольно часто присутствует

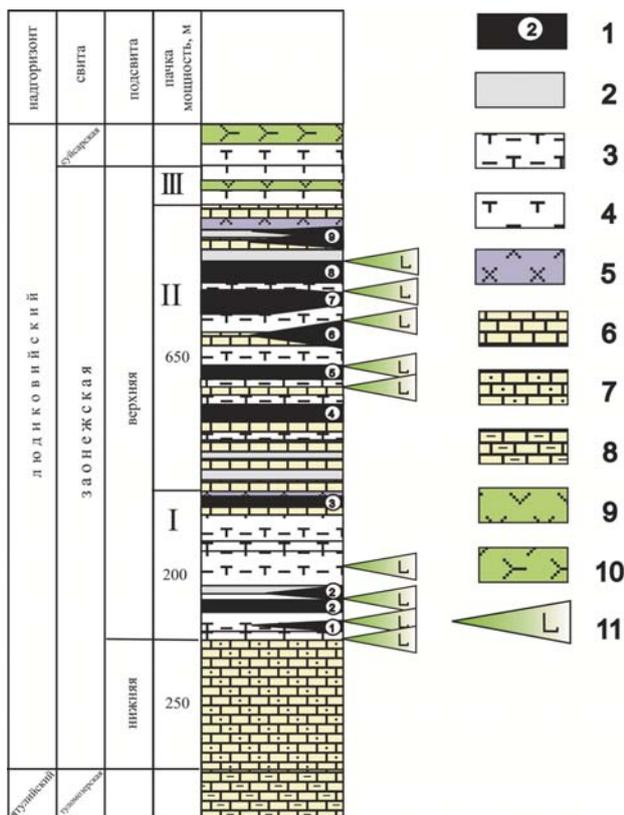


Рис. 2. Стратиграфическая колонка заонежской свиты людиковийского надгоризонта палеопротерозоя Карелии (2,1–1,92 млрд лет) [Органическое..., 1994; Онежская..., 2011]:

1 – горизонты шунгитовых пород; 2 – алевролиты; 3 – туфо-алевролиты; 4 – базальтовые туфы; 5 – лидиты; 6 – доломиты; 7 – карбонаты, сланцы; 8 – доломиты, алевролиты; 9 – базальты; 10 – основные и ультраосновные лавы суйсарской свиты; 11 – силлы долеритов.

Цифры в кругах – номера горизонтов шунгитовых пород: 1 – I горизонт, слоистые шунгитовые породы с прослоями туфов, C_{org} от 10 до 35 %; 2 – II горизонт, массивные и слоистые шунгитовые породы с прослоями карбонатных туфов, $C_{org} \sim 20$ %; 3 – III горизонт, слоистые шунгитовые породы с прослоями лидитов, C_{org} от 20 до 35 %; 4 – IV горизонт, шунгитовые породы с прослоями алевролитовых туфов, C_{org} от 20 до 35 %; 5 – V горизонт, алевролитовые и карбонатные шунгитосодержащие туфы, $C_{org} \sim 10$ %; 6 – VI горизонт, массивные, брекчированные и слоистые шунгитовые породы, $C_{org} > 35$ %; 7 – VII горизонт, слоистые, массивные, брекчированные шунгитовые породы, C_{org} от 10 до 35 %; 8 – VIII горизонт, слоистые шунгитовые породы, содержание свободного углерода колеблется от 10 до 35 %; 9 – IX горизонт, лидиты, шунгитосодержащие доломиты $C_{org} < 10$ %

Fig. 2. Stratigraphic column of the Zaonega Formation of the Ludicovian Superhorizon of the Paleoproterozoic of Karelia (2.1–1.92 Ga) [Organic..., 1994; Onezhskaya..., 2011].

1 – horizons of shungite rocks; 2 – siltstones; 3 – tuff siltstones; 4 – basalt tuffs; 5 – lydites; 6 – dolomites; 7 – carbonates, shales; 8 – dolomites, siltstones; 9 – basalts; 10 – basic and ultrabasic lavas of the Suisari Formation; 11 – dolerite sills. The numbers in circles are the numbers of horizons of shungite rocks: 1 – the horizon I, layered shungite rocks with interlayers of tuffs, C_{org} from 10 to 35 %; 2 – horizon II, massive and layered shungite rocks with interlayers of carbonate tuffs, $C_{org} \sim 20$ %; 3 – horizon III, layered shungite rocks with interbeds of lydites, C_{org} from 20 to 35 %; 4 – horizon IV, shungite rocks with interlayers of silty tuffs, C_{org} from 20 to 35 %; 5 – horizon V, siltstone and carbonate shungite-bearing tuffs, $C_{org} \sim 10$ %; 6 – horizon VI, massive, brecciated and layered shungite rocks, $C_{org} > 35$ %; 7 – horizon VII, layered, massive, brecciated shungite rocks, C_{org} from 10 to 35 %; 8 – horizon VIII, layered shungite rocks, free carbon content ranges from 10 to 35 %; 9 – horizon IX, lydites, shungite-bearing dolomites $C_{org} < 10$ %

антракосилит – метаморфизованный природный битум ($C_{org} > 90$ %), находящийся на метаантрацитовой стадии углефикации [Филиппов, 2013]. В настоящее время не существует единообразия в терминологическом определении, и в научной литературе можно встретить термины: «углеродсодержащие породы», «шунгитовые породы», «шунгитоносные породы», «шунгиты». Следует отметить, что термин «шунгит» приобрел бытовое значение и применяется ко всем углеродсодержащим (черного цвета) породам Карелии [Дейнес и др., 2021].

Кремнезем является основной составляющей лидитов (C_{org} до 5 %) и шунгитовых пород (C_{org} 35–80 %). Исследование минералов кремнезема имеет большое значение для выяснения генезиса пород, разработки новых направлений практического использования, решения проблем обогащения (получения концентратов ШВ), обоснования факторов повышения сорбционной активности углеродсодержащих пород при термической обработке. Цель данного исследования –

выявление закономерности взаимодействия ШВ и аутигенного кремнезема, что позволяет в дальнейшем определить генетические признаки формирования месторождений шунгитовых пород. Задачами настоящего исследования являются установление структурных особенностей различных типов шунгитовых пород, оценка соотношения ШВ и аутигенного кремнезема, определяющего тип природных соединений кремний–кислород–углерод, а также влияния содержания C_{org} на стехиометрические коэффициенты.

Геологическая характеристика объектов

Месторождения шунгитовых пород расположены в пределах Заонежского шунгитоносного района Онежской палеопротерозойской структуры Карельского кратона ЮВ части Фенноскандинавского щита. Наиболее значимые локализованы в Загогинском рудном поле общей площадью более 600 кв. м, в пределах которого сосредоточено около 30 % ресурс-

ного потенциала шунгитовых пород [Михайлов, Леонтьев, 2006].

Шунгское месторождение локализовано в окрестностях пос. Шуньга в северо-восточном замыкании крупной Хмельозерской синклинали и приурочено к девятому горизонту шунгитовых пород заонежской свиты. Породы месторождения формируют синформу, вытянутую с северо-запада на юго-восток. Углы падения пластов в западном борту структуры достигают 40–45°, на востоке – 12–15°, развиты мелкие гофрированные складки с амплитудой 4–5 м и шириной складок до 25–30 м [Рябов, 1948]. Позднее установлено, что разведанная часть месторождения локализована в северо-восточном крыле антиклинальной складки, частично срезанной эрозией [Филиппов, Дейнес, 2018a]. Месторождение сложено ритмично переслаивающимися породами шунгит-доломит-лидитового комплекса. В разрезе также присутствуют туфоалевролиты и жилы антраксолита. Шунгиты (сапробитумолиты) подстилаются шунгитоносными алевролитами, в ряде случаев будинированными доломитами [Онежская..., 2011]. Особенности Шунгского месторождения заключаются в резкой смене по вертикали и латерали фациальных разновидностей пород, в отсутствии постепенных переходов между лидитами и доломитами, лидитами и шунгитами, доломитами и шунгитами. В составе шунгитовых (сапробитумолитовых) пород месторождения преобладают свободный углерод, кварц, серицит, хлорит, пирит, реже присутствуют кальцит и ярозит. В слоистых разновидностях шунгитовых пород преобладают альбит, гидрослюда, пирит, иногда встречается сфалерит. Пирит нередко замещается ярозитом. Лидиты состоят из $C_{орг}$ (до 5 %) и кварца (до 95 %), в небольшом количестве присутствует серицит. Минеральный состав карбонатных пород – кальцит, доломит, в незначительном количестве встречаются серицит, кварц, биотит, альбит, сульфиды. В составе пород – $C_{орг}$ (20–30 %), который заполняет свободное пространство между кристаллами доломита.

В пределах Зажогинского рудного поля наиболее изучены месторождения Зажогинское и Максовское. Месторождения локализованы в ядре Толвуйской структуры, приурочены к шестому горизонту заонежской свиты.

Характерной особенностью структурного строения Максовского месторождения является антиклинальная складка, сформировавшаяся по шунгитовым породам и частично срезанная эрозией. Ось складки вытянута в северо-западном направлении. Северо-западное и юго-западное крылья структуры обрам-

ляют силл долеритов. Породы месторождения представлены слоистыми, массивными и брекчированными разновидностями шунгитовых пород. Слоистые разновидности встречаются в подошвенной части и на участках выклинивания тела залежи. В северо-западной части установлены щелочно-железо-магнезиальные метасоматиты, сформировавшиеся по шунгитовым породам месторождения [Кулешевич и др., 2019]. На уровне эрозионного среза преобладают брекчированные разновидности шунгитовых пород, которые составляют около 54 % объема залежи. В центральной части структуры развиты массивные разновидности шунгитовых пород. Содержание кремнезема в шунгитовых породах залежи составляет до 20 %.

Породы Зажогинского месторождения слагают срезанную эрозией асимметричную антиклинальную складку с углами падения крыльев от 10° до 70°.

Месторождение сложено массивными шунгитовыми породами в подошвенной части и брекчированными разновидностями в кровельной части залежи. Границы текстурных разновидностей нечеткие. Ядро складки сложено лидитами и туфами. Подстилают залежь базальтовые и карбонатные туфы, туфоалевролиты, доломиты и базальты. В кровельной части породы разбиты трещинами катаклаза, которые заполнены кварцем, серицитом, пиритом, реже кальцитом. Также присутствует антраксолит. Среднее содержание $C_{орг}$ в породах – около 30 %. Минеральный состав пород Зажогинского месторождения идентичен Максовскому, однако отличается меньшим содержанием $C_{орг}$, пирита и более высоким содержанием кварца [Михайлов, Купряков, 1985].

Обзор предшествующих исследований

Высокое содержание кремнезема в шунгитовых породах обнаружено в лидитах – около 95 % и шунгитах ($C_{орг}$ 25–45 %) – 36–60 %. Криптокристаллическая микрогранобластовая структура минералов кремнезема впервые была установлена в лидитах, размер зерен 0,002–0,007 мм, иногда это округлые стяжения размером 0,05–0,10 мм, сложенные тонкозернистым кварцем с ШВ [Горлов, Калинин, 1967].

В шунгитовых породах Зажогинского месторождения отмечено, что метаколломорфный кремнистый и кремнисто-углеродистый материал присутствует в виде губчатой массы и микропрожилков. В брекчированных породах цемент преимущественно кварцевый, границы обломков часто расплывчатые, перистые за счет мелких трещин, заполненных кварцем.

В цементе обычны реликты коллоидных структур – кольца ШВ чередуются с кольцами тонкозернистого кварца с волнистым погасанием [Фирсова, Шатский, 1988].

В работах [Исаев и др., 2004; Ануфриева, Ожогина, 2007] установлен следующий минеральный состав шунгитовых пород (в %): кварц – 37; микроклин – 2; сидерит – 0,5; доломит – 0,6; гидрослюда – 4; пирит – 2,5; рентгеноаморфная фаза – 53. Кварц представлен в виде обломков алевритовой и псаммитовой размерности с пленками ШВ на неровной поверхности. Главный компонент породы – органический углерод, по отношению к кремнезему присутствует в подчиненном количестве.

Методом электронной микроскопии изучены пленки ШВ на гранях крупных кристаллов минеральной фазы шунгитовых пород. Толщина пленок 20–50 нм, протяженность – до 50 мкм [Ковалевский, 1994]. В исследовании Ван Зулена [Van Zuilen et al., 2012] методом спектроскопии комбинационного рассеяния установлено, что на поверхности глобулярных зерен кварца (размер 300 нм), входящего в состав шунгитовых пород, наблюдаются сплошные пленки ШВ толщиной 7–35 нм, соответствующей 20–100 графеновым слоям. Зерна состоят из более мелких кристаллитов диаметром 40–60 нм, в составе которых присутствует достаточно равномерно рассеянный углерод. Пленки сформированы из полярных групп ароматических углеводородов, которые были сорбированы силанольными группами ($Si-O^-$).

Кварц в шунгитовых породах имеет разную степень кристалличности. В работе [Садовничий и др., 2016] приведены результаты рентгенографического исследования эпигенетического кварца из прожилков в шунгитовых породах (шестоватые агрегаты), кварца из лидитов и шунгитовых пород и кварца из цемента брекчированных пород. Авторами установлено, что кварц первой морфологической разновидности, структурные параметры которого близки к параметрам хемогенного кварца, отличается от эпигенетического минимальными значениями индекса кристалличности (ИК). Значения ИК кварца в лидите – 6,1; в шунгитовых породах – 6,3; в прожилках и цементе брекчий – соответственно 7,9 и 7,5. Другим рядом исследователей определены более низкие, но близкие между собой значения ИК кварца шунгитовых пород (4,3–4,7) и лидитов (4,5) [Бискэ и др., 2006]. В шунгитовой породе ($C_{орг}$ 25–45 %) установлена структура кремнезема, похожая на структуру синтетических силикатных материалов, получаемых из коллоидных суспензий с фрактальной поверхностью частиц [Кривандин и др., 2000].

Таким образом, некоторые из приведенных фактов свидетельствуют, что кварц шунгитовых пород имел коллоидную природу, а его кристаллизация была замедленной.

Материалы и методы

Материалом для исследования послужили 44 образца шунгитовых пород, отобранные на месторождениях Максовское, Зажогинское и Шуньгское.

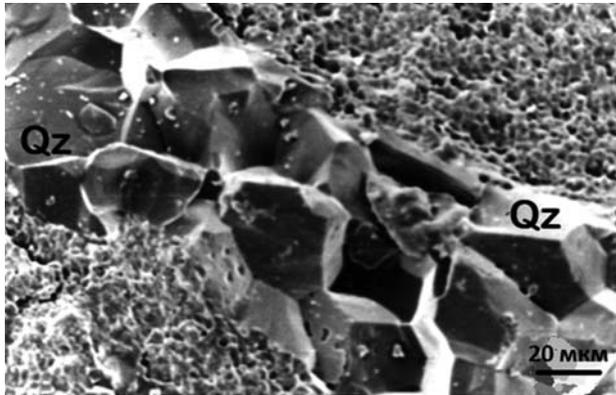
Исследования выполнены в Центре коллективного пользования КарНЦ РАН. Минералого-петрографические и структурно-текстурные особенности разновидностей пород исследовались в шлифах с применением оптической и сканирующей микроскопии. Определение состава минералов проведено с использованием системы рентгеновского энергодисперсионного микроанализа Oxford INCA Energy350 и сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega II LSH. Ускоряющий потенциал составлял 20 кВ, диаметр электронного пучка при элементном анализе – 100 нм. Анализ химического состава выполнен на напыленных бериллием образцах методами площадного и точечного сканирования с разрешением до 3 нм.

Результаты и обсуждение

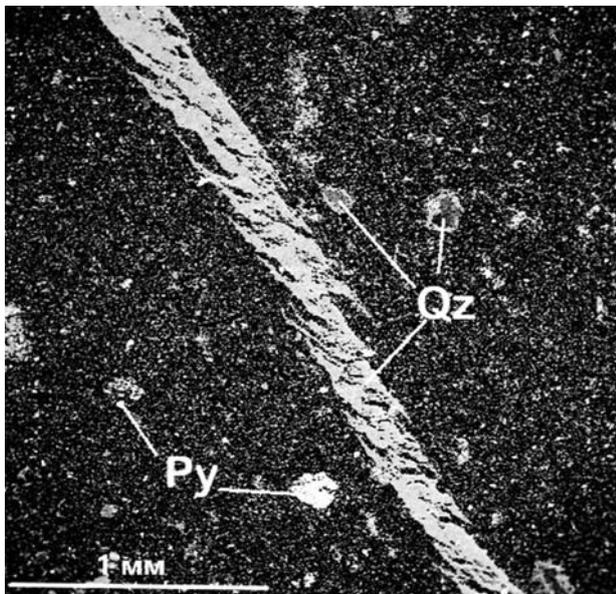
В работе приведены результаты исследования структурных особенностей лидитов и шунгитовых пород Шуньгского ($C_{орг}$ 35–80 %), Зажогинского ($C_{орг}$ ~ около 30 %) и Максовского ($C_{орг}$ 25–45 %) месторождений, нацеленные на выявление морфогенетических особенностей нахождения в них кварца. Основными минералами шунгитовых пород и лидитов являются кварц, серицит, хлорит, пирит, реже – кальцит, ярозит. Шунгитовые породы Зажогинского рудного поля отличаются от пород Шуньгского месторождения большим содержанием минеральной фазы и большей долей кварца по отношению к серициту.

Минералого-петрографическими исследованиями авторов в шунгитовых породах выявлены две генерации кварца: эпигенетический и аутигенный. Эпигенетический кварц имеет кристаллическую форму, входит в состав цемента брекчированных шунгитовых пород, заполняет жилы, миндалины и трещины синерезиса в шунгитовых породах и лидитах Шуньгского, Зажогинского и Максовского месторождений. Прожилки эпигенетического кварца с кристалломорфной структурой наблюдаются в органокремнистом матриксе шунгитовых пород с метаколломорфным строением

(рис. 3, а, б). Это изометричные, хорошо ограниченные кристаллы размером до 20 мкм. Трещины между кристаллами заполнены миграционным ШВ. Сингенетический кварц здесь представлен слабоограниченными кристаллами,



а



б

Рис. 3. Эпигенетический кварц в шунгитовых породах: а) жильный кварц с кристалломорфной структурой в метаколлоформном органокремнистом матриксе, формирующем пористую массу. Месторождение Шуньга. Пришлифованный срез. СЭМ; б) прожилковое выделение кварца в органокремнистом матриксе. В пористой массе вмещающей породы наблюдаются округлые включения пирита и кварца с пиритовой оторочкой. Максовское месторождение. Полированный шлиф. Qz – кварц; Py – пирит

Fig. 3. Epigenetic quartz in shungite rocks:

а) vein quartz with a crystallomorphic structure in a metacolloform organic-siliceous matrix forming a porous mass. Shunga deposit. SE; б) quartz veinlet in a metacolloform organic-siliceous matrix. In a porous mass of the host rock, there are nodules with pyrite and quartz with a pyrite flap. Maksovo deposit. BSE.

Qz – quartz; Py – pyrite

формирующими пористую массу – органокремнистый матрикс. Аутигенный кварц шунгитовых пород и лидитов в отдельных случаях образует близкие к изометричным выделения, состоящие из блоковых и пластинчатых агрегатов (рис. 4).

В лидитах сохранились признаки коллоидной природы кварца. Встречается метаколломорфная структура с реликтовыми кристаллами кварца. Шагреневая поверхность блоков кварцевых зерен иногда покрыта неравномерной углеродистой пленкой, образовавшейся вследствие миграции ОВ (рис. 5, а). Соединение агрегатов в одной плоскости приводит к появлению характерных для коллоидных структур ступенчатых образований, характерных для новакулитового типа. Кварц представлен пластинчатыми агрегатами, отделенными друг от друга цепочками пор, которые иногда соединяются. Смешанная метаколломорфно-глобулярная структура представлена округлыми или удлинёнными агрегатами кварца (рис. 5, б). В породе наблюдаются глобулы размером от 5 до 10 мкм, имеющие многослойные оторочки ШВ (0,3 мкм, реже до 2 мкм), часто

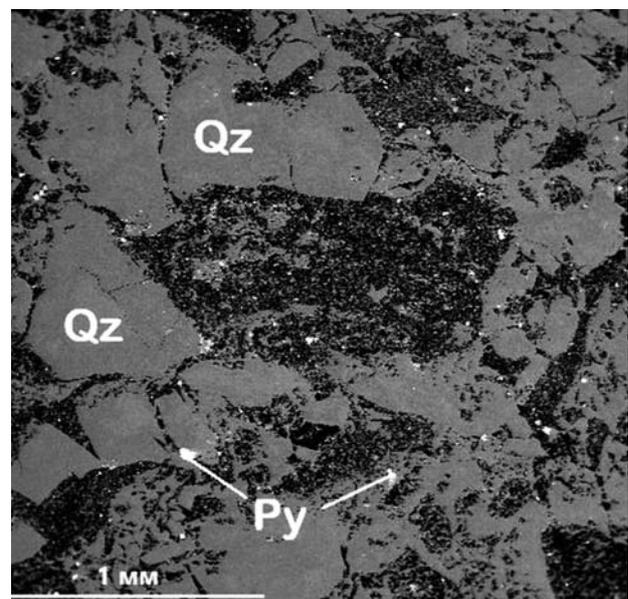


Рис. 4. Метаколломорфная структура в шунгитовой породе. Максовское месторождение.

Блоковый тип с пластинчатыми агрегатами аутигенного кварца (серое) в органокремнистом матриксе. Полированный шлиф. СЭМ.

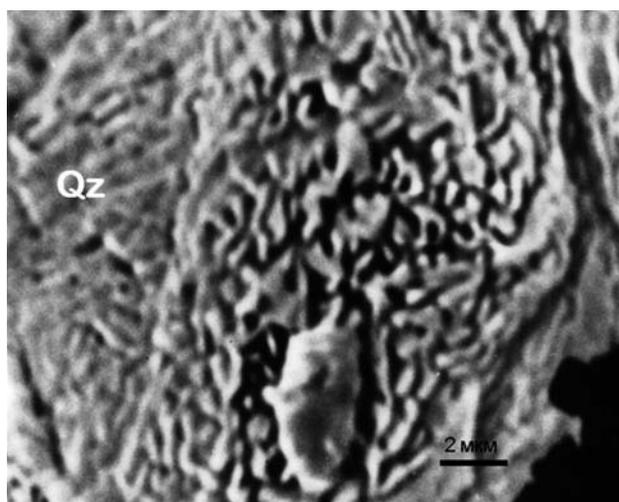
Qz – кварц; Py – пирит

Fig. 4. Metacolloform structure in shungite rock. Maksovo deposit.

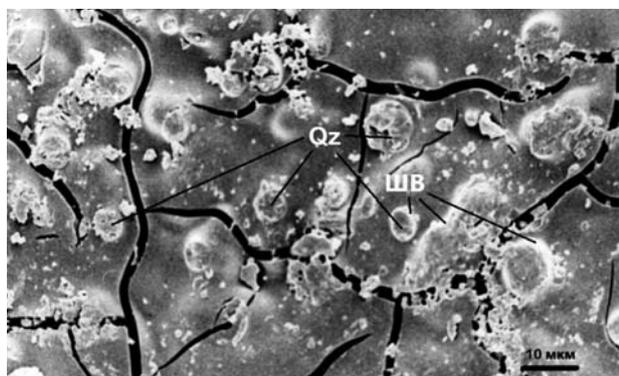
Block type with lamellar aggregates of authigenic quartz (gray) in an organic-siliceous matrix. BSE.

Qz – quartz; Py – pyrite

незамкнутые и размытые. Прослеживается начало процесса зарождения парных глобул, их агрегатов – зародышей ступеней, образование общей оторочки ШВ для агрегата: отделение и перемещение к границам формирующегося агрегата. Заметны трещины дегидратации – синерезиса с оторочками ШВ (рис. 5, б). В одном микрообъеме могут присутствовать разные формы кварцевых агрегатов: блоки, зародыши зерен, ступенчатые агрегаты, натечные образования. ШВ образует оболочки вокруг зародышей блоков и по краям слоев агрегата.



а



б

Рис. 5. Микроструктура лидита. Шуньгское месторождение. СЭМ:

а) метакolloморфная структура с реликтами пластинчатых агрегатов аутигенного кварца. Пришлифованный срез; б) метакolloморфно-глобулярная структура с округлыми узелками аутигенного кварца и трещинами синерезиса. Пришлифованный срез.

Qz – кварц (серое); ШВ – шунгитовое вещество (светлое)

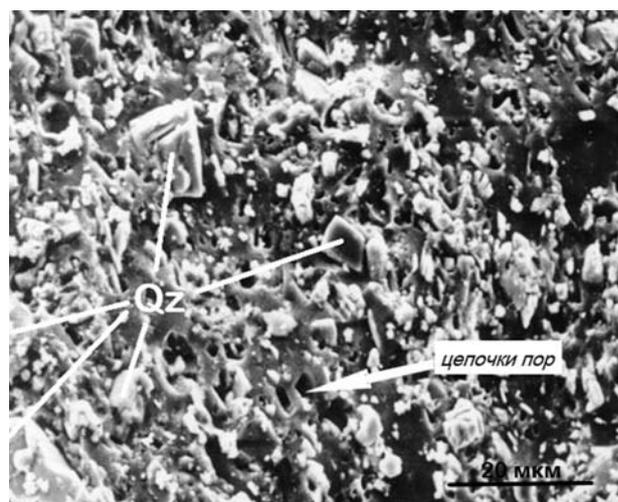
Fig. 5. Microstructure in lydit. Shunga deposit. SE:

а) metacolloform structure with relics of lamellar aggregates of authigenic quartz; б) metacolloform globular structure with nodule authigenic quartz and syneresis cracks.

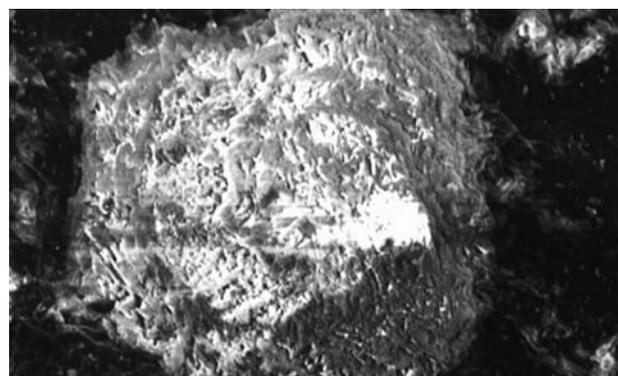
Qz – quartz (gray); ШВ – shungite matter (light)

В процессе роста блоков ОВ вытесняется за их пределы и обособливается в виде самостоятельных глобул.

Минеральное вещество шунгитовых пород Шуньгского месторождения представлено преимущественно в виде блоков плохо ограниченных кристаллов кварца с цепочками пор в колломорфном органокремнистом матрице (рис. 6, а). Иногда кварц образует близкие к изометричным глобулярные выделения, состоящие из тонких, связанных между собой пластинок (рис. 6, б). Глобулярную структуру



а



б

Рис. 6. Метакolloморфная структура в шунгитовых породах. Шуньгское месторождение. СЭМ:

а) реликты слабо ограниченных кристаллов аутигенного кварца блокового (новакулитового) типа с цепочками пор в органокремнистом матрице. Пришлифованный срез; б) глобулярный кварц в органокремнистом матрице. Пришлифованный срез.

Qz – кварц

Fig. 6. Metacolloform structure in shungite rocks. Shunga deposit. SE:

а) relics of weakly faceted authigenic quartz crystals of the block (novaculite) type with pores in an organic-siliceous matrix; б) globular quartz in an organic-siliceous matrix.

Qz – quartz

слагают округлые или удлинённые кремнистые частицы размером от 5 мкм и больше, имеющие многослойные, незамкнутые оторочки ШВ. На поверхности кремнистых глобул описаны также ребристые образования, представленные низкотемпературным кристобалитом, образующимся при кристаллизации из аморфного кремнезема (структурированного геля) [Муравьев, 1975].

Шунгитовые породы Зажогинского рудного поля характеризуются разнообразием структур кремнистого вещества. В брекчированных разновидностях кварц заполняет трещины и пространство между обломками органокремнистых пород с колломорфной структурой (рис. 7). Массивные шунгитовые породы имеют преимущественно метаколломорфную структуру. Иногда кварц встречается в форме глобул, на поверхности которых развиты пленки ШВ (рис. 8, а). Также наблюдаются жеоды диаметром 0,1–2 мм, заполненные органокремнистым веществом. На стенках жеод отмечаются концентрически-зональные структуры, образованные чередующимися слоями ШВ и криптокристаллического кремнезема (рис. 8, б). Сферические образования в шунгитовых породах являются характерной особенностью углеродисто-кремнистого агрегата [Бискэ, 2007]. Миндалевидные обособления органокремнистого вещества также имеют зональное и зонально-колломорфное строение, обусловленное чередующимися слоями кварц-шунгитового состава с различным содержанием ШВ (рис. 8, в). Внешняя оторочка имеет кремнистый состав, отмечается значительное количество глобул кварца. В целом в массивных шунгитовых породах структуры старения геля проявляются в виде шагреновой поверхности глобул и извилистых прожилков, заполненных кремнеземом. Установлено как минимум три генетических типа ШВ: 1) пленки вокруг микрокристаллических кварцевых обособлений (рис. 8, г); 2) миграционное, концентрической или глобулярной формы, обособленное от минерального вещества; 3) ШВ, заполняющее трещины синерезиса.

В шунгитовых породах часто встречаются смешанные типы структур, например глобулярно-кристалломорфная, метаколломорфно-глобулярная и т. п. (рис. 9, а, б). Такие структуры обычно представлены округлыми или удлинёнными глобулами (от 5 до 30 мкм), имеющими оторочки ШВ. Прослеживается начало процесса зарождения парных глобул, их агрегатов, образование общей оторочки ШВ для агрегата и трещин дегидратации. Ото-

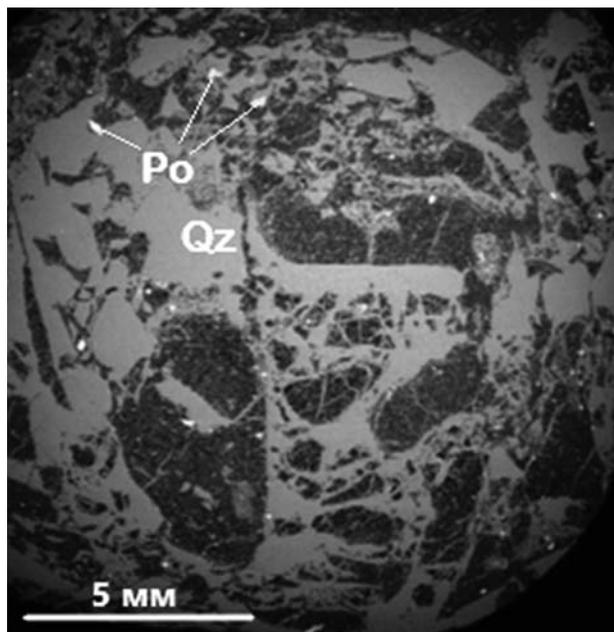


Рис. 7. Брежированная разновидность шунгитовых пород. Максовское месторождение. СЭМ.

Аутигенный кварц (серое) заполняет пространство между фрагментами органокремнистых пород с колломорфной структурой. Полированный шлиф.

Qz – кварц, Po – пирротин

Fig. 7. Brecciated shungite rocks. Maksovo deposit.

Authigenic quartz (gray) fills the space between fragments of organo-silicic rocks with a colloform structure. BSE.

Qz – quartz; Po – pyrrhotite

рочки ШВ на стенках некоторых трещин свидетельствуют о том, что процесс разделения органокремнистой смеси продолжался после усадки геля.

На основе более двухсот микрондовых измерений в изученных образцах определены отношения $(O/Si)_{ат}$ в агрегатах кварца лидитов и шунгитовых пород. Некоторые результаты наблюдений представлены на рис. 10 и в таблице. В выборку включены результаты точечного и площадного анализа кварца. В ходе анализа учитывалось наличие признаков кристаллизации вещества. В качестве признаков кристаллизации кремнистых пород использовались рекомендованные в [Хворова, Дмитрик, 1972]. Выделены четыре типа структур: *кристалломорфная* – в породе присутствует кварц с ясно выраженными гранями, *новакулитовая* – с признаками зарождения кристаллов кварца (полигональные блоки со слабоизогнутыми поверхностями), *колломорфная* – без выраженных границ между кремнистыми выделениями и *смешанная* – присутствуют признаки двух и более структурных разновидностей органокремнистых пород.

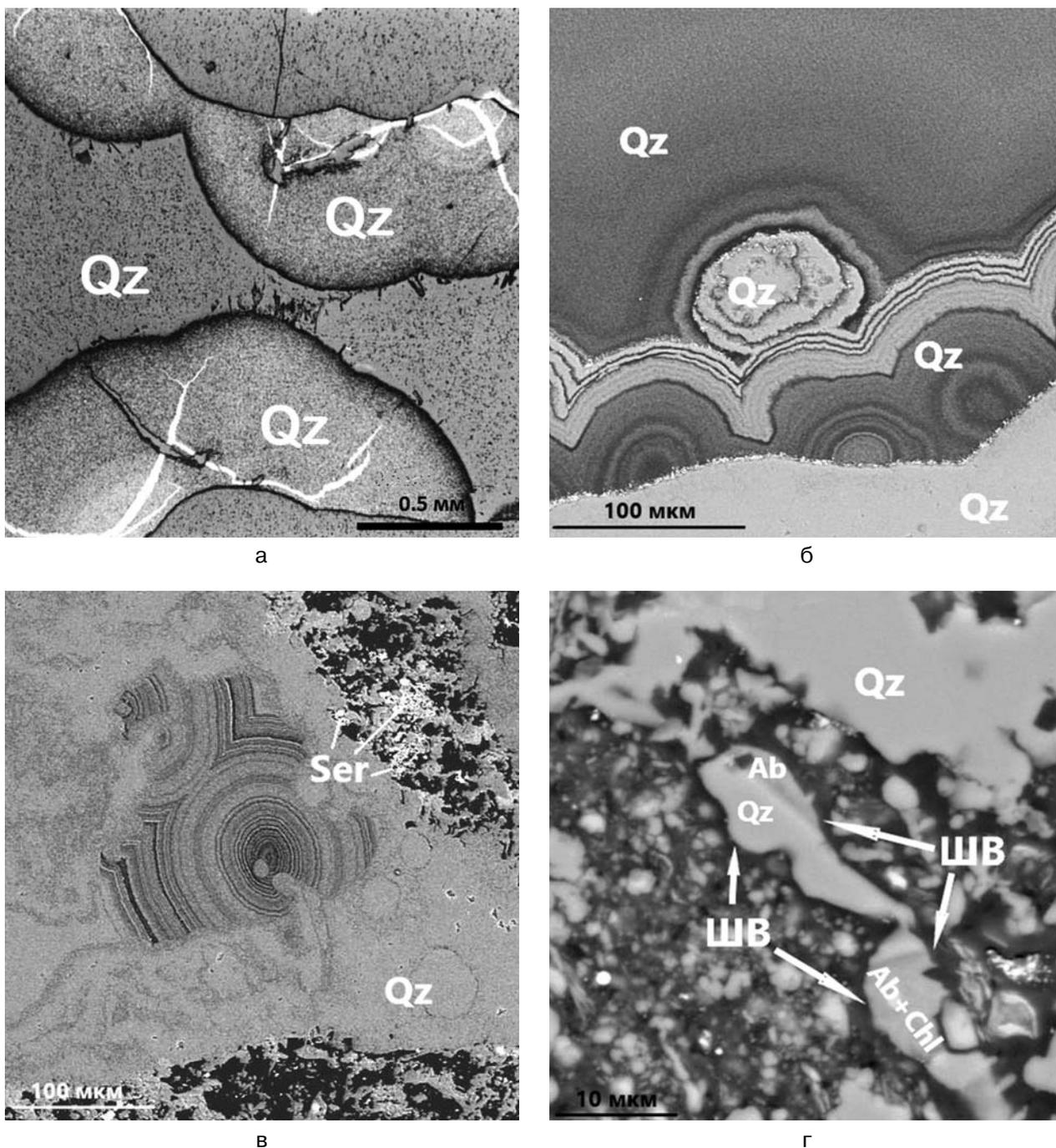


Рис. 8. Колломорфно-зональное строение массивной шунгитовой породы. Максовское месторождение. СЭМ:

а) концентрически-зональные сферолиты кварца с чередованием слоев органокремнистого состава прикреплены к стенкам жеоды. Полированный шлиф; б) глобулы аутигенного кварца с пленками ШВ (черное). Проходящий свет; в) концентрические слои сферолитов выполнены ШВ и кварцем. Полированный шлиф; г) миндалевидное выделение органокремнистой породы с колломорфным строением, обусловленным чередующимися слоями кварц-шунгитового состава с различным содержанием ШВ. Корродированная зональность указывает на многофазность проявления миграции ОВ. Полированный шлиф.

Qz – кварц, Ser – серицит, Ab – альбит, Chl – хлорит

Fig. 8. Colloform-zonal structure of massive shungite rock. Maksovo deposit. BSE:

a) concentric-zonal quartz spherulites with alternating organic-silicious layers attached to the walls of the geode; б) globules of authigenic quartz with shungite matter films (black); в) concentric layers of spherulites are filled with shungite matter and quartz; г) almond-shaped segregation of organic-silicious rock with a colloform structure due to alternating layers of quartz-shungite with different content of shungite matter. Corroded zoning indicates the multiphase of organic matter migration.

Qz – quartz, Ser – sericite, Ab – albite, Chl – chlorite

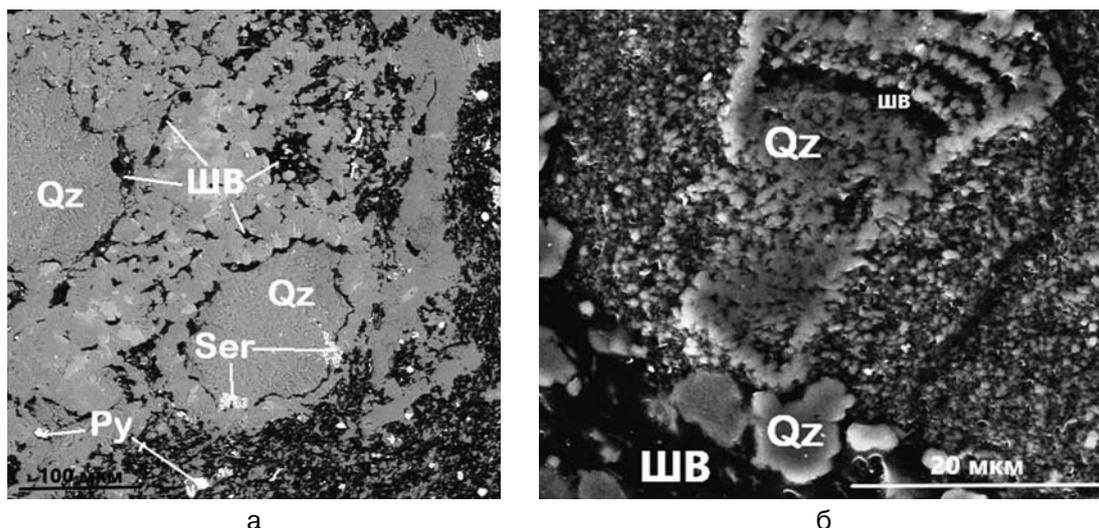


Рис. 9. Смешанные структуры в шунгитовых породах. Максовское месторождение. СЭМ:

а) метаколломерно-глобулярная структура с агрегатами глобул аутигенного кварца. Полированный шлиф; б) фрагмент глобулярно-кристалломорфной структуры с участками микрокристаллического аутигенного кварца, в трещинах – миграционное ШВ. Полированный шлиф.
Qz – кварц (серое); Ser – серицит; Py – пирит; ШВ – шунгитовое вещество

Fig. 9. Mixed structures in shungite rocks. Maksovo deposit. BSE:

а) metacolloform globular structure with aggregates of authigenic quartz globules; б) a fragment of a globular-crystalloform structure with areas of microcrystalline authigenic quartz, in cracks – migrated shungite matter.
Qz – quartz (gray); Ser – sericite; Py – pyrite; ШВ – shungite matter

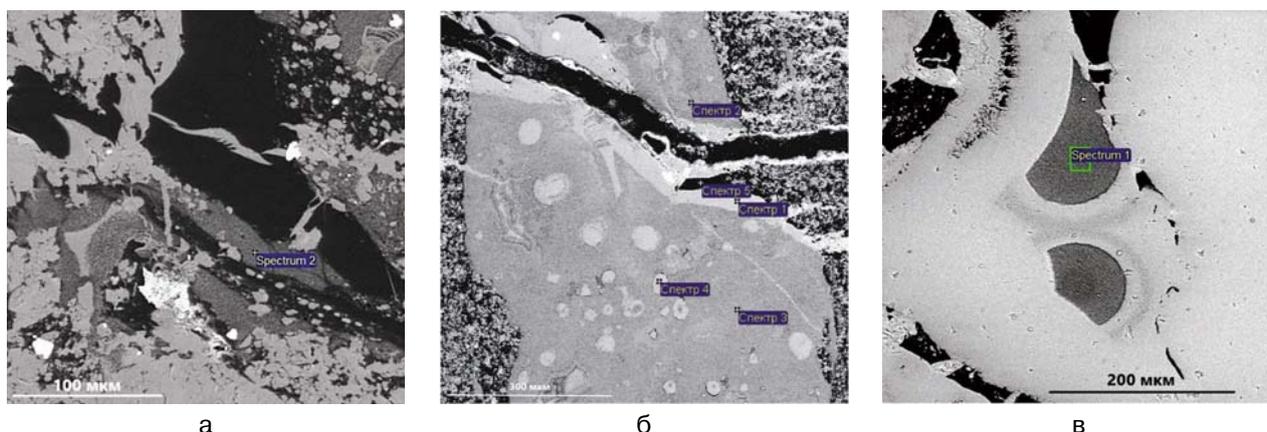


Рис. 10. Агрегаты кристалломорфных аутигенных минералов кремнезема с трещинами синерезиса, заполненными миграционным ШВ в органокремнистой породе. Загогинское месторождение. Результаты анализов приведены в таблице:

а) фрагмент колломорфной структуры зонального органокремнистого агрегата с проявлениями микрокристаллического кварца в основной массе, скважина № 201, Толвуйская структура; стехиометрическая формула не соответствует норме, $(O/Si)_{at} = 1,25$; б) микрокристаллический агрегат кварца в точках «Спектр 1» и «Спектр 4», стехиометрическая формула соответствует норме, $(O/Si)_{at} = 2$; глобулярно-кристалломорфная структура, микрокристаллический агрегат кварца с отдельными глобулами и фрагментами колломорфной структуры, в точках «Спектр 2» и «Спектр 3» стехиометрическая формула не соответствует норме, $(O/Si)_{at} = 2,39$ и $2,34$ соответственно; в) колломорфное органокремнистое включение в шунгитовой породе, в точке «Спектр 1» стехиометрическая формула не соответствует норме, $(O/Si)_{at} = 2,28$

Fig. 10. Aggregates of crystalline authigenic silica minerals with syneresis cracks filled with migrated shungite matter in organic-silicious rock. Zazhogino deposit. The results of the analyzes are given in Table:

а) a fragment of the colloform structure of a zonal organic-siliceous aggregate with microcrystalline quartz in the groundmass, drill hole No. 201, Tolvuya structure; the stoichiometric formula is beyond the norm, $(O/Si)_{at} = 1.25$; б) microcrystalline aggregate of quartz at the points 'Spectrum 1' and 'Spectrum 4', the stoichiometric formula corresponds to the norm, $(O/Si)_{at} = 2$; globular-crystalloform structure, microcrystalline aggregate of quartz with individual globules and fragments of a colloform structure, at the points 'Spectrum 2' and 'Spectrum 3' the stoichiometric formula is beyond the norm, $(O/Si)_{at} = 2.39$ and 2.34 , respectively; в) colloform organic-silicious inclusion in shungite rock, at the point 'Spectrum 1' the stoichiometric formula is beyond the norm, $(O/Si)_{at} = 2.28$

На графике зависимости отношения $(O/Si)_{at}$ от содержания углерода (рис. 11, а) выборка разделена на две части. Первая, в которой отношение $(O/Si)_{at}$ близко к стехиометрическому, но несколько больше 2, и вторая, фиксирующая положительную или отрицательную зависимость между $(O/Si)_{at}$ и содержанием

углерода. На рис. 11 (б) показана обратная корреляционная зависимость атомарных содержаний углерода и кремния. Значение коэффициента корреляции – 0,80. Выделяется группа образцов с отношением $(O/Si)_{at}$ меньше 2, для которой по сравнению с группой образцов с нормальным отношением $(O/Si)_{at}$

Микрозондовые определения химического состава в шунгитовых породах Зажогинского рудного поля (атомн. %)
 Microprobe definition of the chemical composition of the shungite rocks in the Zazhogino ore field (atomic %)

Номер образца Sample number	O	Si	C	S	Сумма Total	$(O/Si)_{at}$ $(O/Si)_{at}$
201-88 Site 8						
Спектр 2 Spectrum 2	55,63	44,37	-	-	100,00	1,25
P034 3-6 Site 6						
Спектр 1 Spectrum 1	68,11	31,89	-	-	100,00	2,14
Спектр 2 Spectrum 2	47,12	19,72	33,16	-	100,00	2,39
Спектр 3 Spectrum 3	53,29	22,78	23,93	-	100,00	2,34
Спектр 4 Spectrum 4	66,67	33,33	-	-	100,00	2,0
Спектр 5 Spectrum 5	7,34	-	92,45	0,06	99,55	
201-16 Site 3						
Спектр 1 Spectrum 1	30,49	13,33	56,18	-	100,00	2,29

Примечание. 201-88 – рис. 10, а; P034 3-6 – рис. 10, б; 201-16 – рис. 10, в. (-) – элемент не обнаружен.

Note. 201-88 – Fig. 10, а; P034 3-6 – Fig. 10, б; 201-16 – Fig. 10, в. (-) – element not found.

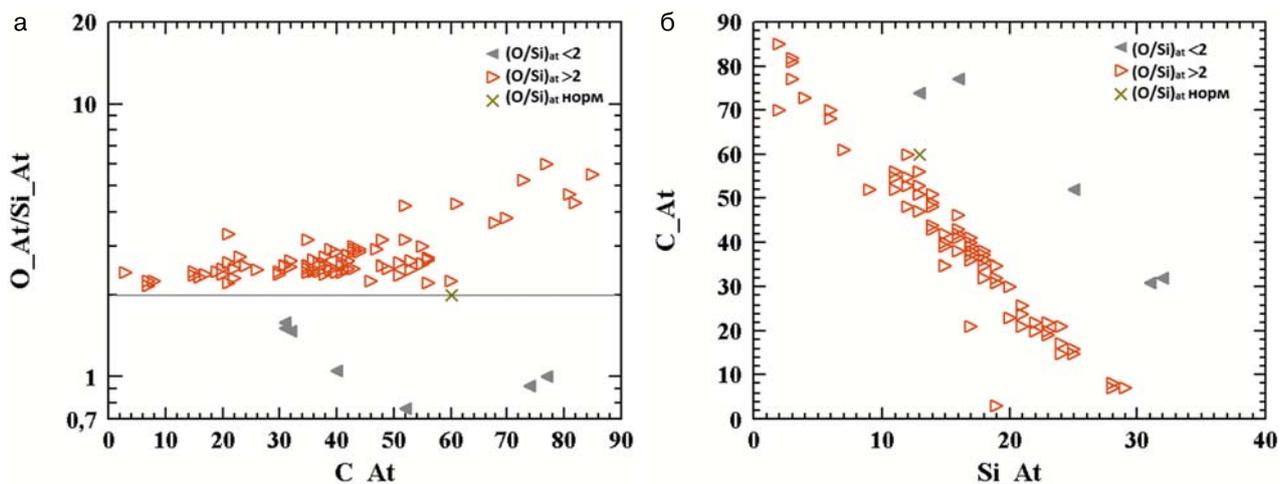


Рис. 11. Соотношение содержания атомных процентов кислорода, кремния и углерода в кварце в лидитах и шунгитовых породах:

а) график зависимости отношения $(O/Si)_{at}$ от содержания углерода; горизонтальная линия – нормальное соотношение $(O/Si)_{at}$; б) график зависимости содержания кремния от содержания углерода

Fig. 11. Proportions of the content of atomic percent's oxygen, silicium and carbon in minerals of the silica group lyditess and shungite rocks:

а) plot of $(O/Si)_{at}$ ratio of carbon content; horizontal line – normal ratio $(O/Si)_{at}$; б) plot of silicium content and carbon content

и больше 2 отмечаются более высокие значения содержания углерода. При наличии признаков кристаллизации отношение $(O/Si)_{ат}$ обычно приближается к 2. По результатам наблюдений, как правило, отношение $(O/Si)_{ат}$ в минеральном веществе лидитов меньше 2, а в шунгитовых породах больше 2. Можно предположить, что при вхождении в структуру SiO_2 полярных групп, содержащих кислород, отношение $(O/Si)_{ат}$ может быть больше 2, а при сорбции водным кремнеземом нормальных парафинов – меньше 2. Это происходит вследствие того, что для аморфного кремнезема характерно существование быстрорастворимого внешнего слоя, обогащение которого углеродом на стадии старения гидрогеля приводит к отклонению от нормального количественного соотношения между кислородом и кремнием [Чукин, 2008].

В результате проведенных исследований можно предположить, что кремнезем шунгитовых пород на стадии раннего диагенеза находился в виде коллоидных растворов. Это подтверждается микроструктурой кварца, характерной для коллоидно-осадочных пород – глобулярная форма, слабая раскристаллизованность, трещины синерезиса, метаколлоидные структуры, сферолиты. Кроме того, характерной чертой типичных химических реакций во многих коллоидных системах является несоответствие стехиометрических отношений [Чухров, 1936]. Высокая концентрация ОВ в растворенной форме и восстановительные условия осадконакопления – главные особенности формирования шунгитовых пород палеопротерозоя [Paiste et al., 2020]. Известно, что основная масса аутигенных минералов возникает вследствие определенных физико-химических условий осадконакопления, различий в значениях окислительно-восстановительного потенциала (Eh), pH и концентраций ионов [Страхов, 1960]. Также выявлена связь ШВ с аминокислотами, которые входят в состав полимерных компонентов ОВ, например, в диатомовых водорослях, или образуют устойчивые органоминеральные комплексы [Шанина, Голубев, 2010; Zhao et al., 2017]. Протошунгитовое ОВ оказывало сильное влияние на процессы преобразования водного кремнезема, затрудняло процессы кристаллизации, поэтому в шунгитовых породах преобладают коллоидная и глобулярная структуры – признаки замедленного катагенеза кремнезема из органомкремнистого геля. При умеренном содержании ОВ раскристаллизация кремнезема происходила быстро, с формированием кристалломорфной структуры.

Заключение

В шунгитовых породах и лидитах Шуньгского месторождения и месторождений Зажогинского рудного поля выявлены две генерации кварца: эпигенетический кристалломорфный и аутигенный с признаками коллоидной природы. Установлено несколько разновидностей структур органомкремнистых пород перечисленных месторождений: кристалломорфная, метаколлоидная, новакулитовая, глобулярная, а также смешанные типы. Кроме того, выделены признаки существования органомкремнистых соединений в шунгитовых породах, выраженных в тонком равномерном распределении ШВ в кремнистой матрице и формировании оторочек и пленок на шагреневой поверхности глобул и блоковых агрегатов кварца.

Слабая раскристаллизованность и глобулярная форма выделений кварца, наличие метаколлоидных структур являются признаками длительной кристаллизации на всех стадиях литогенеза из-за находящегося в составе породы ОВ, связывающего кремнезем и вероятно повлиявшего на катагенетические преобразования минерального вещества породы. В кварце, составляющем минеральную основу шунгитовых пород, установленное соотношение Si и O отличается от стехиометрической формулы SiO_2 . Это обусловлено тем, что внешний слой аморфного кремнезема на стадии старения гидрогеля обогащается углеродом, поэтому образуются силикатные структуры, для которых характерно отклонение соотношения $(O/Si)_{ат}$ от значения 2. Зафиксированные многочисленные примеры с отношением $(O/Si)_{ат}$ в шунгитовых породах, существенно отклоняющимся от стехиометрического, также свидетельствуют о хемосорбции водным кремнеземом ОВ как с кислородом, так и без кислорода. Особенности структуры минералов кремнезема закладывались в процессе эволюции водного кремнезема в присутствии растворенных форм ОВ.

Приведенные данные свидетельствуют, что накопление и последующая эволюция аутигенного кварца шунгитовых пород и лидитов находились в условиях тесного взаимодействия с ОВ. В коллоидных растворах образовались химические соединения кремнезема с ОВ. На стадии диагенеза в основу минеральной составляющей шунгитовых пород входил водный кремнезем, также присутствовало ОВ, вероятно, в виде растворенных органических кислот. На стадии катагенетических преобразований до раннего метаморфизма ОВ частично или полностью сохранило связь с кремнистым веществом.

Литература

- Ануфриева С. И., Ожогина Е. Г. Особенности минералого-аналитического изучения природных типов шунгитовых пород // Значение исследований технологической минералогии в решении задач комплексного освоения минерального сырья / Ред. В. В. Щипцов. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2007. С. 135–145.
- Бискэ Н. С., Медведев П. В., Мележик В. А., Ромашкин А. Е., Рычанчик Д. В., Филиппов М. М. Атлас текстур и структур шунгитоносных пород Онежского синклинали. Петрозаводск: Скандинавия, 2006. 80 с.
- Баженова О. К., Бурлин Ю. К., Соколов Б. А., Хаин В. Е. Геология и геохимия нефти и газа. М.: Недра, 2012. 460 с.
- Бискэ Н. С. Углеродисто-кремнистые секреции в максковитах // Минералогия, петрология и минерагения докембрийских комплексов Карелии: Мат-лы юбилейной науч. сессии, посвящ. 45-летию Института геологии КарНЦ РАН и 35-летию Карельского отделения РМО / Институт геологии КарНЦ РАН, Карельское отделение Российского минералогического общества; отв. ред. О. И. Володичев. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2007. С. 10–14.
- Борисов П. А. Карельские шунгиты. Карелия: Петрозаводск, 1956. 92 с.
- Вассоевич Н. Б. Теория осадочно-миграционно-го происхождения нефти // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1967. № 1. С. 135–156.
- Горлов В. И., Калинин Ю. К. Геолого-технологическое изучение лидитов Тетюгинского и Шунгского участков на предмет использования их в качестве сырья на карбид кремния и металлический кремний. Петрозаводск: Карел. фил. АН СССР, 1967. 14 с.
- Дейнес Ю. Е., Ковалевский В. В., Первунина А. В., Ромашкин А. Е., Рычанчик Д. В., Иешко Е. П. Шунгитовые породы Карелии: от геологических исследований к перспективам использования в инновационных технологиях // Труды Карельского научного центра РАН. 2021. № 7. С. 72–88. doi: 10.17076/them1426
- Исаев В. И., Коноглев А. Д., Ануфриева С. И., Ожогина Е. Г., Дубинчук В. Т., Нечелюстов Г. Н. Структурно-текстурные и минералогические особенности некоторых разновидностей шунгитовых пород Забогинского месторождения // Материалы XIV геологического съезда Республики Коми. Сыктывкар, 2004. С. 166–168.
- Ковалевский В. В. Надмолекулярная и молекулярная структуры шунгитового вещества // Органическое вещество шунгитоносных пород Карелии (генезис, эволюция, методы изучения) / Ред. М. М. Филиппов, А. И. Голубев. Петрозаводск: Карел. науч. центр РАН, 1994. С. 129–207.
- Кривандин А. В., Рожкова Н. Н., Соловьева А. Б. Характеристика минеральной фазы шунгитовых пород методом МУРР // Углеродсодержащие формации в геологической истории. Петрозаводск: Карел. науч. центр РАН, 2000. С. 115–116.
- Кулешевич Л. В., Филиппов М. М., Гольцин Н. А., Крымский Р. Ш., Лохов К. И. Метасоматиты по шунгитоносным породам Максковского месторождения (Онежская структура, Карелия) // Литология и полезные ископаемые. 2019. № 2. С. 149–164. doi: 10.31857/S0024-497X20192149-164
- Михайлов В. П., Леонтьев А. Г. Шунгитовые породы // Минерально-сырьевая база Республики Карелия. Петрозаводск: Карелия, 2006. Кн. 2. С. 113–123.
- Михайлов В. П., Купряков С. В. Отчет о результатах детальной разведки Юго-Восточной (Максовской) залежи Забогинского месторождения шунгитовых пород за 1982–1985 гг. Петрозаводск, 1985.
- Муравьев В. И. О природе глобулярного опала в опоках и трепелах // Докл. АН СССР. 1975. Т. 222, № 3. С. 684–686.
- Неручев С. Т., Рогозина Е. А., Парпарова Г. М., Зеличенко И. А. Нефтегазообразование в отложениях доманикового типа / Под ред. С. Г. Неручева. М.: Недра, 1986. 247 с.
- Онежская палеопротерозойская структура (геология, тектоника, глубинное строение и минерагения) / Отв. ред. Л. В. Глушанин, Н. В. Шаров, В. В. Щипцов. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2011. 431 с.
- Органическое вещество шунгитоносных пород Карелии (генезис, эволюция, методы изучения) / Отв. ред. М. М. Филиппов. Петрозаводск: Карел. науч. центр РАН, 1994. 207 с.
- Рябов Н. И. Очерк шунгитовых месторождений Карелии. Петрозаводск, 1948. 51 с.
- Садовничий Р. В., Михайлина А. А., Рожкова Н. Н., Инина И. С. Морфологические и структурные особенности кварца шунгитовых пород Максиковской залежи // Труды Карельского научного центра РАН. 2016. № 2. С. 73–88. doi: 10.17076/geo126
- Страхов Н. М. Основы теории литогенеза. Т. 1. Типы литогенеза и их размещение на поверхности Земли. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 212 с.
- Филиппов М. М. Антраксолиты. СПб.: ВНИГРИ, 2013. 296 с.
- Филиппов М. М., Дейнес Ю. Е. История открытия, изучения и практического использования шунгитов месторождения Шуньга // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2018а. Т. 15. С. 37–40. doi: 10.31241/FNS.2018.15.008
- Филиппов М. М., Дейнес Ю. Е. Субпластовый тип месторождений шунгитов Карелии. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2018б. 261 с.
- Филиппов М. М., Первунина А. В. О классификации шунгитоносных пород палеопротерозоя Карелии // Современные проблемы литологии и минерагении осадочных бассейнов Украины и сопредельных территорий / Ред. П. Ф. Гожик. Киев: НАН Украины, 2008. С. 178–183.
- Фирсова С. О., Шатский Г. В. Брекчии в шунгитовых породах Карелии и особенности их генезиса // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302. С. 177–180.
- Хворова И. В., Дмитрик А. П. Микроструктуры кремнистых пород: Опыт электронномикроскоп. исследования. М.: Наука, 1972. 27 с.
- Чукин Г. Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезема. М.: Принта, 2008. 172 с.
- Чухров Ф. В. Коллоиды в земной коре. М.-Л.: АН СССР, 1936. 139 с.
- Шанина С. Н., Голубев Е. А. Аминокислоты в шунгитах Карелии // Геохимия. № 9. 2010. С. 972–987.

Melezhik V. A., Fallick A. E., Filippov M. M., Larsen O. Karelian shungite-an indication of 2.0-Ga-old metamorphosed oil-shale and generation of petroleum: Geology, lithology and geochemistry // *Earth Science Reviews*. 1999. Vol. 47(1-2). P. 1–40.

Paiste K., Lepland A., Pellerin A., Zerkle A. L., Kirsimäe K., Prave A. R., Romashkin A. E. The pyrite multiple sulfur isotope record of the 1.98 Ga Zaonega Formation: Evidence for biogeochemical sulfur cycling in a semi-restricted basin // *Earth and Planetary Science Letters*. 2020. Vol. 534. Art. 116092. doi: 10.1016/j.epsl.2020.116092

Melezhik V. A., Prave A. R., Hanski E. J., Fallick A. E., Lepland A., Kump L. R., Strauss H. Reading the archive of Earth's oxygenation. Series: *Frontiers in Earth Sciences*. Vol. 1. Springer Berlin Heidelberg, 2013. 490 p.

Van Zuilen M. A., Fliegel D., Wirth R., Lepland A., Qu Y., Schreiber A., Romashkin A. E., Philippot P. Mineral-templated growth of natural graphite films // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2012. Vol. 83. P. 252–262. doi: 10.1016/J.GCA.2011.12.030

Zhao J., Jin Z., Jin Z., Wen X., Geng Y. Origin of authigenic quartz in organic-rich shales of the Wufeng and Longmaxi Formations in the Sichuan Basin, South China: Implications for pore evolution // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 2017. Vol. 38. P. 21–38. doi: 10.1016/j.jngse.2016.11.037

References

Anufrieva S. I., Ozhogina E. G. Rational complex of mineralogical investigations is defined for technological evaluation of natural types of shungite rocks. *Znachenie issledovaniy tekhnologicheskoi mineralogii v reshenii zadach kompleksnogo osvoeniya mineral'nogo syr'ya = The significance of technological mineralogy research in solving the problems of complex development of mineral raw materials*. Petrozavodsk: KarRC RAS; 2007. P. 135–145. (In Russ.)

Bazhenova O. K., Burlin Yu. K., Sokolov B. A., Khain V. E. *Geology and geochemistry of oil and gas*. Moscow: Nedra; 2012. 460 p. (In Russ.)

Biske N. S., Medvedev P. V., Melezhik V. A., Romashkin A. E., Rychanchik D. V., Filippov M. M. Atlas of composition and structures of shungite rocks of the Onega synclinorium. Petrozavodsk: Skandinaviya; 2006. 80 p. (In Russ.)

Biske N. S. Carbonaceous-siliceous secretions in maksovites. Volodichev O. I. (ed.). *Mineralogiya, petrologiya i mineragiya dokembriiskikh kompleksov Karelii = Mineralogy, petrology, and minerageny of the Precambrian complexes in Karelia*. Petrozavodsk: KarRC RAS; 2007. P. 10–14. (In Russ.)

Borisov P. A. Karelian shungites. Petrozavodsk: Kareliya; 1956. 92 p. (In Russ.)

Chukhrov F. V. Colloids in the Earth's crust. Moscow-Leningrad: AN SSSR; 1936. 139 p. (In Russ.)

Chukin G. D. Surface chemistry and structure of dispersed silica. Moscow: Printa; 2008. 172 p. (In Russ.)

Deines Yu. E., Kovalevskii V. V., Pervunina A. V., Romashkin A. E., Rychanchik D. V., Ieshko E. P. Shungite rocks of Karelia: From geological research to

prospects for use in innovative technologies. *Trudy Karel'skogo nauchnogo tsentra RAN = Transactions of Karelian Research Centre RAS*. 2021;7:72–88. doi: 10.17076/them1426 (In Russ.)

Filippov M. M. Anthraxolites. St. Petersburg: VNIGRI; 2013. 296 p. (In Russ.)

Filippov M. M., Deines Yu. E. The history of the discovery, study and practical use of shungite from the Shunga deposit. *Trudy Fersmanovskoi nauchnoi sessii GI KNTs RAN = Proceedings of the Fersman Scientific Session of the Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences*. 2018;15:37–40. doi: 10.31241/FNS.2018.15.008 (In Russ.)

Filippov M. M., Deines Yu. E. Substratal type of shungite deposits in Karelia. Petrozavodsk: KarRC RAS; 2018b. 261 p. (In Russ.)

Filippov M. M. (ed.). Organic matter of shungite-bearing rocks of Karelia (genesis, evolution, methods of investigation). Petrozavodsk: KarRC RAS; 1994. 207 p. (In Russ.)

Filippov M. M., Pervunina A. V. On the classification of the Paleoproterozoic shungite-bearing rocks in Karelia. *Current issues of lithology and minerageny of sedimentary basins in Ukraine and adjacent territories. Proceedings of the Institute of Geological Sciences of the National Academy of Sciences of Ukraine*. Kiev: NAN Ukrainy; 2008. P. 178–183. (In Russ.)

Firsova S. O., Shatskii G. V. Breccias in shungite rocks of Karelia and features of their genesis. *Dokl. AN SSSR = Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR*. 1988;302:177–180. (In Russ.)

Glushanin L. V., Sharov N. V., Shchiptsov V. V. (eds.). Palaeoproterozoic Onega structure (geology, tectonics, deep structure, and minerageny). Petrozavodsk: KarRC RAS; 2011. 431 p. (In Russ.)

Gorlov V. I., Kalinin Yu. K. Geological and technological study of lydites of the Tetyuginsky and Shungsky areas in order to use them as raw materials for silicon carbide and metallic silicon. Petrozavodsk: KF AN SSSR; 1967. 14 p. (In Russ.)

Isaev V. I., Konoplev A. D., Anufrieva S. I., Ozhogina E. G., Dubinchuk V. T., Nechelyustov G. N. Structural, compositional and mineralogical features of some varieties of shungite rocks of the Zazhoginsky deposit. *Materialy XIV geologicheskogo s'ezda Respubliki Komi = Proceedings of the XIV Geological Congress of the Komi Republic*. Syktyvkar; 2004. P. 166–168. (In Russ.)

Khvorova I. V., Dmitrik A. P. Microstructures of siliceous rocks: Experience of electron microscopic study. Moscow: Nauka; 1972. 27 p. (In Russ.)

Kovalevskii V. V. Supramolecular and molecular structure of shungite matter. *Organic matter of shungite-bearing rocks of Karelia (genesis, evolution, and methods of investigation)*. Filippov M. M., Golubev A. I., Medvedev P. V. (eds.). Petrozavodsk: KarRC RAS; 1994. P. 129–207. (In Russ.)

Krivandin A. V., Rozhkova N. N., Solov'eva A. B. Characteristics of the mineral phase of shungite rocks by SAXS. *Uglerodsoderzhashchie formatsii v geologicheskoi istorii = Carbon containing formations in geological history*. Petrozavodsk: KarRC RAS; 2000. P. 115–116. (In Russ.)

Kuleshevich L. V., Filippov M. M., Gol'tsin N. A., Krymskii R. S., Lokhov K. I. Metasomatites developed after shungite-bearing rocks of the Maksovo deposit (Onega basin, Karelia). *Lithology and Mineral Resources*. 2019;54(2):145–158. doi: 10.1134/S0024490219020044

Melezhik V. A., Fallick A. E., Filippov M. M., Larsen O. Karelian shungite – an indication of 2.0-Ga-old metamorphosed oil-shale and generation of petroleum: Geology, lithology and geochemistry. *Earth Sci. Rev.* 1999;47(1-2):1–40.

Melezhik V. A., Prave A. R., Hanski E. J., Fallick A. E., Lepland A., Kump L. R., Strauss H. Reading the archive of Earth's oxygenation. Series: Frontiers in Earth Sciences. Vol. 1. Springer Berlin Heidelberg; 2013. 490 p.

Mikhailov V. P., Leont'ev A. G. Shungite rocks. *Mineral'no-syr'evaya baza Respubliki Kareliya = Raw mineral base of the Republic of Karelia*. Petrozavodsk: Kareliya; 2006. B. 2. P. 113–123. (In Russ.)

Mikhailov V. P., Kupryakov S. V. Report on the results of the detailed exploration of the South-Eastern (Maksovs-kaya) deposit of the Zazhoginsky deposit of shungite rocks for 1982–1985. Petrozavodsk; 1985. (In Russ.)

Murav'ev V. I. On the nature of globular opal in gaizes and rotten stones. *Dokl. AN SSSR = Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR*. 1975;222(3): 684–686. (In Russ.)

Neruchev S. T., Rogozina E. A., Parparova G. M., Zelichenko I. A. Oil and gas formation in Domanic type deposits. Moscow: Nedra; 1986. 247 p. (In Russ.)

Paiste K., Lepland A., Pellerin A., Zerkle A. L., Kirsimäe K., Prave A. R., Romashkin A. E. The pyrite

multiple sulfur isotope record of the 1.98 Ga Zaonega Formation: Evidence for biogeochemical sulfur cycling in a semi-restricted basin. *Earth Planet. Sci. Lett.* 2020;534: 116092. doi: 10.1016/j.epsl.2020.116092

Ryabov N. I. Outline of the shungite deposits in Karelia. Petrozavodsk; 1948. 51 p. (In Russ.)

Sadovnichii R. V., Mikhailina A. A., Rozhkova N. N., Inina I. S. Morphological and structural features of quartz of shungite rocks of the Maksovo deposit. *Trudy Karel'skogo nauchnogo tsentra RAN = Transactions of the Karelian Research Centre RAS*. 2016;2:73–88. doi: 10.17076/geo126 (In Russ.)

Shanina S. N., Golubev E. A. Amino acids in the Karelian shungites. *Geochemistry International*. 2010;48(9): 917–931. doi: 10.1134/S0016702910090053

Strakhov N. M. Fundamentals of the theory of lithogenesis. Vol. 1. Types of lithogenesis and their location on the surface of the Earth. Moscow: AN SSSR; 1960. 212 p. (In Russ.)

Van Zuilen M. A., Fliegel D., Wirth R., Lepland A., Qu Y., Schreiber A., Romashkin A.E., Philippot P. Mineral-templated growth of natural graphite films. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2012;83:252–262. doi: 10.1016/J.GCA.2011.12.030

Vasoevich N. B. Theory of sedimentary-migration origin of oil. *Izv. AN SSSR. Ser. geol. = Proceedings of Academy of Sciences of the USSR. Ser. Geol.* 1967;1:135–156. (In Russ.)

Zhao J., Jin Z., Jin Z., Wen X., Geng Y. Origin of authigenic quartz in organic-rich shales of the Wufeng and Longmaxi Formations in the Sichuan Basin, South China: Implications for pore evolution. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 2017;38:21–38. doi: 10.1016/j.jngse.2016.11.037

Поступила в редакцию / received: 05.02.2021; принята к публикации / accepted: 17.02.2023.
Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов / The authors declare no conflict of interest.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ:

Первунина Аэлита Валериевна

канд. геол.-мин. наук, ученый секретарь, старший научный сотрудник лаб. геологии и технологии шунгитов отдела минерального сырья

e-mail: aelita@krc.karelia.ru

Мясникова Оксана Владимировна

канд. техн. наук, научный сотрудник отдела минерального сырья

e-mail: okmyasn@krc.karelia.ru

CONTRIBUTORS:

Pervunina, Aelita

Cand. Sci. (Geol.-Miner.), Secretary for Science, Senior Researcher

Myasnikova, Oksana

Cand. Sci. (Eng.), Researcher