

Федеральное агентство научных организаций
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт геологии Карельского научного центра
Российской академии наук

На правах рукописи

САДОВНИЧИЙ РОМАН ВАСИЛЬЕВИЧ

**МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ
ШУНГИТОВЫХ ПОРОД МАКСОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ
(ЗАЖОГИНСКОЕ РУДНОЕ ПОЛЕ)**

Специальность 25.00.05 – Минералогия, кристаллография

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени
кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель:
доктор геолого-минералогических наук
Щипцов Владимир Владимирович

Петрозаводск – 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1 ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ОНЕЖСКОЙ ПАЛЕОПРОТЕРОЗОЙСКОЙ СТРУКТУРЫ	9
1.1 Стратиграфия и магматизм	11
1.2 Тектоническая структура.....	22
ГЛАВА 2 ЗАЖОГИНСКОЕ РУДНОЕ ПОЛЕ	25
2.1 Геологическое строение Максовского месторождения.....	28
2.2 Геологическое строение Зажогинского месторождения	32
2.3 Основные представления о генезисе шунгитовых пород Онежской структуры	35
ГЛАВА 3 МИНЕРАЛОГО-ПЕТРОГРАФИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ШУНГИТОВЫХ ПОРОД МАКСОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ.....	41
3.1 Петрография шунгитовых пород Максовского месторождения	42
3.1.1 Шунгитовые породы массивной текстуры	44
3.1.2 Шунгитовые породы прожилковой текстуры	51
3.1.3 Шунгитовые породы брекчиевой текстуры.....	54
3.1.4 Минералого-технологическое картирование Максовского месторождения.....	67
3.1.5 Выводы	71
3.2 Структурная однородность кварца шунгитовых пород	72
3.2.1 Морфологические разновидности кварца шунгитовых пород	73
3.2.2 Методика исследований	77
3.2.3 Параметры элементарной ячейки и область когерентного рассеяния.....	78
3.2.4 Индекс кристалличности и степень совершенства кристаллического строения	82
3.2.5 Выводы.....	86
3.3 Фазовый состав углерода шунгитовых пород	87
3.3.1 Методика исследований	89
3.3.2 Синхронный термический анализ шунгитовых пород.....	91
3.3.3 Спектроскопия комбинационного рассеяния	97
3.3.3 Выводы	100
ГЛАВА 4 ГЕОХИМИЯ ШУНГИТОВЫХ ПОРОД МАКСОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ....	101
4.1 Общая характеристика минерально-химического состава шунгитовых пород.....	101
4.2 Методика исследований	103
4.3 Особенности распределения элементов-примесей в шунгитовых породах.....	105
4.4 Выводы	117

ГЛАВА 5 ОБОСНОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ШУНГИТОВОГО СЫРЬЯ	119
5.1 Методика исследований	112
5.2 Исследование возможностей оптической сепарации шунгитовых пород.....	121
5.3 Выводы.....	125
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	126
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	128
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	129

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Шунгитовые породы Онежской палеопротерозойской структуры (Фенноскандинавский щит, Карельский кратон) представляют собой докембрийские углеродсодержащие образования, различающиеся по генезису, минеральному составу и содержанию углерода. По своим запасам и ресурсами они не имеют аналогов в мире в данном типе проявлений (Melezhik et al., 2004; Craig et al., 2013). Углерод шунгитовых пород обладает специфической графеноподобной структурой (Рожкова, 2011) и рассматривается как особая природная аллотропная модификация углерода – шунгит или шунгитовый углерод (ШУ).

Высокоуглеродистые кремнистые шунгитовые породы характеризуются наличием целого ряда промышленно полезных свойств (электропроводность, высокая каталитическая и биологическая активность, химическая стойкость, адсорбционные, восстановительные, радиоэкранирующие свойства), что позволяет рассматривать их как ценное многоцелевое минеральное сырьё (Шунгиты..., 1984; Калинин и др., 2008). Выделенное в пределах северной части Онежской структуры Зажогинское рудное поле площадью более 600 км² объединяет несколько десятков месторождений и проявлений высокоуглеродистых шунгитовых пород, в том числе два крупных разрабатываемых месторождения – Максовское и Зажогинское (Kovalevsky et al., 2016).

Факторами, негативно влияющими на промышленное использование высокоуглеродистого шунгитового сырья, являются широкая изменчивость его химического состава и структурная неоднородность ШУ и главных минералов шунгитовых пород даже в пределах одного месторождения (Ковалевский и др., 2015). Данная проблема усугубляется отсутствием эффективной технологии переработки шунгитового сырья. Для её решения необходимо проведение детальных геолого-минералогических и геохимических исследований, которые позволят выделить основные факторы, влияющие на изменение указанных параметров, а также определить связанные с данными факторами технологические свойства шунгитовых пород, которые в дальнейшем могут быть использованы при разработке эффективной технологии обогащения шунгитового сырья. В работе данная задача решается на примере шунгитовых пород Максовского месторождения.

Цель работы: определение основных геолого-минералогических факторов, влияющих на изменчивость качественных показателей высокоуглеродистого шунгитового сырья, и обоснование эффективной технологии его переработки.

Основные задачи исследования:

- изучение особенностей геологического строения Онежской палеопротерозойской структуры и Максовского месторождения высокоуглеродистых шунгитовых пород;
- исследование химического и минерального состава, текстурно-структурных особенностей шунгитовых пород, минералого-технологическое картирование месторождения;
- выделение основных морфологических разновидностей и оценка степени структурной однородности кварца и углерода шунгитовых пород;
- исследование закономерностей распределения редких и редкоземельных элементов в шунгитовых породах;
- определение наиболее значимых технологических свойств шунгитовых пород с учётом выявленных геолого-минералогических факторов изменчивости качественных показателей шунгитового сырья и обоснование эффективной технологии его переработки.

Фактический материал и методы исследования. Каменный материал для аналитических исследований (90 образцов) был отобран автором во время полевых работ на Максовском месторождении (2012–2014 гг.) в составе полевого отряда лаборатории физико-химических исследований нанокремнистых материалов ИГ КарНЦ РАН. Работа с фондовым материалом проводилась в Карельской комплексной геологоразведочной экспедиции (ККГРЭ) и Карельском филиале ФБУ «Территориальный фонд геологической информации по Северо-Западному территориальному округу».

Изучение микроструктуры шунгитовых пород и точечное определение химического состава выполнялось на сканирующем электронном микроскопе VEGA II LSH с энергодисперсионным микроанализатором INCA Energy 350 (инженеры А.Н. Терновой и А.Н. Сафронов). Определение валового химического состава шунгитовых пород осуществлялось методом рентгенофлуоресцентного анализа (спектрометр ARL ADVANT'X, аналитик С.В. Бурдюх). Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы использовались для изучения общего минерального состава образцов и определения структурных параметров кварца шунгитовых пород (дифрактометр Arl X'tra X-ray Diffractometer с CuK α излучением, аналитик И.С. Инина). Изучение фазового состава ШУ проводилось с использованием методов синхронного термического анализа (термоанализатор NETZSCH STA 449F1, инженер Г.С. Терновая) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (спектрометр Nicolet Almega XR, инженер В.А. Колодей). Методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) осуществлялось определение содержания в пробах шунгитовых пород элементов-примесей (квадрупольный масс-спектрометр X-SERIES-2, аналитик А.С. Парамонов). Все исследования были выполнены на базе аналитического центра ИГ КарНЦ РАН.

Эксперименты по изучению возможности оптической сепарации шунгитовых пород проводились на экспериментальной установке для цветового анализа статичных объектов кафедры оптико-электронных приборов и систем Университета ИТМО, Санкт-Петербург (инженер к.т.н. А.А. Алёхин).

Научная новизна:

- показано, что мало-, средне и высокоуглеродистые шунгитовые породы Максовского месторождения являются продуктами дифференциации единого органо-минерального протовещества и характеризуются идентичными минерально-структурными и геохимическими особенностями;
- рассчитаны параметры кристаллического строения главных морфологических разновидностей терригенно-хемогенного и пневматолитово-гидротермального кварца шунгитовых пород;
- установлены вариации степени упорядоченности молекулярной структуры различных генераций углерода шунгитовых пород брекчиевой текстуры;
- определена природа образования редкоземельной и редкометалльной минерализации шунгитовых пород;
- впервые показана возможность и целесообразность использования шунгитовых пород как многокомпонентного полезного ископаемого, которое может одновременно являться источником высокоуглеродистого шунгитового и кварцевого сырья.

Практическая значимость. Выявленные закономерности изменчивости химического состава и структурных параметров ШУ и кварца шунгитовых пород Максовского месторождения позволяют осуществлять контроль качества сырья при его добыче и переработке. Рассчитанные параметры кристаллического строения жильного и цементного кварца шунгитовых пород могут быть использованы при оценке его как нового типа минерального сырья. Полученные положительные результаты изучения возможности сепарации шунгитовых пород оптическим методом позволяют рекомендовать его применение в процессе обогащения шунгитового сырья. Результаты исследований могут быть использованы в общей переоценке минерально-сырьевого потенциала известных месторождений (Максовское, Зажогинское) и проявлений (Мельничное, Калейское, Мироновское) высокоуглеродистых шунгитовых пород в составе Зажогинского рудного поля.

Защищаемые положения:

1. Вариации химического состава шунгитовых пород Максовского месторождения связаны с неоднородностью их строения, выраженной в дифференцированном характере распределения криптокристаллического кварца и ШУ и неравномерном развитии наложенной прожилково-цементной сульфидно-кварцевой минерализации.

2. Существенные вариации степени совершенства кристаллической структуры кварца шунгитовых пород и неоднородность фазового состава ШУ обусловлены стадийностью процессов минералообразования и наличием нескольких морфологических разновидностей кварца и ШУ.

3. Одним из возможных способов повышения качества высокоуглеродистого шунгитового сырья является дезинтеграция и последующая сортировка шунгитовых пород на минеральные составляющие методом оптической сепарации.

Апробация работы. Основные положения диссертации опубликованы в 15 печатных работах, включая 3 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России.

Результаты исследований докладывались на различных совещаниях и конференциях: 21 научной конференции “Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента” (Сыктывкар, 2012 г.); 65, 66, 67, 68 научных школах-конференциях молодых ученых «Науки о земле: задачи молодых» (Петрозаводск, 2012–2015 гг.); XXIV, XXV и XXVI молодёжных научных конференциях, посвящённых памяти чл.-корр. АН СССР К.О. Кратца и академика РАН Ф.П. Митрофанова (с 2015 г.) "Актуальные проблемы геологии, геофизики и геоэкологии северо-запада России” (Апатиты, 2013 г., Санкт-Петербург, 2014 г., Петрозаводск, 2015 г.); IV Российском совещании по Органической минералогии (Черноголовка, 2013 г.); X Российском семинаре по технологической минералогии «Роль технологической минералогии в получении конечных продуктов передела минерального сырья» (Белгород, 2015 г.); XII Всероссийском Петрографическом совещании «Петрография магматических и метаморфических горных пород» (Петрозаводск, 2015 г.); международном семинаре-симпозиуме «Нанофизика и наноматериалы» (Санкт-Петербург, 2015).

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю д.г.-м.н. В.В. Щипцову и д.х.н. Н.Н. Рожковой за помощь и поддержку, оказанные при проведении исследований и написании диссертационной работы.

Автор искренне признателен сотрудникам ИГ КарНЦ РАН: д.г.-м.н. С.А. Светову, к.г.-м.н. Л.В. Кулешевич и Д.В. Рычанчику за полезную критику и консультации по вопросам геологии, минералогии и геохимии шунгитовых пород; коллективу лаборатории физико-химических исследований наноуглеродных материалов – Т.П. Михайловой, Л.И. Пронькиной и А.А. Ковальчук; сотрудникам аналитической центра – А.Н. Терновому, Г.С. Терновой, А.Н. Сафронову, С.В. Бурдюху, И.С. Ининой, В.Л. Утициной, А.С. Парамонову; работникам лаборатории технологической минералогии и обработки камня – к.т.н. В.И. Кевличу, В.А. Михайловой и Э.М. Дьяковой; руководству и сотрудникам НПК «Карбон-Шунгит» и лично д.т.н. Ю.К. Калинин.

Автор также выражает искреннюю благодарность сотрудникам кафедры оптико-электронных приборов и систем Университета ИТМО (Санкт-Петербург) к.т.н. А.Н. Чертову, к.т.н. Е.В. Горбуновой и к.т.н. А.А. Алёхину.

Работа выполнена в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы, раздел VIII «Науки о Земле» и планом НИР № 205 «Геология и минералогия шунгитовых пород, технология их использования» (ГР № 01201357015), а также при частичной финансовой поддержке ФГБУ «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере» (соглашение № 251 ГУ1/2013) и гранта ОНЗ РАН-5 («Непланарные графеновые частицы и их кластеры в шунгитовых породах: экспериментальные и теоретические свидетельства условий образования», 2011–2014 гг.).

Личный вклад. Автором проработан большой объём опубликованных и фондовых материалов по теме исследования. Во время полевых работ проведено детальное изучение геологического строения Максовского месторождения, осуществлены отбор, описание и систематизация каменного материала. Выполнено макро- и микроскопическое изучение образцов (аншлифы, неполированные срезы и сколы породы); выделены монофракции минеральных компонентов шунгитовых пород. Проведена обработка и интерпретация результатов аналитических исследований, осуществлены статистические расчёты.

Структура и объём работы. Диссертация изложена на 145 страницах машинописного текста и состоит из введения, пяти глав и заключения; включает 46 иллюстраций, 17 таблиц и список литературы из 174 наименований.

ГЛАВА 1 ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ОНЕЖСКОЙ ПАЛЕОПРОТЕРОЗОЙСКОЙ СТРУКТУРЫ

Для большинства докембрийских кристаллических щитов характерно наличие пород, содержащих в своём составе в различных концентрациях древнее *органическое (углеродистое) вещество*. Наиболее известные и значительные по концентрации проявления органического вещества зафиксированы в архейских породах месторождения Витватерсранд и надсерии Свазиленд (Южно-Африканский щит), палеопротерозойских отложениях бассейна Францевиль (Центрально-Африканский щит), в породах Тим-Ястребовской структуры (Воронежский массив), в составе людиковских образований Онежской палеопротерозойской структуры (Карельский кратон), на Австралийском и Канадском щитах (Юдович, Кетрис, 1988; Филиппов, 2013; Mossman et al., 2008; Craig et al., 2013; Martin et al., 2015). Наиболее значительные запасы древнего органического вещества сосредоточены в пределах вулканогенно-осадочных палеопротерозойских образований Онежской структуры (Melezhik et al., 2004).

Онежская палеопротерозойская структура (ОС) представляет собой сложно построенный сегмент земной коры, расположенный в юго-восточной части архейского Карельского кратона (Фенноскандинавский щит) и сложенный вулканогенно-осадочными образованиями, датируемыми, согласно (Онежская..., 2011), возрастом 2,5–1,7 млрд лет. ОС на западе и востоке ограничена, соответственно, Ведлозерско-Сегозерским и Маткалахтинским архейскими зеленокаменными поясами, на юго-западе – зоной сочленения Карельского кратона и Свекофенской складчатой области, перекрытой вендскими и палеозойскими осадками Русской плиты, и на севере – переходной зоной Водлозерского блока. Все палеопротерозойские вулканогенно-осадочные породы ОС испытали метаморфические преобразования фации зелёных сланцев в период свекофенской орогении (1890–1790 млн лет) (Melezhik et al., 2013).

На современном эрозионном срезе ОС делится на три самостоятельные структуры второго порядка (приведены в порядке времени формирования): Кумсинско-Пальеозерско-Бураковский рифтовый пояс, сложенный сумийско-сариолийскими интрузивными, вулканогенными и терригенными породами; Северо-Онежский синклинорий, представленный вулканогенными и осадочными образованиями ятулия, людиковия и калевия; Южно-Онежская мульда, сложенная преимущественно терригенными породами вепсия, вмещающими крупный Ропручейский долеритовый силл (Куликов и др., 2011) – рисунок 1. Географически все комплексы ОС приурочены к акватории Онежского озера и прилегающих районов. В административном отношении ОС занимает юго-восточную часть Республики Карелия, северо-восточную и северо-западную окраины Ленинградской и Вологодской областей, соответственно; общая площадь структуры составляет около 40 тыс. км² (Онежская..., 2011).

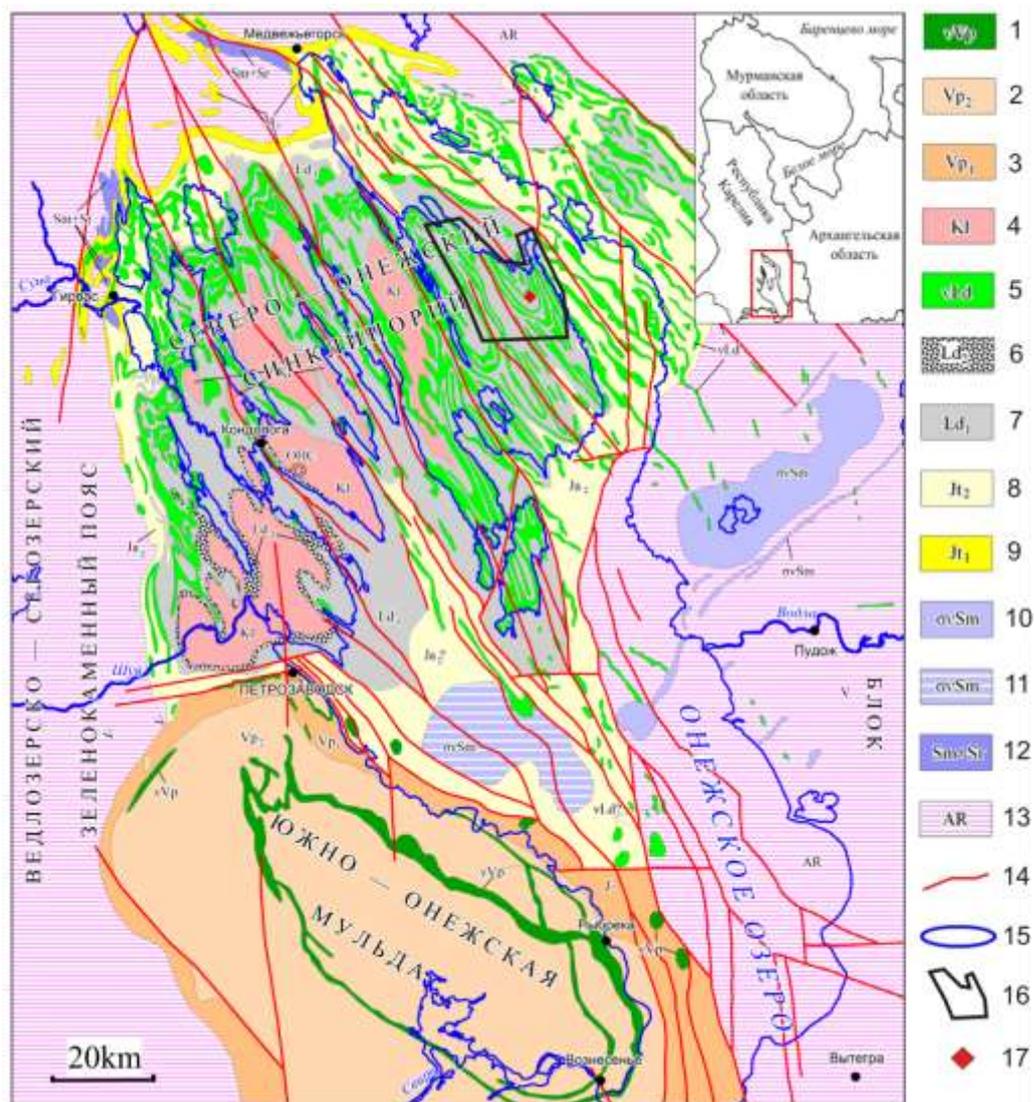


Рисунок 1. Обзорная геологическая карта Онежской структуры (Куликов и др., 2011; с изменениями автора).

Условные обозначения: 1–13 – палеопротерозой, 1–3 – вепись: 1 – Ропручейский комплекс (габбродолериты, долериты, базальты), 2 – шокшинский горизонт (красноцветные кварцитопесчаники и кварциты, конгломераты), 3 – петрозаводский горизонт (сероцветные песчаники, алевролиты, аргиллиты, конгломераты); 4 – калевий (серо- и пестроцветные аргиллиты, алевролиты, кварцитопесчаники, конгломераты); 5–7 – людиковий: 5 – нерасчленённые людиковийский и ятулийский магматические комплексы (перидотиты, габброиды, долериты, диориты и частично базальты), 6 – суйсарский горизонт (пикриты, пикробазальты, базальты, туфы, туффиты и туфоконгломераты), 7 – заонежский горизонт (шунгитоносные породы, аргиллиты, алевролиты, доломиты, лидиты, базальты, андезибазальты); 8, 9 – ятулий: 8 – онежский горизонт (доломиты, гипсы, соли, ангидрит-магнезитовые породы, красноцветные алевролиты, базальты, долериты), 9 – сегозерский горизонт (песчаники, кварцитопесчаники, аркозы, конгломераты, базальты, долериты); 10–12 – сумий, сариолий: 10 – Бураковский комплекс (дуниты, перидотиты, габбронориты, габбро, долериты, диориты), 11 – Бураковский комплекс (предполагаемый), перекрытый отложениями ятулия и венда, 12 – полимиктовые конгломераты, кварцитопесчаники, граувакки, базальты, андезибазальты, туфы, туффиты; 13 – архей, нерасчленённые метаморфиты по саамским и лопийским вулканогенным, магматогенным и осадочным образованиям; 14 – основные разломы; 15 – контуры основных водоёмов; 16 – Зажогинское рудное поле; 17 – Максовское месторождение.

1.1 Стратиграфия и магматизм

Стратиграфическое разделение нижнего докембрия ОС и прилегающих территорий основано на использовании международных, региональных и характерных местных стратиграфических подразделений (Геология Карелии, 1987; Общая стратиграфическая..., 2002; Ogg et al., 2008) (таблица 1).

Фундаментом для палеопротерозойских образований ОС являются *архейские породы* Водлозерского блока, испытавшего многократные тектоно-магматические и метаморфические преобразования. Границы блока условны и определяются по расположению лопийских зеленокаменных поясов на его периферии: Сумозерско-Кенозерского, Ведлозерско-Сегозерского, Южно-Выгозерского и Ковжеского (Куликова, 2011).

Сумийские образования представлены метаморфизованными вулканогенными (андезибазалты) и осадочными (песчаники, кварцитопесчаники, аркозы, граувакки и др.) породами глубокоозерской и кумсинской свит в краевой части ОС (Кумсинская синклиналь и другие менее крупные структуры), а также интрузивными породами Бураковского перидотит-габбронорит-габбродиоритового комплекса, расположенного в восточной части ОС. Мощность глубокоозерской свиты составляет 145–150 м, кумсинской – 1300–1400 м (Голубев и др., 2011).

Породы *сарюлийской системы* (пальеозерская свита) с несогласием залегают на образованиях архея и сумия и представлены главным образом элювиально-делювиальными брекчиями (кора выветривания по подстилающим породам), конгломератами, песчаниками, алевролитами и хлоритовыми сланцами. Общая мощность свиты варьирует в широких пределах от нескольких метров до сотен метров (Коросов и др., 2011).

Образования *ятулийской системы* залегают после крупного стратиграфического перерыва с резким угловым и азимутальным несогласием на глубоко эродированной поверхности дотяулийских комплексов и наиболее распространены в пределах Северо-Онежского синклинория. В настоящее время принято разделение ятулийской системы на сегозерский и онежский отделы (Сацук и др., 1988; Макарихин и др., 1995). Сегозерский отдел, сложенный в основном терригенными (конгломераты, кварцитопесчаники, алевролиты и др.) и вулканогенными (базальты) породами, в свою очередь разделяется на нижне- (янгозерская свита) и верхнесегозерский (медвежьегорская свита) подотделы. Онежский отдел (туломозерская свита) представлен существенно хемогенными (карбонатными) породами и делится на нижне- и верхнеонежский подотделы; для более дробного расчленения подотделов используются слои с *Lithophyta*. При бурении Онежской параметрической скважины (ОПС) ниже образований туломозерской свиты была вскрыта толща ангидрит-магнезитовых пород

мощностью около 300 м, выделенная в самостоятельную улитинскую толщу, а также нижележащая галитовая толща мощностью около 200 м (Крупеник и др., 2011).

В состав ятулийской системы входят также магматические породы двух комплексов: долерит-базальтового, образовавшегося в результате проявления процессов трёхфазного вулканизма в пределах различных вулканических зон (Сацук и др., 1988), и долерит-габбродиоритового, представленного рядом субвулканических пластовых тел и даек (Пудожгорский и Койкарско-Святнаволоцкий интрузивы) (Голубев, Трофимов, 2011).

Верхняя граница ятулийской системы знаменует важную биосферную перестройку, выраженную в окончании глобальной положительной аномалии $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$, и переход от существенно красноцветных эвапоритовых хемогенных отложений ятулия к преимущественно терригенным черносланцевым комплексам людиковия. Суммарная мощность пород ятулийского надгоризонта достигает 1200 м (Медведев и др., 2011).

В людиковийскую систему объединены разнообразные терригенные, первично-глинистые, кремнистые и карбонатные породы, содержащие в различных концентрациях органическое (углеродистое) шунгитовое вещество (по названию д. Шуньга в Медвежьегорском районе республики Карелия), а также магматические образования, объединённые в два комплекса (заонежский и суйсарский). В составе людиковийской системы выделяют два отдела: нижний – заонежский и верхний – суйсарский (Геология Карелии, 1987).

Заонежский отдел представлен породами заонежской свиты, включающей в себя осадочные, вулканогенно-осадочные и вулканогенные образования, в которых присутствует метаморфизованное органическое шунгитовое вещество. Свита подразделяется на нижнюю и верхнюю подсвиты – рисунок 2. В составе нижней подсвиты выделяют две пачки, сложенные в основном алевролитами, аргиллитами, карбонатными породами и песчаниками; верхняя подсвита (вулканогенно-осадочная) делится на три пачки, объединяющие различные терригенные, хемогенные и вулканогенные породы (Геология шунгитоносных..., 1982).

Органическое шунгитовое вещество (ШВ) входит в состав различных по генезису, форме залегания и минеральному составу образований заонежской и суйсарской свит людиковийской системы и кондопожской свиты калевийской системы (силициты, доломиты, туфогенные песчанки, туфоалевролиты и др.); концентрация его в породах варьирует от долей процента до 98 мас. % (Шунгиты Карелии..., 1975). Деминерализованное ШВ пород заонежской свиты состоит из углерода (96–98 мас. %), водорода (0,31–0,64 мас. %), азота (0,51–0,81 мас. %), серы (0,18–1,22 мас. %) и кислорода (0,11–1,74 мас. %) (Шунгиты..., 1984). В состав ШВ входят также V, Ni, Mo, Cl, Si, Na, Fe, равномерно распределённые в объёме преимущественно в виде микроминеральных включений роскоэлита, парагонита, пирита, миллерита, виоларита, сфалерита, халькопирита; размер включений составляет 2–10 мкм (Филиппов, 2002).

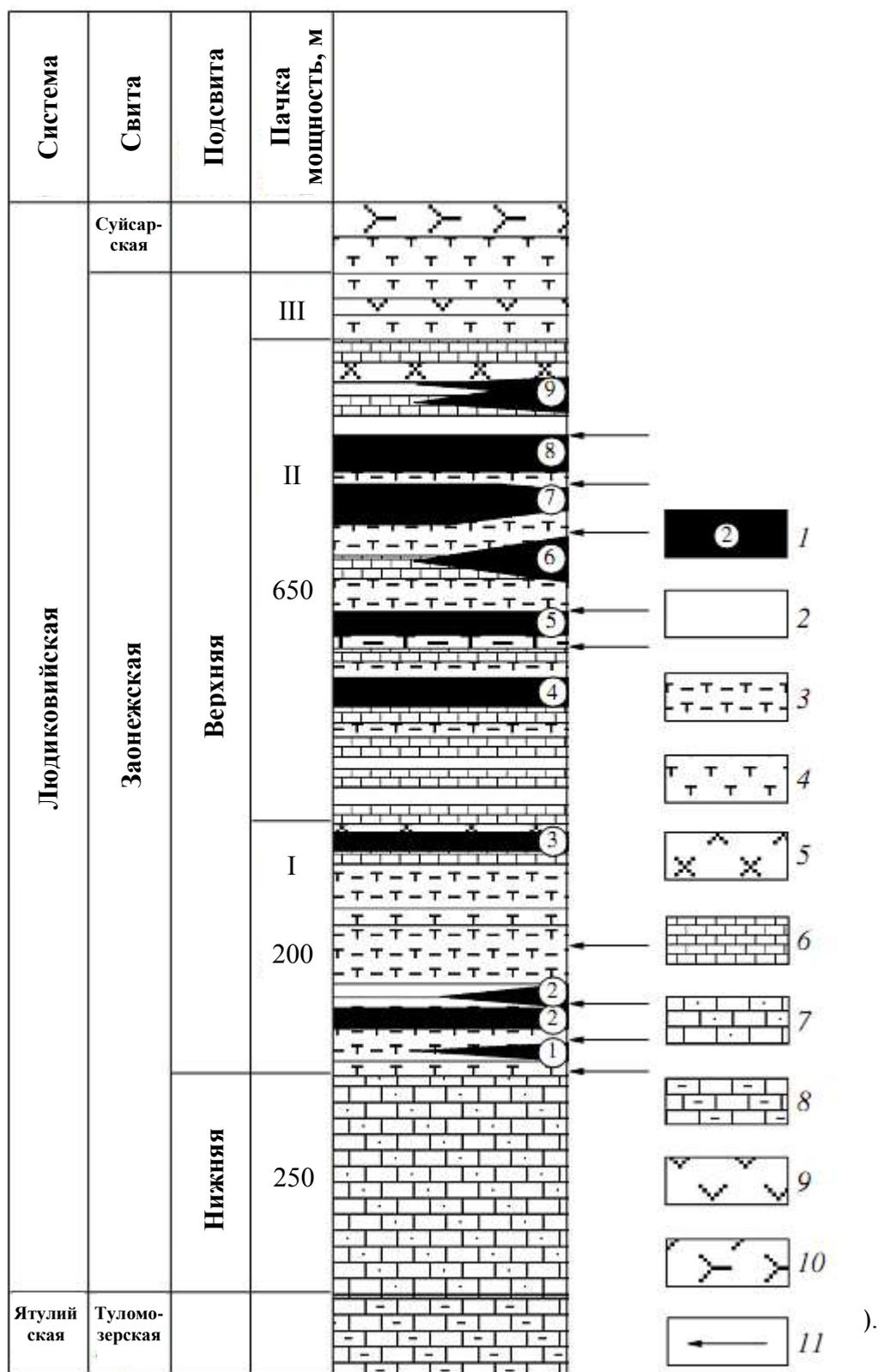


Рисунок 2. Стратиграфическая колонка образований заонежской свиты (Атлас текстур..., 2006):

1 – горизонты шунгитовых пород и их номера; 2 – алевролиты; 3 – туффиты; 4 – базальтовые туфы; 5 – кремнистые породы; 6 – доломиты; 7 – карбонаты, сланцы; 8 – доломиты, алевролиты; 9 – базальты; 10 – основные и ультраосновные лавы суйсарской свиты; 11 – силлы габбродолеритов.

Углерод в составе ШВ характеризуется многоуровневой фрактальной структурой, образовавшейся в результате последовательной агрегации графеновых фрагментов (~ 1 нм). Турбостратные стопки листов ~2,5 нм шириной и ~1,5 нм толщиной и глобулярная композиция стопок со средним линейным размером ~6 нм формируют вторичные и третичные уровни структуры. Агрегаты глобул размером десятки нанометров завершают структуру шунгитового углерода – рисунок 3.

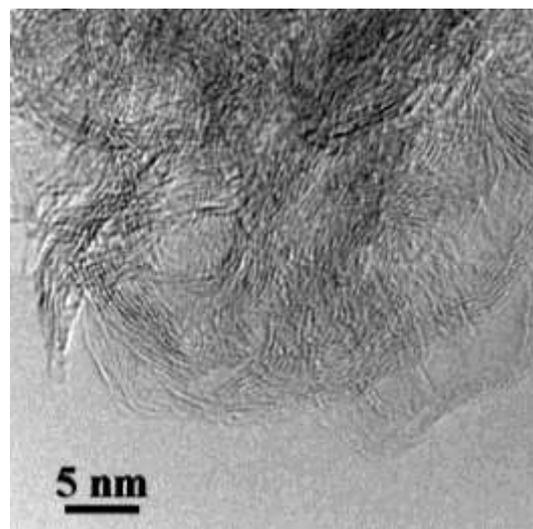


Рисунок 3. ПЭМ снимок шунгитового углерода (получен Тренихиным М.В.)

(Рожкова, 2011; Sheka, Rozhkova, 2014; Razbirin et al, 2014). Глобулярная надмолекулярная структура шунгитового углерода подтверждается также результатами исследований методами сканирующей туннельной и атомно-силовой микроскопии (Голубев, 2009).

Специфическая графеноподобная структура углерода ШВ позволяет рассматривать его как особую природную аллотропную модификацию углерода – шунгит («минералоид фуллереноподобного углерода» – Ковалевский, 2009) или шунгитовый углерод – ШУ (Рожкова, 2011). В работе (Шумилова, 2003) шунгит охарактеризован как природный структурный аналог стеклоуглерода. Степень структурной упорядоченности углерода ШВ частично определяется минеральным составом вмещающих пород (van Zuilen et al, 2012), удалённостью от контакта с интрузиями долеритов (Chazhengina, Kovalevski, 2013) и литостатическим давлением вышележащих толщ (Ковалевский, 1994а). Углерод в составе ШВ является неграфитируемым, то есть при нагревании без давления до 2800° С не переходит в графит (Ковалевский, 2007).

Изотопный состав углерода ШВ непостоянен для пород разных стратиграфических уровней: проявляется тенденция увеличения содержания лёгкого изотопа углерода в заонежской свите снизу вверх по разрезу, а также на уровне пачек и отдельных пластов в составе второй пачки верхней подсвиты. Помимо этого, на изотопный состав углерода влияют особенности генезиса породы, а также её близость к интрузивным телам и областям теплового воздействия гидротерм. Анализ изотопных данных для разнообразных по составу и происхождению пород заонежской и кондопожской свит ОС с различным содержанием ШВ, показал вариации δC^{13} от - 17,4 до - 44,4 ‰ (Филиппов, Голубев, 1994).

В свою очередь, *шунгитовые породы* можно определить как докембрийские смешанные терригенно-вулканогенно-хемогенные углеродсодержащие образования, для которых характерен неоднородный минеральный состав (первично глинистый, кремнистый, карбонатный, пирокластический) и широкий диапазон изменения содержания органического

ШВ – от долей до 99 мас. %. Высокое содержание в составе органического ШВ углерода (шунгита, ШУ) – до 98 мас. % – позволяет в дальнейшем при описании шунгитовых пород отождествлять их органическую составляющую непосредственно с ШУ.

В настоящее время существует ряд классификаций шунгитовых пород, основными критериями в которых являются содержание углерода, кремнезёма и алюмосиликатов, предполагаемый способ накопления и характер распределения ШВ, генезис, особенности залегания и минеральный состав шунгитовых пород, а также содержание определённых химических элементов, лимитируемых промышленностью. Одной из наиболее простых и часто используемых является классификация, предложенная П. А. Борисовым, согласно которой все шунгитовые породы по содержанию углерода делятся на пять разновидностей: шунгит I (98 мас. % С), шунгит II (35–75 мас. %), шунгит III (20–35 мас. %), шунгит IV (10–20 мас. %) и шунгит V (менее 10 мас. %) (Борисов, 1956). Несмотря на удобство данной классификации, использование термина «шунгит» в контексте обозначения им шунгитовых пород приводит к дополнительной путанице в терминологии (в данной работе будет использован только термин «шунгит I» для обозначения шунгитовых пород с содержанием углерода более 90 мас. %).

Согласно с классификацией Л.П. Галдобиной с соавторами (Шунгиты Карелии..., 1975) шунгитовые породы по геологической позиции подразделяются на два генетических типа: 1 – стратифицированные, слагающие пласты в осадочных, вулканогенно-осадочных и вулканогенных образованиях (рисунок 3а), 2 – нестратифицированные, миграционно-эпигенетические, инъецированные внутри осадочных, вулканогенно-осадочных и вулканогенных пород (рисунок 3б). Стратифицированные шунгитовые породы в свою очередь подразделяются на двенадцать групп по содержанию углерода, кварца и алюмосиликатов.

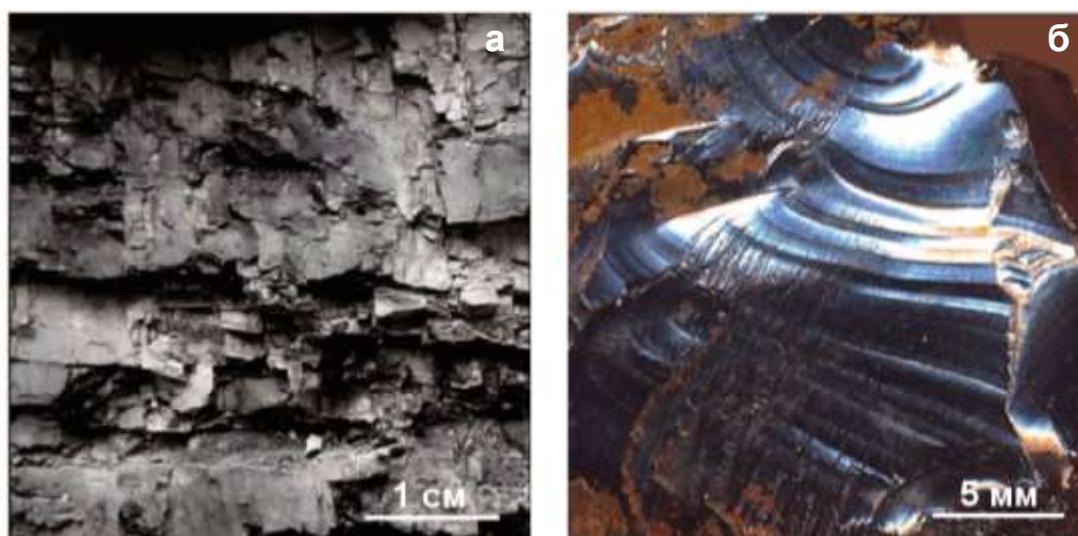


Рисунок 4. Шунгитовые породы заонежской свиты (Melezhik et al., 2013):
а – стратифицированные, б – нестратифицированные

Предложенное Ю.К. Калининым (Шунгиты..., 1984) разделение шунгитовых пород на три геолого-промышленных типа было продиктовано определёнными требованиями промышленности к шунгитовому сырью и широким спектром его практического использования. В указанной классификации учитывается содержание в породах углерода, кремнезёма, алюминия, железа, калия, натрия, фосфора и серы.

В отдельную группу все исследователи выделяют нестратифицированные миграционные шунгитовые породы (Геология шунгитоносных..., 1982) – шунгит I (Борисов, 1956) или антракосолиты (Филиппов, 2002), рисунок 3б. По составу это наиболее высокоуглеродистые породы с содержанием углерода более 90 мас. %. Они слагают секущие и пластовые жилы среди вулканогенно-осадочных пород людиковия, встречаются совместно с кальцитом и кварцем в межшаровых пространствах базальтовых лав, в миндалинах и центральных частях жилков кварц-кальцитового состава. Мелкие секущие прожилки мощностью до 1–2 мм, сложенные шунгитом I, отмечаются во всех типах пород людиковия ОС. Наибольшее количество секущих прожилков наблюдается в доломитах. Шунгит I (антракосолит) также входит в состав минералов, заполняющих газовые пустоты шаровых лав суйсарской свиты; в межшаровых пространствах он обособляется в центре совместно с кварцем, халцедоном и кальцитом. Шунгит I, развитый в миндалинах и шаровых лавах базальтов, аналогичен по составу с миграционными шунгитовыми породами, выполняющими пластовые и секущие жилы среди вулканогенно-осадочных пород людиковия (Геология шунгитоносных..., 1982).

В целом следует отметить, что вопрос классификации и терминологии шунгитовых пород, равно как и вопрос их генезиса, до сих пор окончательно не решён. Многие исследователи используют различные классификации и обозначения для одних и тех же пород (Филиппов, 2002; Калинин и др., 2008; Ковалевский, 2009; Садовничий, Рожкова, 2014). В данной работе будет использована общая классификация всех углеродсодержащих образований, основанная на выделении трёх типов шунгитовых пород по содержанию углерода: высокоуглеродистые (свыше 25 % мас. С), среднеуглеродистые (5–25 % мас. С) и малоуглеродистые (менее 5 % мас. С). Для характеристики определённых пород с низким содержанием ШВ, петрографическая принадлежность которых не вызывает сомнений, может использоваться термин «шунгитоносные», например – шунгитоносные алевролиты (Атлас текстур..., 2006). Использование данного термина оправдано также и при описании комплексных образований, слагающих крупные геологические структуры и содержащие ШВ в различных концентрациях («шунгитоносные образования Северо-Онежского синклиория»).

В породах нижней подсвиты ШВ присутствует в виде тонких слойков и линзочек (содержание С до 5 мас. %); данные проявления локальны и приурочены в основном к антиклинальным складкам. Для отложений протерозоя это первый уровень накопления

органического вещества с его надкларковым содержанием по сравнению с обычными осадочными породами. Общая мощность подсветы – до 200 м (Филиппов, 2002).

Отличительными особенностями пород верхней подсветы заонежской свиты являются: общая обогащённость осадочных пород ШВ, наличие горизонтов с более высоким (более 20 мас. %) содержанием углерода, присутствие лав основного состава и силлов габбродолеритов. В связи с фациальной изменчивостью пород верхней свиты среди её образований выделяются три типа разрезов (Геология шунгитоносных..., 1982): вулканогенный (наиболее представлен в юго-западной части Северо-Онежского синклинория), осадочно-вулканогенный (центральная часть синклинория) и вулканогенно-осадочный (северо-восточная часть синклинория). Также выделяют четвёртый, осадочный тип разреза, развитый в районе рек Пажа и Кочкома (северо-восточный берег Онежского озера). Основным отличием описанных типов разреза является объём представленного в них вулканогенного материала и степень его переработки. В каждом типе разреза выделяются по три литолого-стратиграфических пачки. Первая пачка сложена шунгитоносными туфогенно-осадочными породами песчанистой, алевритовой и пелитовой размерности с отдельными карбонатными (доломитовыми) прослоями и линзами. Вторая пачка включает в себя шунгитоносные алевролиты, кварц-серицит-биотитовые породы, доломиты и лидиты – породы с высоким содержанием кремнезёма (90–96 мас. %) и низким (1–5 мас. %) – углерода (Геология шунгитоносных..., 1982). Третья пачка сложена шунгитоносными песчаниками, алевролитами, кварц-биотит-хлоритовыми и биотит-альбит-кварцевыми породами, иногда с прослоями шунгитоносных доломитов (рисунок 2). В вулканогенном и осадочно-вулканогенном типах разреза всех трёх пачек присутствуют потоки и покровы лав базальтового и андезибазальтового состава (Рычанчик, 2011). Важным критерием для корреляций различных образований подсветы является преобладание натрия над калием в породах первой пачки, а для пород второй пачки – калия над натрием. Также для пород второй пачки характерны более высокие концентрации SiO_2 и Rb (Рычанчик, Ромашкин, 2011).

Основные запасы шунгитовых пород ОС связаны с образованиями первой и второй пачек верхней подсветы, в которых выделяют девять горизонтов с относительно более высоким содержанием углерода, чем во вмещающих породах: три горизонта в первой пачке и шесть во второй – рисунок 2 (Филиппов, 2002). Горизонты шунгитовых пород (I–IX) не выдержаны по мощности, могут замещаться туфоалевролитами или разделяться потоками базальтов на два горизонта. Содержание углерода в шунгитовых породах различных горизонтов варьирует от первых мас. % до 80 мас. %; по минеральному составу это преимущественно кремнистые, слюдяные, карбонатные породы, часто с большим количеством сингенетичного пирита и пирокластического материала. Горизонты V–IX, особенно VII–VIII, между собой разделены вмещающими породами малой мощности, исключая участки, где присутствуют вулканические

и субвулканические породы основного состава. В ряде структур второго порядка горизонты III и IV сливаются в единый слой (Филиппов, 2002). Химический состав шунгитовых пород при переходе от горизонта к горизонту непостоянен почти по всем элементам. Наиболее высокоуглеродистые породы встречены в горизонте IX (месторождение Шуньга), породы с минимальным содержанием углерода (менее 25 мас. %) сосредоточены в горизонтах V и VII. Для горизонта IX также характерно повышенное содержание V, P, Ni, Li, Co (Михайлов, Купряков, 1985). Горизонты шунгитовых пород I–III характеризуются преобладанием в их составе натрия над калием, горизонты IV–IX – калия над натрием (Шунгиты..., 1984).

В составе заонежского отдела также широко развиты магматические породы заонежского долерит-базальтового комплекса, в составе которого выделяют два подкомплекса: базальтовый и габбродолеритовый. Эффузивные породы формируют различные по мощности лавовые потоки и покровы, образовавшиеся в результате трехфазного излияния (подводного, реже континентального) афировых базальтов и развитые в основном в пределах Северо-Онежского синклинория (Геология Карелии, 1987). Породы близки по химическому составу и характеру вторичных изменений, но обладают различной степенью кристаллизации. Субвулканические образования представлены большим числом пластовых и пластовосекущих силлов долеритов и габбродолеритов (Голубев, Куликов, 2011б).

Общая мощность образований заонежской свиты, согласно результатам бурения ОПС, составляет 1461 м (Крупеник и др., 2011).

Образования *суйсарского отдела* (суйсарская свита) представлены главным образом вулканогенными породами основного состава (пикриты, плагиоклазовые, плагиоклаз-пироксеновые, пикритовые базальты, андезитбазальты) и их субвулканическими аналогами, образующими неки, дайки и силлы, и развиты преимущественно в западной части Северо-Онежского синклинория на площади около 2 тыс. км² (Куликов и др., 2011). Осадочные породы имеют резко подчинённое значение. Отличительной особенностью суйсарской свиты является наличие в её разрезе высокомагнезиальных вулканических образований (пикриты, пикро- и мелабазальты). От подстилающих туфогенно-осадочных пород и лав заонежской свиты породы суйсарской свиты отделяются базальным слоем, представленным на разных участках туфоконгломератами, полимиктовыми конгломератами, гравелитами и туфами. Максимальная мощность свиты составляет 389 м (Куликов и др., 1999).

Калевийская система делится на пялкъярвинский и леппялампинский отделы региональной шкалы. К пялкъярвинскому отделу отнесены контиосарская и пялкъярвинская свиты ладожской серии, а также кондопожская свита и её аналоги в бесовецкой серии ОС. В леппялампинский отдел включены наатсельская и леппялампинская свиты ладожской серии, вашозерская свита и её аналоги в бесовецкой серии (Рычанчик и др., 2011). Столь сложный

характер стратиграфического разделения пород калевийской системы обусловлен существованием двух её стратотипов – первым является разрез ладожской серии в Северном Приладожье, вторым – разрез бесовецкой серии севернее г. Петрозаводска.

В строении кондопожской свиты принимают участие конгломераты, гравелиты, песчаники, алевролиты и аргиллиты, которые, переслаиваясь, образуют ритмы различной мощности (от нескольких см до 25 м и более); отложения свиты развиты преимущественно в юго-западной части ОС (Геология Карелии, 1987). В соответствии с гранулометрией слагающих её осадочных пород свита разделена на нижнюю и верхнюю подсвиты, каждая из которых состоит из трёх пачек. Характерной особенностью пород свиты является присутствие в них ШВ (первые проценты), которое входит в состав терригенного осадочного материала (рисунок 5а), а также образует линзовидные включения шунгита I диаметром до 20 см и толщиной не более 5 см, в большинстве случаев разбитые сетью концентрических и радиальных трещин синерезиса, заполненных кальцитом, хлоритом и окислами железа (Рычанчик и др., 2011; Филиппов, 2013) – рисунок 5б. К образованиям кондопожской свиты приурочены Нигозерское и Мягрозерское месторождения шунгизитового сырья (шунгитоносные плагиоклаз-хлоритовые и серицит-альбит-хлоритовые сланцы) (Филиппов, 2007). Мощность образований кондопожской свиты составляет около 600 м (Филиппов, 2002).

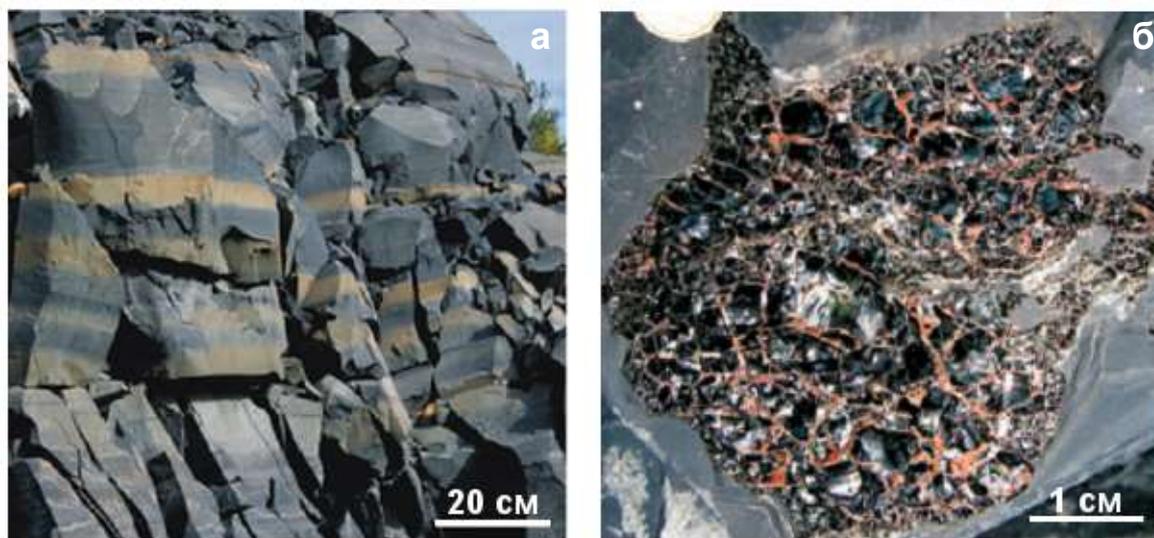


Рисунок 5. Шунгитоносные образования кондопожской свиты (Melezhik et al., 2009): а – ритмичное переслаивание шунгитоносных песчаников (чёрный) с прослоями анкерита (коричневый), б – линзовидное включение шунгита I в составе шунгитоносных алевролитов

Породы вашозерской свиты слагают ядра синклиналиных складок в центральной части Северо-Онежского синклинория; в составе свиты выделяют нижнюю и верхнюю подсвиты. Нижняя подсвита сложена преимущественно псаммитовыми песчаниками, конгломератами, пелитами, кремнистыми аргиллитами, известняками. В составе верхней подсвиты выделяют три

пачки, в состав которых входят полимиктовые песчаники, алевролиты, доломиты, силициты, силицитовые конглобрекции, кремнистые аргиллиты. Общая мощность вашозерской свиты составляет более 170 м (Рычанчик и др., 2011).

Терригенные образования *вепсийской системы* сосредоточены главным образом в пределах Южно-Онежской мульды и разделяются на петрозаводский (петрозаводская свита) и шокшинский (шокшинская свита) отделы. Стратотипом петрозаводского отдела является петрозаводская свита, выделенная в районе г. Петрозаводска (Галдобина, Михайлюк, 1966) и развитая по западному берегу Онежского озера. Свита делится на две подсвиты, сложенные полевошпат-кварцевыми, кварцевыми песчаниками, кварц-полевошпатовыми алевролитами, кварц-слюдистыми сланцами. Общая мощность свиты по данным бурения колеблется в пределах 300–450 м (Геология Карелии, 1987).

Отличительной чертой образований шокшинской свиты являются существенно кварцевый состав обломочного материала, ярко-красная окраска и широкая фациальная изменчивость, обусловленная континентальными условиями осадконакопления. В составе свиты выделяют три подсвиты, сложенные конгломератами, разнозернистыми кварцитами малиновой, вишнёвой, розовой и бледно-сиреневой окраски, кварцитопесчаниками, песчаниками, алевролитами, глинисто-слюдистыми сланцами (Геология Карелии, 1987). Красноцветные отложения шокшинской свиты являются маркером в разрезах нижнего протерозоя. Полная мощность шокшинской свиты в западном Прионежье составляет более 1000 м (Медведев и др., 2011).

В составе системы отдельно рассматриваются образования Вепсийского магматического комплекса, представленные эффузивными (андезибазальты) и субвулканическими (габбродолериты) породами. Наиболее широкое площадное распространение имеют габбродолериты Ропручейской (Западно-Онежской) пластовой интрузии (силла). Общая площадь распространения силла оценивается в 9–10 тыс. км² при средней мощности около 170 м (Голубев, Куликов, 2011а).

Вендские отложения в ОС установлены на восточном берегу Онежского озера, а также между Онежским и Ладожским озёрами до пос. Ладва. Эрозионные останцы данных образований были вскрыты скважинами в районе Заонежского полуострова в пределах блоков устойчивого погружения, близ пос. Толвуя и к югу от пос. Падмозеро, в г. Петрозаводске и к западу от него, где они перекрыты мощным чехлом четвертичных отложений (Геология Карелии, 1987). Породы вендской системы представлены конгломератами, гравелитами, песчаниками и глинами, залегающими с резким угловым несогласием на подстилающих более древних породах с развитой корой выветривания в основании (Медведев, 2011).

1.2 Тектоническая структура

Онежская структура является сложно построенной по поверхности архейского фундамента мульдообразной структурой земной коры (тектоническая депрессия), сложенной вулканогенно-осадочными породами палеопротерозоя. Как было сказано ранее, ОС в плане неоднородна и состоит из нескольких тектонических элементов: Кумсинско-Пальозерско-Бураковского рифтового пояса, Северо-Онежского синклинория и Южно-Онежской мульды.

Кумсинско-Пальозерско-Бураковский рифтовый пояс в пределах ОС фиксируется на трёх разрозненных участках: Кумсинская сложная синклиналь запад-северо-западного простирания, пять объектов Пальозерской зоны субмеридианального простирания (Салвалампи, Эльмус, Койкары, Семча, Красная Речка) и корни Бураковской зоны, представленные в виде крупных интрузивных тел (Центрально-Онежско-Авдеевской системы даек и Бураковского плутона), вытянутых в северо-восточном направлении. Данный пояс является частью обширной сумийско-сариолийской рифтогенной системы Фенноскандинавского щита и наряду с архейскими образованиями формирует фундамент для ятулийско-вепсийских комплексов ОС (Леонов и др., 2011).

Северо-Онежский синклинорий, расположенный в северной части ОС, имеет овально-ромбовидную форму, слегка вытянутую в северо-западном направлении, размером 120×150 км и размещается в области веерообразной виргации Центрально-Карельской зоны сдвига. Структура сложена главным образом породами ятулия, людиковия и калевия. Отличительной чертой строения Северо-Онежского синклинория является чередование широких корытообразных синклиналей и узких линейно вытянутых антиклиналей, имеющих преимущественно северо-западную ориентировку (Сыстра, 1991). Синклинальные складки (Толвуйская, Путкозерская, Мягрозерская, Викшезерская и др.) шириной 10–15 км и протяжённостью 60–90 км имеют широкие плоские или слабо волнистые днища и короткие крутые крылья (Шунгиты Карелии..., 1975). Углы падения пород в пределах центральных частей структур составляют 10–20°, редко достигают 30–35°; ядра синклиналей сложены шунгитоносными и эффузивными образованиями заонежской свиты. Относительно узкие антиклинали (Кузарандская, Святухинская, Уницкая, Лижемская и др.) шириной 1–4 км прослеживаются по простиранию на многие десятки км, более интенсивно деформированы и часто осложнены многочисленными крутопадающими продольным нарушениями, в основном сбросо-сдвигового характера со значительными смещениями. Слоистость на крыльях антиклиналей имеет крутые углы падения (60–90°), нередко находится в опрокинутом залегании (Сыстра, 1991). Ядра складок сложены пластичными интенсивно дислоцированными доломитами и нижележащими терригенно-карбонатными породами туломозерской свиты,

мощность которых значительно превышает мощность аналогичных образований в синклинальных структурах (Леонов и др., 2011).

Тектоническое строение Северо-Онежского синклинория характеризуется также сочетанием ортогональных ($0-30$ и $270-290^\circ$ – в основании фундамента) и диагональных ($310-330$ и $45-60^\circ$ – в фундаменте и чехле) систем разломов, проявляющихся в перекрывающих их палеопротерозойских образованиях как протяжённые надразломные флексуры (Кулешевич, Голубев, 2011). Тектонические разломы часто приурочены к присводовым частям антиклиналей, отчего они быстро разрушаются и на их месте образуются озёрные котловины (Шунгиты Карелии..., 1975).

Сочетание пликативных и дизъюнктивных нарушений привело к формированию в ОС линейных зон складчато-разрывных дислокаций (СРД), с которыми часто связаны щелочные альбит-карбонат-слюдистые рудовмещающие (V-U-Cu-Pt, Pd-Au-Mo) метасоматиты. В ОС к настоящему времени выделено шесть зон СРД в её восточной части и, предположительно, ещё пять – в западной (Иващенко, Голубев, 2011). Наиболее богатые оруденения образуются в узлах сопряжения зон СРД с другими разломами, главным образом, северо-восточного и субмеридионального направлений. В пределах южной части Заонежского полуострова с зонами СРД связано образование серии богатых комплексных уран-ванадиевых месторождений и рудопроявлений, локализованных в метасоматитах по углеродсодержащим алевролитам и сланцам основания заонежской свиты (Средняя Падма, Царевское, Весеннее, Верхняя Падма и др.) (Кулешевич, Голубев, 2011). Метаморфические преобразования зеленосланцевой (реже эпидот-амфиболитовой) фации, происходившее в период свекофенской складчатости, в Северо-Онежском синклинории наиболее интенсивно проявлены в краевой зоне и в антиклинальных структурах в центральной части (Сыстра, 1991).

Южно-Онежская мульда расположена к югу от Северо-Онежского синклинория, имеет размер 60×120 км и сложена образованиями петрозаводской и шокшинской свит вепсийской системы. Мульда характеризуется асимметричной сундучной формой, вытянутой в общем в северо-западном направлении. Углы падения слоистости на западном крыле мульды достигают $75-90^\circ$, на пологом восточном пологом составляют $6-8^\circ$, редко достигая $20-25^\circ$ (Сыстра, 1991). На территории мульды развиты осложняющие её дополнительные складки более высокого порядка с размахом крыльев до десятков метров (Гарбар, 1971). В южной части структуры выделяются второстепенные складки субмеридионального направления: Важинская и Прионежская синклинали, разделённые Таржепольской антиклиналью; на севере развита Ужесельгская синклиналь. Разрывные нарушения на площади мульды представлены многочисленными сбросо-сдвигами преимущественно северо-восточного направления, разделяющими её на блоки неправильной формы и разной величины. Помимо этого, к

горизонту шокшинских кварцитопесчаников приурочены послойные срывы, секущие взбросы, надвиги, многочисленные трещины с зеркалами скольжения, а также практически вертикальные разрывы. Развитые в породах мульды эпигенетические изменения различной интенсивности соответствуют в основном динамическому катагенезу и метагенезу, а также метаморфизму низких ступеней пренит-пумпеллиитовой субфации (Леонов и др., 2011).

ГЛАВА 2 ЗАЖОГИНСКОЕ РУДНОЕ ПОЛЕ

Различные шунгитоносные образования наиболее продуктивной верхней заонежской подсветы, сформированные, согласно литературным данным (Melezhik et al., 2013), в возрастном интервале 2070–1975 млн лет, имеют наиболее широкое распространение в пределах Северо-Онежского синклинория – прогнозные ресурсы шунгитовых пород с содержанием углерода более 5 мас. % составляют 450 млн т (Шунгиты..., 1984). Особенности строения и состава высокоуглеродистых шунгитовых пород, связанные с равномерным распределением в аморфной шунгитовой матрице тонкодисперсной минеральной составляющей, обуславливают наличие у них ряда полезных для промышленности свойств, главными из которых являются электропроводность, высокая каталитическая и биологическая активность, химическая стойкость, адсорбционные, восстановительные и радиозащитные свойства (Калинин и др., 2008). Высокий ресурсный потенциал и возможность использования в различных областях промышленности позволяют рассматривать высокоуглеродистые шунгитовые породы как ценное и перспективное полезное ископаемое. По результатам серии работ, направленных на поиск и изучение месторождений высокоуглеродистых шунгитовых пород и выполненных в разные годы сотрудниками Карельской комплексной геологоразведочной экспедиции (Купряков, Леденева, 1976; Михайлов, Купряков, 1985; Купряков, Михайлов, 1988; Михайлов, Леонтьев, 2006), на территории Северо-Онежского синклинория было выделено *Зажогинское рудное поле* общей площадью более 600 км² (рисунок 6), в пределах которого сосредоточено около 30 % ресурсного потенциала высокоуглеродистых шунгитовых пород всей Онежской структуры (Михайлов, Леонтьев, 2006).

Зажогинское рудное поле расположено в пределах Толвуйской синклинали второго порядка, осложнённой складками третьего и четвёртого порядков, имеющими простирание, близкое к 330° (Филиппов, Дейнес, 2005). Обычные углы падения слоёв на крыльях складки составляют 5–20°. Рудное поле вытянуто согласно с простиранием оси синклинали на 30 км при ширине в среднем 20 км. Рельеф территории характеризуется чередованием узких протяжённых гряд (сельг) и депрессий, ориентированных в северо-западном направлении, относительные превышения достигают 20–30 м (Купряков, Михайлов, 1988).

Зажогинское рудное поле сложено шунгитовыми породами с содержанием углерода от 5 до 60 мас. %; вмещающими породами являются доломиты, алевролиты, а также туфы различного генезиса и состава – пепловые (базальтовые) и хемогенные (альбит-кремнистые и карбонатные) (Купряков, Леденева, 1976). В составе комплекса пород, слагающих рудное поле, установлено до 10 силлов метаморфизованных долеритов и габбро заонежско-лижемского комплекса, реже встречаются дайки аналогичного состава. Контакты силлов с вмещающими

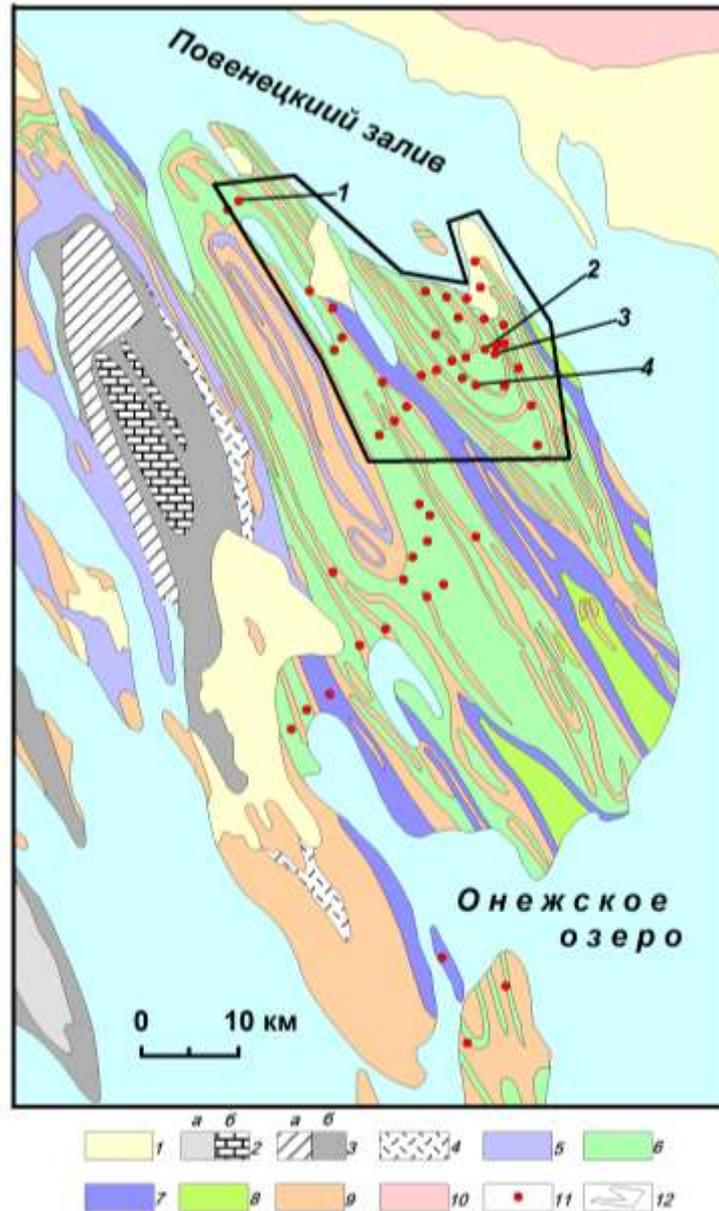


Рисунок 6. Зажогинское рудное поле высокоуглеродистых шунгитовых пород (Kovalevsky et al., 2016)

Условные обозначения: 1– четвертичная система (валунные суглинки и супеси, пески, глины; 2 – а) вашозерская свита калевийской системы (песчаники, алевролиты), б) мунозерская свита (известняки, известковые песчаники); 3–4 – суйсарская свита людиковийской системы: 3 – аргиллиты, алевролиты, туфопесчаники – а) шунгитсодержащие вспучивающиеся сланцы, б) бесшунгитовые сланцы; 4 – пироксеновые и пикритовые лавы и туфы; 5–7 – заонежская свита людиковийской системы: 5 – верхняя подсвита (туфы пепловые, часто шунгитсодержащие), 6 – средняя подсвита (туфы пепловые алевролитовые, туфы карбонатные, альбитовые, кремнистые, часто шунгитсодержащие, шунгитовые породы, шунгитсодержащие алевролиты, доломиты), 7 – нижняя подсвита (глинистые и карбонатно-глинистые сланцы); 8 – туломозерская свита ятулийской системы (доломиты, песчаники, конгломераты); 9 – палеопротерозойские интрузии и эффузивы заонежско-лижемского магматического комплекса (силлы, дайки и покровы амфиболовых и пироксен-амфиболовых долеритов и габбро); 10 – фундамент Онежской структуры (сланцы, гнейсы, граниты); 11 – месторождения и проявления шунгитовых пород; 12 – контуры Зажогинского рудного поля шунгитовых пород.

На карте цифрами обозначены месторождения: 1 – Шунгское, 2 – Максовское, 3 – Зажогинское, 4 – Залебяжинское

породами согласные или полого секущие; мощность, как правило, не превышает 50 м. В целом магматические породы составляют около 30 % разреза продуктивной толщи. Все породы в составе Зажогинского рудного поля были преобразованы в условиях слабого регионального метаморфизма начальных стадий фации зелёных сланцев. Метасоматические преобразования, широко проявленные на площади рудного поля и связанные с замещением первичных минералов карбонатом, серицитом, альбитом и кварцем в значительной части отложений, близки по своему характеру и составу новообразованных минералов к метасоматитам месторождений Падминской группы, расположенным на несколько десятков километров южнее (Кулешевич, Голубев, 2011). Почти вся площадь рудного поля перекрыта четвертичными образованиями карельского ледникового горизонта, представленными моренными валунными суглинками и флювиогляциальными отложениями; пониженные участки заняты озёрно-ледниковыми глинами. Мощность четвертичных отложений достигает 21 м, на большей части площади она составляет около 5 м (Купряков, Леденева, 1976).

Как было отмечено ранее, в составе верхней подсвиты заонежской свиты выделяют девять *горизонтов* шунгитовых пород (рисунок 2), средней мощностью 10–20 м; по простиранию горизонты прослеживаются на несколько километров. Текстура шунгитовых пород в горизонтах массивная или слоистая. В составе горизонтов обычно присутствуют примесь пирокластики и прослой туфов; мощность последних в большинстве случаев не превышает 0,2 м, доля в разрезе составляет около 5 % (Михайлов, Купряков, 1985).

На отдельных участках горизонты шунгитовых пород образуют локальные *раздувы*, приуроченные к антиклинальным складкам высоких порядков. Раздувы горизонтов первой пачки верхней подсвиты занимают значительные площади (до 4×1,5 км) при относительно небольшой мощности (до 40 м). Во второй пачке раздувы выражены резче. Часто они представляют собой куполообразные структуры протяжённостью в поперечном сечении 300–700 м, мощность горизонтов шунгитовых пород в них возрастает до 40–120 м; текстура пород массивная, прожилковая и брекчиевая, примесь пирокластики и прослой туфов минимальны. Углы падения слоёв на крыльях раздувов увеличиваются до 30–60° (Купряков, 1994). Раздувы горизонтов шунгитовых пород второй пачки нередко располагаются один над другим. С раздувами обычно связаны проявления наиболее высокоуглеродистых шунгитовых пород. Вне раздувов горизонты образованы, в основном, шунгитовыми породами с содержанием углерода менее 20 мас. % (Михайлов, Купряков, 1985).

Часть горизонта шунгитовых пород с содержанием углерода более 20 мас. % выделяется в *пласт* (Михайлов, Леонтьев, 2006). В разрезе горизонта обычно выделяется только один пласт; в раздувах в пласт входит весь или почти весь горизонт шунгитовых пород. Пласты имеют ту же нумерацию, что и соответствующие им горизонты. Состав горизонтов шунгитовых

пород по латерали не выдержан, поэтому пласты имеют ограниченное площадное распространение, образуя изолированные *залежи*. Различают залежи, связанные с хорошо выраженными куполообразными раздувами горизонтов шунгитовых пород, и плитообразные залежи (Купряков, 1994). В целом для VI горизонта (пласта) характерны залежи-раздувы; для горизонтов II, VII, VIII, IX – плитообразные залежи малой мощности и большой протяжённости; в III–V горизонтах были выделены только мелкие линзообразные залежи (Михайлов, Купряков, 1985). Всего на площади Зажогинского рудного поля были выявлены и в разной степени изучены 25 залежей, содержащих от 0,2 до 58,0 млн т высокоуглеродистых шунгитовых пород, наиболее хорошо изученными из которых являются Зажогинская, Юго-Восточная (Максовская), Залебязинская, Полежаевская и Шунгская, имеющие статус *месторождений высокоуглеродистых шунгитовых пород* (Михайлов, Леонтьев, 2006). Максовское и Зажогинское месторождения в настоящее время являются объектами промышленной разработки (компания-разработчик – научно-производственный комплекс «Карбон-Шунгит»). Другие залежи, которые могут быть отнесены к проявлениям шунгитовых пород (Мельничная, Калейская, Мироновская и др), изучены значительно хуже. Шунгитовые породы различных месторождений и проявлений Зажогинского рудного поля отличаются широким разнообразием минерального и химического состава (Филиппов, Дейнес, 2005).

Суммарные запасы высокоуглеродистых шунгитовых пород (с содержанием C более 25 мас. %) Зажогинского рудного поля были подсчитаны в количестве 154 002,7 млн т, в том числе промышленные (категории B+C₁) – 31 365,0 млн т, прогнозные ресурсы высокоуглеродистых пород (категории P₁+P₂) оцениваются в 168 500 млн т (Михайлов, Леонтьев, 2006).

2.1 Геологическое строение Максовского месторождения

Максовское является наиболее крупным из всех разведанных к настоящему времени месторождений в составе Зажогинского рудного поля: суммарные запасы высокоуглеродистых шунгитовых пород на начало разработки месторождения (2001 г.) составляли 33,4 млн т, в том числе промышленные (категории B+C₁) – 29,8 млн т (Михайлов, Леонтьев, 2006). Месторождение расположено в 3 км к югу от пос. Толвуя в ядре купола, осложняющего антиклинальную складку третьего порядка, которая проходит по оси Толвуйской синклинали. Месторождение сформировано по VI горизонту шунгитовых пород; форма тела пластово-куполообразная с максимальной мощностью в центре 120 м (средняя мощность составляет 57 м); в плане форма месторождения эллипсоидальная, размером 700×500 м (рисунок 7). Мощность рыхлых пород в среднем составляет 9 м. VI горизонт шунгитовых пород в составе

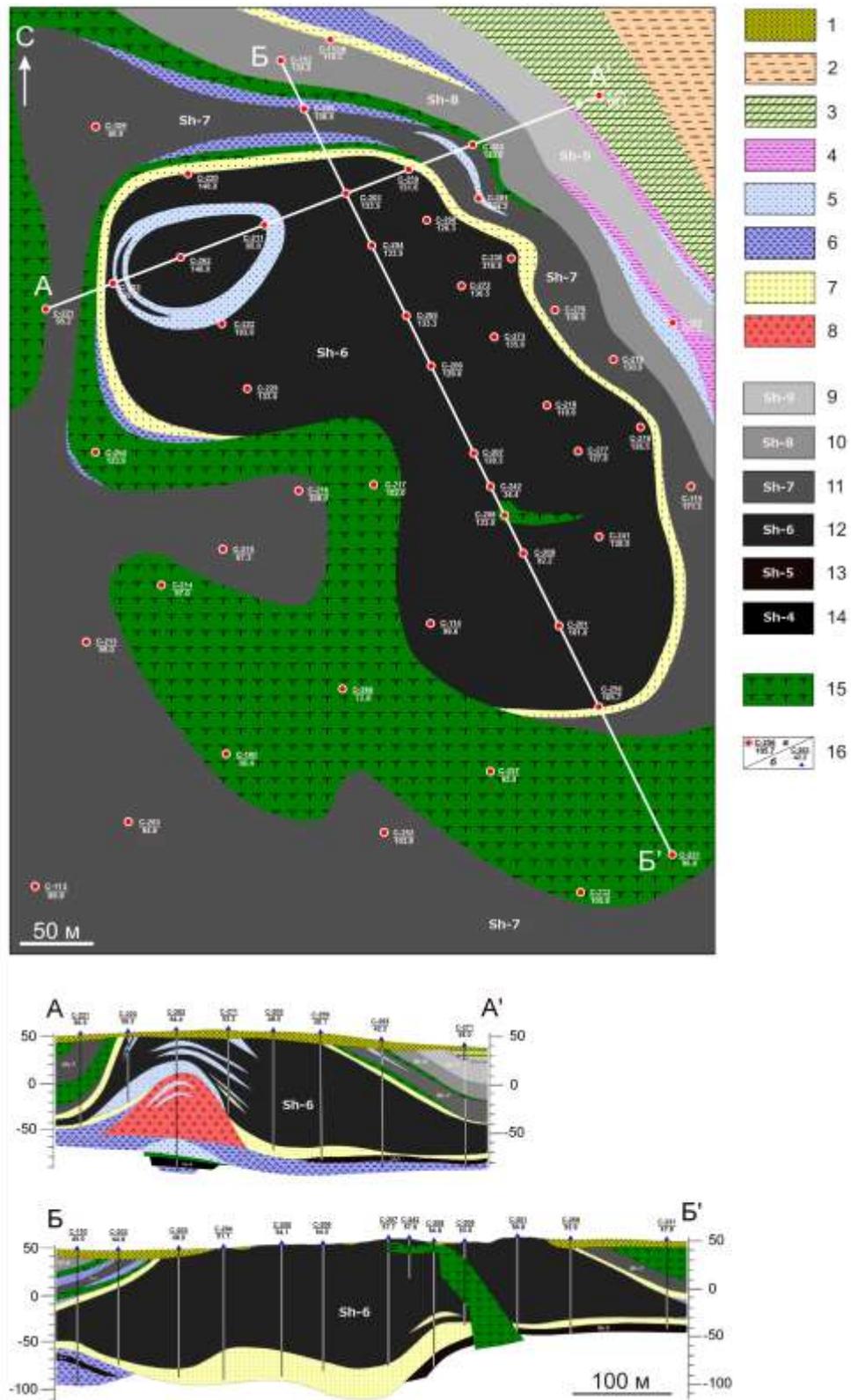


Рисунок 7. План геологического строения и разрезы Максовского месторождения (Михайлов, Купряков, 1985; с технической редакцией автора)

Условные обозначения: 1 – четвертичные отложения; 2 – алевролиты; 3 – доломиты; 4 – туфы алевролитовые; 5 – туфы альбито-кремнистые, малоуглеродистые шунгитовые породы; 6 – переслаивание туфов разного состава; 7 – карбонатные туфы; 8 – карбонатно-биотитовые метасоматиты; 9–14 – горизонты шунгитовых пород, соответственно девятый, восьмой, седьмой, шестой, пятый, четвёртый; 15 – долериты; 16 – буровые скважины

Максовского месторождения постепенно выклинивается на юге, западе и севере, а на востоке переходит в Калейскую залежь. Продольная ось месторождения относительно оси антиклинали по подстилающим породам смещена к северо-востоку. Вмещающими образованиями являются алевролиты, доломиты, карбонатные и альбит-кремнистые туфы, малоуглеродистые шунгитовые породы (Михайлов, Купряков, 1985). Месторождение подстилается карбонатными туфами, мощность которых растёт с увеличением мощности шунгитовых пород, достигая участками 30 м. Прослой карбонатных туфов наблюдаются также в центральной части месторождения на высоте 4–16 м от его подошвы. Рельеф подошвы месторождения на туфах пологоволнистый. Перекрывается месторождение некондиционными малоуглеродистыми шунгитовыми породами, туфами, долеритами (Рычанчик, Ромашкин, 2000).

В северной приосевой части месторождения развиты щелочные карбонатно-биотитовые калиевые метасоматиты, развитые по пепловым туфам и образующие купол диаметром 160 м и высотой 80 м с углами склонов 30–60° (рисунок 7). Карбонаты представлены главным образом кальцитом и анкеритом. Над куполом карбонатно-биотитовых метасоматитов на участке диаметром 100–120 м прослой кондиционных шунгитовых пород мощностью 4–18 м чередуются с некондиционными малоуглеродистыми шунгитовыми породами и альбито-кремнистыми туфами общей мощностью до 16 м; конфигурация месторождения в разрезе на этом участке сложная, изрезанная (Купряков, 1994). Следует отметить, что метасоматические преобразования имеют достаточно локальный характер распространения (в северо-западной части месторождения) и практически не затрагивают шунгитовые породы.

Строение месторождения осложнено наличием в его центральной и западной частях нескольких интрузий долеритов. По данным (Михайлов, Купряков, 1985) субвертикальное тело долеритов в центральной части месторождения является дайкой, переходящей в субгоризонтальную апофизу. Азимут падения дайки 180°, угол по подошве – 70°, по кровле – 50–60°. У подошвы месторождения мощность дайки составляет около 20 м, протяжённость – 120 м, к поверхности мощность сокращается до 10 м, а протяжённость – до 50 м. Мощность субгоризонтальной апофизы составляет около 10 м. Другими исследователями (Филиппов и др., 2009) данное субвертикальное тело долеритов характеризуется как подводный канал внутрикупольного силла, выходы которого прослеживаются в бортах карьера в центральной части месторождения.

Структура долеритов из подводного канала преимущественно мелко- и тонкозернистая; контакты шунгитовых пород с долеритами весьма чёткие (рисунок 8а). С магматическими процессами тесно связано проявление контактового метаморфизма вмещающих шунгитовых пород Максовского месторождения. Согласно (Филиппов и др., 2002; Филиппов и др., 2009), основные изменения выражаются в уменьшении содержания углерода (в узкой приконтактной

зоне) и коксовании шунгитовых пород, с чем связано развитие столбчатой полигональной отдельности – рисунок 8б; ослюденении, хлоритизации, сульфидизации долеритов и шунгитовых пород, а также широком развитии вкрапленности и прожилков, выполненных шунгитом I, кварцем, слюдами и сульфидами. В зоне контакта в ряде случаев отмечается повышение структурной упорядоченности ПУ (Chazhengina, Kovalevski, 2013).

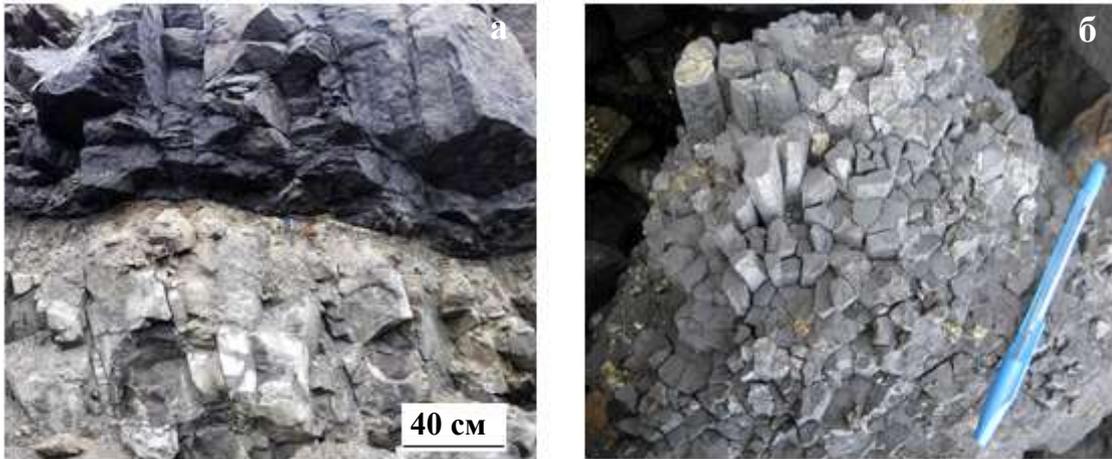


Рисунок 8. Зона контакта шунгитовых пород (чёрное) и долеритов (серое) в центральной части Максовского месторождения (а); развитие полигональной столбчатой отдельности шунгитовых пород в зоне контакта (б)

В теле месторождения встречаются также линзообразные будины, сложенные существенно карбонатными породами приподошвенной части, слоистыми шунгитоносными алевролитами, туфоалевролитами. Мощность будин достигает 10 м; основная их масса сосредоточена в донной части месторождения (Рычанчик, Ромашкин, 2000). В целом следует отметить, что шунгитовые породы Максовского месторождения, характеризующиеся преимущественно кремнистой минеральной основой, ближе к его подошве постепенно обогащаются карбонатами (кальцит, доломит) (Купряков, 1994).

Кровля месторождения в его центральной части эродирована, к контуру она погружается под углом 20–40°; над куполом метасоматитов основная часть кровли также эродирована, её мощность к центру купола сокращается до 10 м, угол склона увеличивается до 70°. Согласно с (Михайлов, Купряков, 1985), кровля изначально была максимально возвышена над куполом метасоматитов в северной части месторождения; меньшая по высоте вершина, вероятно, находилась в районе выхода долеритового силла в южной части (скважина 208). В связи с этим можно предположить, что Максовское месторождение представляет собой сочетание двух эродированных пластово-куполообразных структур; центр одной из них (северной) совпадает с зоной развития метасоматитов. Вдоль поперечной оси залежи, проходящей между её предполагаемыми вершинами, кровля прогнута. На восточном склоне прогиб выражен слабо,

на западном – отчётливее. На западе он имеет ширину до 100 м, амплитуду до 50 м, шарнир прогиба ундулирует. Прогибу кровли залежи соответствует прогиб подошвы (Михайлов, Купряков, 1985).

Содержание углерода в шунгитовых породах Максовского месторождения непостоянно: 14 % объёма пород характеризуются концентрацией С менее 26 мас. %, 58 % пород – С 25–35 мас. %, 28 % – более 35 мас. % (Филиппов, 2002). Породы с содержанием С более 35 % слагают на месторождении два валообразных тела, протягивающихся согласно со структурой по западному и восточному флангам (Михайлов, Купряков, 1985). Минеральная составляющая шунгитовых пород Максовского месторождения представлена в основном кварцем, в меньшей степени серицитом, хлоритом, пиритом и карбонатами. Текстура пород в основном брекчиевая, массивная, прожилковая, в меньшей степени – слоистая.

Согласно планам по разработке Максовского месторождения, принятого НПК «Карбон-Шунгит» (на 2012 г.), период отработки карьера 1 очереди при ежегодной добыче около 80 тыс. м³ горной массы шунгитовых пород (183 200 т) составит 24 года (до 2035 г.). После 2035 г. предполагается разработка карьера II очереди. Таким образом, Максовское месторождение является весьма перспективным объектом для дальнейших исследований не только в научных целях, но и с точки зрения уточнения особенностей его геологического строения, состава и свойств шунгитовых пород, важных в определении наиболее эффективной методики разработки месторождения, обогащении и использовании шунгитового сырья.

2.2 Геологическое строение Зажогинского месторождения

Зажогинское месторождение пород расположено в 1,5 км к юго-западу от Максовского в призамковой части западного крыла Толвуйской синклинали, в осложняющей её антиклинальной складке, шарнир которой в целом погружается к север-северо-западу. Месторождение находится на участке воздымания шарнира и является ядром купола, осложняющего антиклинальный перегиб (Купряков, Михайлов, 1988). Форма тела пластово-куполообразная; высокоуглеродистые шунгитовые породы месторождения приурочены к VI горизонту (рисунок 9). Зажогинское месторождение по геологическому строению, текстуре и минеральному составу пород аналогично Максовскому, но значительно меньше его по размеру и в большей степени эродировано. Суммарные запасы высокоуглеродистых шунгитовых пород Зажогинского месторождения на момент разработки – 1974 г. – были оценены в 5 млн т, в том числе промышленные (категории В+С₁) – 1,5 млн т (Михайлов, Леонтьев, 2006).

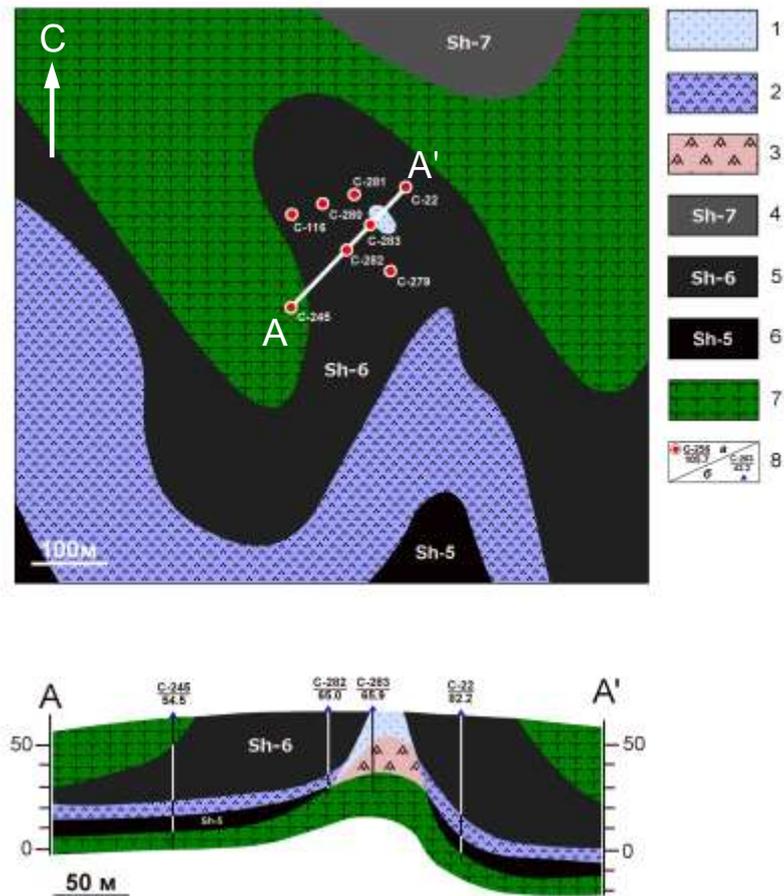


Рисунок 9. План геологического строения и разрез Жабогинского месторождения (Купряков, 1994; с технической редакцией автора)

Условные обозначения: 1 – туфы альбито-кремнистые, малоуглеродистые шунгитовые породы; 2 – переслаивание туфов разного состава; 3 – карбонатно-тремолитовые метасоматиты; 4–6 – горизонты шунгитовых пород, соответственно седьмой, шестой, пятый; 7 – долериты; 8 – буровые скважины

Как и на Максовском месторождении, на Жабогинском (в его центральной части) развиты карбонатно-тремолитовые метасоматиты по пепловым туфам, с которыми ассоциируют малоуглеродистые шунгитовые породы и альбито-кремнистые туфы. Высокоуглеродистые породы месторождения кольцом охватывают данную куполовидную структуру; длинная ось кольца составляет около 400 м, короткая – 300 м, центр кольца смещён к юго-востоку, размер безрудного рудного окна – 40×60 м (Купряков, 1994). Мощность высокоуглеродистых шунгитовых пород на месторождении меняется от 4 м (минимальное значение в соответствии с кондициями) – у контура, до 40–43 м в полукольце, охватывающем с запада-севера-востока купол подстилающих метасоматитов. Вмещающими породами являются туфы, туфоалевролиты, малоуглеродистые породы; подстилают месторождение долериты, пепловые (базальтовые) туфы и доломиты, перекрывают – долериты (Филиппов, 2002).

Кровля месторождения большей частью эродирована; на западе, севере и востоке в приконтурной части кровля погружается под перекрывающие образования под углами около 10° , возле конуса метасоматитов угол погружения значительно увеличивается, достигая 70° . Подошва месторождения погружается от безрудного окна во все стороны – в начале, в полосе шириной около 50 м, под углами $30\text{--}40^\circ$, затем под углами $10\text{--}5^\circ$ (Купряков, Михайлов, 1988).

Содержание углерода в шунгитовых Зажогинского месторождения составляет около 27 мас. %. В верхней части месторождения породы брекчированные, в нижней – массивные; смена текстурных разновидностей происходит постепенно. На периферии месторождения развиты шунгитовые породы слоистой текстуры. Около 1–2 % объёма брекчированных пород занимают линейные и извилистые прожилки кварца и серицита; во всех породах присутствуют выделения пирита в виде отдельных гнёзд и вкрапленности. В целом минеральный состав шунгитовых пород Зажогинского и Максовского месторождений качественно идентичен, однако в породах Зажогинского месторождения содержится больше кварца и меньше пирита, в связи с чем шунгитовые породы двух месторождений заметно различаются по содержанию углерода, кремнезёма, глинозёма и серы (Филиппов, 2002).

На территории Зажогинского месторождения расположены все основные административно-хозяйственные объекты НПК «Карбон-Шунгит». К настоящему времени месторождение в значительной степени выработано, в связи с чем не представляется целесообразным проведение детальных изысканий по уточнению геологического строения месторождения и изучению минералого-технологических особенностей слагающих его высокоуглеродистых шунгитовых пород.

На основании приведённых данных можно выделить следующие общие черты геологического строения Зажогинского и Максовского месторождений: 1 – шунгитовые породы относятся к единому VI горизонту; 2 – пластово-куполообразная форма тела; 3 – карбонатно-биотитовые (-тремолитовые) метасоматиты, образующие купол в центральной части структуры (для Максовского месторождения – в центре северной части структуры), и ассоциирующие с ними прослойки малоуглеродистых шунгитовых пород и альбито-кремнистых туфов (таблица 2). Общим параметром для указанных месторождений также являются особенности минералогии и петрографии высокоуглеродистых шунгитовых пород. Имеющиеся к настоящему времени весьма скромные данные об особенностях строения других пластово-куполообразных залежей высокоуглеродистых шунгитовых пород VI горизонта в составе Зажогинского рудного поля (Калейская, Мельничная, Мироновская, Правобережная и др.) пока не позволяют проводить полноценное сравнение их с Максовским месторождением.

Принимая во внимание приведённые выше сведения, можно предположить общий характер генезиса Максовского и Зажогинского месторождений высокоуглеродистых

шунгитовых пород. В то же время вопрос формирования данных месторождений неразрывно связан с более глобальным вопросом генезиса всего комплекса шунгитоносных образований в составе Онежской палеопротерозойской структуры.

Таблица 2. Сравнительная характеристика Максовского и Зажогинского месторождений высокоуглеродистых шунгитовых пород (Купряков, 1994)

Параметры		Максовское месторождение	Зажогинское месторождение
Протяжённость, м		700	400
Ширина, м		500	300
Максимальная мощность, м		120	60
Конусы метасоматитов	диаметр, м	160	70
	высота, м	80	30
Состав пород в конусе		Карбонатно-биотитовые метасоматиты по пепловым туфам, альбито-кремнистые туфы	Карбонатно-тремолитовые метасоматиты по пепловым туфам, альбито-кремнистые туфы

2.3 Основные представления о генезисе шунгитовых пород Онежской структуры

В настоящее время среди исследователей шунгитоносных образований палеопротерозоя Карелии доминируют две основные гипотезы, описывающие происхождение ШВ и образование различных по строению и составу шунгитовых пород ОС: *биогенная* и *абиогенная*.

Сторонники биогенной гипотезы (Н.Н. Рябов, П.А. Борисов, В.И. Горлов, П.В. Медведев, М.М. Филиппов, С.Н. Шанина и др.) рассматривают исходное органическое вещество шунгитовых пород как сапропелевое или гумусовое (Филиппов, 1994а). Согласно данной гипотезе накопление сапропелевого вещества происходило в режиме застойных морских бассейнов аналогично современному накоплению осадков на дне Чёрного моря. Источником органического вещества являлись простейшие водоросли, содержащие в своём составе значительную долю липидов. Для подтверждения биогенной гипотезы обычно используются литологические данные, свидетельствующие о сингенетичном накоплении органического вещества и минеральной компоненты: согласное залегание шунгитовых и вмещающих пород, наличие глинистой составляющей, макро- и микрослоистость шунгитовых пород и т. д. В качестве доказательства сапропелевой природы ШВ также часто используются данные по изотопному составу углерода: среднее значение $\delta^{13}\text{C}$ шунгитовых пород заонежской свиты составляет $-28,3\%$, что приближает их к типичным палеозойским горючим сланцам

(Филиппов, Голубев, 1994); геохимические – по уровню содержания и характерным соотношениям биофильных элементов шунгитовые породы аналогичны метаморфизованным горючим сланцам с сапропелевым органическим веществом (Голубев и др., 1983); палеонтологические (присутствие в шунгитовых породах различных микрофитолитов – Medvedev et al., 2009) и структурные данные (в качестве аргументов в пользу биогенного происхождения ШВ сторонники гипотезы указывают неграфитируемость, глобулярную структуру и значение индекса ароматичности ШУ) (Филиппов, 1994а). В подтверждение гумусовой природы ШВ исследователи приводят факт сходства его структуры с клеточными структурами высших растений (Волкова, Богданова, 1983). Анализ состава полициклических биомаркеров в битумоидах, выделенных из шунгитовых пород, проведённый авторами работы (Шанина и др., 2013), позволил им сделать вывод, что формирование ШВ происходило в мелководных морских условиях; источником самого органического вещества являлись прокариотические водные организмы. В ряде работ сделано предположение, что источником органического вещества шунгитовых пород являлась древняя нефть, преобразованная в результате процессов литификации и метаморфизма (Medvedev et al., 2009; Melezhik et al., 2009). ШВ малоуглеродистых пород кондопожской свиты, согласно сторонникам биогенной гипотезы, является переотложенным, привнесённым в осадок в виде терригенной примеси, образованной при разрушении шунгитовых пород заонежской свиты.

По представлениям сторонников абиогенной гипотезы (Ю.К. Калинин, Л.П. Галдобина, П.Ф. Иванкин, С.В. Купряков, В.П. Михайлов и др.) формирование шунгитовых пород было непосредственно связано с проявлением основного вулканизма в заонежское и суйсарское время (Геология шунгитоносных..., 1982). Основными доказательствами данной гипотезы являются: тесная связь проявлений шунгитоносных образований с продуктами вулканической деятельности и зонами глубинных разломов; известные факты переноса ШВ гидротермальными растворами (миграционные формы шунгита I); корреляционная связь между содержанием углерода и долей в породах сложных алюмосиликатов; куполообразная форма залежей шунгитовых пород; следы фумарольной деятельности (Органическое вещество..., 1994). Согласно предположениям Ю.К. Калинина углерод поступал в бассейн осадконакопления в составе органо-силикатных комплексов, образованных в результате химического взаимодействия в растворе сложносилкатного вещества и шунгитоматеринских углеводов (Калинин и др., 2008). В работе (Иванкин и др., 1987) указано, что образование шунгитовых пород происходило путём замещения осадочных, вулканогенно-осадочных и эффузивных пород углеводородами, поступавшими в бассейн осадконакопления в результате активной мантийной дегазации (процесс шунгитизации). Состав минеральной компоненты шунгитовых пород, согласно (Геология шунгитоносных..., 1982), определялся составом вулканогенно-

осадочного материала и соответственно мог быть глинистым, кремнистым, карбонатным и пирокластическим; сочетание в различных соотношениях указанных компонентов обусловило сложный и переменный минеральный состав шунгитовых пород.

Менее распространённой является *сажевая* модель генезиса ШВ (Берёзкин, 2005), согласно которой образование углерода шунгитовых пород происходило за счёт термического разложения метана при недостатке кислорода в местах концентрированной разгрузки газообразных углеводородных флюидов. Природа происхождения исходного метана при этом могла быть различной (биохимическая, вулканическая, термокаталитическая, радиохимическая и др.). «Сажевой» данная модель названа в связи с тем, что углеродные глобулы, формирующие ШУ, полностью идентичны сажевым частицам (Берёзкин, 2005).

Расхождения во взглядах на природу ШВ и генезис шунгитоносных образований находят своё отражение в существовании различных представлений о формировании месторождений (залей) в составе Зажогинского рудного поля. А.М. Ахмедов объясняет формирование локальных тех высокоуглеродистых шунгитовых пород с биогенной точки зрения. По его мнению, накопление сапропелевых осадков шло в стагнационных стратифицированных бассейнах, в локальных депрессиях которых происходило периодическое возникновение закрытых систем, где шли наиболее интенсивные процессы бактериального восстановления сульфатов, а также углерода и металлов. Данные процессы были сопряжены с привнесением вулканогенными гидротермами соединений серы, углерода и органометаллокомплексов. В этих депрессиях шло накопление свободного углерода в форме разнообразных битумов, формировавших самостоятельные тела, и образование сульфидов группы железа, а также восстановление и накопление тяжёлых, благородных металлов, урана и ванадия. Возникновение локальных депрессий на дне палеобассейнов, в которых образовывались углеродаккумулирующие металлоносные системы, было связано, по мнению автора, с серией долгоживущих разломов (Ахмедов, 1995).

Существующая диапировая гипотеза (Филиппов, Ромашкин, 2000) иначе описывает процесс формирования куполообразных залежей Зажогинского рудного поля. Согласно данной гипотезе, в начале шёл процесс образования органоглин, состоящих из органического вещества биогенного происхождения, кремнезёма, глинистых минералов, карбонатов и в меньшей степени из терригенного и пирокластического материала. После литификации осадков и накопления перекрывающих пород – туфоалевролитов, туфов, базальтов, доломитов, – ввиду различной плотности пород создавались условия гравитационной неустойчивости. В результате свободное органическое вещество и органоглины начинали «всплывать» сквозь покрывку и формировать диапировые структуры. Дальнейшие процессы гравитационной дифференциации углеродсодержащего вещества и последующей катагенетической генерации углеводородов

способствовали концентрированию ШВ в пределах купольных структур. В работе (Рычанчик, Ромашкин, 2000) авторы, также придерживаясь диапировой гипотезы генезиса куполообразных залежей, отмечают, что шунгитовые породы массивной текстуры, а также черноцементные и краевые брекчии возникли непосредственно на стадии образования купольной постройки; породы с прожилковой текстурой – позднее, в начале катагенеза по участкам шунгитовых пород, первыми утратившими пластичность. Белоцементные брекчии сформировались на более поздней стадии развития залежей по всем разновидностям шунгитовых пород, когда в результате распада органно-минеральных комплексов и гидрослюдизации глинистых минералов выделившийся аутигенный кварц образовал цемент этих брекчий (Рычанчик, Ромашкин, 2000).

Часть исследователей (С.В. Купряков, В.П. Михайлов) придерживается версии эндогенного происхождения Максовского и Зажогинского месторождений, согласно которой образование шунгитовых пород происходило в результате излияния на дно моря кипящей асфальтовой пульпы, содержащей вулканогенный материал и пар с растворёнными в нём минеральными веществами. Сифоны, из которых происходило излияние вещества, сформировавшего куполообразные залежи шунгитовых пород, были приурочены к гребням внутренних антиклиналей. Наиболее активные сифоны давали конусы пепла с покрывками из альбито-кремнистого туфа, затем в результате проявления метасоматических процессов пепел был частично замещён карбонатом и биотитом (Максовское месторождение) или тремолитом (Зажогинское месторождение). Из пересыщенных кремнезёмом асфальтовых терм непосредственно у сифонов осаждались гель кремнезёма и пелитовый материал. Высокая вязкость асфальта, связанная со значительным содержанием в нём кремнезёма и других компонентов, обусловила формирование небольших по площади, но очень мощных тел. Выход асфальта был пульсационным; на удалении 150–300 м от сифонов количество асфальта уменьшалось, а между разными импульсами его поступления успевало осесть заметное количество пирокластики, поэтому на периферии месторождений породы имеют слоистую текстуру. Первые порции асфальта были обогащены карбонатом, последние – кремнезёмом. После остывания покровов происходили дегидратация асфальта и карбонизация углеводородов; объём покровов при этом сокращался и они растрескивались. Образовавшиеся в результате трещины заполнялись минеральным веществом из водной части терм, что привело к формированию шунгитовых пород с брекчиевой текстурой. Асфальтовое вещество приподошвенной части залежи находилось под более высоким давлением и остывало медленнее, чем в кровле. В связи с этим оно в меньшей степени подвергалось процессам брекчирования и дольше сохраняло свою пластичность; в результате в нижней части залежи сформировались породы массивной текстуры (Купряков, 1994).

На связь образования шунгитовых пород и эндогенных процессов указывает и Ю.К. Калинин (Калинин и др., 2008). В своей работе, опираясь на результаты детальной разведки Максовского месторождения, он высказывает мнение о том, что оно сформировалось в результате проявления в палеопротерозое процессов грязевого вулканизма.

Изучению постседиментационных геологических процессов, происходивших на Максовском месторождении, посвящены работы Е.Н. Афанасьевой (Афанасьева, 1994), С.О. Фирсовой и Г.В. Шатского (Фирсова и др., 1986; Фирсова, Шатский, 1988). Авторы, по-разному интерпретируя некоторые особенности состава и строения шунгитовых пород, высказывают в целом единую точку зрения на геологические процессы, сформировавшие месторождение. Согласно их мнению, после накопления первичного углеродсодержащего осадка начавшиеся процессы дегидратации привели к уплотнению вещества, развитию в нём зон неоднородности и образованию трещин, которые в дальнейшем заполнились гелевым кремнистым веществом. В течение следующего этапа шло формирование локальных антиклиналей, синхронно с которым происходило образование карбонатно-слюдистых метасоматитов и внедрение силла долеритов в центре месторождения. Складчатые деформации этого этапа стали также причиной брекчирования шунгитовых пород: на связь процессов складкообразования и брекчирования указывает приуроченность большей части брекчий к своду антиклинали. Следующим этапом в развитии месторождения стала длительная инъекция в образовавшиеся трещиноватые породы гидротерм вулканического происхождения. Данные процессы, по мнению С.О. Фирсовой, происходили при повышенных температурах, о чём свидетельствуют каймы графитизации вокруг отдельных обломков пород. Частично цемент мог быть образован за счёт кремнезёма, выщелачиваемого горячими растворами из обломочной части брекчий; углерод при этом окислялся и выносился. Последним этапом формирования месторождения стало развитие хрупких деформаций, что привело к появлению тектонических брекчий с сульфидно-кварцевым цементом и многочисленных пересекающихся трещин скалывания (Афанасьева, 1994). В ходе регионального метаморфизма породы были перекристаллизованы (Фирсова, Шатский, 1988).

Таким образом, среди исследователей не существует единой точки зрения на природу образования месторождений шунгитовых пород и на причины, обусловившие накопление гигантских объёмов органического вещества в пределах Онежской структуры в палеопротерозое. Суммируя все приведённые доводы сторонников различного генезиса Максовского месторождения, постараемся показать своё видение характера его формирования, опираясь на результаты собственных полевых наблюдений и лабораторных исследований. Следует отметить, что генезис собственно ШВ на данном этапе работы не рассматривается.

После накопления в морском бассейне органо-минерального протовещества шунгитовых пород (особенности его структуры и состава будут рассмотрены в следующих главах) в

условиях катагенеза происходило его уплотнение, дегидратация и растрескивание. Данные процессы протекали в резко восстановительных условиях и сопровождались мощными магматическими процессами (главным образом, внедрением субпластовых долеритовых интрузий). Образовавшиеся в изначальном однородном массиве трещины в дальнейшем заполнились гелевым кремнистым веществом (характер расположения прожилков в некоторых шунгитовых породах напоминает трещины усыхания в современных глинистых отложениях) в результате проявления пневматолитово-гидротермальных процессов, генетически связанных с магматизмом. Последующее развитие процессов складкообразования в пределах Онежской палеопротерозойской структуры (свекофеннский тектонический этап) привело к формированию ярко выраженной пластово-куполообразной формы Максовского месторождения и брекчированию шунгитовых пород. Присутствие на месторождении вытянутых линейных сульфидно-кварцевых жил различной мощности позволяет предположить воздействие на шунгитовые породы хрупких деформаций, также связанных с тектоническими процессами. На более позднем этапе произошло внедрение дайки (постепенно переходящей в силл) долеритов в центральной, наиболее ослабленной части месторождения; развёртывание субвертикального подводящего канала (дайки) непосредственно в силл в прикровленной части месторождения могло быть связано с более высокой прочностью пород в верхних горизонтах. Впоследствии все породы в составе Онежской структуры были метаморфизованы в условиях регионального метаморфизма зеленосланцевой фации низких температур и низких давлений. На заключительном этапе развития Максовского месторождения произошло образование карбонатно-биотитовых метасоматитов; вопрос источника и времени формирования флюидов, вызвавших метасоматические преобразования, пока не решён, в связи с чем данные процессы могли протекать и на более ранних стадиях формирования месторождения.

Таким образом, можно сделать вывод, что образование Максовского месторождения имело многостадийный характер, связанный с особенностями геологического развития всей Онежской палеопротерозойской структуры. Последовательное проявление указанных геологических процессов отразилось на многообразии природных типов шунгитовых пород Максовского месторождения, различающихся по особенностям строения и состава. Используя метод аналогии можно предположить, что близкие по характеру и времени проявления геологические процессы протекали и на других объектах в составе Зажогинского рудного поля (Калейская, Мироновская, Мельничная и др. залежи шунгитовых пород).

ГЛАВА 3 МИНЕРАЛОГО-ПЕТРОГРАФИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ШУНГИТОВЫХ ПОРОД МАКСОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Многочисленные исследования строения, состава и физико-химических свойств высокоуглеродистых шунгитовых пород Максковского и Зажогинского месторождений выявили высокую перспективность использования их в качестве минерального сырья для производства ферросплавов, электродов, карманных батарей, различных резино-технических изделий, антикоррозийных и электропроводных красок, широкого класса композиционных материалов (Шунгиты..., 1984; Калинин и др., 2008; Тюльнин и др., 2010; Ануфриева, Ожогина, 2012). В отдельные направления можно выделить применение шунгитовых пород в качестве адсорбентов и катализаторов при очистке промышленных и бытовых стоков и для подготовки питьевой воды (Ануфриева и др., 2000; Луговская и др., 2003; Луговская, 2007); производство конструкционных радиоэкранирующих материалов, защищающих человека от опасных техногенных электромагнитных излучений (Мошников и др., 2007; Калинин и др., 2008). К областям наиболее перспективного использования шунгитового сырья относятся производство карбида кремния (Ковалевский, 2013), получение устойчивых водных дисперсий ШУ (Рожкова, 2011) и наноразмерного шунгитового наполнителя для различных материалов, значительно улучшающего их физико-химические и механические свойства (Рожков и др., 2009; Панов и др., 2011; Rozhkova et al., 2015; Rozhkova et al., 2016).

В соответствии с поставленными техническими условиями по содержанию углерода, кремнезёма, алюминия и фосфора ранее было выделено четыре промышленных сорта шунгитовых пород Максковского месторождения. В качестве основных направлений использования шунгитового сырья рассматривались производство ферросплавов, силикомарганца, ферросилиция, футеровочного материала алюминиевых электролизёров, противопожарных и специальных строительных материалов (Михайлов, Купряков, 1985).

Таким образом, шунгитовые породы Максковского месторождения являются источником ценного многоцелевого высокоуглеродистого минерального сырья, которое может быть задействовано в различных областях промышленности. В то же время, фактором, негативно влияющим на использование высокоуглеродистого шунгитового сырья, является широкая изменчивость его химического состава и структурная неоднородность ШУ и главных минералов шунгитовых пород, в том числе добытых на одном месторождении (Ковалевский и др., 2015). В результате этого в значительной степени падает качество производимой на основе шунгитового сырья продукции. При этом очевидно, что неоднородность шунгитового сырья напрямую связана с минералого-петрографическими особенностями самих шунгитовых пород и характером их технологической переработки (Садовничий, 2016).

Принимая во внимание уникальные физико-химические свойства высокоуглеродистых шунгитовых пород, многоцелевой характер их использования, а также возможность расширения сырьевой базы за счёт открытия новых месторождений, важно определить основные *геолого-минералогические факторы*, влияющие на вариации химического состава и структурную неоднородность ШУ и главных минералов шунгитовых пород. Это позволит выработать критерии выделения пород, наиболее перспективных для получения максимально однородного и качественного высокоуглеродистого шунгитового сырья. Результаты исследований, проведённых на примере шунгитовых пород Максовского месторождения, в дальнейшем могут быть использованы при изучении других месторождений.

Геолого-минералогические факторы, определяющие качественные показатели высокоуглеродистых шунгитовых пород Максовского месторождения, в значительной степени влияют также на их технологические свойства (Изоитко, 1997) и отражают геологические особенности многостадийного процесса формирования месторождения. Очевидно, что одними из наиболее важных данных геолого-минералогических факторов являются текстурно-структурные особенности шунгитовых пород.

3.1 Петрография шунгитовых пород Максовского месторождения

Среди шунгитовых пород Максовского месторождения, согласно с (Фирсова, Шатский, 1988; Афанасьева, 1994; Купряков, 1994), наиболее распространены разновидности с *массивной* и *брекчиевой* текстурой (доля указанных пород в объёме месторождения составляет соответственно 40,9 % и 58,9 % – Михайлов, Купряков, 1985). На участках выклинивания месторождения встречаются также породы *слоистой* текстуры, отличающиеся по химическому составу от других разновидностей более высоким содержанием углерода (Ануфриева, Ожогина, 2007); суммарная доля пород слоистой текстуры не превышает 0,2 % (Михайлов, Купряков, 1985). В более поздних исследованиях (Филиппов, 2002; Атлас текстур..., 2006) авторы выделяют в отдельную группу шунгитовые породы *прожилковой* текстуры («трещиноватые шунгитовые породы» – Рычанчик, Ромашкин, 2000). Как будет показано ниже, данное выделение вполне оправдано, поскольку лучше отражает геологические процессы преобразования шунгитовых пород Максовского месторождения. Ряд исследователей выделяет также породы с миндалекаменной текстурой, краевые брекчии, псевдобрекчии (Фирсова, Шатский, 1988; Атлас текстур..., 2006), однако данные разновидности имеют локальный характер распространения и могут рассматриваться как частные случаи наиболее распространённых шунгитовых пород брекчиевой текстуры.

Петрография шунгитовых пород Максовского месторождения изучалась на примере ряда образцов, представленных породами массивной, прожилковой и брекчиевой текстуры. Породы слоистой текстуры ввиду их незначительного содержания в данной работе не изучались. Отбор образцов для аналитических исследований производился с нижней части бортов по всему периметру действующего Максовского карьера; расстояние между точками отбора составляло 8–12 м. Опробование внутренней площади карьера не представлялось возможным ввиду перекрытия коренных обнажений глыбовым материалом и наличия значительно обводнённых участков. Дополнительно было проведено изучение керн рядов скважин, пробуренных на месторождении, и детально проанализирована документация данных скважин. Отбор проб и обработка результатов аналитических исследований были выполнены лично соискателем.

Метод оптической микроскопии неэффективен при работе с шунгитовыми породами вследствие их непрозрачности даже в тонких полированных шлифах. В связи с этим изучение микроструктуры шунгитовых пород (использовались аншлифы, неполированные срезы и ровные сколы породы) и точечное определение химического состава отдельных минералов проводилось с использованием метода сканирующей электронной микроскопии (микроскоп «VEGA II LSH») с микрозондовым анализом (энергодисперсионный микроанализатор «INCA Energy 350»). При анализе использовался W-катод, напряжение составляло 20 кВ, время набора спектра в точках анализа достигало 90 сек. Ввиду высокой электропроводности шунгитовых пород, большая часть образцов изучалась на сканирующем электронном микроскопе без предварительного углеродного напыления. Расчёт химического состава осуществлялся в программном комплексе «The microanalysis suite issue 17» (Oxford instruments).

Для определения общего минерального состава шунгитовых пород применялся метод рентгенофазового анализа (установка Arl X'tra X-ray Diffractometer). Рентгенограммы образцов были получены в области углов 2θ : $2^\circ - 90^\circ$, с шагом $0,02^\circ$, время набора импульсов – 1 сек на CuK_α излучении. Обработка рентгенограмм осуществлялась в программе WinXRD.

Определение содержания основных петрогенных элементов (оксидов кремния, алюминия, железа, натрия, кальция, калия, магния, марганца, титана, фосфора) и серы в пробах шунгитовых пород производилось при помощи рентгенофлуоресцентного спектрометра марки ARL ADVANT'X фирмы ThermoFisher scientific. Подготовка пробы к анализу включала в себя плавление смеси образца и флюса в золото-платиновых тиглях в электроплавильной печи для приготовления образцов Katanax K1 (SPEX SamplePrep), остывания расплава и изготовление из него стеклоподобного диска для измерений. Температура плавления составляла 1100°C , время остывания расплава – 3 минуты. Погрешность измерений в среднем составляла не более 1 % от абсолютного значения для оксидов Si, Fe, Ca, K и Mn, не более 5 % – для оксидов Al, Na, Ti и P, не более 10 % – для S и не более 15 % – для MgO.

3.1.1 Шунгитовые породы массивной текстуры

Шунгитовые породы массивной текстуры по своему строению являются наиболее однородными из всех текстурных разновидностей, представленных на Максовском месторождении. Для них характерна однородная (массивная) текстура, матовый или графитовый блеск и раковистый излом. Цвет пород меняется от тёмно-серого до чёрного в зависимости от содержания углерода. Структура афанитовая (микрозернистая). Изучение валового химического состава образцов шунгитовых пород массивной текстуры методом рентгенофлуорисцентного анализа показало широкие колебания содержания в них петрогенных элементов, главным образом углерода (п.п.п.) и кремнезёма (таблица 3).

Таблица 3. Химический состав шунгитовых пород массивной текстуры (в мас. %)

	М-14	М-15	М-22	М-23	М-24	М-26	М-27	М-31	М-50
SiO₂	53,20	56,74	62,12	57,27	88,37	86,04	86,10	63,67	51,57
TiO₂	0,22	0,22	0,22	0,23	0,08	0,26	0,23	0,37	0,31
Al₂O₃	3,22	3,06	3,37	3,98	1,54	4,29	4,44	4,98	4,90
Fe₂O₃ общ.	2,56	2,72	1,73	2,21	2,86	2,25	1,74	4,28	2,50
MnO	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01
MgO	0,50	0,45	0,64	0,79	0,39	0,98	0,98	0,98	0,93
CaO	0,32	0,33	0,31	0,33	0,30	0,42	0,41	0,25	0,27
Na₂O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K₂O	0,89	0,80	0,89	1,00	0,35	1,13	1,19	1,49	1,33
P₂O₅	0,07	0,05	0,04	0,11	0,01	0,10	0,05	0,11	0,06
S	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,05	0,05	0,02
п.п.п.	38,87	35,63	30,08	33,95	5,89	4,75	5,23	23,69	37,71
сумма	99,89	100,06	99,44	99,90	99,83	100,25	100,43	99,87	99,73

Таблица 3. Химический состав шунгитовых пород массивной текстуры (продолжение)

	М-51	М-54	М-57	М-58	М-58-1	М-60	М-121-1
SiO₂	46,63	56,64	44,11	45,60	55,28	55,97	54,97
TiO₂	0,29	0,38	0,31	0,30	0,21	0,24	0,23
Al₂O₃	5,41	5,38	4,95	4,31	3,53	3,64	3,89
Fe₂O₃ общ.	5,20	3,99	4,94	4,39	3,86	2,13	1,45
MnO	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,01	0,01
MgO	1,45	1,68	1,02	1,05	1,32	0,52	0,88
CaO	0,27	0,35	0,30	0,28	1,07	0,24	0,13
Na₂O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K₂O	1,36	1,14	1,30	1,19	0,96	0,99	1,07
P₂O₅	0,08	0,13	0,09	0,07	0,08	0,05	0,04
S	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,04
п.п.п.	38,44	30,27	42,65	42,56	33,30	35,85	36,57
сумма	99,33	99,99	99,70	99,81	99,76	99,75	99,28

Концентрация углерода в шунгитовых породах оценивалась по значениям потерь при прокаливании (п.п.п.), которые включают в себя также содержание в пробе воды и летучих

компонентов. Для шунгитовых пород массивной текстуры, согласно результатам синхронного термического анализа, содержание воды и летучих компонентов составляет 1,7–2,7 мас. %, среднее значение – 2,06 мас. % (Садовничий, Рожкова, 2014). В связи с этим представляется допустимым использование значения п.п.п. как показателя степени концентрации углерода при сравнении между собой шунгитовых пород Максковского месторождения.

Приведённые в Таблице 3 сведения о химическом составе позволяют сделать вывод, что изученные шунгитовые породы массивной текстуры преимущественно характеризуются как высокоуглеродистые; в меньшей степени представлены средне- (М-31) и малоуглеродистые разновидности (М-24, М-26, М-27). Существенные вариации содержания углерода в то же время слабо отражаются на внешнем облике массивных шунгитовых пород: при уменьшении содержания в них углерода наблюдается весьма незначительное «осветление» окраски (рисунки 10а, б). Важной особенностью химического состава всех шунгитовых пород Максковского месторождения является преобладание калия над натрием (в изученных методом рентгенофлуорисцентного анализа образцах содержание натрия практически не фиксируется), что является общей особенностью шунгитовых пород второй пачки верхней подсвиты заонежской свиты (Рычанчик, Ромашкин, 2011).



Рисунок 10. Высокоуглеродистые (а) и малоуглеродистые (б) шунгитовые породы массивной текстуры

При уменьшении содержания углерода (соответственно, увеличении содержания кремнезёма) порода приобретает более ярко выраженный раковистый излом (образцы М-24, М-26 и М-27). Также при уменьшении содержания углерода было замечено увеличение твёрдости шунгитовой породы по сравнению с более высокоуглеродистыми разновидностями; в сколе малоуглеродистой породы визуально лучше диагностируются зёрна кварца. В то же время,

несмотря на указанные внешние отличия шунгитовых пород с различным содержанием углерода, учитывая неоднородность освещения бортов карьера, с которых производился отбор образцов, разделение их в полевых условиях представляется весьма сложной задачей.

Структура массивных шунгитовых пород афанитовая (микрозернистая), минеральные зёрна визуально не определяются (за исключением пород с высоким содержанием кремнезёма). Основная масса шунгитовых пород оптически непрозрачна, в связи с этим основным методом изучения микроструктуры шунгитовых пород являлась сканирующая электронная микроскопия высокого разрешения. Исследование массивных шунгитовых пород данным методом позволило определить главную особенность их микроструктуры, которая заключается в сочетании и равномерном распределении в породе двух основных компонентов – шунгитового углерода и минеральной составляющей (рисунки 11а, б).

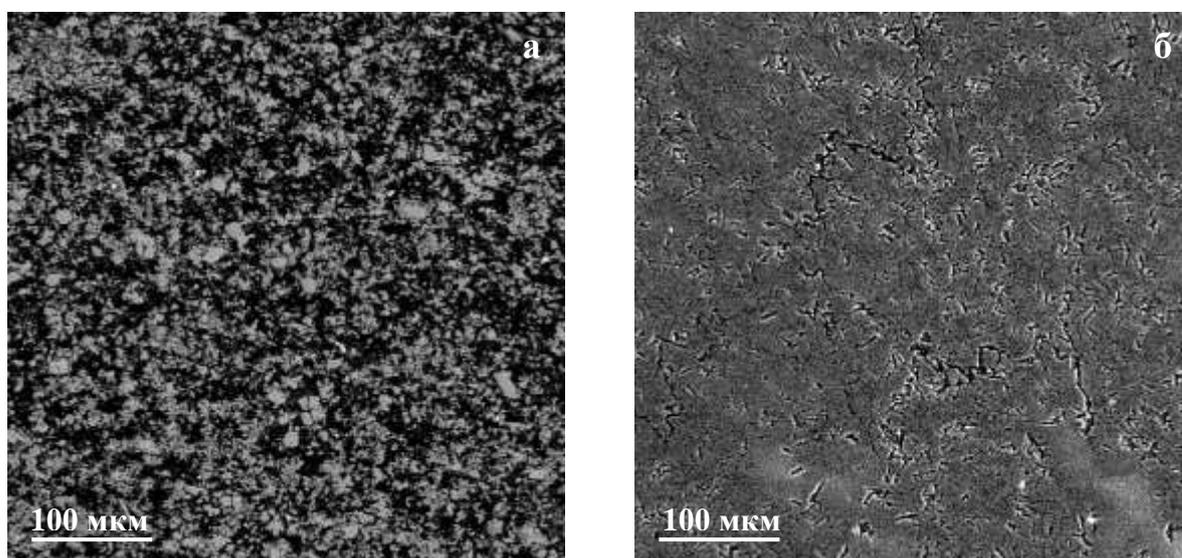


Рисунок 11. Микроструктура высокоуглеродистых (а) и малоуглеродистых (б) шунгитовых пород массивной текстуры. Чёрное – шунгитовый углерод, серое – минеральная составляющая (кварц, серицит) (СЭМ, BSE-детектор)

В высокоуглеродистых шунгитовых породах ($C > 25$ мас. %) ШУ выполняет функцию цементирующей массы (матрицы), в которую погружены зёрна минералов (рисунок 11а). В малоуглеродистых массивных шунгитовых породах он имеет резко подчинённое значение, в виде плёнок окружая зёрна минералов или заполняя незначительные промежутки между ними, образуя изолированные линзовидные сгустки (рисунок 11б). Таким образом, можно сделать вывод, что массивные шунгитовые породы обладают *органо-минеральной микроструктурой*.

Образцы малоуглеродистых пород массивной текстуры с содержанием углерода около 5 мас. % (М-24, М-26 и М-27) были отобраны в северо-западной части карьера, недалеко от проявления альбит-кремнистых туфов и карбонатно-биотитовых метасоматитов (см. рисунок 7). Изучение микроструктуры и химического состава данных образцов не выявило признаков

влияния на них метасоматических процессов, за исключением чуть более высокого (по сравнению с высокоуглеродистыми породами центра Максовского месторождения) содержания биотита. Ранее во время проведения геологоразведочных работ малоуглеродистые породы северо-западной части месторождения были охарактеризованы как *лидиты* (Михайлов, Купряков, 1985). Согласно литературным данным (Геология шунгитоносных ..., 1982; Атлас текстур..., 2006), лидиты представляют собой малоуглеродистые шунгитовые породы с высоким содержанием кремнезёма (90–96 мас. %) и низким – углерода (1–5 мас. %). Лидиты обладают высокой твёрдостью (до 7 по шкале Мооса) и большей относительно высокоуглеродистых шунгитовых пород плотностью – 2,64–2,65 г/см³. Для них характерна мелкогустковая текстура, при которой сгустки правильноовальной формы размером 0,2–0,3 мм неравномерно распределены в породе, нередко сгружены и вминаются друг в друга. Сгустки чёрного цвета и большей частью не просвечивают в шлифах. При незначительном количестве ШВ в сгустках обнаруживается микрочаеистое строение. Пространство между сгустками в лидитах выполнено криптокристаллическим кварцем микрогранобластовой структуры, не содержащим ШВ; размер зёрен кварца составляет 0,002–0,007 мм (Геология шунгитоносных ..., 1982). Таким образом, согласно с данным описанием, образцы массивной шунгитовой породы М-24, М-26 и М-27 очень близки к лидитам. Одной из причин, не позволяющих точно диагностировать их как лидиты, является недостаточно высокое содержание кремнезёма (менее 90 мас. %), в связи с чем данные породы можно охарактеризовать как *аполидиты*. Лидиты являются самостоятельным видом минерального сырья, которое может быть использовано при производстве карбида кремния, абразивов, пробирного камня и ювелирных изделий (Борисов, 1966). Однако по результатам геологоразведочных работ было сделано заключение о низком качестве «лидитов» (аполидитов) Максовского месторождения ввиду высокого содержания в них углерода и невыдержанности химического состава (Михайлов, Купряков, 1985).

Изучение общего минерального состава шунгитовых пород массивной текстуры методом рентгенофазового анализа показало, что их минеральная составляющая представлена главным образом кварцем, мусковитом (серицитом) и пиритом. Следует отметить, что данный минеральный состав характерен для всех шунгитовых пород Максовского месторождения, независимо от их текстуры и концентрации углерода. ШУ (шунгит) является рентгеноаморфным веществом, в структуре которого существует лишь ближний порядок в расположении углеродных атомов. В связи с этим дифракционная картина ШУ представляет собой не чётко выраженные пики, а непрерывное рассеяние (повышение фона) во всей угловой области измерений с немногочисленными диффузными максимумами, соответствующими угловому положению дифракционных линий решётки графита (Шунгиты..., 1984).

Детальное исследование шунгитовых пород массивной текстуры методом сканирующей электронной микроскопии подтвердило результаты рентгенофазового анализа. Было установлено, что на микроуровне высокоуглеродистые шунгитовые породы представляют собой равномерное распределение в аморфной шунгитовой матрице зёрен кварца, серицита и пирита (рисунок 12а); в малоуглеродистых шунгитовых породах качественно минеральный состав остаётся таким же, но значительно уменьшается содержание ШУ и возрастает доля кварца, вследствие чего ШУ теряет функцию матрикса (рисунок 12б). Зёрна минералов большей частью ксеноморфны, границы и углы закруглены; размер зёрен сильно варьирует, но при этом обычно не превышает 30 мкм. Согласно (Калинин и др., 2008), наиболее вероятный размер минеральных зёрен составляет менее 1 мкм. Помимо кварца, серицита, пирита и ШУ, в состав массивных шунгитовых пород входят различные акцессорные минералы: халькопирит, молибденит, галенит, апатит, монацит, циркон, рутил, полевые шпаты, биотит, барит, магнетит, ярозит и другие (Садовничий, Рожкова, 2012). Форма зёрен акцессорных минералов сложная, часто «изъеденная»; идиоморфные кристаллы встречаются редко. Количество и разнообразие акцессорных минералов не зависит от содержания углерода в породе.

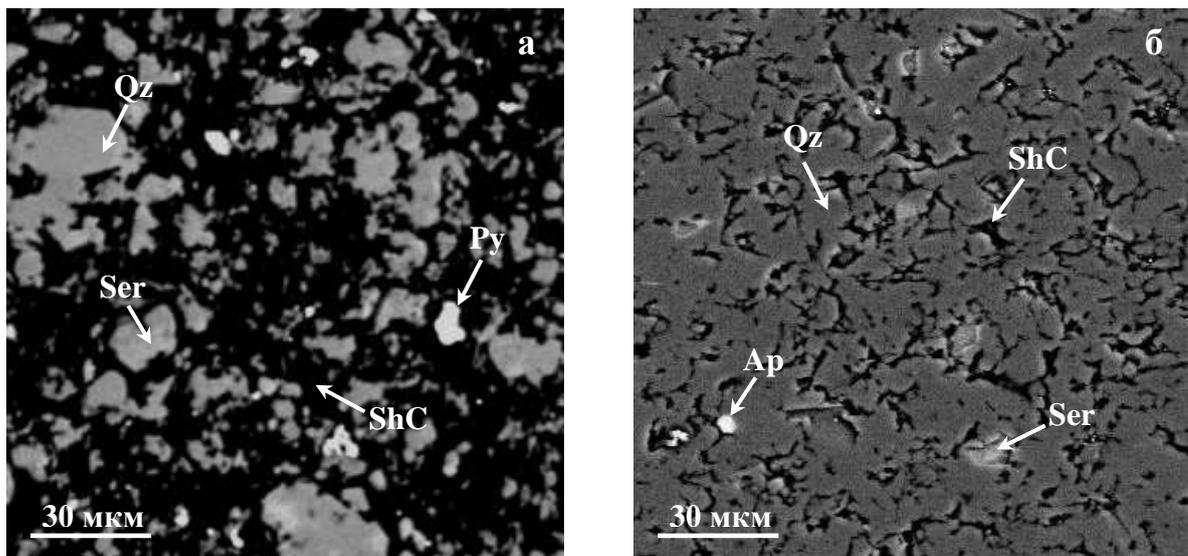


Рисунок 12. Распределение ШУ (ShC) и главных минералов в высокоуглеродистых (а) и малоуглеродистых (б) шунгитовых породах массивной текстуры (СЭМ, BSE-детектор)

Таким образом, массивные шунгитовые породы обладают гибридной органо-минеральной микроструктурой, которая характеризуется равномерным распределением в аморфной шунгитовой матрице тонкодисперсной минеральной составляющей, представленной преимущественно криптокристаллическим кварцем, в меньшей степени – мелкоалевритовым серицитом и сингенетичным пиритом. Остальные минералы имеют подчинённое значение. Вследствие этого можно сделать вывод, что шунгитовые породы являются природным

композиционным материалом, сочетающим в себе свойства органического (шунгитового) и минерального вещества. Малоуглеродистые шунгитовые породы массивной текстуры, обнаруженные в северо-западной части месторождения, также сохраняют данную гибридную органо-минеральную микроструктуру с абсолютным преобладанием кварца над ШУ. Наличие подобной гибридной микроструктуры, по-видимому, и определяет основные физико-химические свойства шунгитовых пород. В частности, равномерное распределение ШУ в массивных шунгитовых породах обуславливает их высокую электропроводность, которая сохраняется даже при низком содержании углерода (5 мас. %).

Как было сказано выше, шунгитовые породы массивной текстуры являются наиболее однородными из всех разновидностей шунгитовых пород Максовского месторождения. В то же время для современного эрозионного среза месторождения абсолютно однородные по строению и составу шунгитовые породы – весьма редкое и локальное явление. Однородность шунгитовых пород массивной текстуры часто нарушается развитием тонкой вкрапленности, миндалевидных включений, гнёзд и прожилков сульфидов, кварца и шунгита I, легко различимых в сколе породы (рисунки 13а, б).

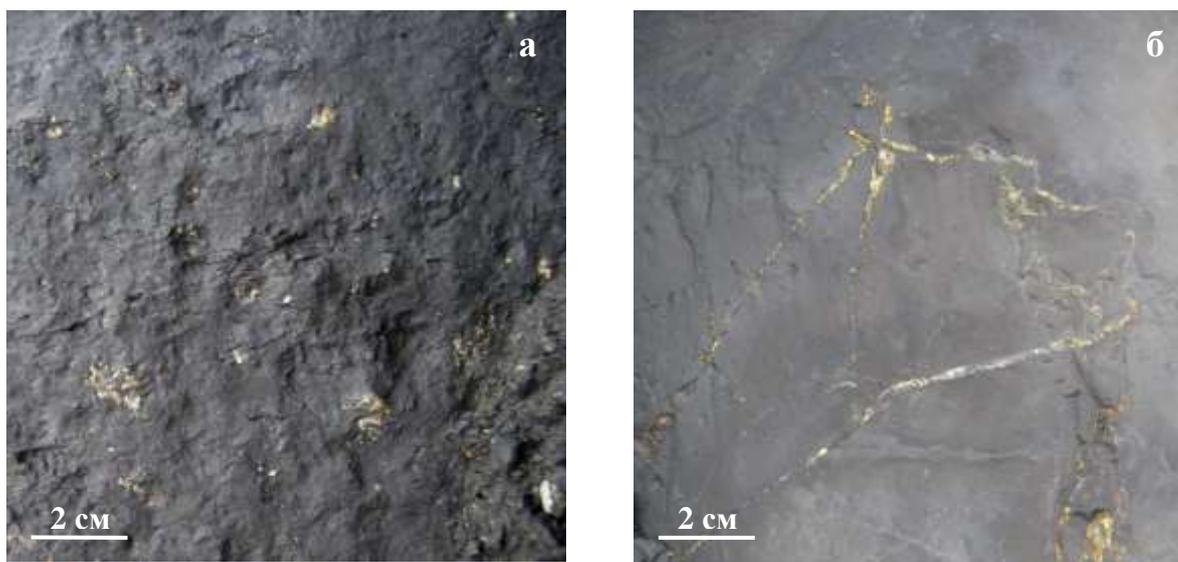


Рисунок 13. Кварцевые и сульфидные включения (а) и прожилки (б) в шунгитовых породах массивной текстуры

Согласно с (Шелухина, 2011) образование рудной (преимущественно сульфидной) минерализации в шунгитовых породах происходило в три этапа: сингенетический, эпигенетический и гипергенный, – каждый из которых подразделяется на несколько стадий. Образование сульфидов во время сингенетического этапа было непосредственно связано с осадконакоплением и начальным преобразованием пород (тонкодисперсный идиоморфный пирит). Эпигенетический этап отвечает воздействию наложенных процессов, в соответствии с

которыми подразделяется на метаморфическую и гидротермально-метасоматическую стадии (сульфиды в составе прожилков, гнёзд, тонкой вкрапленности и миндалевидных включений). Гипергенный этап соответствует процессам выветривания и окисления первичных сульфидных минералов (развитие ярозита по пириту).

Включения обычно имеют округлую, вытянутую, миндалевидную или неправильную форму с прихотливо изогнутыми краями. Средний размер включений составляет 3–5 мм, но может достигать 1,5 см и более. В состав включений помимо сульфидов входят также кварц и шунгит I, который занимает обычно их центральную часть, мелкие включения могут состоять из него целиком. Часто шунгит I имеет концентрическую зональность, иногда образует оторочку включений (изредка встречаются участки, где миндалевидные включения целиком заполнены пиритом с оторочкой шунгита I). Кварц в миндалевидных включениях, как правило, более крупнозернистый, чем в прожилках и цементе брекчий; изредка ядра включений сложены ещё более крупнозернистым чёрным кварцем, который окружён шунгитом I и оторочкой из белого кварца (Рычанчик, Ромашкин, 2000). Сульфидно-кварцевые прожилки, секущие шунгитовые породы массивной текстуры, обычно имеют малую протяжённость (не более 1 м) и линейный характер строения; мощность прожилков колеблется от первых миллиметров до нескольких см. При увеличении в шунгитовой породе числа включений или прожилков она приобретает вкрапленную или прожилковую текстуру соответственно.

Для шунгитовых пород массивной текстуры характерно также наличие микроскопических включений, диагностируемых методом электронной микроскопии. Данные микровключения хорошо выделяются на общем фоне основной микрозернистой массы, представленной агрегатом кварца и углерода (рисунки 14а, б).

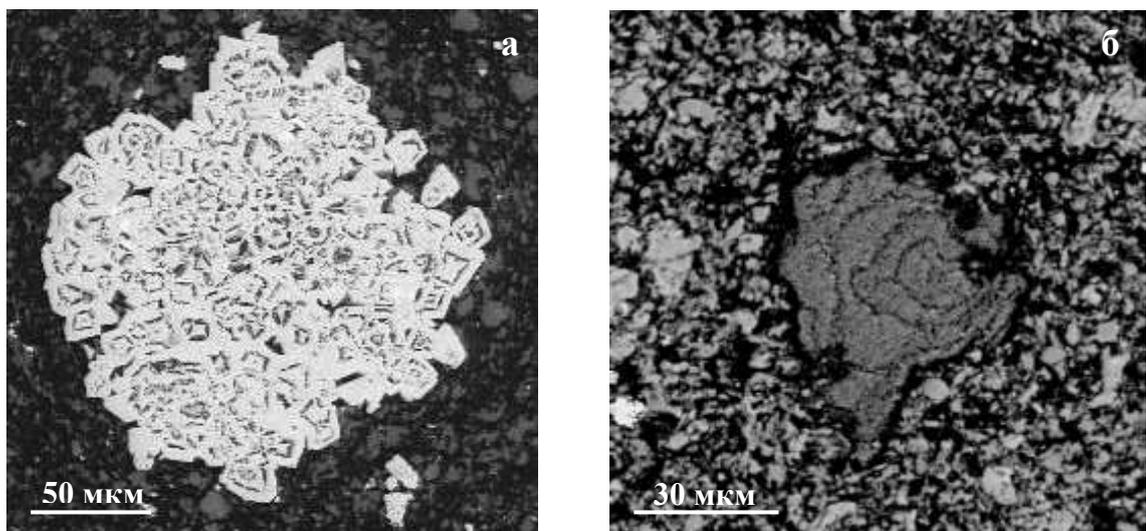


Рисунок 14. Микровключения пирита (а) и углерод-кремнистых секретий (б) в шунгитовых породах массивной текстуры (СЭМ, BSE-детектор)

Основными минералами микровключений являются пирит, кварц, сфалерит, рутил, мусковит, биотит и другие минералы, в том числе специфические углеродисто-кремнистые секрции (Бискэ, 2007). Морфология микровключений различна: встречаются как хорошо огранённые кристаллы (пирит), так и аллотриоморфные зёрна (кварц).

Наличие в массивных шунгитовых породах различных по составу и морфологии прожилков и включений является негативным фактором, влияющим как на однородность строения породы (нарушается равномерность распределения шунгитовой и минеральной составляющих), так и на постоянство её химического состава (например, присутствие в породе включений и прожилков пирита приводит к общему увеличению содержания в ней серы и железа). Помимо этого, значительное содержание сульфидов в шунгитовых породах отрицательно сказывается на использовании их в процессе подготовки питьевой воды, являясь причиной увеличения концентрации в ней тяжёлых металлов (Рафиенко, 2007; Садовничий, 2010; Садовничий, Рожкова, 2014).

3.1.2 Шунгитовые породы прожилковой текстуры

Шунгитовые породы прожилковой текстуры отличаются от массивных наличием в них развитой системы жил и прожилков, разделяющих породу на обломки разного размера и неправильной формы. Система прожилков в основном полигональная (рисунок 15а) либо субпараллельная (рисунок 15б), реже ортогональная; часто наблюдается комбинация прожилков различной морфологии.



Рисунок 15. Шунгитовые породы прожилковой текстуры: а – полигональная система прожилков, б – субпараллельная

В шунгитовых породах прожилковой текстуры можно выделить два основных структурных элемента: вмещающая порода, представленная шунгитовой породой массивной текстуры, и секущие её прожилки. Таким образом, строение и состав шунгитовых пород прожилковой текстуры определяются составом и взаимным соотношением данных двух структурных элементов. Вследствие того, что вмещающая порода (массивная шунгитовая порода) изначально неоднородна по своему химическому составу (см. таблицу 3), а также учитывая увеличение доли определённых петрогенных элементов за счёт появления прожилков, общий химический состав шунгитовых пород прожилковой текстуры также является неоднородным (таблица 4). Тем не менее, все изученные в данной работе шунгитовые породы прожилковой текстуры относятся к высокоуглеродистым разновидностям.

Таблица 4. Химический состав шунгитовых пород прожилковой текстуры (в мас. %)

	М-1	М-5	М-13	М-21	М-32	М-40	М-41	М-44
SiO₂	47,79	37,60	50,23	50,13	56,50	46,89	54,73	43,99
TiO₂	0,24	0,48	0,23	0,26	0,29	0,34	0,25	0,28
Al₂O₃	3,75	7,37	3,37	4,09	4,36	5,02	4,19	4,46
Fe₂O₃ общ.	3,32	5,12	4,26	2,94	2,18	0,55	2,06	2,04
MnO	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
MgO	0,43	0,93	0,58	0,60	0,84	0,68	0,63	0,59
CaO	0,21	0,22	0,24	0,29	0,14	0,17	0,32	0,15
Na₂O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K₂O	1,01	2,03	0,87	1,08	1,28	1,39	1,15	1,26
P₂O₅	0,04	0,06	0,05	0,09	0,05	0,08	0,12	0,04
S	0,01	0,01	0,02	0,02	0,04	0,01	0,04	0,03
п.п.п.	41,41	46,28	39,81	40,39	34,07	43,67	34,87	47,17
сумма	98,21	100,12	99,69	99,92	99,76	98,81	98,39	100,02

Таблица 4. Химический состав шунгитовых пород прожилковой текстуры (продолжение)

	М-53	М-56	М-59	М-62	М-68
SiO₂	51,85	51,44	47,04	42,68	45,63
TiO₂	0,29	0,28	0,29	0,34	0,28
Al₂O₃	4,05	4,40	2,90	4,78	4,91
Fe₂O₃ общ.	2,08	2,75	3,05	2,71	3,38
MnO	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01
MgO	0,79	1,23	0,41	0,63	0,47
CaO	0,24	0,29	0,27	0,26	0,27
Na₂O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K₂O	1,01	1,09	0,79	1,34	1,64
P₂O₅	0,10	0,06	0,09	0,07	0,09
S	0,02	0,02	0,01	0,04	0,02
п.п.п.	38,89	38,51	45,19	45,09	42,93
сумма	99,34	100,08	100,06	97,95	99,77

Прожилки часто имеют сложный и прерывистый характер распространения; протяжённость варьирует от нескольких см до первых метров; мощность прожилков 1–3, реже

5 мм. В редких случаях в породах месторождения наблюдаются отдельные протяжённые жилы дымчатого или молочно-белого кварца мощностью до 15 см, от которых отходят многочисленные менее мощные ответвления (рисунок 16а). В большинстве полигональных жил и прожилков визуально хорошо диагностируются параллельно-шестоватые зёрна молочно-белого кварца и серицита (рисунок 16а), а также пирит (рисунок 16б), хлорит и шунгит I; в более мощных жилах встречаются обломки вмещающей породы.

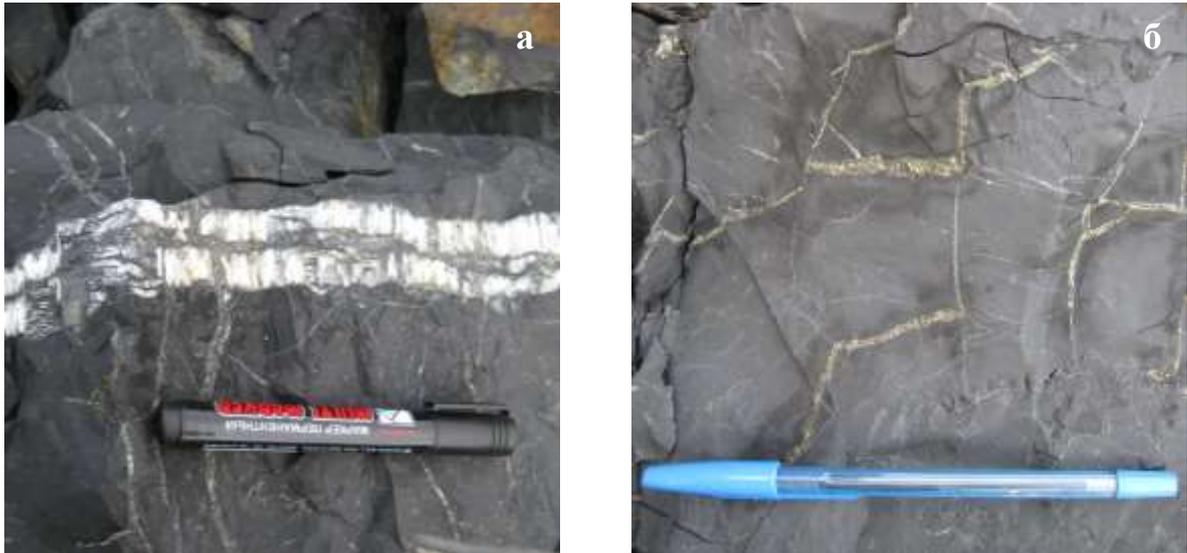


Рисунок 16. Различные по составу и мощности жилы и прожилки в шунгитовых породах:
а – углерод-кварцевые, б – сульфидные

Изучение шунгитовых пород прожилковой текстуры методом сканирующей электронной микроскопии подтвердило, что вмещающая порода, аналогично массивным шунгитовым породам, представляет собой агрегат ШУ и тонкодисперсной минеральной составляющей. Также, используя данный метод, в прожилках помимо кварца, серицита и пирита были обнаружены такие минералы как сфалерит, ярозит, гематит, рутил, халькопирит, герсдорфит и миллерит (рисунок 17а). Данные минералы являются типичными компонентами жил гидротермального генезиса; ярозит образуется в результате окисления пирита (Бетехтин, 1951). В состав прожилков также входит шунгит I; в прожилках зёрна шунгита I обычно концентрируются в периферийных участках (рисунок 17а), однако могут быть и в центре.

Для некоторых прожилков характерно наличие постепенного перехода во вмещающие породы (рисунок 17б), который характеризуется обеднением кремнезёмом и обогащением углеродом прилегающего к прожилку участка породы. Образование подобной переходной зоны могло быть связано с процессами растворения и вымывания зёрен кварца из вмещающих шунгитовых пород идущими по трещинам горячими гидротермальными растворами и отложением на их месте ШУ, растворённого в гидротерме. Таким образом, очевидным

представляется перенос ШУ гидротермальными растворами, циркулировавшими в теле месторождения уже после образования основного объёма шунгитовых пород. Источником углерода в гидротермальном растворе могли являться вмещающие шунгитовые породы, что подтверждается экспериментами по обработке шунгитового порошка различными водными растворами и образованием в результате устойчивых водных дисперсий (Рожкова, 2011).

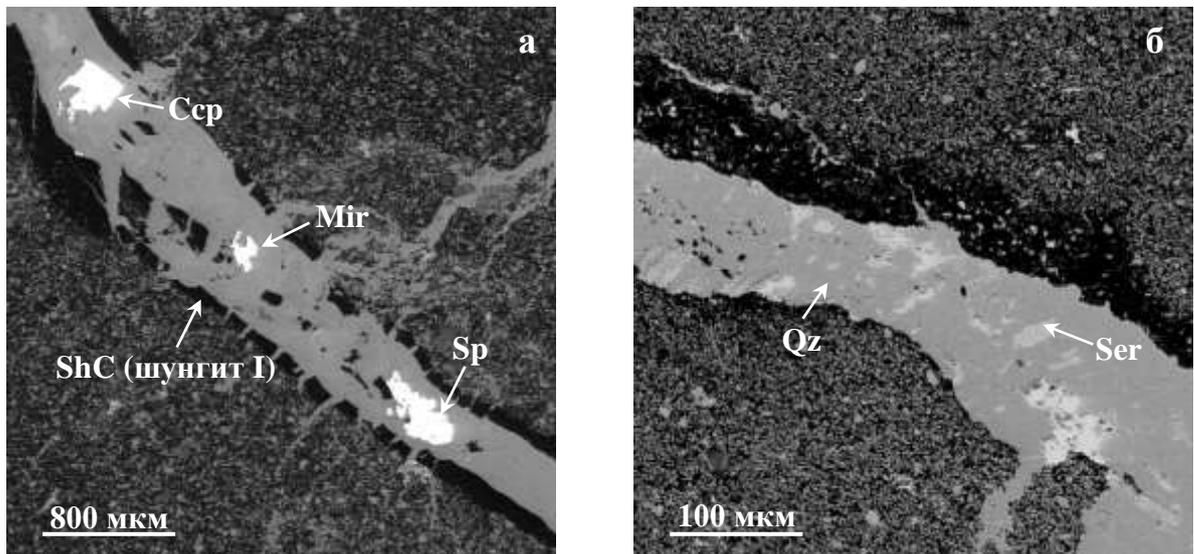


Рисунок 17. Секреционные (а) и метасоматические (б) прожилки в шунгитовых породах (СЭМ, BSE-детектор)

Причиной образования двух различных форм концентрации ШУ в прожилках (в концентрированном виде в зальбандах или центре прожилков и метасоматическое замещение кварца во вмещающих породах) может являться действие разных механизмов их формирования – секреционного и метасоматического (рисунки 17а, б). Образование секреционных прожилков в породах происходит путём заполнения горячими минеральными растворами открытых трещин, а метасоматические прожилки формируются в результате движения гидротермальных растворов по тонких трещинам, постепенного разъедания и растворения минералов вмещающих пород и замещения их другими минералами (Булах, 1999).

Анализ особенностей строения и состава различных жил и прожилков, секущих ранее образованные шунгитовые породы массивной текстуры, показывает, что их образование происходило в несколько этапов. Первый этап был связан с процессами дегидратации и уплотнения органо-минерального протовещества шунгитовых пород. Образовавшиеся в результате трещины, напоминающие по своей морфологии трещины усыхания в современных глинистых отложениях, под воздействием гидротермальных процессов в дальнейшем заполнились веществом существенно кремнистого состава (формирование полигональной системы прожилков – рисунок 15а). Более поздние преобразования, связанные с проявлением

процессов хрупкой деформации и последующим пневматолитово-гидротермальным воздействием, привели к формированию протяжённых более мощных сульфидно-кварцевых жил и прожилков (субпараллельная система прожилков – рисунок 15б).

3.1.3 Шунгитовые породы брекчиевой текстуры

Среди всех разновидностей шунгитовых пород Максовского месторождения брекчированные породы отличаются наиболее неоднородным строением и составом. Породы данной разновидности обладают специфической брекчиевой текстурой, которая характеризуется наличием угловатых разноориентированных обломков массивных шунгитовых пород и цементирующей их массы преимущественно кремнистого состава (рисунки 18а, б).



Рисунок 18. Шунгитовые породы брекчиевой текстуры: а – черноцементная брекчия, б – белоцементная брекчия

В шунгитовых брекчиях выделяются три основных структурных элемента: обломочная, прожилковая и цементная составляющие (рисунки 18а, б). По соотношению в объёме обломков и цемента брекчированные шунгитовые породы разделяются на сильнобрекчированные (50–60 % обломков), среднебрекчированные (60–70 % обломков) и слабобрекчированные (80–90 % обломков) (Фирсова, Шатский, 1988). Отличие слабобрекчированных разновидностей от шунгитовых пород прожилковой текстуры заключается в чётко выраженном линейном характере прожилков и отсутствии следов вращения обломков породы в последнем случае. Степень брекчированности может сильно варьировать даже в одном крупном образце породы,

что свидетельствует о крайней неравномерности процессов брекчирования, проявленных на Максовском месторождении.

По цвету цементной составляющей различают *черноцементную* (рисунок 18а) и *белоцементную* (рисунок 18б) шунгитовые брекчии (Фирсова и др., 1986). В некоторых источниках можно найти другие названия этих же пород – шунгит-шунгитовая и кварц-шунгитовая брекчии соответственно (Рычанчик, Ромашкин, 2000). Среди брекчированных шунгитовых пород наиболее распространены слабо- и среднебрекчированные черноцементные брекчии (Фирсова, Шатский, 1988).

Изучение химического состава шунгитовых брекчий показало широкие вариации в содержании петрогенных элементов (таблица 5). Одной из причин этого является высокая неоднородность строения брекчированных шунгитовых пород, обусловленная сочетанием и различным соотношением в них обломочной, прожилковой и цементной составляющих.

Таблица 5. Химический состав шунгитовых пород брекчиевой текстуры (в мас. %)

	М-2	М-3	М-4	М-4-1	М-6	М-7	М-8	М-9-1	М-9
SiO₂	55,24	54,00	58,89	56,92	46,59	33,86	37,77	35,57	56,44
TiO₂	0,18	0,20	0,18	0,19	0,29	0,29	0,25	0,30	0,19
Al₂O₃	2,77	2,95	3,01	2,86	4,72	4,58	3,10	6,04	3,18
Fe₂O₃ общ.	4,09	2,49	2,27	3,38	1,80	3,13	3,42	1,66	1,04
MnO	0,03	0,02	0,01	0,03	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01
MgO	0,35	0,34	0,32	0,34	0,55	0,54	0,40	0,67	0,45
CaO	0,17	0,15	0,26	0,16	0,18	0,17	0,22	0,22	0,19
Na₂O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,26	0,00
K₂O	0,72	0,81	0,83	0,81	1,34	1,30	0,77	1,16	0,84
P₂O₅	0,04	0,07	0,04	0,05	0,06	0,05	0,03	0,02	0,01
S	0,04	0,04	0,02	0,04	0,03	0,02	0,02	0,02	0,01
п.п.п.	36,43	39,00	34,28	35,34	44,56	54,94	53,77	53,37	37,85
сумма	100,07	100,06	100,09	100,10	100,13	98,90	99,77	99,30	100,23

Таблица 5. Химический состав шунгитовых пород брекчиевой текстуры (продолжение)

	М-10	М-12	М-14-1	М-16	М-17	М-18	М-19	М-20	М-25
SiO₂	46,28	51,31	50,22	48,67	56,84	46,65	57,69	56,59	79,89
TiO₂	0,23	0,22	0,26	0,24	0,19	0,24	0,17	0,20	0,21
Al₂O₃	4,51	3,76	3,92	3,52	3,24	3,16	2,66	3,53	3,75
Fe₂O₃ общ.	4,14	2,72	4,07	3,41	3,28	4,19	2,49	1,35	2,14
MnO	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,03
MgO	0,63	0,56	0,59	0,77	0,56	0,75	0,38	0,66	0,96
CaO	0,23	0,15	0,34	0,36	0,27	0,32	0,31	0,35	0,43
Na₂O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00
K₂O	1,16	1,08	1,08	0,96	0,88	0,77	0,69	1,00	1,02
P₂O₅	0,05	0,04	0,07	0,07	0,05	0,12	0,05	0,09	0,06
S	0,02	0,03	0,03	0,04	0,02	0,02	0,04	0,04	0,03
п.п.п.	42,49	40,02	38,84	41,75	33,40	43,50	35,87	36,09	11,63
сумма	99,75	99,90	99,43	99,79	98,74	99,80	100,36	99,91	100,15

Таблица 5. Химический состав шунгитовых пород брекчиевой текстуры (продолжение)

	М-28	М-29	М-30	М-33	М-34	М-35	М-36	М-37	М-38
SiO₂	84,21	73,65	75,97	59,09	64,63	60,85	58,33	62,62	61,92
TiO₂	0,22	0,35	0,21	0,21	0,17	0,16	0,23	0,21	0,23
Al₂O₃	3,96	4,72	3,54	3,61	2,95	2,66	3,71	3,79	4,42
Fe₂O₃ общ.	1,51	2,36	2,00	3,06	2,87	4,56	3,07	1,45	1,85
MnO	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,03	0,01	0,01	0,01
MgO	0,82	1,16	0,66	0,68	0,54	0,38	0,59	0,52	0,63
CaO	0,37	0,41	0,16	0,25	0,11	0,14	0,35	0,07	0,10
Na₂O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K₂O	1,08	1,35	1,02	1,05	0,83	0,79	1,08	1,09	1,27
P₂O₅	0,06	0,10	0,06	0,04	0,01	0,04	0,12	0,08	0,01
S	0,03	0,04	0,04	0,02	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
п.п.п.	7,68	15,48	15,41	31,51	27,96	30,47	31,98	29,90	29,22
сумма	99,95	99,64	99,07	99,55	100,13	100,12	99,52	99,78	99,69

Таблица 5. Химический состав шунгитовых пород брекчиевой текстуры (продолжение)

	М-39	М-42	М-43	М-45	М-46	М-47	М-48	М-61	М-63
SiO₂	50,28	42,86	42,75	52,43	60,02	54,44	62,37	55,63	57,81
TiO₂	0,32	0,37	0,25	0,30	0,18	0,61	0,20	0,17	0,16
Al₂O₃	4,93	5,33	4,08	3,53	2,89	11,19	2,92	2,56	2,75
Fe₂O₃ общ.	3,10	1,17	3,49	3,63	3,59	3,51	3,16	6,84	3,85
MnO	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02
MgO	0,85	0,86	0,57	0,68	0,39	2,11	0,70	0,57	0,35
CaO	0,17	0,19	0,07	0,26	0,26	0,16	0,22	0,26	0,23
Na₂O	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K₂O	1,45	1,57	1,20	0,92	0,66	2,70	0,65	0,71	0,75
P₂O₅	0,12	0,08	0,06	0,07	0,05	0,05	0,03	0,05	0,05
S	0,04	0,03	0,04	0,02	0,02	0,04	0,02	0,02	0,02
п.п.п.	39,00	47,44	47,47	37,50	32,11	25,52	29,73	33,24	33,33
сумма	100,27	99,92	99,99	99,43	100,19	100,35	100,08	100,06	99,41

Таблица 5. Химический состав шунгитовых пород брекчиевой текстуры (продолжение)

	М-64	М-65	М-66	М-67	М-69	М-70	М-71
SiO₂	56,15	58,82	60,04	48,31	51,72	56,78	65,66
TiO₂	0,18	0,15	0,13	0,22	0,24	0,21	0,20
Al₂O₃	2,99	2,55	2,07	5,96	4,12	3,23	3,20
Fe₂O₃ общ.	3,48	3,31	5,17	4,73	3,37	4,16	3,51
MnO	0,02	0,02	0,03	0,04	0,02	0,03	0,02
MgO	0,35	0,36	0,23	9,48	0,50	0,35	0,43
CaO	0,26	0,22	0,25	0,23	0,25	0,27	0,24
Na₂O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K₂O	0,83	0,68	0,60	1,62	1,12	1,03	0,90
P₂O₅	0,05	0,03	0,03	0,01	0,05	0,06	0,03
S	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
п.п.п.	35,64	33,76	31,39	29,65	38,58	33,81	25,15
сумма	99,99	99,98	99,94	100,26	99,98	99,94	99,45

Как видно из таблицы, содержание углерода в шунгитовых брекчиях колеблется от 7 до 54 мас. %. Таким образом, изученные образцы представлены высоко-, средне- и

малоуглеродистыми разновидностями. Оценка содержания углерода производилась также по значениям потерь при прокаливании. Содержание летучих компонентов и воды в шунгитовых брекчиях по данным синхронного термического анализа составляет 0,6–2,4 мас. %, среднее – 1,2 мас. % (Садовничий, Рожкова, 2014). Полученные средние значения содержания данных компонентов в брекчированных шунгитовых породах ниже, чем в шунгитовых породах массивной и прожилковой текстуры, что может быть связано с невысокой концентрацией воды и летучих компонентов в цементной составляющей шунгитовых брекчий.

В шунгитовых брекчиях визуально хорошо диагностируются серицит-кварцевые прожилки, аналогичные тем, что присутствуют в породах с прожилковой текстурой. Соотношение прожилковой и цементной составляющих характеризуется развитием прожилков в обломках и угасанием их в цементе брекчий (рисунки 19а, б). Таким образом, часть серицит-кварцевых прожилков образовалась раньше, чем произошло брекчирование пород.

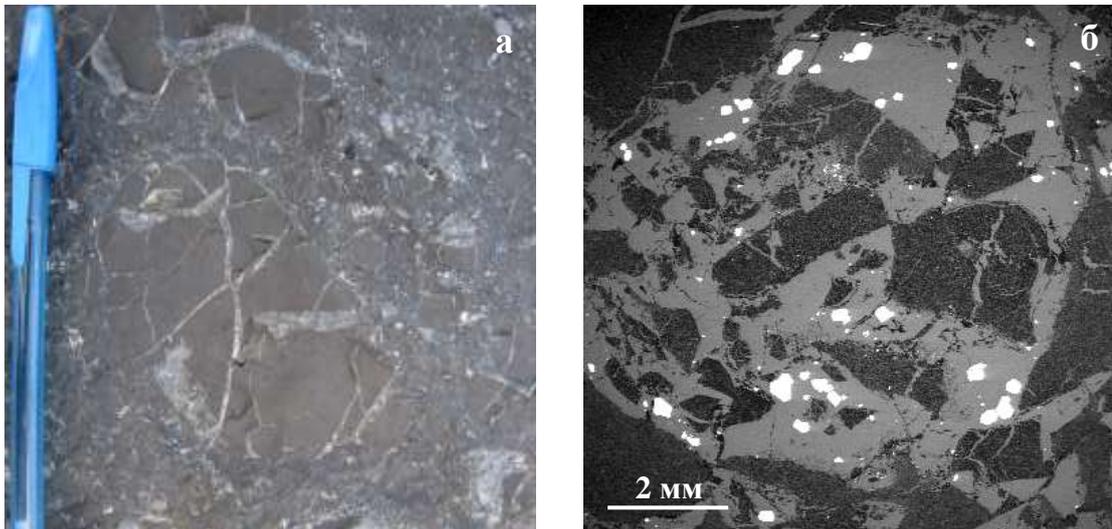


Рисунок 19. Соотношение обломочной, прожилковой и цементной составляющих шунгитовых брекчий: а – черноцементная брекчия, б – белоцементная брекчия (СЭМ, BSE-детектор)

Обломочная составляющая белоцементных шунгитовых брекчий имеет остроугольную, реже частично закругленную вытянутую или изометричную форму; границы достаточно чёткие, резкие (рисунок 19б). В черноцементных брекчиях границы обломков более расплывчаты или имеют перистые очертания из-за развития мелких трещин по внешним контурам обломков. Размер обломков в поперечнике варьирует в широком диапазоне от первых мм до нескольких см. Наблюдается определённая упорядоченность в распределении обломков в объёме породы: к наиболее крупным обломкам тяготеют средние; они, в свою очередь, окружены более мелкими обломками (Фирсова, Шатский, 1988). Обломочная составляющая по своему составу и строению аналогична шунгитовым породам массивной текстуры. Помимо

ранее описанных акцессорных минералов, обнаруженных в шунгитовых породах массивной текстуры, в обломочной части брекчий также были зафиксированы такие минералы, как магнетит, ильменит, эпидот, гематит, галенит, ярозит. В обломочной составляющей образцов шунгитовых брекчий, отобранных рядом с выходом внутрикупольного силла долеритов было отмечено увеличение содержания хлорита и биотита (Садовничий, 2013).

Детальное изучение большого количества образцов шунгитовых пород брекчиевой текстуры методом СЭМ показало широкие вариации содержания в обломочной составляющей основных компонентов – криптокристаллического кварца и ШУ (рисунки 20а–е). Анализ полученных изображений показывает, что изменение содержания данных компонентов является постепенным: на снимках хорошо виден плавный переход от пород с высоким содержанием ШУ к среднему и низкому. При высоких содержаниях ШУ играет роль матрикса, в который погружены зёрна кварца, серицита и других минералов (рисунки 20а, б). Визуально ШУ заполняет более половины исследуемой поверхности образца. При уменьшении содержания углерода в породе ШУ теряет функцию матрикса, и занимает интерстиции между зёрнами минералов (рисунки 20в, г). В малоуглеродистых шунгитовых породах ШУ имеет резко подчинённое значение, тонким слоем окружая зёрна минералов (рисунок 20д) или заполняя незначительные промежутки между ними, образуя изолированные сгустки и линзочки (рисунок 20е). Сравнение данных снимков с результатами исследования шунгитовых пород массивной текстуры выявляет очевидное сходство между рисунками 11а и 20а, а также 11б и 20е. Исследование показало, что в одном и том же образце породы могут присутствовать обломки с различным содержанием углерода. Параллельно с изменением микроструктуры обломочной составляющей брекчий наблюдается уменьшение содержания углерода в соответствующих образцах: рисункам 20а и 20б соответствуют породы с содержанием углерода более 25 мас. %, 20в и 20г – от 15 до 25 мас. %, 20д и 20е – менее 15 мас. % (таблица 5).

Вследствие последовательного изменения микроструктуры обломочной составляющей шунгитовых брекчий, связанного с постепенным уменьшением содержания ШУ и увеличением доли кварца в породе, наблюдается постепенный переход между высоко-, средне- и малоуглеродистыми разновидностями шунгитовых пород с сохранением качественно идентичного минерального состава (кварц, серицит, пирит). При этом сохраняется также гибридная органо-минеральная микроструктура с равномерным распределением в ней минеральной и шунгитовой составляющих. Существенные изменения содержания серицита, пирита и акцессорных минералов зарегистрированы не были. Таким образом, обломочная составляющая шунгитовых брекчий, так же как и породы массивной текстуры, несмотря на внешнюю однородность и схожесть, может сильно различаться по содержанию кварца и ШУ. Данное обстоятельство является одной из причин вариаций химического состава шунгитовых

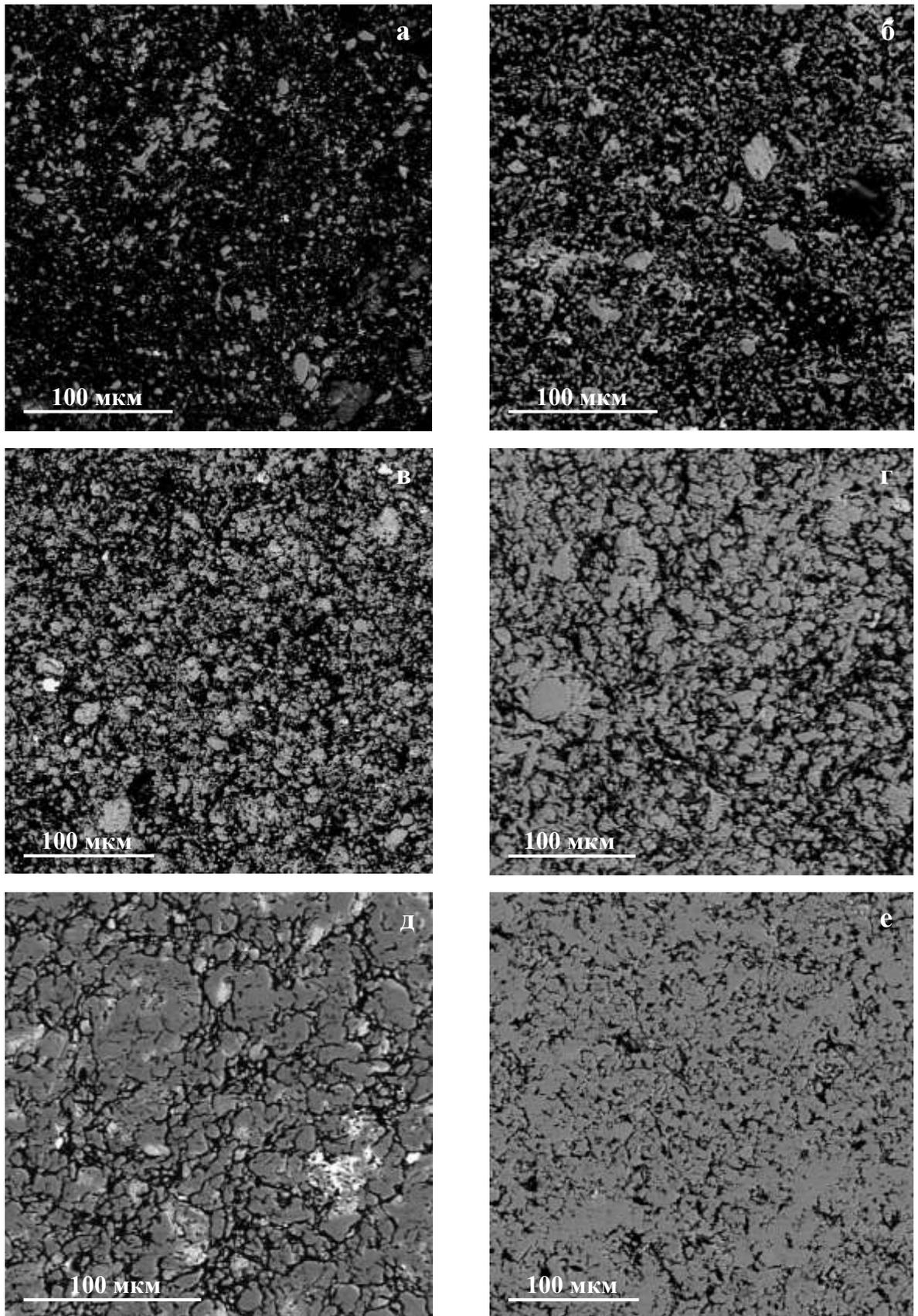


Рисунок 20. Микроструктура обломочной составляющей шунгитовых пород брекчиевой текстуры (а, б – высокоуглеродистые, в, г – среднеуглеродистые, д, е – малоуглеродистые шунгитовые породы). Чёрное – шунгитовый углерод; серое – кварц, серицит; белое – пирит, рутил, апатит. (СЭМ, BSE-детектор)

пород независимо от их текстуры. Для подтверждения этого вывода было проведено селективное изучение химического состава обломочной составляющей шунгитовых пород брекчиевой текстуры с различным содержанием углерода. С этой целью пять образцов белогоцементной шунгитовой брекчии слабой и средней степени брекчированности были раздроблены до фракции 2–3 мм; из полученной крупки с использованием бинокля соискателем были извлечены зёрна обломочной составляющей (рисунок 21а). Обломочная составляющая диагностировалась по однородному строению, матовому блеску и тёмно-серому цвету (рисунок 21б); зёрна, содержащие кварц и пирит, не отбирались. В результате было получено достаточное для проведения аналитических исследований количество однородного материала, аналогичного по своей структуре массивным шунгитовым породам, с минимальным количеством включений. Содержание в обломочной составляющей петрогенных компонентов в сравнении с химическим составом исходной породы показано в таблице 6.

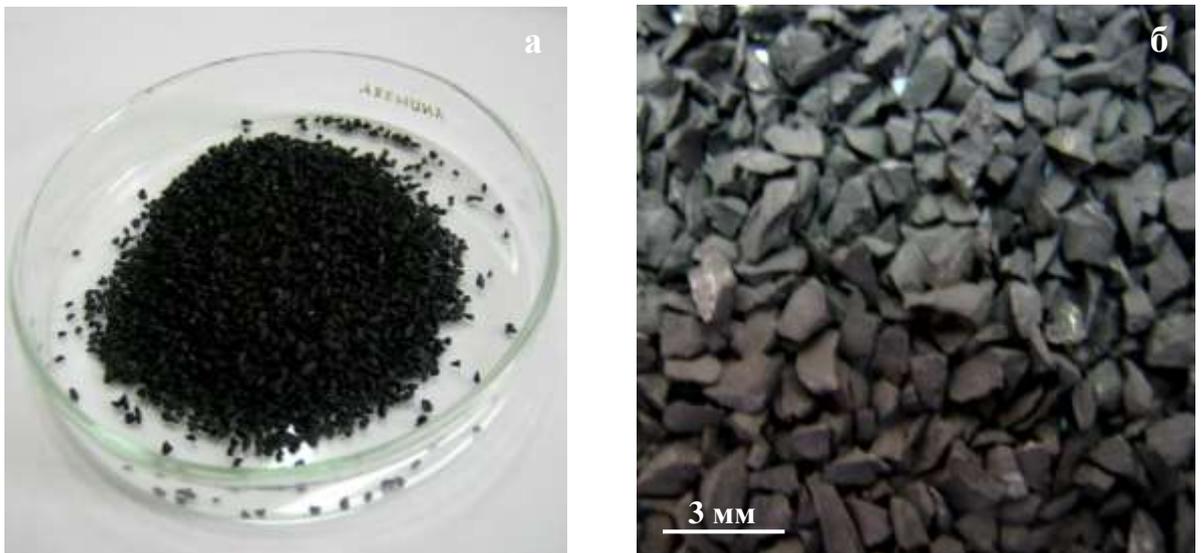


Рисунок 21. Обломочная составляющая шунгитовых брекчий

Полученные результаты показали существенные различия в содержании углерода и кремнезёма во внешне идентичной обломочной составляющей из различных образцов шунгитовой брекчии, что, очевидно, связано с изменениями на микроструктурном уровне (рисунки 20а–в). Этим же обусловлены, вероятно, вариации содержания углерода в наиболее однородных по своему строению шунгитовых породах массивной текстуры (таблица 3).

Селективное изучение химического состава также показало, что обломочная составляющая шунгитовых брекчий содержит значительно больше углерода, чем исходная порода. Разница колеблется от 2,5 до 21 мас. % и определяется степенью брекчированности породы и содержанием углерода в цементной части. Помимо этого, в большинстве образцов обломочной составляющей было зафиксировано меньшее по сравнению с исходной породой

Таблица 6. Химический состав обломочной составляющей шунгитовых брекчий; М-Х – исходная брекчированная порода, М-Х-1 – обломочная составляющая данной породы (мас. %)

	М-18	М-18-1	М-33	М-33-1	М-36	М-36-1	М-46	М-46-1	М-66	М-66-1
SiO ₂	46,65	37,19	59,09	57,96	58,33	43,01	60,02	50,9	60,04	40,64
TiO ₂	0,24	0,24	0,21	0,21	0,23	0,24	0,18	0,19	0,13	0,19
Al ₂ O ₃	3,16	2,54	3,61	3,82	3,71	4,4	2,89	3,47	2,07	1,63
Fe ₂ O ₃ общ.	4,19	1,38	3,06	4,4	3,07	1,73	3,59	1,4	5,17	3,18
MnO	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,03	0,01
MgO	0,75	0,66	0,68	0,94	0,59	1,89	0,39	0,5	0,23	0,58
CaO	0,32	0,31	0,25	0,13	0,35	0,41	0,26	0,13	0,25	0,18
Na ₂ O	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K ₂ O	0,77	0,7	1,05	1,11	1,08	1,33	0,66	0,81	0,60	0,52
P ₂ O ₅	0,12	0,16	0,04	0,03	0,12	0,22	0,05	0,05	0,03	0,05
S	0,02	0,03	0,02	0,04	0,04	0,03	0,02	0,03	0,02	0,03
п.п.п.	43,50	56,95	31,51	34,01	31,98	46,95	32,11	42,32	31,39	52,82
сумма	99,80	100,17	99,55	99,84	99,52	100,23	100,19	99,82	99,94	99,83

суммарное содержание оксида железа. Изменение содержания других компонентов не обнаруживает какой-либо закономерности. Таким образом, можно сделать логическое заключение, что присутствие в шунгитовых породах (в первую очередь, брекчиевой текстуры) наложенной сульфидно-кварцевой минерализации, выраженной в виде включений, прожилков и зон цемента, приводит к уменьшению в различной степени суммарного содержания углерода.

Изучение цементной составляющей шунгитовых брекчий показало, что она сложена кварцем, серицитом и пиритом; аксессуарными минералами являются сфалерит, молибденит, арсенопирит, монацит, рутил, халькопирит, сфен, самородная сера и другие. В состав цемента входит также ШУ. В зависимости от морфологии выделения ШУ в цементе брекчий, меняется и его окраска: тонкораспылённый шунгитовый углерод придаёт цементу чёрный цвет; осколки, микропрожилки, обособления, линзочки ШУ в значительной степени не влияют на цвет цемента (Фирсова и др., 1986). Соответственно с цветом цемента различают *черноцементную* (рисунки 18а, 22а) и *белоцементную* брекчии (рисунки 18б, 23а). Чёрный шунгит-кварцевый цемент шунгитовых брекчий характеризуется гибридной органо-минеральной микроструктурой и по своему строению близок к малоуглеродистым массивным шунгитовым породам (рисунок 22б). Для данного цемента в целом характерно равномерное распределение ШУ и кварца, однако периодически фиксируются отдельные сгустки ШУ. Несмотря на то, что содержание углерода в цементе брекчий в несколько раз меньше, чем в обломочной составляющей, визуально в свежем сколе породы цементная часть представляется более тёмной (рисунок 18а), что может быть обусловлено более крупнозернистой структурой слагающего её кварца.

Белоцементная брекчия характеризуется минимальным содержанием углерода в цементной части и хорошо диагностируется в сколе породы благодаря сильному контрасту между светлой цементной и тёмной обломочной частями (рисунок 18б). Цемент брекчий

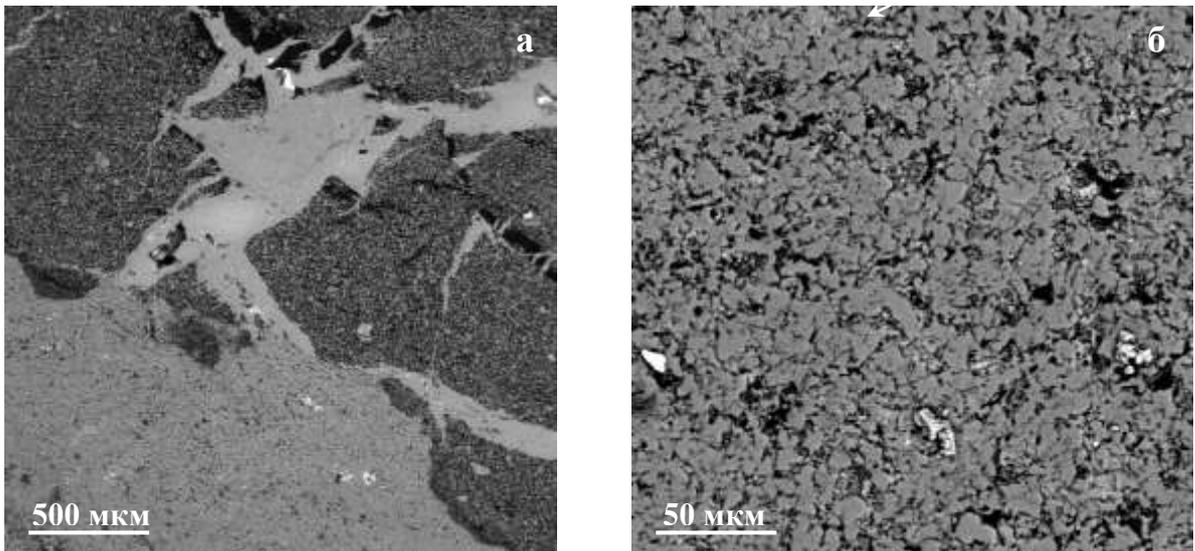


Рисунок 22. Микростроение черноцементной брекчии: а – соотношение цементной и обломочной составляющих, б – шунгит-кварцевый цемент (СЭМ, BSE-детектор)

существенно кварцевый (рисунок 23а), структура гранобластовая, кварц имеет мозаичное, волнистое погасание. Наблюдается определённая закономерность в распределении в объёме цемента кварца различной зернистости: она растёт по мере удаления от больших обломков. Тонкокристаллический кварц находится в непосредственном соприкосновении с обломками; в центральных частях цемента часто наблюдаются обрамлённые плёнкой углеродистого вещества жеоды крупнокристаллического кварца (Фирсова и др., 1986). ШУ также входит в состав цементной составляющей данных брекчий (в виде шунгита I), однако его концентрации и форма выделения существенно не сказываются на цвете цемента (рисунок 23б).

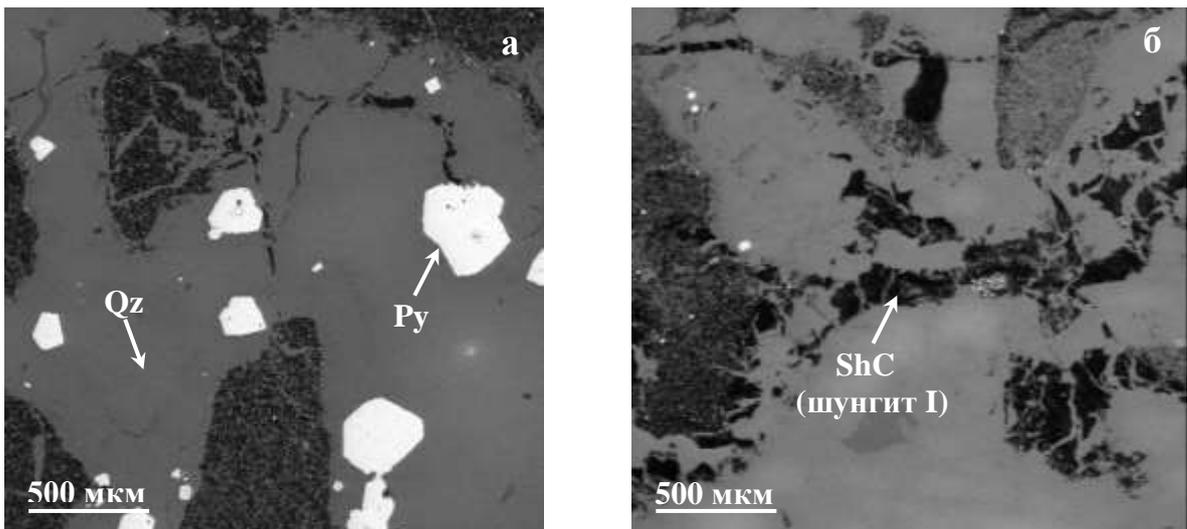


Рисунок 23. Микростроение белоцементной брекчии: а – кварцевый цемент с кристаллами пирита, б – кварцевый цемент с включениями шунгита I (СЭМ, BSE-детектор)

Белоцементная и черноцементная брекчия являются двумя самостоятельными разновидностями шунгитовых пород. В то же время во время полевых работ нередко

наблюдалось сочетание кварцевого и шунгит-кварцевого цемента в одном образце породы. Данное сочетание затрудняет отнести брекчированную породу к определённой разновидности по цвету цемента; в таком случае можно говорить лишь о преобладании в образце кварцевого (белого) или шунгит-кварцевого (чёрного) цемента. Сочетание в шунгитовых породах двух видов цемента может быть связано с многостадийностью процессов брекчирования шунгитовых пород, при которых образовавшиеся в породе пустоты и трещины заполнялись разным по химическому составу веществом. Также необходимо учитывать, что в составе цемента шунгитовых брекчий обязательно присутствует серицит-кварцевые прожилки, которые хорошо прослеживаются в обломочной составляющей, но затухают в цементной. Если принять как факт, что процессы брекчирования и дальнейшее заполнение образовавшихся трещин веществом углерод-кремнистого состава происходили после образования кварцевых прожилков, то поступление нового вещества неизбежно влекло за собой ассимиляцию ранее образованных прожилков. В результате цемент приобретал более светлую окраску.

Помимо черноцементных и белоцементных брекчий, на Максовском месторождении исследователями выделяется ещё две разновидности брекчированных шунгитовых пород: краевые брекчии (Рычанчик, Ромашкин, 2000) и псевдобрекчии (Фирсова, Шатский, 1988). Краевая брекчия характеризуется наличием в её составе шунгитовых и вмещающих пород (преимущественно это карбонатсодержащие алевролиты) в виде цементной либо обломочной составляющей и слагает маломощные образования, развитые вдоль верхних и боковых границ месторождения. В верхней части области развития краевых брекчий обломки представлены шунгитовыми, а цемент – вмещающими породами. При движении к подошве и центру месторождения происходит постепенное увеличение количества обломков и уменьшение цемента. На определённом этапе обломки представлены уже вмещающими породами, а цемент – шунгитовыми. Постепенно величина и количество обломков уменьшаются, и данный тип брекчии переходит в ту или иную разновидность шунгитовых пород (Рычанчик, Ромашкин, 2000). Присутствие краевых брекчий вдоль границ месторождения свидетельствует о том, что брекчирование пород, вызванное воздействием тектонических процессов в эпоху свекофеннской складчатости, происходило уже после образования перекрывающих месторождение алевролитов, доломитов и туфов.

Псевдобрекчией называют породу, в которой присутствует кремнистый и углерод-кремнистый материал, аналогичный по составу цементу брекчий, в форме неправильных многоугольников, треугольников, линзочек, микропрожилков, размером 0,5–3 мм, разбросанных в пространстве (Фирсова, Шатский, 1988). Псевдобрекчии можно рассматривать как отдельную разновидность слабобрекчированных шунгитовых пород, образовавшуюся на начальном этапе брекчирования.

При визуальном изучении полигональных прожилков и зон цемента в шунгитовых брекчиях отчётливо прослеживается развитие прожилков в обломочной составляющей и затухание в цементной, что позволяет установить последовательность процессов преобразования пород: прожилкование → брекчирование. Доказательством данного утверждения также может служить тот факт, что между цементной и обломочной составляющими часто наблюдается переходная зона, состоящая преимущественно из кварца и серицита, которая хорошо выделяется на микрофотографиях образцов шунгитовых брекчий (рисунок 24а). Данная зона, вероятно, является ранее образованным серицит-кварцевым прожилком. Также из этого можно сделать предположение, что привнос углерод-кремнистого вещества в шунгитовые породы в процессе брекчирования происходил по трещинам, образованным по более ранним серицит-кварцевым прожилкам, которые, в свою очередь, трассируют наиболее ослабленные зоны в массиве шунгитовых пород (Садовничий, 2015).

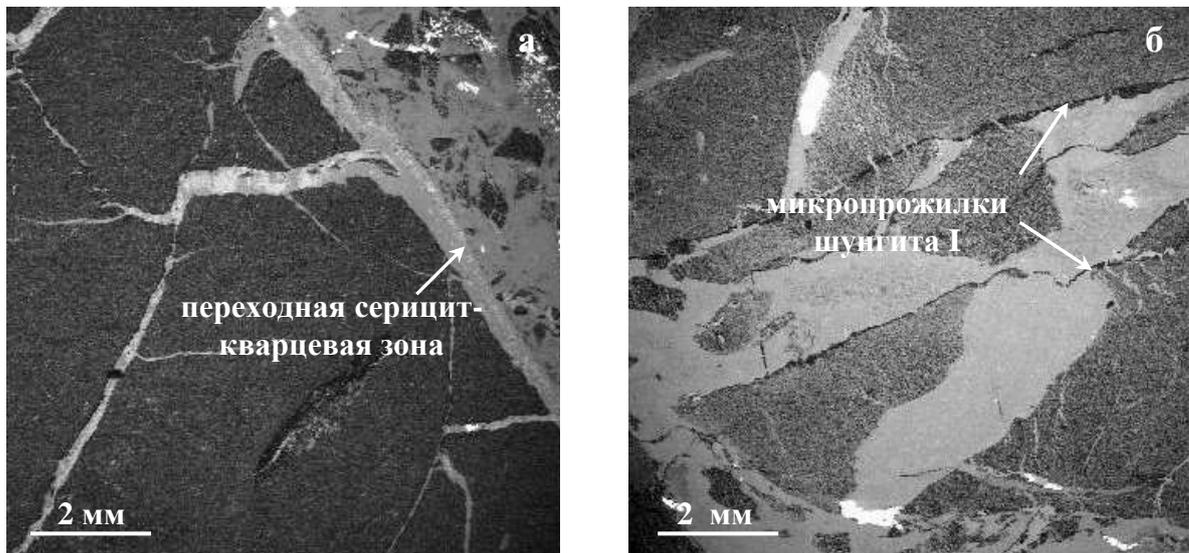


Рисунок 24. Соотношение прожилков и цемента в шунгитовых брекчиях:
а – прожилки ранней генерации (кварц, серицит), б – прожилки поздней генерации (шунгит I)
(СЭМ, BSE-детектор)

Таким образом, минеральное вещество цемента шунгитовых брекчий, имеет более позднюю генерацию. Важно подчеркнуть различную морфологию выделений ШУ в прожилках и черноцементных брекчиях: в кварцевых прожилках углерод присутствует в виде хорошо выраженных зёрен концентрированного шунгита I (рисунок 17а), а в чёрном шунгит-кварцевом цементе брекчий обычно равномерно распределён в кварцевом матрице в виде микроскопических обособлений разной морфологии (рисунок 20б). Это свидетельствует о различных физико-химических условиях формирования вещества. Данные факты подтверждает целесообразность выделения шунгитовых пород с прожилковой текстурой как отдельную природную разновидность не только по морфологическим, но и генетическим критериям.

В работах Е.Н. Афанасьевой и М.М. Филиппова (Афанасьева, 1994; Филиппов и др., 2008) указывается на образование более поздних, чем процессы брекчирования, жил и прожилков тектонического происхождения, состоящих из кварца, серицита и шунгита I (рисунок 24б). К ним также относятся, вероятно, относительно мощные (до 15 см) существенные кварцевые жилы, секущие шунгитовые породы различной текстуры на разных участках месторождения. Некоторые прожилки практически полностью состоят из ШУ и выполняют продольные относительно оси керна крутопадающие трещины, развитые в основном в шунгитовых породах с массивной и брекчиевой текстурой, а также трещины расланцевания и кливажа в слоистых шунгитовых породах. Нередко эти прожилки оторочены кварцем или серицитом с кварцем (Афанасьева, 1994). Послойные тонкие выделения шунгита I фиксируются также в зеркалах скольжения на разных частях Максовского месторождения.

На основании сравнения особенностей строения шунгитовых пород различной текстуры можно реконструировать процесс геологического развития Максовского месторождения. На первом этапе, связанном с накоплением и литификацией органо-минерального протовещества, произошло образование шунгитовых пород массивной текстуры. Проявление многообразных и многостадийных эпигенетических процессов, связанных с преобразованием изначально однородного протовещества под влиянием дегидратации, растрескивания, пластических и хрупких деформаций привело к формированию пород прожилковой и брекчиевой текстуры; при этом брекчирование происходило по ранее образованным серицит-кварцевым прожилкам. Реликты первичных массивных шунгитовых пород сохранились в породах прожилковой и брекчиевой текстуры в составе обломков. Таким образом, состав и структура шунгитовых пород массивной текстуры и обломочной составляющей пород прожилковой и брекчиевой текстуры позволяют оценить особенности органо-минерального протовещества шунгитовых пород. Более поздние по времени образования включения, прожилки, жилы и зоны цемента в породах прожилковой и брекчиевой текстуры отражают характер тех эпигенетических пневматолитово-гидротермальных процессов, которые проявились на более поздних стадиях развития Максовского месторождения. Закономерным итогом проявления эпигенетических процессов стало существенное увеличение содержания в породах кварца (кремнезёма) и, соответственно, уменьшение концентрации углерода, что подтверждается экспериментом по выделению и изучению обломочной составляющей из образцов шунгитовой брекчии.

Анализ строения и состава массивных шунгитовых пород и обломочной составляющей пород прожилковой и брекчиевой текстуры, являющихся реликтами органо-минерального протовещества шунгитовых пород, показал, что на микроуровне они представляют собой равномерное распределение минеральной составляющей (преимущественно криптокристаллического кварца) в аморфной шунгитовой матрице. В то же время было

установлено, что соотношение органической (ШУ) и минеральной (кварц) составляющих варьирует в широком диапазоне, но при этом переход между разными стадиями постепенный (рисунки 20а–е). На основании этого можно сделать вывод, что процесс формирования органо-минерального протовещества шунгитовых пород имел *дифференцированный характер*: происходило неравномерное распределение материала с различным содержанием кварца и ШУ, вызванное определённым различием свойств данных компонентов. Вследствие этого внешне схожие шунгитовые породы массивной текстуры и обломочная составляющая брекчий могут существенно различаться по содержанию углерода (рисунки 11а, б).

Таким образом, существенные вариации содержания углерода и кремнезёма в шунгитовых породах различной текстуры связаны с неоднородностью их строения, проявленной как на макро- (неравномерное развитие наложенной прожилково-цементной сульфидно-кварцевой минерализации), так и на микроуровне (неравномерное распределение криптокристаллического кварца и ШУ).

3.1.4 Минералого-технологическое картирование Максовского месторождения

Основными критериями, по которым можно судить о характере распределения шунгитовых пород в теле Максовского месторождения, являются текстура породы и её химический состав. Согласно проведённым исследованиям (Михайлов, Купряков, 1985) брекчированные шунгитовые породы развиты преимущественно в верхних и периферийных частях структуры. От кровли месторождения к его подошве степень брекчированности падает, белоцементная брекчия сменяется черноцементной; далее вниз по разрезу идут псевдобрекчии (Фирсова, Шатский, 1988). В плане степень брекчированности пород возрастает от периферии к центру месторождения. Шунгитовые породы массивной текстуры сосредоточены в основном в нижней части месторождения; слоистые разновидности развиты на контурах выклинивания структуры (Михайлов, Купряков, 1985). Данная схема является обобщённой, из неё могут выпадать отдельные звенья, что подтверждается неоднократным обнаружением массивных шунгитовых пород в приповерхностной части месторождения.

По результатам проведённых геологоразведочных работ (Михайлов, Купряков, 1985) было установлено, что шунгитовые породы с содержанием углерода более 35 мас. % образуют на месторождении два валообразных тела, протягивающихся согласно со структурой по западному и восточному флангам. На периферии валов данные шунгитовые породы занимают нижнюю часть месторождения, в осевой – всю его мощность. Крутизна склонов валов

варьирует от 10 до 70°. По поперечной оси месторождения, проходящей в районе обнажения долеритов в центральной части (рисунок 7), валы соединяются.

Используя данные химического состава керна скважин, пробуренных на Максовском месторождении (Михайлов, Купряков, 1985), было проведено изучение характера изменения содержания углерода в шунгитовых породах по одному из разрезов месторождения (рисунок 25а). Для анализа был выбран профиль ББ', проходящий через месторождение в субмеридиональном направлении (рисунок 7). Полученное в результате работы в программе MapInfo Professional, градиентное изображение свидетельствует о сложном характере распределения пород с различным содержанием углерода как по вертикали, так и по латерали. Высокоуглеродистые шунгитовые породы локализируются возле подводящего канала внутрикупольного силла долеритов в его центральной и приподошвенной части. Следует отметить, что изучение химического состава керна скважин производилось по секциям длиной около двух метров, вследствие чего результаты химического анализа отражают не состав отдельно взятого образца, а средний состав пород, входящих в двухметровую секцию керна.

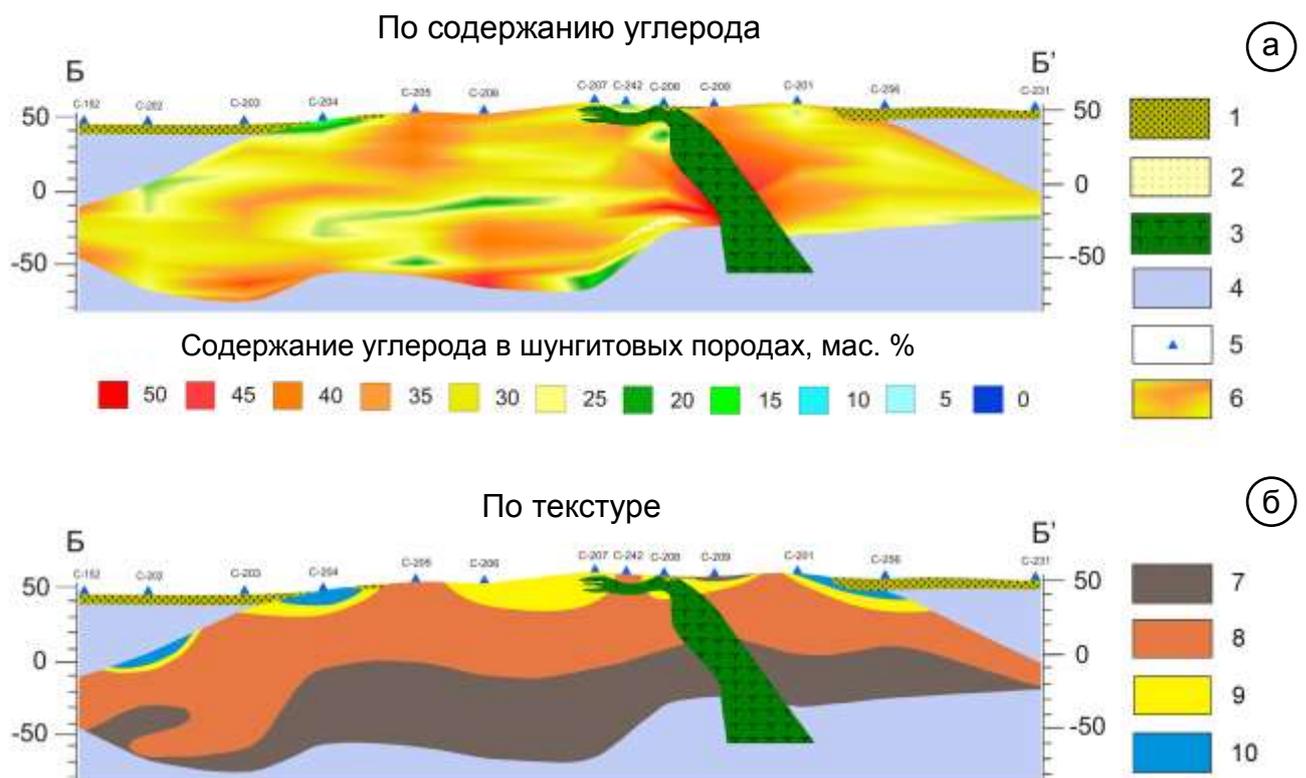


Рисунок 25. Схемы распределения по разрезу Максовского месторождения (ББ') шунгитовых пород, различающихся по содержанию углерода (а) и по текстуре (б) (составлены с использованием фоновых материалов: Михайлов, Купряков, 1985)

Условные обозначения: 1 – четвертичные отложения, 2 – карбонатные туфы, 3 – долериты, 4 – вмещающие породы, 5 – буровые скважины, 6 – шунгитовые породы 6-го горизонта, 7–10 – шунгитовые породы массивной (7) и брекчиевой текстуры (8 – слабая, 9 – средняя, 10 – сильная степень брекчированности пород)

На основе имеющейся документации керна скважин была построена также схема распределения шунгитовых пород различной текстуры по тому же разрезу (рисунок 25б). Построенная схема полностью соответствует приведённому выше описанию характера распределения текстурных разновидностей: массивные породы приурочены к нижней части структуры, вверх по разрезу постепенно сменяются на слабо-, средне и сильнобрекчированные разновидности. Сопоставление данных двух схем позволяет в ряде случаев проследить корреляцию между уменьшением содержания углерода (зелёные области на рисунке 25а) и увеличением степени брекчированности пород (голубые области на рисунке 25б). Присутствие в составе массивных шунгитовых пород зон с низким содержанием углерода в центральной и приподошвенной части месторождения может быть связано как с изменениями на уровне микроструктуры (рисунки 20а–е), так и с наличием прослоев карбонатных туфов.

Используя результаты химического анализа образцов шунгитовых пород различной текстуры (таблицы 3–5) совместно с фондовыми материалами по содержанию углерода в верхних частях керна скважин (Михайлов, Купряков, 1985), было проведено минералогическое картирование современного среза Максовского месторождения (рисунок 26). На карте соответствующими обозначениями отображены текстура шунгитовой породы и содержание в ней углерода. Также на врезке показано градиентное изображение, построенное на основании этих же данных и более точно отражающее химический состав шунгитовых пород. Полученный контур отбора проб в целом отражает форму карьера по состоянию на 2012 год. Глубина карьера постепенно увеличивается с востока на запад от 0,1 до 10–12 м. Данная карта позволяет оценить характер распределения шунгитовых пород разной текстуры и с различным содержанием углерода на современном срезе месторождения.

Анализ полученной схемы показывает, что шунгитовые породы с минимальным содержанием углерода (образцы М-24–М-31) локализованы преимущественно в северо-западной части месторождения, то есть близко к проявлению альбито-кремнистых туфов и карбонатно-биотитовых метасоматитов. По направлению к центру месторождения происходит постепенное увеличение содержания углерода в породах до 45 мас. % и выше (М-5–М-9-1 и М-42–М-44). В южной части карьера не наблюдается подобной чёткой закономерности: породы с различным содержанием углерода периодически сменяют друг друга, при этом разновидности с минимальным содержанием углерода были зафиксированы на восточном фланге карьера.

Одновременно с изменением химического состава шунгитовых пород было зафиксировано изменение их микроструктуры (в случае с породами прожилковой и брекчиевой текстуры – микроструктуры обломочной составляющей), которое выражается в постепенном увеличении доли ШУ и уменьшении содержания кварца (на схеме соответствующими буквами обозначены породы, микроструктура которых изображена на рисунке 20а–е).

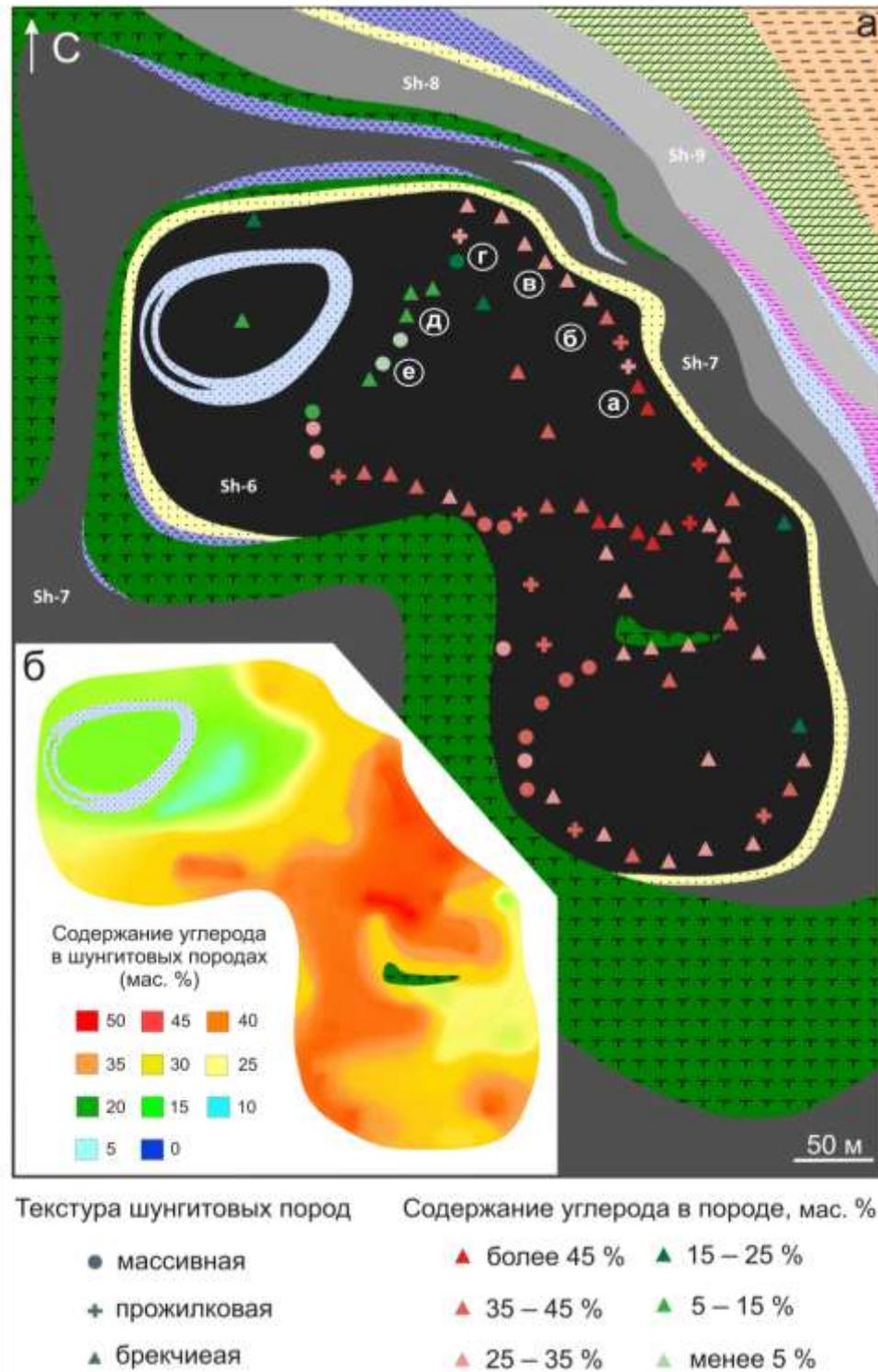


Рисунок 26. План геологического строения Максковского месторождения со схемой отбора проб (а) (Михайлов, Купряков, 1985; с технической редакцией автора) и минералого-технологическая карта (б)

Важно отметить, что большинство изученных пород было представлено брекчированными разновидностями, вследствие этого показанные вариации химического состава могут быть связаны также с увеличением/уменьшением доли цементного или прожилкового кварца (цемент в данных породах преимущественно шунгит-кварцевый, породы слабо- и среднебрекчированные). Однако, как было сказано выше, степень брекчированности

пород возрастает к центру месторождения, следовательно, одновременно увеличивается количество шунгит-кварцевого цемента в брекчии, что должно приводить к уменьшению содержания углерода в породе. В нашем же случае, наоборот, происходит увеличение доли углерода при движении в указанном направлении. Помимо этого, тенденция постепенного увеличения содержания углерода прослеживается для пород всех текстурных разновидностей.

Исходя из этого можно сделать вывод, что фактор брекчированности шунгитовых пород, обуславливающий уменьшение в них содержания углерода, хотя и оказывает влияние на изменение химического состава шунгитовых пород, однако в данном случае (для северной части месторождения) решающим фактором является постепенное изменение соотношения ШУ и кварца на уровне органо-минеральной микроструктуры массивных шунгитовых пород и обломочной составляющей пород прожилковой и брекчиевой текстуры (рисунки 20а–е).

Следует обратить внимание, что постепенное увеличение содержания углерода в породах северной части месторождения происходит по мере удаления от зоны развития альбито-кремнистых туфов, чередующихся с прослоями мало- и высокоуглеродистых шунгитовых пород, и нижележащих карбонатно-биотитовых метасоматитов (рисунок 7). Принимая во внимание этот и ранее приведённые факты, можно сделать предположение, что процессы дифференцированного распределения органо-минерального протовещества шунгитовых пород, диагностируемого на уровне их микроструктуры (рисунки 20а–е) пространственно были связаны с северо-западным участком месторождения. Объяснить данную закономерность влиянием метасоматических процессов не представляется возможным, поскольку мало-, средне и высокоуглеродистые шунгитовые породы, как будет показано ниже, характеризуются идентичными особенностями геохимии и кристаллической структуры кварца, что было бы невозможно при их метасоматическом преобразовании. Возможно, в этом месте происходило поступление (органо-) кремнистого материала в составе гидротермального раствора и его дальнейшее распределение по всей площади будущего месторождения. Согласно гипотезе С.В. Купрякова (см. стр. 38), именно в этом месте находился сифон, из которого просходило «излияние на дно моря кипящей асфальтовой пульпы, содержащей вулканогенный материал и пар с растворёнными в нём минеральными веществами» (Купряков, 1994).

3.1.5 Выводы

1. Существующее многообразие природных разновидностей шунгитовых пород Максовского месторождения, различающихся по особенностям строения и химического состава, связано с многостадийным характером его формирования. На вариации вещественного

состава шунгитовых пород в наиболее значительной степени влияет неоднородность их строения, которая проявлена как на макро- (неравномерное развитие наложенной прожилково-цементной сульфидно-кварцевой минерализации) и микроуровне (дифференцированный характер распределения криптокристаллического кварца и ШУ в массивных шунгитовых породах и обломочной составляющей пород прожилковой и брекчиевой текстуры).

2. Характер распределения на Максовском месторождении шунгитовых пород с различным содержанием углерода частично связан с интенсивностью проявленных постседиментационных процессов: на участках увеличения степени брекчированности пород происходит уменьшение содержания в них углерода. На современном срезе месторождения (в его северной части) наблюдается постепенное увеличение содержания в породах углерода по мере удаления от зоны развития альбито-кремнистых туфов и карбонатно-биотитовых метасоматитов, сопровождаемое одновременным увеличением доли ШУ на уровне органо-минеральной микроструктуры массивных шунгитовых пород и обломочной составляющей пород прожилковой и брекчиевой текстуры. Данную закономерность можно объяснить пространственной сопряжённостью процессов дифференциации органо-минерального протовещества шунгитовых пород с северо-западной частью месторождения.

3. Приведённые закономерности пространственного размещения пород с различным содержанием углерода могут быть использованы в процессе эксплуатации Максовского месторождения. Принимая во внимание приуроченность малоуглеродистых шунгитовых пород к северо-западной части месторождения и отмеченный ранее сложный характер их переслаивания на глубине с более высокоуглеродистыми разновидностями, следует переоценить перспективность получения качественного высокоуглеродистого шунгитового сырья при разработке данной части месторождения.

3.2 Структурная однородность кварца шунгитовых пород

Согласно с ранее проведёнными исследованиям (Фирсова, Шатский, 1988; Купряков, 1994; Рычанчик, Ромашкин, 2000; Садовничий, Рожкова, 2014) и показанными выше результатами рентгенофазового анализа, кварц является главным минералом шунгитовых пород, развитых на Максовском месторождении, независимо от их текстуры. Особенности кристаллической структуры кварца во многом определяют важные для производства физико-химические свойства шунгитовых пород; в связи с этим кварцевая минеральная основа выступает как один из критериев выделения наиболее ценных промышленных типов шунгитового сырья (Луговская и др., 2005; Калинин и др., 2008). Широкая распространенность

кварца и его чувствительность к изменению условий кристаллизации позволяют использовать данный минерал при решении ряда геологических проблем, в частности, в изучении особенностей генезиса кварцосодержащих пород (Картенко и др., 1971; Светова и др., 2012).

Одним из показателей, который часто используется при изучении кварца различного генезиса, являются параметры его кристаллического строения, которые могут рассматриваться как критерий технологической оценки сырья (Светова, Инина, 2012; Светова и др., 2014) и как индикатор определённых геологических процессов (Картенко и др., 1971; Murata, Norman, 1976; Юргенсон, Тимуров, 1980). Ранее при исследовании шунгитовых пород с различным содержанием углерода (3,5, 30 и 98 % мас. С) методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) были определены схожие структурные характеристики входящего в их состав кварца, а именно, близкий размер кристаллитов (~ 60 нм) и наличие структуры с фрактальной поверхностью. Аналогичные разветвленные структуры могут быть получены из коллоидных суспензий, в процессе твердения которых сохраняются структуры исходного коллоида (Кривандин и др., 2002), что, таким образом, свидетельствует о коллоидной природе нелитифицированного органо-минерального протовещества шунгитовых пород.

В шунгитовых породах Максовского месторождения кварц представлен в основном тремя морфологическими разновидностями, различающимися по времени и условиям образования – это субколломорфный микро- и наноразмерный кварц массивных шунгитовых пород и обломочной составляющей пород прожилковой и брекчиевой текстуры, кварц в составе различных по мощности жил и прожилков, а также кварц цементной составляющей шунгитовых брекчий. Вследствие важности кварцевой составляющей шунгитовых пород с точки зрения их практического использования, необходимо оценить степень структурной однородности указанных морфологических разновидностей кварца, так как это может являться одним из ключевых факторов изменчивости физико-химических свойств шунгитового сырья.

3.2.1 Морфологические разновидности кварца

Кварц первой морфологической разновидности (кварц массивных пород) входит в состав массивных шунгитовых пород и обломочной составляющей пород прожилковой и брекчиевой текстуры, представляющих собой реликты органо-минерального протовещества (рисунки 27а, б). Зёрна кварца большей частью ксеноморфны; форма большинства из них изометричная, округлая; часто наблюдаются срастания нескольких минеральных индивидов. Размер зёрен варьирует от первых до нескольких десятков микрон; на общем фоне субколломорфного криптокристаллического кварца выделяются более крупные

мелкоалевритовые кристаллы часто с более чётко выраженными кристаллографическими очертаниями. Согласно (Калинин и др., 2008), наиболее вероятный размер минеральных зёрен кварца составляет менее 1 мкм.

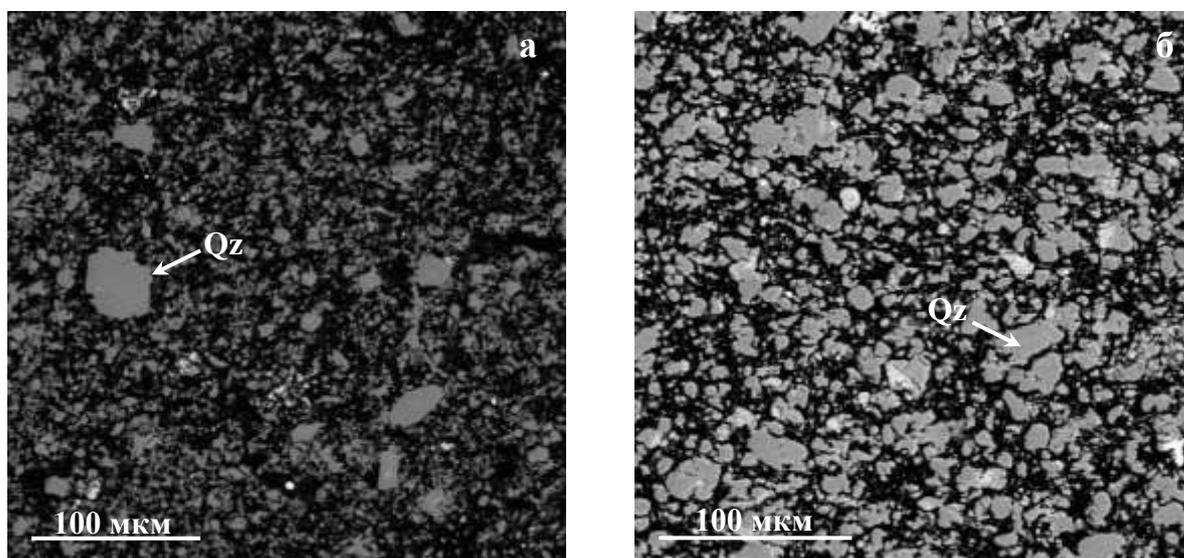


Рисунок 27. Кварц первой морфологической разновидности (терригенно-хемогенный): а – высокоуглеродистая, б – среднеуглеродистая шунгитовая порода. (СЭМ, BSE-детектор)

Согласно (Геология шунгитоносных..., 1982; Медведев и др., 1998) образование данного кварца было связано преимущественно с накоплением первичного хемогенного кремнистого осадка, представлявшего собой гидрогель – опал с высоким содержанием воды. Существенное поступление кремнезёма в морской бассейн в палеопротерозое было связано, очевидно, с его привнесением гидротермальными растворами в месте их выхода на дно водоёма в период ослабления вулканической деятельности (Фролов, 1992). В условиях катагенеза и последующего метаморфизма зеленосланцевой фации постепенно происходило обезвоживание породы и перекристаллизация опала в явнокристаллический кварц. Часть зёрен кварца могла образоваться в процессе перекристаллизации глинистых минералов в серицит, сопровождавшемся появлением свободного кремнезёма (Филиппов и др., 1998), и привноса мелкоалевритового терригенного материала. Равномерное распределение зёрен терригенно-хемогенного кварца в аморфной шунгитовой матрице позволяет предположить, что образование органо-минерального протовещества шунгитовых пород происходило при активном взаимодействии кремнистого геля и коллоидного шунгитового вещества.

В сколе породы визуальное определение кварца первой морфологической разновидности практически не определяется; его диагностика и изучение возможны при использовании метода сканирующей электронной микроскопии. Из-за тесного срастания с ШУ механическое выделение и последующее селективное изучение кварца не представлялось возможным. В то же

время данный минерал может быть исследован в составе образцов массивных шунгитовых пород, в которых он является одним из основных компонентов.

Для изучения кварца первой морфологической разновидности были отобраны образцы шунгитовой породы массивной текстуры с различным содержанием углерода: М-24 (5,9 мас. %), М-26 (3,9 мас. %), М-31 (23,7 мас. %), М-50 (36,7 мас. %), М-54 (31,2 мас. %) и М-58 (41,4 мас. %). Определение содержания углерода в породах проводилось методом синхронного термического анализа, основные результаты которого описаны в следующем разделе данной главы. Содержание кремнезёма в указанных образцах, согласно результатам рентгенофлуоресцентного анализа (таблица 3), варьирует в широких пределах, в сумме углерод и кремнезём составляют около 90 мас. % от общей массы породы. Для изучения влияния ШУ на свойства кварца образец М-58 дополнительно был подвергнут термической обработке с целью удаления ШУ. Термическая обработка проводилась в муфеле течение 6 часов при температуре 600° С до установления постоянного веса.

Кварц второй морфологической разновидности (жильный) имеет пневматолитово-гидротермальный генезис и слагает различные по мощности и форме прожилки, секущие шунгитовые породы разной текстуры (наиболее ярко они выражены в породах прожилковой текстуры) – рисунки 14–16. Образцы данного кварца были отобраны из протяжённых кварцевых жил мощностью 10–15 см (образцы М-121 и М-00, рисунок 28а) в южной части карьера, а также из шунгитовой породы с разветвлённой системой кварцевых прожилков мощностью 2–7 мм (образец Мs-1). Образцы были представлены средне- (М-121 и М-00) и мелкозернистым (Мs-1) сливным дымчатым и молочно-белым кварцем с неясным очертанием индивидов, в котором визуально диагностировался ШУ в виде тонкой вкрапленности, местами образующий линейные зоны повышенной концентрации. Термический анализ позволил оценить содержание углерода только в одном образце жильного кварца – М-121 (0,5 мас. %).

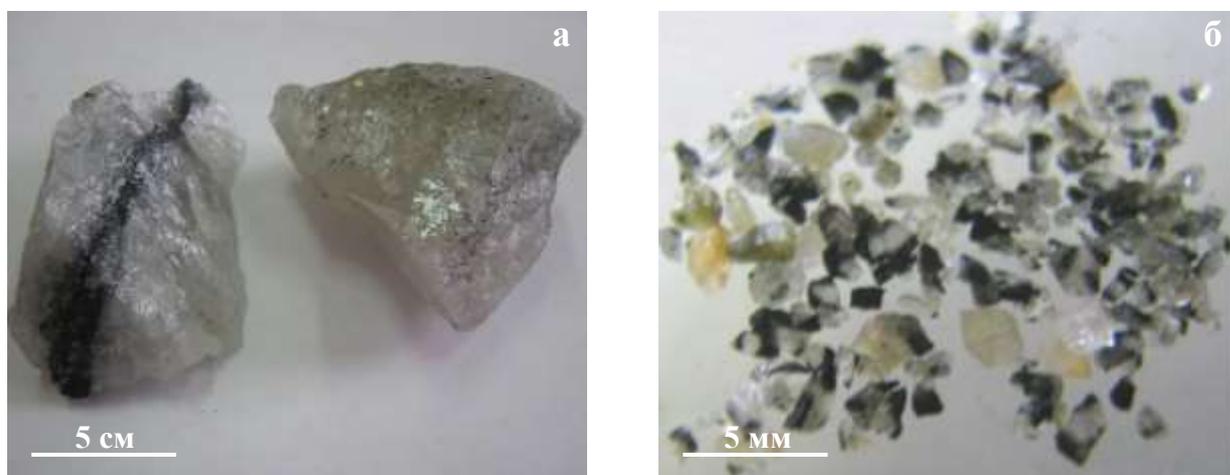


Рисунок 28. Образцы кварца второй (жильный) – а, и третьей (кварц цемента брекчий) – б, морфологической разновидности

Кварц третьей морфологической разновидности (кварц цемента брекчий) также имеет пневматолитово-гидротермальный генезис и входит в состав цементной части брекчированных шунгитовых пород (рисунки 18–20). В белоцементных шунгитовых брекчиях структура кварца гранобластовая; размер зёрен растёт по мере удаления от обломков больших размеров. В сколе породы кварц хорошо диагностируется по белому цвету и стеклянному блеску (обломочная составляющая брекчий имеет матовый блеск). Для изучения данного кварца из шунгитовой брекчии с преимущественно белым кварцевым цементом, предварительно раздробленной до фракции 2–3 мм, с использованием бинокля соискателем были отобраны наиболее хорошо диагностируемые зёрна кварца (образцы М-46 и М-66, рисунок 28б). Зёрна цементного кварца были представлены несколькими разновидностями: молочно-белый, дымчатый, прозрачный, чёрный (из-за включений ШУ), с красным и жёлтым оттенком, обусловленным примесью железистых минералов (Ананьева, Коровкин, 2003). Часто наблюдалось срастание нескольких цветовых разновидностей кварца в одном зерне. В тех случаях, когда кварц имел чёрный цвет, главным отличительным признаком при его отделении от обломочной части, являлся характерный для кварца стеклянный блеск. Зёрна, в которых наблюдалось срастание цементного кварца и обломочной составляющей, не отбирались.

Также были исследованы образцы кварца третьей морфологической разновидности (ММ-1к, ММ-1к2, ММ-1к3, ММ-2к и ММ-2к1), отобранные из шунгитовой брекчии после дробления двух образцов породы (ММ-1 и ММ-2) и разделения полученного материала гравитационным методом в тяжёлой жидкости на разные минеральные составляющие.

Содержание углерода во всех изученных образцах шунгитового кварца из цемента брекчий составляло от 0,7 до 6 мас. %. Таким образом, несмотря на то, что брекчированные породы были представлены преимущественно белоцементными разновидностями, в состав всех изученных образцов цементного кварца входил ШУ.

Для сравнения структурных параметров кварца шунгитовых пород дополнительно были исследованы образцы ранее хорошо изученного кварца различного генезиса, любезно предоставленные Е.Н. Световой. Первым объектом сравнения (Q-1) являлся кварц месторождения Желанное (Приполярный Урал), имеющий гидротермальное происхождение (Кузнецов и др., 2011). Образец Q-1 представлял собой прозрачные идиоморфные кристаллы горного хрусталя призматической формы; размер кристаллов составлял 3–5 см. В качестве второго объекта сравнения был взят образец силицита (Q-2) Койкарской структуры, Ведлозерско-Сегозерский зеленокаменный пояс, Карельский кратон. Цвет образца серый, текстура тонкослоистая; минеральный состав представлен халцедоном (частично перекристаллизован в ходе регионального метаморфизма в кварц), серицитом, калиевым полевым шпатом, биотитом. Образование силицитов было связано с поступлением в бассейн

осадконакопления кремнезёма и алюминия, что, в свою очередь, было обусловлено активной фумарольной деятельностью, наступившей вслед за ослаблением вулканических извержений (Светова, 1988). Таким образом, кремнезём, составляющий основу силицитов, является хемогенным. Следует отметить, что койкарские силициты, аналогично шунгитовым породам заонежской свиты, метаморфизованы в условиях хлорит-серицитовой субфации зеленосланцевой фации регионального метаморфизма (Светов, Медведев, 2012). Третьим объектом сравнения являлся образец молочно-белого крупнозернистого кварца (Q-3), слагающего блоковые участки ядер пегматитов метаморфогенного генезиса (чупинская группа).

3.2.2 Методика исследований

Изучение кристаллической структуры кварца шунгитовых пород, горного хрусталя, силицита и пегматитового кварца было выполнено с использованием метода *рентгеноструктурного анализа*. При этом для каждого образца были определены значения параметров кристаллической решетки (a , b , c), объем элементарной ячейки (V), области когерентного рассеяния (ОКР), индекса кристалличности (ИК) и степени совершенства кристаллического строения (СКС). Расчёт указанных параметров был выполнен Ининой И.С. и Ковальчук А.А.; обработка результатов исследований проведена лично соискателем.

Рентгенографирование исследуемых образцов выполнялось на автоматическом дифрактометре ARL X'TRA. Рентгенограммы исследуемых образцов кварца были получены в области углов 2θ : 2° – $156,5^\circ$, с шагом $0,01^\circ$, время набора импульсов – 3 сек. на $\text{CuK}\alpha$ излучении. Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы были выполнены с помощью пакета прикладных программ WinXRD, ICDD (DDWiew2008). В качестве эталона при анализе структуры кварца шунгитовых пород использовался образец гидротермального кварца месторождения Кожим (Полярный Урал) (Картенко и др., 1971).

Область когерентного рассеяния (ОКР) была рассчитана по формуле Дебая–Шеррера:

$$\text{ОКР} = 0,9 \cdot \lambda / \cos \theta \cdot b,$$

где λ – длина монохроматической волны $\text{CuK}\alpha_1 = 1,540562 \text{ \AA}$, b – ширина пика на половине высоты линии, θ – угол дифракции.

Достоинствами данного метода являются простота расчётов и использование того факта, что уширение линии, вызванное малым размером ОКР, не зависит от порядка отражения. Недостаток метода заключается в том, что указанная формула даёт лишь некоторый эффективный размер, в то время как в исследуемом образце обычно присутствует набор ОКР с различными размерами. Общепринятая погрешность при расчёте ОКР размерами до 200 нм

составляет около 20 % (Лазарев, Каныгина, 2012). Для расчета ОКР исследуемых образцов кварца использовался максимальный по интенсивности пик дифракционного отражения (101) на $2\theta \sim 26,6^\circ$ ($d \sim 3,34 \text{ \AA}$).

Индекс кристалличности (ИК) определялся из интенсивности квинтиплетного пика (рисунок 29) с индексами отражения (212) в области углов 2θ : 67° – 69° (Klug, Alexander, 1954) по формуле:

$$\text{ИК} = 10 \cdot F \cdot a/b,$$

где F – коэффициент масштабирования, принятый за 1, b – интенсивность пика, a – разница интенсивностей, как показано на рисунке 29 (Murata, Norman, 1976). Погрешность вычисления значения ИК составляла $\pm 0,01$.

Степень СКС определяется степенью уширения дифракционного отражения (234) относительно уширения этого же отражения для эталонного образца. Поэтому значение СКС вычисляли как отношение полуширины отражения на $2\theta \sim 153,5^\circ$ для эталона кварца из месторождения Кожим к полуширине отражения при том же угле для исследуемого образца в процентах с погрешностью $\pm 1 \%$ (Юргенсон, Тумаров, 1980).

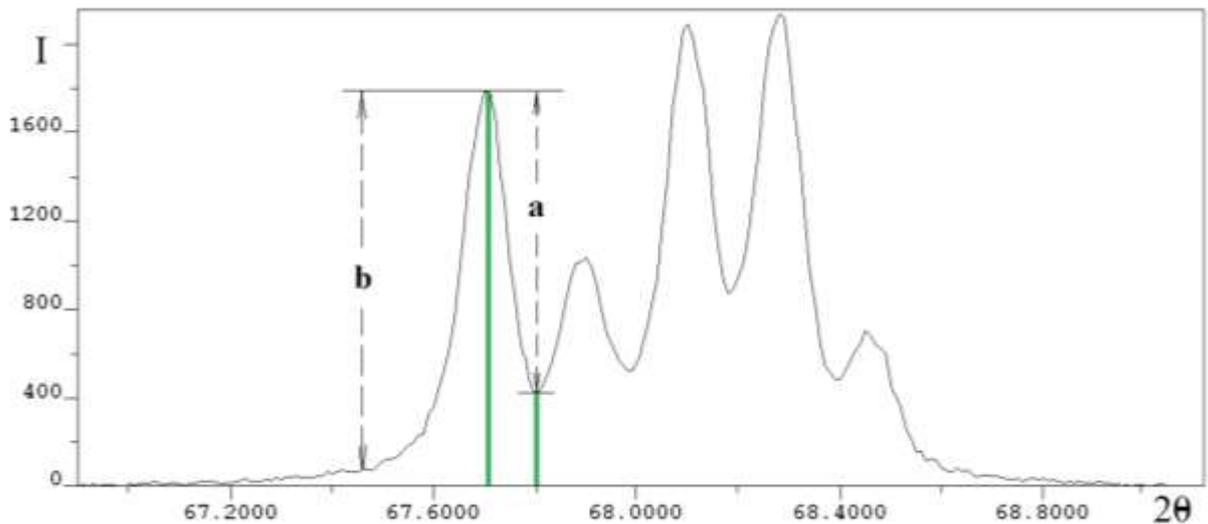


Рисунок 29. Фрагмент дифрактограммы кварца с квинтиплетным пиком на $67,7^\circ$. Параметры a , b определяются для расчета индекса кристалличности

3.2.3 Параметры элементарной ячейки и область когерентного рассеяния

Результаты расчёта параметров кристаллического строения кварца шунгитовых пород, горного хрусталя, силицита и пегматитового кварца и приведены в таблице 7. Все исследуемые образцы содержат хорошо закристаллизованный α -кварц, что показывают полученные

Таблица 7. Параметры кристаллического строения кварца исследуемых образцов (для а, б, с и ОКР – в скобках указана погрешность в последнем знаке)

№ п/п	Образец	Описание	θ , град	a=b, Å	c, Å	V, Å ³	ОКР, нм	ИК	СКС, %	Фазовый состав
1	М-58 углерод выжигался	Кварц первой морфологической разновидности (кварц массивных пород)	26,59	4,9140 (2)	5,4057 (3)	113,05	83,51 (1)	7,37	64	кварц
2	М-58 исходный		26,59	4,9140 (1)	5,4058 (2)	113,05	81,66 (1)	6,26	64	кварц
3	М-54		26,64	4,9136 (1)	5,4053 (1)	113,02	79,22 (1)	6,35	62	кварц, мусковит
4	М-50		26,61	4,9138 (2)	5,4054 (5)	113,03	90,11 (1)	6,34	68	кварц, мусковит
5	М-31		26,61	4,9139 (1)	5,4056 (1)	113,04	81,67 (1)	6,46	63	кварц, мусковит
6	М-26		26,61	4,9139 (1)	5,4055 (2)	113,04	91,56 (1)	6,67	63	кварц, мусковит
7	М-24		26,61	4,9138 (1)	5,4056 (2)	113,03	82,92 (1)	5,53	53	кварц, мусковит
8	М-121	Кварц второй морфологической разновидности (жильный кварц)	26,65	4,9135 (1)	5,4050 (2)	113,01	74,52 (1)	7,88	67	кварц, мусковит
9	М-00		26,57	4,9137 (2)	5,4055 (3)	113,04	63,9 (1)	7,88	89	кварц
10	Ms-1		26,62	4,9136 (1)	5,4053 (1)	113,02	93,13 (1)	7,87	83	кварц, мусковит
11	М-46	Кварц третьей морфологической разновидности (кварц цемента брекчий)	26,61	4,9138 (1)	5,4051 (2)	113,03	84,99 (1)	8,06	110	кварц
12	М-66		26,58	4,9141 (1)	5,4054 (2)	113,04	87,72 (1)	7,50	77	кварц
13	ММ-1к		26,62	4,9137 (1)	5,4055 (1)	113,03	80,62 (1)	7,44	81	кварц
14	ММ-1к2		26,60	4,9138 (1)	5,4054 (1)	113,03	93,87 (3)	7,46	80	кварц
15	ММ-1к3		26,53	4,9134 (1)	5,4051 (1)	113,01	20,78 (4)	7,36	78	кварц, мусковит
16	ММ-2к		26,58	4,9139 (1)	5,4055 (2)	113,04	66,77 (1)	7,24	77	кварц
17	ММ-2к2		26,62	4,9134 (1)	5,4051 (1)	113,01	89,46 (1)	7,81	82	кварц, мусковит
18	Q-1	Горный хрусталь (м. Желанное)	26,58	4,9140 (1)	5,4056 (1)	113,04	83,85 (1)	7,31	76	кварц, альбит, микроклин, мусковит
19	Q-2	Силицит (Койкары)	26,59	4,9137 (1)	5,4054 (2)	113,02	86,24 (1)	7,77	64	кварц, альбит, микроклин, мусковит
20	Q-3	Пегматитовый кварц (Чупа)	26,59	4,9132 (4)	5,4052 (8)	113,00	57,07 (1)	6,71	77	кварц
21	эталон	Кварц м. Кожим		4,9133 (1)	5,4052 (1)	113,00		8,34	*	эталон

структурные параметры гексагональной решетки. Сравнение приведённых в таблице значений показало, что выжигание углерода не сказалось на параметрах элементарной ячейки и размере ОКР кварца массивной шунгитовой породы (М-58). Для наглядного сопоставления значений

параметров элементарной ячейки кварца шунгитовых пород и объектов сравнения была построена диаграмма (рисунок 30), на которой также обозначены точки, соответствующие промышленному кварцу гидротермально-метаморфогенных жил Приполярного Урала (Светова, Инина, 2012). Значения параметров элементарной ячейки и степени совершенства кристаллического строения промышленного кварца приведены в таблице 8.

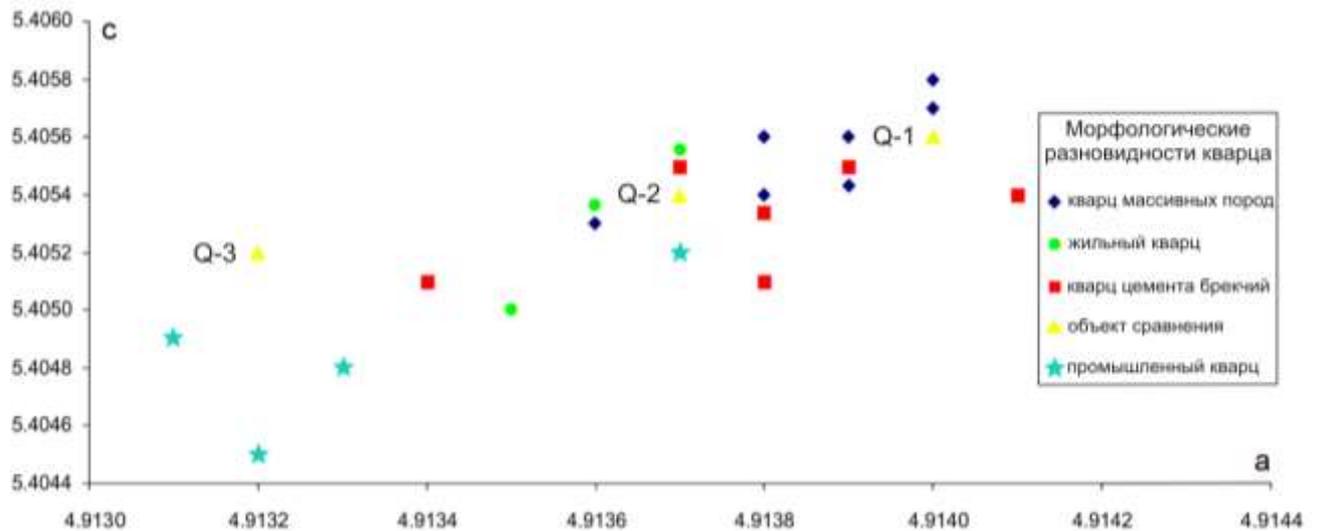


Рисунок 30. Соотношение значений параметров a и c (Å) элементарной ячейки кварца шунгитовых пород, объектов сравнения и промышленного кварца гидротермально-метаморфогенных жил (Q-1 – горный хрусталь, Q-2 – силицит, Q-3 – пегматитовый кварц)

Таблица 8. Параметры элементарной ячейки и степень СКС промышленного кварца гидротермально-метаморфогенных жил Приполярного Урала (Светова, Инина, 2012)

Характеристика кварца	$a=b$, Å	c , Å	V , Å	СКС, %
Первично мелкозернистый (Верхнекожымский р-н)	4,9133	5,4048	112,99	74
Гигантозернистый слабопрозрачный (м. Желанное)	4,9137	5,4052	113,02	73,6
Стекловидный (уч. Игшор-Николайшор)	4,9131	5,4049	112,99	82,1
Гранулированный (пр. Нижнениколайшор)	4,9132	5,4045	112,98	81,1
Прозрачный реликтовый (м. Желанное)	4,9137	5,4052	113,02	79,9
Дымчатый кристалл горного хрусталя (м. Желанное)	4,9137	5,4052	113,02	106

Параметры элементарной ячейки кварца шунгитовых пород, горного хрусталя, силицита и пегматитового кварца в целом характеризуется достаточно высокими значениями по сравнению с образцами промышленного кварца. Среди исследованных образцов наименьшие средние значения параметров элементарной ячейки характерны для жильного кварца ($a=4,9136$ Å, $c=5,4053$ Å). Относительно более высокие средние значения указанных параметров были рассчитаны для образцов пневматолитово-гидротермального кварца цемента брекчий ($a=4,9137$

Å, $c=5,4053$ Å). Максимальные средние значения параметров элементарной ячейки характерны для терригенно-хемогенного кварца массивных шунгитовых пород ($a=4,9138$ Å, $c=5,4055$ Å), приближающие его к кварцу образцов силицита Q-2 ($a=4,9137$ Å, $c=5,4054$ Å) и горного хрусталя Q-1 ($a=4,9140$ Å, $c=5,4056$ Å) (причина столь высоких полученных значений параметров a и c для образца горного хрусталя осталась неразрешённой). При этом кварц массивных шунгитовых пород характеризуется небольшим разбросом значений параметров элементарной ячейки, несмотря на то, что породы, в состав которых он входит, существенно различаются по содержанию в них углерода. Для кварца шунгитовых пород в целом минимальные значения параметров a и c характерны для двух образцов кварца цемента брекчий (ММ-1к3, ММ-2к2) и для одного из образцов жильного кварца (М-121).

В работах, посвящённым рентгеноструктурным исследованиям кварца (Франк-Каменецкий, Каменцев, 1967; Светова, Инина, 2012), указано, что рост числа структурных примесей в кристаллической решётке кварца приводит к увеличению значений параметров элементарной ячейки. Вследствие этого можно предположить большее, по сравнению с образцами промышленного кварца гидротермально-метаморфогенных жил, содержание в кварце шунгитовых пород различных структурных примесей (ионов Al, Ti, Fe, Ge, Mn, Li, Na).

Экспериментально было установлено, что кварц пегматитов характеризуется наиболее совершенным кристаллическим строением и наименьшим разбросом параметров элементарной ячейки. При этом на параметры ячейки кварца пегматитов оказывает влияние множество факторов, среди которых сложно выделить преобладающие (Картенко и др., 1971). Для кварца гидротермального генезиса характерны существенные вариации значений параметров элементарной ячейки и частое несовершенство кристаллического строения. Было показано, что преобладающим фактором, влияющим на параметры элементарной ячейки данного кварца, является температура кристаллизации (Франк-Каменецкий, Каменцев, 1967), а несовершенства строения связаны с уменьшением областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей и с напряжениями 2-го рода. Также было высказано предположение, что наиболее активный захват примесей в процессе кристаллизации кварца происходит из водных растворов при температурах ниже критической температуры воды (374–375 °С) (Картенко и др., 1971).

Определение области когерентного рассеяния (ОКР) кварца проводилось на пике 2 θ -26° после использования функции фонового вычитания. В рентгеновской дифракции ОКР называется характерная область кристалла, рассеивающая рентгеновское излучение когерентно и независимо от других таких же областей. Размер ОКР, как правило, отождествляют со средним размером кристаллитов (Алешина, Шиврин, 2004).

Значения ОКР для всех образцов шунгитового кварца характеризуются большой вариацией, при этом минимальный разброс характерен для кварца массивных шунгитовых

пород (79,22–91,56 нм), максимальный – для кварца цемента брекчий (20,78–93,87 нм). Различие значений ОКР свидетельствует о вариации размеров кристаллитов в образцах кварца, что может быть связано с мозаичностью строения кристалла, неоднородной деформацией и напряжениями в элементарной ячейке (Лазарев, Каныгина, 2012). В то же время для большей части образцов кварца шунгитовых пород характерен размер ОКР, равный 80–95 нм, что вместе с близкими значениями параметров элементарной ячейки позволяет говорить о существовании определённой структурной однородности кварца на данном уровне (Рожкова и др., 2016).

В работе, посвящённой синтезу карбида кремния, показано, что с увеличением интенсивности механической активации проб графита и кремния одновременно происходит уменьшение размеров их ОКР, проявляющееся в уширении дифракционных линий. При этом в механохимически синтезированном карбиде кремния наблюдается очень широкое распределение по размерам ОКР (Борунова и др., 2011). Аналогичный эффект уменьшения значения размера ОКР при увеличении времени механической обработки наблюдался при изучении структуры графита при его измельчении в шаровой мельнице (Опалев, Беленков, 2004). Исходя из этого можно сделать вывод, что вариации значений размера ОКР для образцов кварца разных морфологических разновидностей могут быть вызваны неоднородностями кристаллического строения, связанными как с особенностями генезиса кварца, так и с его преобразованием в результате механической обработки (Садовничий и др., 2016).

3.2.4 Индекс кристалличности и степень совершенства кристаллического строения

Определение значения индекса кристалличности (ИК) позволяет оценить однородность ориентации кристаллитов в образцах кварца. Так, слабоизменённые кварциты, представляющие собой химически чистую хемогенно-осадочную породу, имеют довольно высокие значения индекса кристалличности 7,1–7,8 (Разва и др., 2014). Авторами указанной работы также отмечается повышение степени кристалличности изначально химически чистых кварцитов под влиянием гипергенных процессов в локальных участках, особенно в зонах повышенного дробления. Предположительно, повышение индекса кристалличности кварцитов могло быть связано также с наложенными процессами метаморфизма, в результате воздействия которых происходило образование кристаллической фазы α -кварца. Однако указано, что рассчитанные по предлагаемой (Murata, Norman, 1976) методике значения ИК кварцитов могут использоваться для сравнительной оценки степени метаморфизма и чистоты кварца в пределах одного месторождения.

В работе (Murata, Norman, 1976) были рассчитаны значения индекса кристалличности для кварца из горных пород различного возраста и генезиса: глинистых сланцев, новакулитов (плотные кремнистые породы), агатов, гранитов, пегматитов, кварца гидротермальных жил и других горных пород. Сравнение полученных значений показало, что на рост индекса кристалличности кварца, вероятно, влияет увеличение степени метаморфизма вмещающих пород. Помимо этого, в данной работе было высказано предположение, что значение индекса кристалличности зависит от размера зёрен минералов и степени дефектности их кристаллической решётки, вызванной влиянием различных механических и термических воздействий, связанных с особенностями генезиса данных пород.

Исходя из полученных значений ИК (таблица 7), весь кварц шунгитовых пород Максковского месторождения можно разделить две группы: 1) кварц массивных шунгитовых пород (ИК составляет 5,53–7,37) и 2) кварц в составе жил, прожилков (жильный) и цемента брекчий (7,24–8,06). Кварц, входящий в состав пробы массивной шунгитовой породы, прошедшей термообработку, обладает более высоким значением ИК, чем кварц исходной породы (7,37 и 6,26 соответственно). Для дополнительно изученных образцов кварца различного генезиса (Q-1, Q-2, Q-3) в целом характерны средние по величине значения ИК. По данному показателю терригенно-хемогенный кварц близок к пегматитовому (6,71), а кварц в составе прожилков и цемента брекчий – к горному хрусталу (7,31) и силициту (7,77).

Степень совершенства кристаллического строения минералов (СКС) обусловлена как состоянием «порядок-беспорядок», так и дефектностью упаковки кристаллической решётки вследствие различной раскристаллизованности отдельных участков или микроблочности строения зёрен минерала. Упорядочение в первом случае приводит к появлению самостоятельных минеральных фаз (например, альбита в микроклине), а во втором – к упорядоченному распределению структурных единиц (кремнекислородных тетраэдров, их колец, частей каркаса или их блоков) (Юргенсон, Тумаров, 1980). В кварце состояние «порядок-беспорядок» может быть связано с нерегулярностью в распределении кремнекислородных тетраэдров или их групп, зависящей от скорости кристаллизации. Таким образом, значение СКС определяется внутренним структурным совершенством кристаллитов, а ИК – однородностью их взаимной ориентации (Садовничий, 2015).

Ранее было высказано предположение, что СКС кварца опосредованно зависит от скорости изменения термодинамических параметров условий кристаллизации (температура, давление, концентрация), воздействия наложенных процессов, а также глубины формирования геологических объектов (Юргенсон, Тумаров, 1980). Значения степени СКС также могут являться одним из критериев сравнения качества изучаемых образцов и промышленного кварца гидротермально-метаморфогенных жил – таблица 8 (Светова и др., 2014).

Кварц массивных шунгитовых пород имеет несколько пониженные значения СКС (53 – 68 %) и по этому показателю приближается к кварцу силицитов Q-2 (СКС – 64 %). Кварц в составе жил, прожилков (жильный) и цемента брекчий характеризуется относительно более высокими значениями СКС (67 – 89 %) и (77 – 110 %), соответственно, сопоставимыми с показателями СКС горного хрусталя Q-1 (76 %) и кварца пегматитов Q-3 (77 %). Сравнение полученных значений с параметром СКС промышленного кварца (73,6 – 106 %) – таблица 8 –, показывает его сходство с образцами жильного и цементного кварца.

Таким образом, значения ИК и степени СКС являются показателями, которые помогают оценить степень дефектности кристаллической решётки кварца, влияние метаморфических процессов, глубину формирования породы, а также проследить изменение термодинамических условий кристаллизации минералов. Для сопоставления полученных значений ИК и СКС кварца шунгитовых пород и объектов сравнения была построена диаграмма, в которой по оси абсцисс фиксировались значения степени СКС, по оси ординат – значения ИК (рисунок 31).

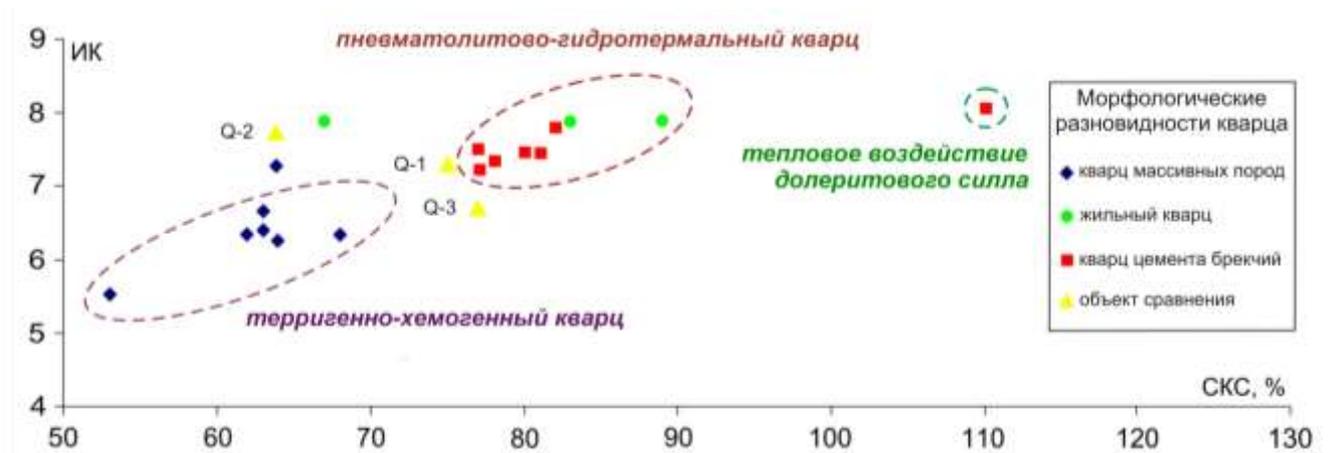


Рисунок 31. Соотношение значений степени СКС и ИК для кварца шунгитовых пород и объектов сравнения (Q-1 – горный хрусталь, Q-2 – силицит, Q-3 – пегматитовый кварц)

Графическое сравнение полученных значений степени СКС и ИК для разных образцов наглядно показывает чёткое разделение шунгитового кварца на две группы, соответствующие его различному генезису: 1) кварц массивных шунгитовых пород (терригенно-хемогенный), 2) пневматолитово-гидротермальный кварц цемента брекчий и, частично, жильный кварц (генезис кварца данной группы также подтверждается его сходством по значениям ИК и СКС с горным хрусталём). Из всех изученных образцов жильного кварца по значению параметров ИК и СКС наиболее близким к кварцу цемента брекчий является образец Ms-1, отобранный из тонких линейных прожилков. Остальные образцы сильно отличаются по значению степени СКС. Для образцов кварца массивных шунгитовых пород и цементного кварца хорошо прослеживается тенденция синхронного роста значений ИК и СКС. Указанное явление связи особенностей

генезиса и кристаллической структуры минералов ранее было охарактеризовано как *структурный типоморфизм* (Франк-Каменецкий, 1978).

Минимальный разброс значений ИК характерен для жильного кварца (7,87–7,88). Для кварца цемента брекчий в целом также характерны небольшие вариации значения ИК (7,24–7,81); исключение составляет образец М-46, в котором ИК достигает значения 8,06.

Большая часть образцов кварца массивных шунгитовых пород характеризуется наиболее низкими значениями ИК с вариациями от 6,34 до 6,67. Исключения составляют образец М-24, который отличается минимальными показателями ИК (5,53) и степени СКС (53 %), и М-58, полученный после термической обработки, для которого характерно весьма высокое значение ИК – 7,37. Поскольку расчёт ИК кварца производился с учётом вычета фоновых значений, влияние ШУ при вычислении значения данного параметра можно исключить. Изменение ИК в образце М-58 могло быть вызвано повышением упорядоченности ориентировки кристаллитов кварца вследствие термической обработки. В соответствии с этим, можно заключить, что температурный прогрев, происшедший в результате внедрения долеритовой интрузии в центре месторождения, таким же образом должен был привести к увеличению значения ИК кварца шунгитовых пород, расположенных в зоне контакта. В частности, к такому кварцу относится образец М-46, обладающий максимально высокими значениями ИК и степени СКС. Помимо этого, разброс значений ИК кварца массивных шунгитовых пород может быть связан с вариациями размеров минеральных индивидов (рисунок 27) и неоднородностью проявленных метаморфических процессов.

В работе (Юргенсон, Тумаров, 1980) указано, что изменения степени СКС кристаллов кварца в пределах одной рудной формации могут иметь различный характер, что, по-видимому, связано с двумя способами образования сложных полигенерационных агрегатов. В первом случае происходит закономерное увеличение степени СКС у последовательно образованных генераций в связи с понижением скорости кристаллизации на фоне постепенного уменьшения температур и давлений. Во втором – отмечается увеличение дефектности (уменьшение степени СКС) у поздних генераций, которые накладываются с перерывом на уже сформированные минеральные парагенезисы.

Наименьший разброс значений степени СКС характерен для кварца цемента брекчий (77–82 %, без учёта М-46). Кварц массивных шунгитовых пород и жильный кварц испытывают более значительные колебания степени СКС (соответственно, 53–68 % и 67–83 %). Исходя из этого, можно предположить, что образование кварца всех морфологических разновидностей сопровождалось вариациями скорости изменения термодинамических параметров условий кристаллизации (температур, давлений, концентрации и т. д.), наиболее сильно проявленных для кварца массивных шунгитовых пород и жильного кварца (это также подтверждается

вариациями значений параметров элементарной ячейки). То есть, шунгитовые породы массивной текстуры, в состав которых входит терригенно-хемогенный кварц, кристаллизовались в различных условиях: в одних случаях кристаллизация протекала менее быстро, чем в других (уменьшение температуры, давления и концентрации вещества происходило с меньшей скоростью), что отразилось на более высоком значении степени СКС кварца данных пород. Также разброс значений степени СКС (а также ИК) может быть связан с различием значения данных параметров отдельно для хемогенного и отдельно для терригенного кварца, входящих в состав пород массивной текстуры. При этом значение показателей кристаллического строения данного кварца никак не коррелирует с содержанием углерода в проанализированной массивной шунгитовой породе. Форма зёрен, близкие значения ИК и СКС субколлоидного кварца массивных шунгитовых пород и кварца силицитов подтверждают его коллоидную природу.

Вариации значений степени СКС жильного кварца могут быть связаны с глубиной формирования изученных образцов и характером движения гидротермальных растворов. В то же время, если кварц массивных шунгитовых пород характеризуется различием в значениях СКС и ИК, то жильный кварц, несмотря на различную скорость изменения условий кристаллизации (вариации показателей степени СКС), отличается близкими значениями ИК.

3.2.5 Выводы

1. Кварц шунгитовых пород Максовского месторождения можно разделить на две генетические группы: терригенно-хемогенный (образование органо-минерального протовещества) и пневматолитово-гидротермальный (проявление эпигенетических процессов). Различный характер генезиса кварца шунгитовых пород отражается на степени упорядоченности его кристаллической структуры: для терригенно-хемогенного кварца характерны минимальные значения ИК и СКС, в то время как пневматолитово-гидротермальный кварц характеризуется максимальными значениями указанных параметров. На повышение степени упорядоченности кварца также могло оказать влияние тепловое воздействие силла долеритов. В меньшей степени указанная закономерность проявляется в изменении параметров элементарной ячейки разных образцов кварца (минимальные значения – для пневматолитово-гидротермального кварца, максимальные – для терригенно-хемогенного).

2. Вариации рассчитанных параметров кристаллического строения в пределах двух генетических групп кварца могут быть вызваны рядом причин, во многом связанных с особенностями геологического развития Максовского месторождения: увеличение значений параметров решётки может быть связано с присутствием в кварце различных структурных

примесей (ионов Al, Ti, Fe, Ge, Mn, Li, Na); различия значений ОКР обусловлены дефектностью кристаллического строения образцов кварца, связанной с особенностями его генезиса и преобразованием в результате механической обработки; вариации ИК кварца массивных шунгитовых пород, вероятно, вызваны неоднородной тонкодисперсной размерностью минеральных зёрен, более высокой степенью дефектности кристаллической решётки и различной степенью метаморфических преобразований самих пород; различия степени СКС кварца массивных пород и жильного кварца могут быть связаны с непостоянством скорости изменения термодинамических параметров условий его кристаллизации (температуры, давления, концентрации). Рассчитанные параметры кристаллического строения кварца массивных пород не коррелируют с изменением концентрации в них углерода, вследствие чего можно предположить, что кварц мало-, средне- и высокоуглеродистых шунгитовых пород Максовского месторождения идентичен по своей структуре.

3. Существенные различия степени упорядоченности кристаллической структуры кварца различного генезиса напрямую связаны с текстурными особенностями шунгитовых пород: в состав массивных разновидностей входит только терригенно-хемогенный кварц с минимальными значениями ИК и СКС; для пород прожилковой и брекчиевой текстуры характерны два вида кварца – терригенно-хемогенный и пневматолитово-гидротермальный, значительно различающиеся по степени упорядоченности кристаллической структуры. Указанная структурная неоднородность кварца пород прожилковой и брекчиевой текстуры может являться негативным фактором при использовании их в определённых технологических процессах. В то же время, цементный и жильный кварц, вследствие высоких показателей ИК и СКС, содержащий ШУ в определенной концентрации, может рассматриваться как перспективное минеральное сырье для нанотехнологий (Рожкова и др., 2016).

3.3 Фазовый состав углерода шунгитовых пород

Графеноподобный рентгеноаморфный шунгитовый углерод (шунгит, ШУ) является важнейшим компонентом шунгитовых пород, определяющим их основные технологические параметры. Вследствие своей аморфной структуры шунгит не может считаться минералом, однако может быть отнесён к группе *минералоидов* (Ковалевский, 2009). Содержание углерода относится к числу главных критериев при выделении различных промышленных типов шунгитовых пород и оценке их практического использования (Калинин и др., 2008). В то же время, ШУ в шунгитовых породах Максовского месторождения, так же как и кварц, представлен в виде нескольких морфологических разновидностей.

В массивных шунгитовых породах и обломочной составляющей пород брекчиевой и прожилковой текстуры, являющихся реликтами органо-минерального протовещества, ШУ при высоких концентрациях формирует матрицу, в которой равномерно распределены высокодисперсные зёрна минералов (рисунок 32а). ШУ образует высококонцентрированные выделения шунгита I в составе кварцевых жил, прожилков и миндалин (рисунок 32б); в виде плёнок окаймляет зёрна кварца в составе шунгит-кварцевого цемента брекчий (рисунок 32в). В изученных образцах жильного кварца (М-00 и М-121) ШУ развит в виде тонкой вкрапленности, местами образующей линейные зоны повышенной концентрации (рисунок 28а).

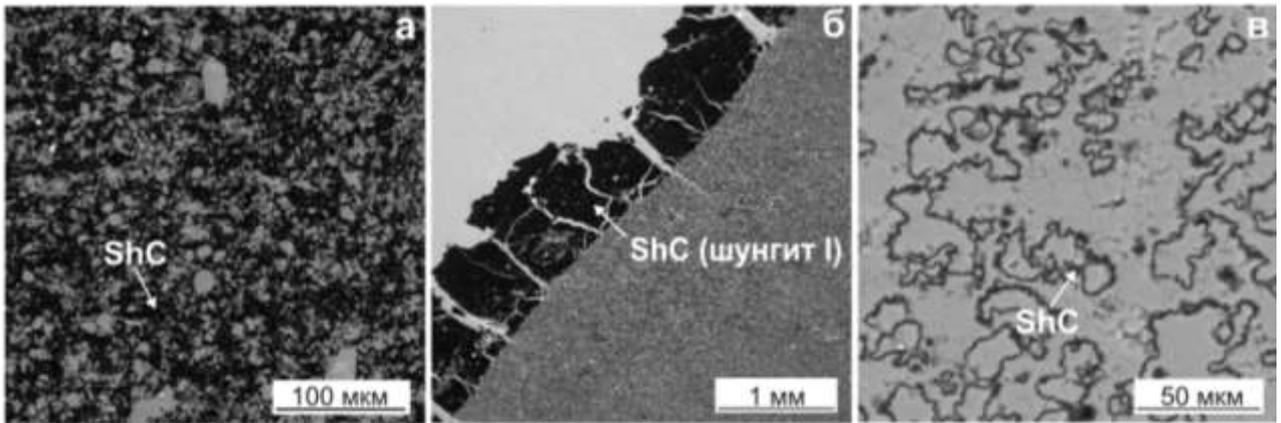


Рисунок 32. Морфология выделений ШУ в шунгитовых породах Максовского месторождения: а – в составе реликтов органо-минерального протовещества, б – в жилах и прожилках (шунгит I), в – в цементе шунгитовых брекчий

Многообразие морфологии выделений ШУ в шунгитовых породах отражает многостадийный характер их образования, непосредственно связанный с особенностями геологического развития Максовского месторождения. Очевидно, что ШУ, входящий в состав массивных шунгитовых пород и обломочной составляющей брекчий, является более ранним по генезису, чем ШУ в составе жил, прожилков и зон цемента, сформированных в результате воздействия эпигенетических гидротермальных процессов. Природа ШУ, как было показано ранее, является дискуссионным вопросом и рассматривается главным образом с позиций биогенной и абиогенной (магматической) гипотез. При этом образование более поздних выделений (в составе прожилков, жил и цемента брекчий) частично могло быть связано с вымыванием гидротермальными растворами ШУ из вмещающих шунгитовых пород и его последующим переотложением (Садовничий, 2013в).

Промышленное использование шунгитовых пород основано не только на определённых критериях по количественному содержанию в них углерода, но и в первую очередь на специфике молекулярной и надмолекулярной структуры ШУ (Калинин и др., 2008). В свою очередь, значительные структурные вариации ШУ могут оказать негативное влияние при

использовании шунгитовых пород в высокотехнологичном производстве (Ковалевский и др., 2015). В связи с этим важно оценить степень структурной однородности ШУ, представленного в высокоуглеродистых шунгитовых породах Максовского месторождения в виде нескольких морфологических разновидностей (рисунки 32а, б, в).

ШУ близкий по морфологии и обладающий схожими структурными характеристиками, образует отдельную *фазу* (Садовничий, 2014). Помимо решения определённых технологических задач, изучение фазового состава ШУ как шунгитовых пород в целом, так и отдельно их минерально-структурных составляющих, позволит оценить характер тех геологических процессов, которые привели к формированию органо-минерального протовещества, и более поздних эпигенетических преобразований, вызвавших появление различных по морфологии выделений ШУ.

3.3.1 Методика исследований

Для изучения структурной однородности ШУ шунгитовых пород Максовского месторождения, отражающей его фазовый состав, были использованы методы *синхронного термического анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния света*.

Термический анализ (термография) служит для изучения свойств вещества и процессов, происходящих в нём при нагревании или охлаждении по заданной программе (Иванова и др., 1974). При изменении температуры в минералах происходят различные физические (испарение, полиморфные переходы, плавление и др.) и химические процессы (окисление, восстановление, диссоциация, дегидратация, реакции обменного разложения и др.), которые могут сопровождаться эндо- или экзотермическими эффектами и изменением массы исследуемого образца (Современные методы..., 1991). Наиболее распространёнными методами термического анализа являются термогравиметрия (ТГ), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), дифференциальный термический анализ (ДТА) и метод синхронного термического анализа (дериватография, СТА).

Термогравиметрия (ТГ) – метод термического анализа, при котором регистрируется изменение массы образца в зависимости от температуры нагрева. Получаемая зависимость позволяет судить о термоустойчивости и составе вещества в начальном состоянии, на промежуточных стадиях процесса и по окончании эксперимента. Методы дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и дифференциального термического анализа (ДТА) основаны на регистрации тепловых эффектов, сопровождающих превращения веществ в условиях программирования температуры. Эти методы позволяют фиксировать так называемые кривые нагревания (или охлаждения) исследуемого образца, то есть изменение температуры

последнего во времени. В случае какого-либо фазового превращения первого рода в веществе (или смеси веществ) происходит выделение или поглощение теплоты и на кривой (термограмме) появляются площадка или изломы (Шаталова и др., 2011). В основе использования указанных дифференциальных методов термического анализа лежит сравнение температур (тепловых потоков) между измеряемым образцом и эталоном – термически стабильным материалом, без фазовых переходов, с температурой плавления много выше интервала температур, в котором проводятся исследования.

Метод синхронного термического анализа (СТА) позволяет проводить термогравиметрические и калориметрические измерения одновременно и на одном приборе. Преимущество этого метода заключается в том, что изменение массы (ТГ) и тепловые эффекты (ДСК) высчитываются на одном образце за одно измерение в одной системе, то есть в одинаковых условиях. Использование метода СТА при изучении шунгитовых пород позволяет определять различные параметры: содержание углерода, воды и летучих компонентов, температуры химических реакций и фазовых переходов, энтальпию процессов, активность и степень структурной упорядоченности ШУ. Интерпретация полученных кривых ДСК и ТГ также может являться одним из методов изучения минерального состава шунгитовых пород.

В работе использовался прибор синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter производства фирмы NETZSCH (Германия). Изучение порошковых проб шунгитовых пород проводилось в динамическом потоке воздуха (скорость подачи составляла 20 мл/с) в закрытых родий-платиновых тиглях. Скорость нагрева составляла 10 град/мин, максимальная температура нагрева достигала 1200° С. В качестве эталона использовался пустой тигль; навеска исследуемого образца составляла 10–12 мг. Обработка спектров ТГ и ДСК была выполнена с использованием программного обеспечения Proteus; анализ и интерпретация результатов исследований были проведены лично соискателем.

Метод спектроскопии комбинационного рассеяния (Рамановской спектроскопии) относится к неразрушающим методам изучения молекулярной структуры кристаллических, нанокристаллических и аморфных форм вещества. Суть явления комбинационного рассеяния света (КРС) состоит в том, что при облучении какого-либо вещества монохроматическим светом лазера в спектре света, рассеянного молекулами вещества, обнаруживается не только линия источника света (возбуждающая), но и другие линии, имеющие частоты, смещённые по сравнению с возбуждающей на величину, равную частоте каких-либо энергетических возбуждений в веществе: колебательных, вращательных, электронных, магнитных и др. Эти линии называются линиями КРС (Современные методы..., 1997).

Для широкого круга природных органических веществ свойственно наличие нескольких линий КРС: в интервале 1500–1630 см⁻¹ – G-линия, характерная для графита, в области 1355

cm^{-1} – D1-линия, 1620 cm^{-1} – D2, $1400\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$ – D3 и $1100\text{--}1200 \text{ cm}^{-1}$ – D4 (D-линии наблюдаются в спектре аморфных органических соединений и графита, имеющего дефекты графеновых слоёв или незначительный размер кристаллитов). Также фиксируется несколько спектральных линий второго порядка: S2 (2720 cm^{-1}) – наиболее интенсивная линия, S1 (2450 cm^{-1}), S3 (2935 cm^{-1}) и S4 (3240 cm^{-1}). Амплитуда и суммарная интенсивность D1-линии может существенно меняться относительно основной G-линии. Любое изменение в величине расстояния между основными слоями ШУ или нарушения внутри этих слоёв сопровождаются соответствующими изменениями спектра (Филиппов, 2014).

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) в диапазоне $100\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$ были получены соискателем на дисперсионном спектрометре Nicolet Almega XR (Thermo Scientific), при длине волны лазера 532 нм. Диапазон анализируемых частот даёт возможность одновременно проводить структурный анализ ШУ и кварца шунгитовых пород. Изучались аншлифы и порошковые пробы; обработка спектров проводилась в программе Omnic.

3.3.2 Синхронный термический анализ шунгитовых пород

При изучении шунгитовых пород методом СТА были определены: температура начала, окончания и максимума экзотермического эффекта, связанного с окислением (выгоранием) ШУ, а также форма, число пиков и изменение массы образца в соответствующем температурном интервале (характеризует концентрацию углерода в породе); изменение массы при нагревании до 400°C (показывает содержание в пробе воды и летучих компонентов); наличие других пиков, связанных с процессами, происходящими с минеральной составляющей шунгитовых пород. Помимо образцов шунгитовых пород различной текстуры данным методом были также отдельно изучены обломочная (рисунки 21а, б) и цементная (рисунок 28б) составляющие шунгитовых брекчий, жильный кварц (рисунок 28а) и шунгит I (Максовское месторождение). Полученные результаты представлены в таблице 9.

Проведённые ранее исследования структуры и термических свойств образцов шунгита I, отобранных в Шуньге, Чеболакше, Максово и Нигозеро (Zaidenberg et al, 1998), показали, что температура выгорания ШУ (температурный максимум экзотермического эффекта) прямо пропорциональна степени упорядоченности его молекулярной структуры: чем меньше межплоскостное расстояние в ШУ, то есть, чем более упорядочена его структура, тем выше температура выгорания. Изменение структурной упорядоченности ШУ также может происходить и на надмолекулярном уровне: согласно с (Ковалевский, 1994а) надмолекулярная структура ШУ (в порядке повышения степени упорядоченности) может быть глобулярной, пачечной, чешуйчатой или плёночной. Таким образом, по полученным термическим

характеристикам можно судить о степени структурной упорядоченности и фазовом составе углерода шунгитовых пород.

Таблица 9. Характеристики вещества шунгитовых пород, полученные методом синхронного термического анализа (Тнач., Ткон., Тмах – соответственно температуры начала, окончания и максимума экзотермического процесса; +1/1+ – наличие и количество плечей с левой/правой стороны пика; ↑/↓ – экзо/эндотермический характер процесса)

№	Образец		Тнач., °С	Ткон., °С	Тмах, °С	Изменение массы до Т<400 °С, мас. %	С, мас. %	Число пиков	Другие пики
	вид	номер							
1	Породы массивной текстуры	М-24	571,6	714,9	675,5	0,52	5,66	1	454,6↑ 571,1↓
2		М-26	598,1	740,1	669,7	0,93	3,87	1	468,6↑ 574,2↓
3		М-31	505,3	739,2	606,8/676,0	0,89	22,59	2	481↑
4		М-50	503,5	738,6	690,1	1,91	36,71	+1	427,3↑ 465,6↑
5		М-51	505,0	728,2	608,1	2,67	36,62	1	474,7↑
6		М-54	553,4	739,9	671,8	1,59	31,21	1	-
7		М-58	553,2	733,4	675,4	1,99	41,03	1	-
8		М-58-1	588,1	738,5	685,0	2,05	31,07	1	458,7↑
9		М-60	505,9	726,5	625,0	1,7	34,19	1+	452↑
10		Породы прожилковой текстуры	М-59	515,4	746,8	629,6/671,0	1,29	43,32	2
11	М-68		557,2	753,4	689,9	1,47	40,89	1	429↑ 459,1↑
12	Породы брекчиевой текстуры	М-18	556,6	772,5	677,2	0,59	41,65	1	-
13		М-25	582,6	703,3	660,8	0,46	10,86	1	570,1↓
14		М-28	556,4	735,6	657,7	0,62	7,12	1	-
15		М-30	545,4	740,7	632,1	1,03	14,77	1	483,6↑
16		М-33	548,0	746,4	633,2	1,38	30,04	1+	-
17		М-36	551,7	729,5	683,3	2,39	30,53	1	480,7↑
18		М-45	477,9	738,3	557,4/673,4	2,13	34,6	2	-
19		М-46	550,1	784,3	648,0/711,3	0,87	29,85	2	465,8↑
20		М-47	572,7	758,2	661,0/694,2	1,59	23,41	2	-
21		М-48	561,3	755,7	698,5	1,72	29,11	1	-
22		М-63	532,7	728,1	632,3/685,1	0,57	30,78	2	465,4↑
23		М-65	493,5	734,3	579,6/615,1 662,5/689,2	1,00	33,13	4	-
24		М-66	495,9	743,0	609,3/702,9	0,72	30,25	2	-
25		М-71	544,7	705,4	640/669,5	0,83	24,54	2	415,8↑ 465,5↑
26	Обломочная составляющая брекчий	М-18-1	551,0	801,9	730,2	1,09	54,77	1	-
27		М-33-1	543,9	752,5	661,4	1,07	32,36	1	-
28		М-36-1	548,8	767,9	670,7	1,42	45,23	1	-
29		М-46-1	562,1	804,9	728,8	1,06	40,75	1	-
30		М-66-1	503,3	769,6	698,6	1,83	48,51	1	441,9↑
31		ММ-1а	571,4	784,9	719,9	1,47	37,31	1	-
32		ММ-1ш	565,2	791,9	729,1	0,69	38,99	1	-
33	Цементная составляющая брекчий (шунгит-кварцевая)	М-18к	568,8	737,6	699,3	1,1	5,28	1	569,9↓
34		М-46к	616,6	728,4	698,2	0,34	4,93	1	570,0↓
35		М-66к	618,8	780,8	707,0	0,4	6,00	1	569,4↓
36		ММ-1К	568,1	633,8	604,6	0,36	0,29	1	573,3↓
37		ММ-1К2	579,8	635,6	606,1	0,4	0,32	1	574,9↓
38		ММ-1К3	573,5	675,8	614,5	0,59	2,52	1	494,3↑, 573,3↓
39		ММ-2К	590,4	731,7	682,1	0,60	0,94	1	569,3↓
40	ММ-2К2	604,2	744,9	681,7	0,50	0,38	1	568,8↓	
41	Жильный кварц	М-00	-	-	-	-	-	1	575,1↓
42		М-121			605,9	0,2	0,51	1	573,7↓
43	Шунгит I, Максковское м-е	М-1	468,0	745,0	701,3	3,3	92,1	1	-

Вариации значений температуры максимума экзотермического эффекта, приведённые в таблице 9, позволяют сделать вывод о существовании определённых различий степени структурной упорядоченности ШУ в составе шунгитовых пород, отобранных на разных участках месторождения. Некоторое упорядочение структуры ШУ может быть вызвано тепловым воздействием силла долеритов, обрамляющего северную и северо-западную части месторождения, а также секущего шунгитовые породы в центре, что было ранее показано с использованием методов электронной микродифракции (Ковалевский, 1994а) и рамановской спектроскопии (Chazhengina, Kovalevski, 2013). Помимо этого, повышение степени структурной упорядоченности ШУ может быть обусловлено влиянием минеральной (кварцевой и алюмосиликатной) составляющей шунгитовых пород, выполняющей функцию подложки для графеновых слоёв (van Zuilen et al, 2012), и литостатическим давлением вышележащих толщ (Ковалевский, 1994а).

Одной из наиболее важных характеристик процесса окисления ШУ является форма и число экзотермических пиков. Каждый узкий пик с ярко выраженной точкой перегиба (экстремума) соответствует выгоранию ШУ определённой степени структурной упорядоченности (фазы), вследствие чего вся термограмма отражает фазовый состав ШУ в исследуемом образце породы. Сопоставление большего количества термограмм исследованных образцов шунгитовых пород различной текстуры позволило выделить следующую закономерность: для термограмм шунгитовых пород массивной и прожилковой текстуры независимо от концентрации в них углерода чаще всего характерен один экзотермический пик, соответствующий процессу выгорания ШУ (изредка появляется «плечо» с одной из сторон пика); на термограммах шунгитовых пород брекчиевой текстуры часто наблюдаются два и более пиков (таблица 9, рисунок 33).

Таким образом, ШУ, входящий в состав шунгитовых пород массивной текстуры более однороден по своему фазовому составу, чем ШУ брекчированных пород (редкое появление «плеча» или второго пика на термограммах можно объяснить наличием в массивных шунгитовых породах незначительных, более поздних по времени образования включений ШУ). Наблюдаемые вариации температуры максимума экзотермического эффекта, отражающие изменение степени структурной упорядоченности ШУ, находятся в интервале 600–700° С, что в целом характерно для шунгитовых пород (Zaidenberg et al, 1998).

Присутствие на термограммах шунгитовых пород брекчиевой текстуры нескольких экзотермических пиков горения ШУ может быть связано с наличием в исследуемой породе как минимум двух фаз данного компонента, различных по степени структурной упорядоченности, – ШУ обломочной составляющей брекчий (аналогичный ШУ массивных шунгитовых пород) и ШУ цементной составляющей (наиболее представлен в черноцементных шунгитовых

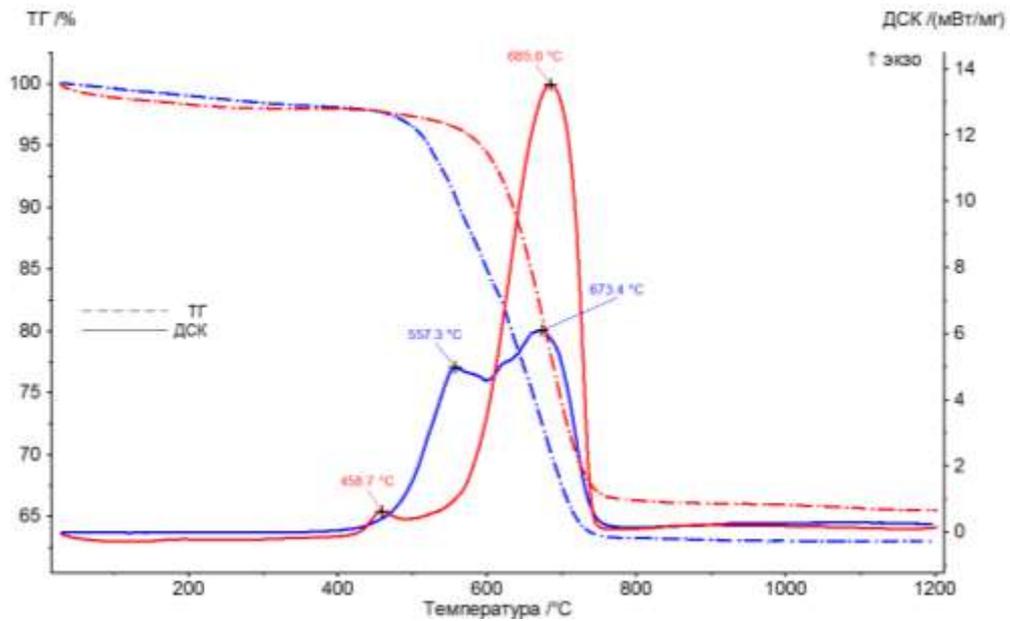


Рисунок 33. Термограммы образцов шунгитовых пород массивной (М-58-1, красный цвет) и брекчиевой текстуры (М-45, синий цвет)

брекчиях). Гетерогенность фазового состава ШУ шунгитовых брекчий также может быть обусловлена перемещением, смешением и дальнейшей цементацией различных микрообломков породы гидротермальными растворами, циркулировавшими в теле месторождения на стадии брекчирования. Вследствие этого, в составе шунгитовых пород брекчиевой текстуры могут присутствовать обломки, шунгитовый углерод которых характеризуется различной степенью структурной упорядоченности. Ранее было отмечено, что ШУ в виде визуально диагностируемых зёрен шунгита I входит в состав включений, жил и прожилков кварца, а также образует самостоятельные выделения различной морфологии. Существенное содержание в породе подобных выделений также может привести к появлению дополнительных пиков выгорания углерода. Таким образом, по ряду причин ШУ брекчий, в отличие от пород массивной текстуры, более неоднороден по своему фазовому составу, что отражает сложный и многостадийный характер их образования.

Помимо экзотермических пиков, соответствующих реакции окисления ШУ, на термограммах пород различной текстуры периодически наблюдались: незначительное эндотермическое уширение в области 50–120° С, которое может быть связано с процессом дегидратации (удаление адсорбционной воды); экзотермический пик в интервале 415,8–485,1° С, соответствующий реакции окисления сульфидов (температурный интервал определялся минимальной и максимальной температурами регистрируемого пика); эндотермический пик в диапазоне температур 570,1–574,2° С (диагностировался только в образцах кварца и малоуглеродистых шунгитовых пород), обусловленный полиморфным переходом α – β кварц (Иванова, 1974); трудно диагностируемое экзотермическое уширение в области температур 750–1000° С.

Для более полного и правильного понимания полученных термограмм шунгитовых пород различной текстуры методом синхронного термического анализа было проведено селективное изучение их составных компонентов: обломочной и цементной составляющих шунгитовых брекчий, жильного кварца, а также шунгита I (рисунки 34, 35).

Обломочная составляющая шунгитовых брекчий, как и породы массивной текстуры, характеризуется однородным фазовым составом ШУ (на всех термограммах наблюдался один широкий экзотермический пик). Содержание летучих компонентов и адсорбционной воды составляет 1,06–1,83 мас. %. Температура максимума экзотермического эффекта находится в диапазоне 661,4–730,2° С. Следует отметить, что обломочная составляющая по сравнению с исходной брекчированной породой характеризуется значительно более высоким содержанием углерода; помимо этого, только на одной термограмм из пяти наблюдался пик, соответствующий реакции окисления сульфидов (441,9° С). В ряде случаев существенно увеличивается энтальпия экзотермического процесса (площадь пика под кривой ДСК). На рисунке 34 показано сравнение термограмм исходной брекчированной шунгитовой породы (М-66), её обломочной составляющей (М-66-1) и шунгита I (М-1, Максовское месторождение).

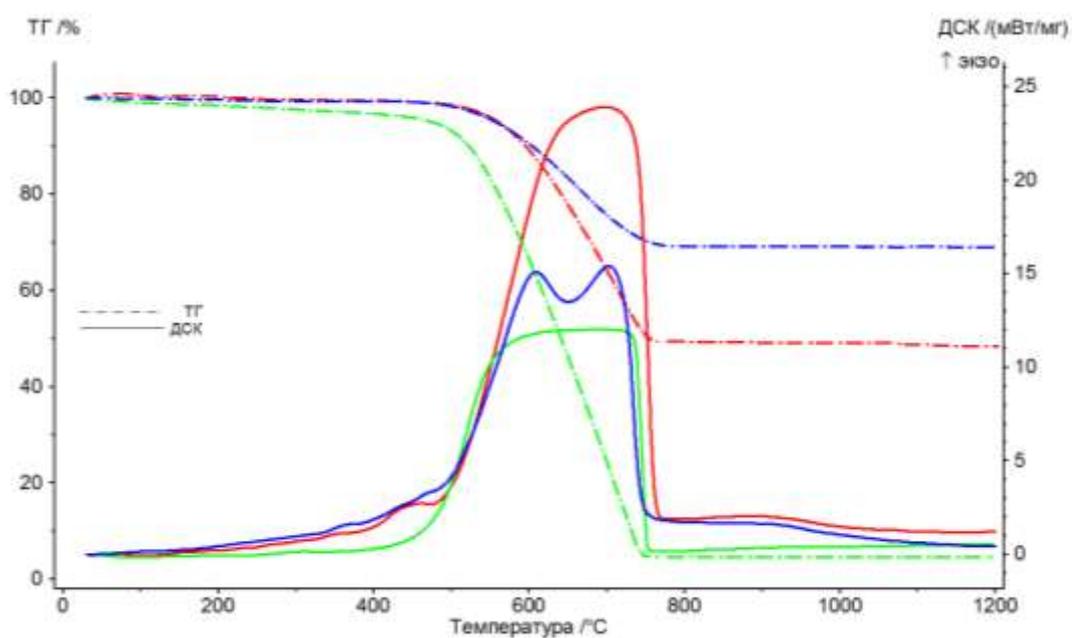


Рисунок 34. Термограммы образцов брекчированной шунгитовой породы (М-66, синий цвет), её обломочной составляющей (М-66-1, красный цвет) и шунгита I (М-1, зелёный цвет)

Как было показано в работе (Рожкова и др., 2014) из миграционных шунгитовых пород с высоким содержанием углерода (шунгит I) методом обработки образца растворами различной полярности может быть выделен ШУ разной надмолекулярной структуры. На основании этого можно сделать вывод, что и в исходных миграционных шунгитовых породах присутствует ШУ различной степени структурной упорядоченности, выгорание которого будет происходить в

относительно протяжённом температурном интервале. Это объясняет широкий экзотермический пик, полученный при исследовании методом термического анализа шунгита I (рисунок 34). Постепенное изменение степени структурной упорядоченности ШУ, входящего в состав пробы шунгита I, по-видимому, и обуславливает относительно ровную и симметричную форму пика на всём температурном интервале (выгорание структурно различного ШУ происходило последовательно). Это же предположение может быть использовано и при объяснении относительного уширения экзотермического пика высокоуглеродистой обломочной составляющей брекчий по сравнению с породами массивной текстуры с меньшим содержанием углерода. В породах брекчиевой текстуры не существует постепенного перехода между ШУ различной структуры, что объясняет наличие нескольких ярко выраженных пиков.

Отмеченный однородный фазовый состав ШУ, входящего в состав массивных шунгитовых пород и обломочной составляющей брекчий независимо от содержания в них углерода позволяет сделать вывод, что образование органо-минерального протовещества шунгитовых пород происходило в относительно стабильных условиях и не сопровождалось резкими «всплесками» поступления шунгитового вещества.

Для ШУ, входящего в состав цементной составляющей шунгитовых брекчий, характерен один узкий экзотермический пик (ШУ был определён во всех образцах цементной составляющей) – рисунок 35.

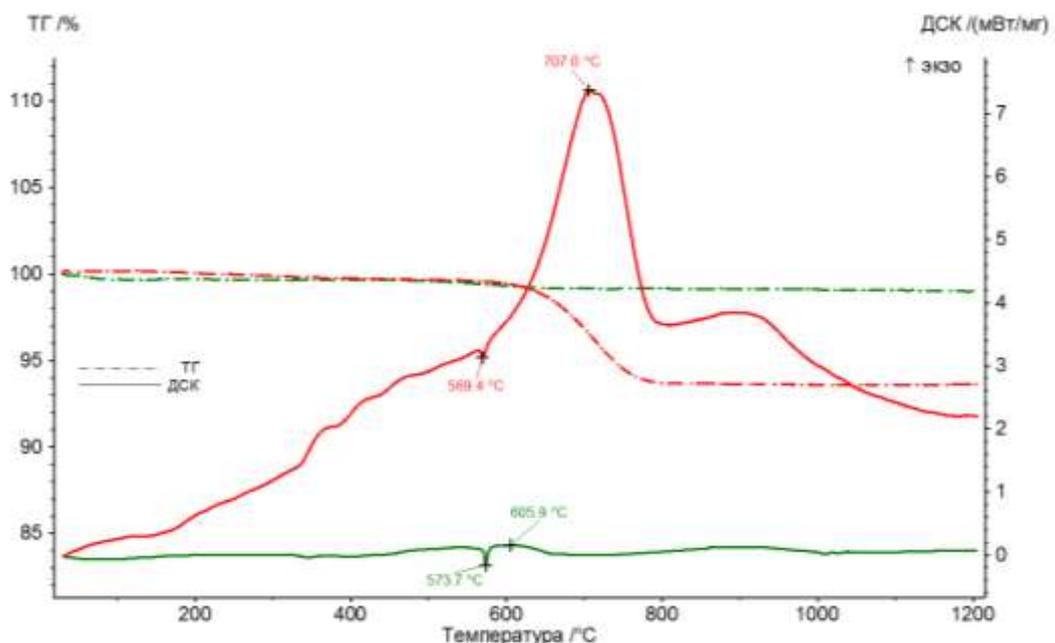


Рисунок 35. Термограммы образцов цементной составляющей шунгитовой брекчий (М-66к, красный цвет) и жильного кварца (М-121, зелёный цвет)

Температура максимума экзотермического пика сильно различается: для образцов М-18к, М-46к и М-66к, отобранных вручную из раздробленной шунгитовой породы, она составляет 698,2–

707,0° С; для образцов ММ-1К, ММ-1К2 и ММ-1К3, полученных путём разделения раздробленной шунгитовой породы гравитационным методом в тяжёлой жидкости, температура значительно ниже – 604,6–614,5° С; для образцов ММ-2К и ММ-2К2 температура составляет 682,1 и 681,7° С, соответственно. Содержание летучих компонентов и воды во всех образцах примерно одинаковое – 0,34–0,6 мас. %. Столь низкая концентрация данных компонентов в составе цементной составляющей шунгитовых брекчий, по-видимому, и является причиной уменьшения их содержания в шунгитовых породах этой текстурной разновидности в целом (в брекчированных породах концентрация летучих компонентов и воды значительно ниже, чем в породах массивной и прожилковой текстуры). На каждой термограмме наблюдаются эндотермические пики, соответствующие полиморфному переходу $\alpha - \beta$ кварца (568,8–574,9° С). Сульфиды были зафиксированы только в образце ММ-1К3.

Анализ термограмм образцов жильного кварца шунгитовых пород (М-00 и М-121) показал наличие на них эндотермических пиков, соответствующих полиморфному переходу кварца (575,1 и 573,7° С соответственно). Изменение массы образца при выделении летучих компонентов, воды и окислении ШУ было зафиксировано только для образца М-121. Температура максимума экзотермического эффекта составляла 605,9° С (рисунок 35).

Таким образом, в преимущественно кварцевых жилах, прожилках и цементе брекчий, образовавшихся в результате проявления эпигенетических гидротермальных процессов, присутствует ШУ, резко отличающийся по степени структурной упорядоченности от ранее образованного ШУ в составе пород массивной текстуры и обломочной составляющей брекчий.

3.3.3 Спектроскопия комбинационного рассеяния света

Использование метода спектроскопии комбинационного рассеяния света также позволяет оценить степень структурной однородности ШУ и кварца шунгитовых пород. На рисунке 36 приведены спектры КРС изученных образцов шунгитовой породы массивной (М-50) и брекчиевой (М-18) текстуры, а также жильного кварца с тонкой вкрапленностью шунгитового углерода (М-00) – рисунок 28а. На спектре КРС образца М-50 присутствуют все характеристические линии углерода (Ferrari, Robertson, 2000). Их положение является типичным для ШУ: линии первого порядка G и D1 на частоте 1582 см⁻¹ и 1341 см⁻¹, соответственно, и линии второго порядка – на частотах 2493 (S1), 2678 (S2), 2920 (S3) и 3200 (S4) см⁻¹ (наиболее сильно выражены линии S2 и S3). Линия кварца в спектре образца М-50 слабая. Полный спектр кварца был получен на образцах М-00 и М-18. На спектрах этих образцов также присутствуют линии, характеризующие ШУ. Анализ спектров позволил

сопоставить положения максимумов главных пиков, их ширины на полувысоте ($\Delta\nu_{D1,G}$), а также параметр отношения интенсивностей главных пиков $R_1 = IG/ID1$ (таблица 10).

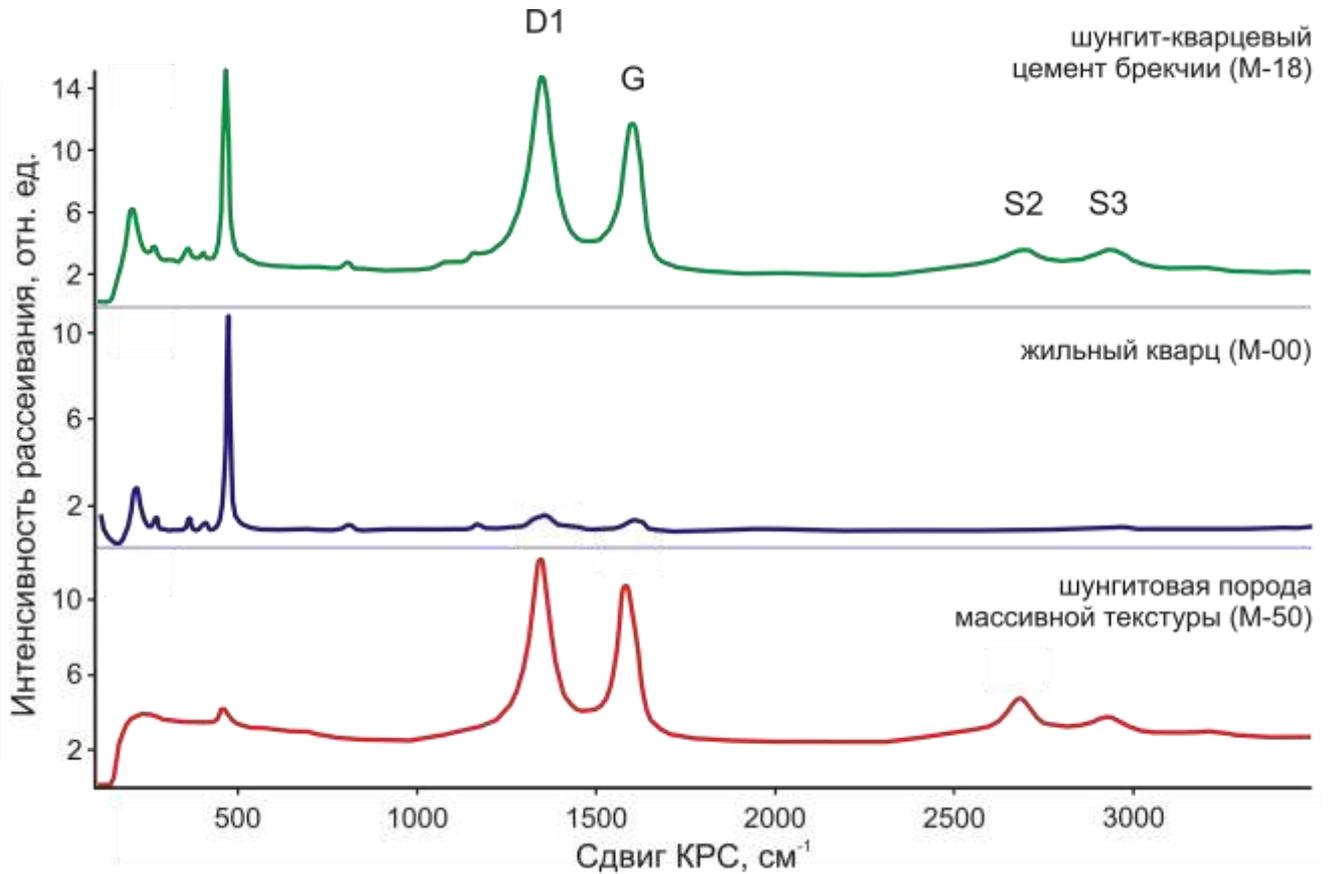


Рисунок 36. Спектры КРС для образцов шунгитовой породы массивной текстуры, жильного кварца и шунгит-кварцевого цемента брекчии

Таблица 10. Параметры, определенные из спектров КРС для исследованных образцов

Образцы	Линии ШУ					Линии кварца		
	$D_1, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_{D1}, \text{см}^{-1}$	$G, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_{G}, \text{см}^{-1}$	$R_1 = ID_1/IG$	Второй порядок, см^{-1}	Частоты основных пиков, см^{-1}	$\Delta\nu_{Q_2}, \text{см}^{-1}$
M-50	1341	67	1582	75	1,22	2493 2678 2920 3200	239 452 652	173 187 139
M-00	1347	48	1605	29	1,42	—	209 264 357 401 466	23 8 4 14 12
M-18	1346	62	1598	74	1,36	2462 2694 2928 3189	202 259 352 400 463	34 55 47 38 15

При сравнении спектров КРС образцов массивной шунгитовой породы М-50 и жильного кварца М-00 наблюдается незначительный сдвиг положения максимумов G и D1 пиков ШУ от 1582 до 1605 см^{-1} и от 1341 до 1347 см^{-1} , соответственно. Также увеличивается отношение интенсивностей IG/ID1 от 1,22 до 1,42, и уменьшается ширина линий G (от 75 до 29 см^{-1}) и D1 (от 67 до 48 см^{-1}). Отличительной особенностью образца жильного кварца является отсутствие линии второго порядка в спектре КРС шунгитового углерода. Ширина линий кварца образца М-00 заметно меньше по сравнению с образцами М-18 и М-50. Следует отметить, что термический анализ оказался менее чувствительным методом при определении ШУ в образце жильного кварца М-00. Параметры структуры ШУ, определённые из спектра КРС шунгит-кварцевого цемента брекчированной шунгитовой породы (М-18), в определённой степени также отличаются от аналогичных параметров ШУ породы массивной текстуры (М-50). В то же время, кварц, входящий в состав образца М-18, заметно отличается от кварца образца М-50 по частоте основных пиков и их ширины на полувысоте.

Методом КРС дополнительно был исследован образец шунгита I, отобранный из мономинеральной жилы, секущей шунгитовые породы в центральной части Максовского месторождения. Сравнение спектров КРС образцов массивной шунгитовой породы, шунгита I и шунгит-кварцевого цемента шунгитовой брекчии также подтверждает структурную неоднородность трёх морфологических разновидностей ШУ, что выражается в различии положения основных характеристических линий углерода (D1, G, S2, S3), отношения интенсивностей IG/ID1 и ширины линий G и D1 (рисунок 37).

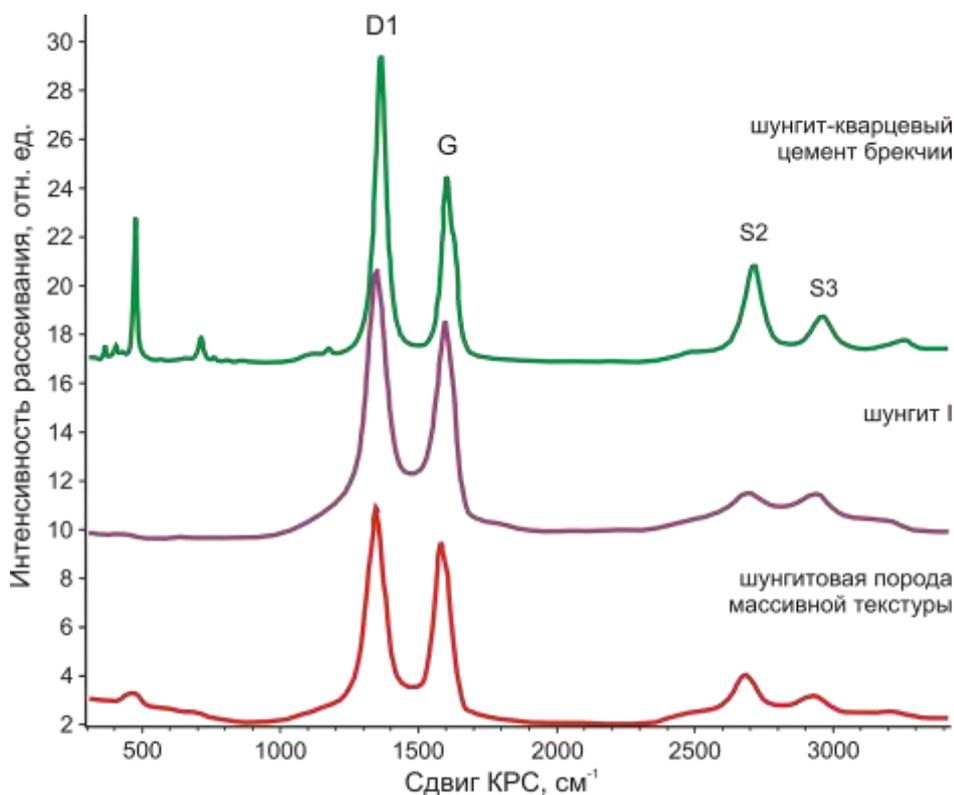


Рисунок 37. Спектры КРС для образцов шунгитовой породы массивной текстуры, шунгита I и шунгит-кварцевого цемента брекчии

3.3.3 Выводы

1. Шунгитовые породы массивной текстуры и обломочная составляющая брекчий, наиболее полно сохранившие первичные признаки органо-минерального протовещества шунгитовых пород, характеризуются достаточно однородным фазовым составом ШУ, что говорит об относительно стабильных (в пределах локальных участков месторождения) физико-химических условиях, при которых шло образование породы. Существующие вариации степени структурной упорядоченности ШУ в породах, отобранных на разных участках месторождения, могут быть связаны с воздействием тепла долеритовых интрузий, литостатическим давлением вышележащих толщ и влиянием минеральной составляющей шунгитовых пород.

2. Для шунгитовых пород брекчиевой текстуры характерен более неоднородный фазовый состав ШУ, отражающий многостадийность процесса их формирования: брекчирование шунгитовых пород сопровождалось неоднократным привнесом гидротермальными растворами и магматическими газами ШУ различной степени структурной упорядоченности, источником которого могли являться как ранее образованные шунгитовые породы, так и материнские (для растворов и газов) магматические системы.

3. Структурная неоднородность трёх морфологических разновидностей ШУ в составе шунгитовых пород Максовского месторождения подтверждается различием параметров, определённых методом спектроскопии КРС: положением основных характеристических линий углерода (D1, G, S2, S3), отношением интенсивностей IG/ID1 и шириной линий G и D1.

4. Неоднородный фазовый состав ШУ может являться негативным фактором при использовании шунгитовых пород в определённых технологических процессах. В связи с этим массивные шунгитовые породы и обломочная составляющая пород брекчиевой и прожилковой текстуры могут рассматриваться как наиболее перспективное минеральное сырьё, для которого характерен однородный фазовый состав ШУ.

ГЛАВА 4 ГЕОХИМИЯ ШУНГИТОВЫХ ПОРОД

Использование современных прецизионных аналитических методов при изучении химического состава шунгитовых пород позволяет оценить концентрацию и характер распределения в них не только петрогенных элементов, но и благородных металлов, редких и редкоземельных элементов (РЗЭ). Как было показано в ряде публикаций (Голубев и др., 1984; Зайденберг и др., 1996; Голубев и др., 2013), металлы в шунгитовых породах входят в состав главных и акцессорных минералов, образуют самостоятельные минеральные фазы, обнаруживаемые методами электронной микроскопии (Голубев, Филиппов, 2005; Садовничий, Рожкова, 2014), а также в виде отдельных атомов заполняют пространство между графеновыми слоями ШУ (Рожкова, 2011; Голубев, 2013), образуя интеркаляционные соединения, подобные описанным ранее на примере графитизированных метаморфических пород Дальнего Востока (Ковалевский, 2007; Ханчук и др., 2012).

Проведённые ранее работы по изучению геохимии шунгитоносных образований Онежской структуры (Ромашкин и др., 2011; Кулешевич, Дмитриева, 2012; Ромашкин и др., 2014) охватывают большой объём аналитических исследований, но полученные в итоге результаты не позволяют определить закономерности распределения редких и редкоземельных элементов в шунгитовых породах Максовского месторождения. Изучение особенностей концентрирования данных элементов в породах различной текстуры позволит получить более точные сведения о характере генезиса месторождения. Между тем, учитывая то обстоятельство, что высокое содержание редких и редкоземельных элементов может значительно повлиять на некоторые технологические показатели шунгитового сырья, данные исследования имеют и практическое значение.

4.1 Общая характеристика минерально-химического состава шунгитовых пород

Как было показано ранее, минеральный состав шунгитовых пород Максовского месторождения в значительной степени представлен кварцем, алюмосиликатами (серицитом, биотитом, хлоритом, альбитом), сульфидами и карбонатами (доля последних увеличивается в приподошвенной части месторождения). Кварц в составе шунгитовых пород образовался на стадии накопления органо-минерального протовещества (за счёт выпадения кремнезёма из поствулканических гидротермальных растворов и в меньшей степени за счёт поступления терригенного материала) и последующего проявления эпигенетических гидротермальных процессов. Образование алюмосиликатов, представленных алеврито-глинистой фракцией

(размер зёрен минералов составляет 1–50 мкм), могло происходить в результате поступления на дно водоёма терригенного или, в меньшей степени, пирокластического материала, и его равномерного распределения в составе органо-минерального протовещества. Характер срастания зёрен кварца и алюмосиликатов, наиболее хорошо диагностируемый в малоуглеродистых шунгитовых породах (рисунок 38а) позволяет предположить, что кремнистый коллоид при выпадении в осадок захватывал тончайший алюмосиликатный алеврито-глинистый материал. Меньшая часть алюмосиликатов в шунгитовых породах входит в состав маломощных прожилков (рисунок 38б), образование которых, очевидно, было связано с эпигенетическими гидротермальными процессами.

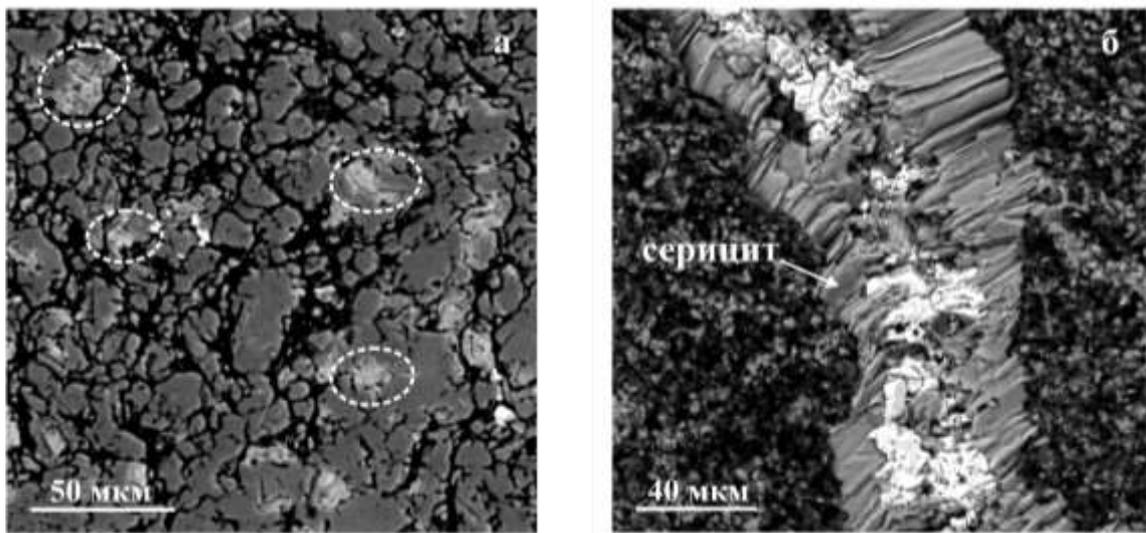


Рисунок 38. Алюмосиликаты в шунгитовых породах Максовского месторождения: микровключения зёрен биотита (выделены белым пунктиром) в субколломорфном кварце обломочной составляющей малоуглеродистых шунгитовых брекчий (а), параллельно-шестоватые агрегаты серицита (с рутилом) в тонких прожилках (б) (СЭМ, BSE-детектор)

По результатам рентгенофазового анализа можно сделать вывод, что основным алюмосиликатом в шунгитовых породах Максовского месторождения является серицит (мусковит), относительно невысокое содержание в котором K_2O , Al_2O_3 (по результатам точечного определения химического состава минералов методом микрорентгеноспектрального анализа) приближает его к гидромусковиту (иллиту) (Бетехтин, 1951). На основании общих закономерностей геологического развития Онежской структуры в целом и Максовского месторождения в частности можно предположить, что образование серицита, входящего в состав массивных шунгитовых пород и обломочной составляющей брекчий, произошло в результате перекристаллизации первично-глинистых минералов (каолинита, монтмориллонита, иллита), поступавших в бассейн седиментации в составе терригенной примеси на стадии образования органо-минерального протовещества, под влиянием процессов регионального

метаморфизма. Следует отметить, что прочие алюмосиликаты в составе шунгитовых пород (хлорит, биотит, альбит) также являются типичными компонентами терригенной алевроглинистой составляющей (Петтиджон, 1981); в меньшей степени увеличение доли данных минералов могло быть вызвано метасоматическими и гидротермальными процессами, связанными с внедрением силла долеритов в центральной части месторождения. Относительное увеличение содержания биотита было также отмечено в малоуглеродистых шунгитовых породах, развитых в северо-западной части месторождения над проявлением карбонатно-биотитовых метасоматитов.

Согласно (Геология шунгитоносных..., 1982; Филиппов и др., 1994) алевроглинистый материал, источником которого являлся вулканический пепел, в шунгитовых породах Зажогинского рудного поля представлен обломками эффузивных пород, замещенных агрегатом плагиоклаза, серицита, биотита и хлорита. При анализе микроструктуры шунгитовых пород Максовского месторождения подобные реликты пирокластического материала обнаружены не были, что может свидетельствовать о перерыве в активной вулканической деятельности и/или быстрой седиментации органо-минерального протовещества. В то же время высокая доля пирокластики отмечается в шунгитовых породах слоистой текстуры, развитых за пределами Максовского месторождения (Купряков, 1994).

Таким образом, массивные шунгитовые породы и обломочная составляющая пород прожилковой и брекчиевой текстуры представляют собой сочетание трёх различных по составу и генезису компонентов: шунгитовое вещество (вопрос генезиса не решён), хемогенная (кварц и в меньшей степени карбонаты – в приподошвенной части месторождения) и терригенная алевроглинистая (главным образом, кварц и алюмосиликаты) составляющие.

4.2 Методика исследований

Прецизионное изучение содержания в шунгитовых породах Максовского месторождения элементов-примесей производилось на базе Аналитического центра Института геологии КарНЦ РАН масс-спектральным методом на приборе XSeries-2 ICP-MS. Анализ и интерпретация полученных результатов исследования были выполнены лично соискателем.

Для анализа использовали аналитические навески образцов массой 0,1 г. Пробы предварительно прокаливали в муфеле в течение 2 часов при температуре 500° С для удаления из них ШУ. Дальнейшее разложение проб производили методом кислотного вскрытия в открытой системе в течение 30 минут при температуре 200° С. Вместе с анализируемыми образцами проводили также разложение холостых проб и одного стандартного (контрольного) образца чёрного сланца (СЧС-1). Пробы помещали в тефлоновые стаканы вместимостью 50 мл,

добавляли 0,5 мл концентрированной $\text{HClO}_4(\text{OCч})$, 3 мл $\text{HF}(\text{OCч})$ и 0,5 мл $\text{HNO}_3(\text{OCч})$, затем закрывали крышкой и ставили на плиту. По истечении 30 минут стаканы охлаждали, стенки и крышку обмывали деионизированной водой, и выпаривали раствор при температуре 200°C до появления сухих солей. Далее проводили растворение образовавшихся солей: добавляли 2 мл $\text{HCl}(\text{OCч})$ и 0,2 мл раствора 0,1 М H_3BO_3 , а затем упаривали до объема 0,5–0,7 мл. Полученные растворы помещали в полиэтиленовые бюксы, давали остыть и разбавляли деионизированной водой до массы 20 г. На каждые 20 мл деионизированной воды для поддержания кислотности добавляли 0,2 мл азотной кислоты. Для съёмки и расчёта концентраций элементов аналогичным образом были получены градуировочные эталоны (А, В, Ti). Разложение холостых проб осуществлялось по такой же методике, но без использования материала образца.

За погрешность измерений на масс-спектрометре принималось значение стандартного отклонения S при определении концентрации каждого элемента в изучаемой пробе. Абсолютная погрешность измерения, выраженная в мг/кг, равна величине стандартного отклонения, а относительная погрешность (в процентах) равна относительному стандартному отклонению. Предел обнаружения (ПО) и величина стандартного отклонения (S) приведены для каждого элемента в таблице 11.

4.3 Особенности распределения элементов-примесей в шунгитовых породах

Результаты изучения химического состава шунгитовых пород различной текстуры, обломочной и цементной составляющей брекчий, а также жильного кварца методом ICP-MS представлены в таблицах 11–15.

Таблица 11. Содержание элементов-примесей в шунгитовых породах массивной текстуры, ppm

	Li	Be	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Rb	Sr
ПО	0,51	0,04	1,15	5,93	10,39	7,98	0,40	0,22	0,45	0,57	3,77	0,14	0,82	0,20
S	0,12	0,03	0,16	0,39	3,85	0,02	0,02	0,04	0,07	0,24	0,53	0,07	0,06	0,01
M-24	6,13	0,24	2,62	445,60	75,11	53,58	133,40	2,30	56,15	21,65	16,03	2,85	7,35	3,49
M-26	16,88	0,96	6,51	1453,00	211,30	85,99	90,65	14,32	213,90	80,30	38,18	8,07	21,63	4,18
M-27	14,68	0,81	2,85	1238,00	163,70	112,90	143,1	3,97	185,20	78,12	42,91	5,90	19,29	4,05
M-31	26,51	1,08	3,93	2053,00	228,70	102,90	125,3	17,09	135,00	90,63	170,30	8,14	23,50	5,39
M-50	19,24	0,97	8,13	1923,53	261,51	89,40	65,67	10,20	239,18	95,25	137,14	8,62	26,72	4,48
M-51	23,51	0,90	8,83	1757,93	319,27	110,88	86,71	31,86	237,22	276,21	417,78	10,15	30,74	3,97
M-54	18,31	0,89	12,30	1729,00	217,50	105,80	145,05	7,60	138,30	159,00	147,70	9,96	24,90	6,22
M-58	17,02	0,84	7,28	1831,13	245,83	132,52	114,95	36,66	303,82	151,39	141,50	8,09	25,49	5,20
M-58'	18,87	0,78	5,45	1319,53	168,27	72,08	72,03	22,63	374,50	233,23	108,26	6,44	23,72	8,50
M-60	12,50	0,92	5,12	1461,13	190,79	80,04	73,03	7,06	235,30	528,89	47,78	6,32	21,86	3,82

Y	Zr	Nb	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
0,02	0,12	0,05	0,16	0,03	0,02	0,68	0,08	0,03	7,24	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
0,01	0,02	0,01	0,08	0,01	0,01	0,09	0,02	0,01	0,17	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
3,81	10,10	1,26	6,40	0,03	0,10	3,52	20,88	0,20	67,18	1,15	2,28	0,36	1,61	0,42	0,11
13,89	49,61	4,19	8,25	0,05	0,18	7,57	0,86	0,52	432,10	2,53	4,98	0,82	3,85	1,10	0,30
10,68	42,77	3,20	6,72	0,13	0,54	2,46	<ПО	<ПО	282,20	7,99	17,07	1,80	7,42	1,39	0,27
17,96	57,40	4,69	7,77	0,29	2,20	4,24	0,27	0,15	333,70	69,29	117,5	8,90	27,81	3,47	0,71
18,64	64,30	5,24	9,50	0,25	2,04	2,34	2,71	1,17	279,78	10,07	22,11	2,68	10,66	2,20	0,46
15,87	57,20	4,22	11,86	0,19	3,75	3,18	1,12	1,23	291,94	10,69	26,01	3,36	13,38	2,79	0,61
19,07	58,28	5,06	9,26	0,09	1,63	1,58	0,157	0,85	280,6	10,1	21,22	2,13	11,54	2,41	0,64
19,45	61,24	5,72	17,61	0,10	2,55	1,50	0,63	1,08	249,22	4,99	12,34	1,73	7,42	1,84	0,49
13,49	46,74	2,85	9,45	0,15	1,59	0,80	0,24	1,06	299,50	7,18	14,82	2,02	8,41	1,88	0,42
14,03	53,84	3,99	8,38	0,08	1,08	0,80	0,69	0,50	304,94	4,95	11,06	1,47	6,07	1,43	0,36

Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Tl	Pb	Th	U	La/Yb
0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,08	0,03	0,53	0,02	0,06	–
0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	–
0,55	0,09	0,51	0,10	0,32	0,05	0,31	0,05	0,29	0,08	0,44	0,10	1,57	0,21	2,22	3,76
1,44	0,26	1,83	0,41	1,25	0,18	1,15	0,16	1,14	0,26	0,60	0,27	48,47	2,95	9,63	2,19
1,27	0,22	1,47	0,32	1,04	0,15	1,03	0,17	0,97	0,17	0,49	0,34	3,60	2,30	9,35	7,76
3,13	0,46	2,73	0,53	1,58	0,23	1,60	0,22	1,39	0,27	0,48	0,39	21,54	3,53	11,08	43,43
1,55	0,38	2,48	0,55	1,74	0,24	1,72	0,23	1,54	0,87	0,57	0,42	26,08	3,87	11,12	5,85
1,78	0,38	2,28	0,50	1,50	0,21	1,45	0,20	1,39	<ПО	0,62	0,57	16,43	3,39	9,92	7,36
2,83	0,44	2,84	0,60	1,78	0,24	1,53	0,22	1,42	0,54	0,78	0,25	3,98	3,50	12,39	6,61
1,75	0,39	2,66	0,59	1,82	0,26	1,81	0,24	1,46	<ПО	1,09	0,36	58,67	3,55	10,97	2,75
1,38	0,28	1,90	0,38	1,22	0,16	1,22	0,18	1,11	<ПО	0,43	0,44	15,42	2,65	7,48	5,86
1,19	0,29	1,94	0,42	1,37	0,19	1,39	0,19	1,32	<ПО	0,50	0,32	7,64	3,05	9,44	3,56

Таблица 12. Содержание элементов-примесей в шунгитовых породах прожилковой текстуры, ppm

	Li	Be	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Rb	Sr
M-5	24,18	1,22	7,25	2610,00	287,80	125,1	125,60	23,65	286,40	118,50	195,20	12,62	26,88	6,50
M-13	14,69	<ПО	13,30	1765,00	175,80	96,80	153,40	17,10	287,70	113,00	283,90	<ПО	18,61	3,63
M-40	19,36	0,81	14,35	2280,00	253,30	91,43	26,82	0,70	85,02	48,89	12,15	10,76	31,55	4,07
M-56	15,89	0,63	11,60	1348,00	171,40	87,35	133,00	3,43	103,80	54,19	43,50	8,86	27,33	12,97
M-59	7,64	0,47	9,70	1413,00	127,50	86,11	101,4	13,55	172,30	97,01	145,90	5,20	17,34	4,40
M-68	13,66	0,96	7,14	1670,33	242,15	91,80	47,95	17,06	359,94	203,05	424,98	7,26	25,91	6,14

Y	Zr	Nb	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
18,75	80,40	8,95	17,20	1,21	1,70	1,22	5,02	0,56	532,80	12,39	17,47	2,92	11,74	2,37	0,63
13,48	46,36	3,86	12,03	0,71	3,75	2,21	3,47	0,46	286,30	6,89	12,22	1,86	7,65	1,40	0,20
17,23	74,06	5,07	14,61	0,71	1,18	2,36	1,27	0,68	354,00	7,99	12,57	1,67	6,76	0,95	0,19
13,21	45,48	3,59	6,93	0,20	1,14	2,13	0,19	0,94	266,90	8,37	16,38	1,61	8,37	1,65	0,37
14,79	46,55	4,08	10,26	0,84	2,14	1,03	4,72	0,43	212,50	6,02	12,66	1,31	6,80	1,58	0,40
16,89	59,24	5,55	10,81	0,48	4,34	6,34	6,33	0,54	288,76	8,65	21,97	2,76	11,06	2,33	0,55

Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Tl	Pb	Th	U	La/Yb
2,37	0,41	2,62	0,57	1,86	0,26	1,72	0,25	1,94	0,66	1,32	0,80	32,69	3,62	14,60	7,19
1,80	0,29	1,88	0,40	1,24	0,18	1,08	0,16	1,10	0,22	0,85	0,28	20,60	2,32	8,48	6,38

1,37	0,29	2,22	0,51	1,70	0,25	1,51	0,22	1,73	0,33	1,01	0,43	9,97	4,34	9,80	5,29
1,88	0,28	1,87	0,41	1,35	0,20	1,30	0,19	1,15	0,39	0,60	0,30	11,85	2,32	7,97	6,44
1,89	0,31	2,10	0,46	1,41	0,21	1,37	0,20	1,18	0,43	0,58	0,51	19,96	2,11	10,17	4,39
1,61	0,38	2,36	0,50	1,56	0,23	1,59	0,22	1,41	0,75	0,73	0,69	27,76	3,62	11,17	5,44

Таблица 13. Содержание элементов-примесей в шунгитовых породах брекчиевой текстуры, ppm

	Li	Be	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Rb	Sr
M-4	8,25	0,57	12,38	1353,00	134,80	54,24	78,92	10,65	188,80	86,57	171,70	<ПО	15,18	4,69
M-9	12,15	<ПО	4,40	1034,00	139,90	51,65	55,52	2,67	109,20	46,03	57,82	5,61	16,34	2,60
M-18	14,34	<ПО	12,48	1938,00	171,10	105,60	194,20	9,03	219,80	140,60	296,60	1,74	18,06	5,55
M-25	13,63	0,75	2,52	1155,00	149,80	112,00	156,30	6,84	159,60	31,00	51,47	6,20	19,09	10,58
M-28	12,68	0,83	9,69	1063,00	175,60	72,71	63,22	4,67	114,80	53,56	61,42	8,06	21,57	3,30
M-29	18,44	1,18	4,76	2069,00	219,60	109,10	89,86	8,44	176,10	149,80	87,13	8,11	24,09	3,46
M-30	12,47	0,72	3,13	1165,00	148,20	80,86	84,37	8,91	156,70	79,02	55,03	6,60	15,54	3,42
M-33	17,6	0,73	14,13	1691,00	213,00	89,82	114,10	11,35	266,00	127,60	285,40	<ПО	22,07	4,55
M-36	15,13	0,75	10,24	1024,00	186,20	74,92	60,37	22,28	217,70	94,23	88,94	8,06	24,28	5,16
M-41	12,85	0,83	10,41	1167,00	207,00	82,64	68,17	9,12	127,00	64,59	111,90	8,58	26,57	4,73
M-45	11,49	0,60	5,80	1756,66	189,62	101,67	168,01	2,56	113,62	33,58	38,84	5,75	21,45	7,54
M-46	8,11	0,37	9,04	873,80	150,20	59,24	151,80	12,41	242,30	66,16	166,90	6,22	14,29	4,17
M-47	37,69	1,71	11,87	3611,40	412,93	117,87	186,02	5,77	69,13	31,57	130,03	17,76	51,35	5,45
M-48	11,14	0,53	<ПО	1150,73	148,51	76,20	74,43	4,74	137,42	36,47	75,34	5,35	14,46	2,53
M-61	7,23	0,62	7,89	801,80	123,90	65,26	98,99	26,40	312,20	215,90	322,20	5,00	15,89	4,26
M-63	7,94	0,50	<ПО	944,73	148,63	75,60	62,03	10,40	102,26	80,29	35,25	4,71	15,51	3,68
M-65	6,40	0,43	5,36	829,71	116,64	66,91	137,11	7,50	102,56	65,05	26,43	3,72	13,83	2,90
M-66	5,05	0,33	7,15	617,30	91,70	83,16	216,10	12,37	101,50	73,87	17,85	4,75	12,73	3,35
M-70	7,36	0,58	8,89	1068,00	153,40	102,00	189,50	13,17	244,90	116,20	159,00	7,00	19,48	4,70
M-71	8,27	0,62	4,59	1123,47	146,49	77,07	139,79	10,67	247,61	121,51	112,49	4,56	16,42	4,30

Y	Zr	Nb	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
13,27	37,78	3,04	11,36	0,84	2,48	1,30	4,77	0,27	315,00	16,29	25,12	3,31	12,71	1,78	0,32
8,45	37,47	2,91	4,59	0,19	0,52	1,20	1,89	0,42	270,50	11,30	14,13	1,90	6,76	1,08	0,20
15,19	52,87	4,21	13,48	0,31	4,94	2,05	0,63	0,64	229,90	6,85	12,02	1,73	7,55	1,30	0,20
8,98	35,34	2,80	6,04	0,22	0,45	4,36	0,24	0,09	198,30	7,98	16,47	1,95	7,92	1,58	0,29
10,08	37,27	3,06	5,84	0,21	1,35	1,30	0,19	0,59	266,80	7,08	13,73	1,3	6,71	1,33	0,34
15,74	62,37	5,26	8,30	0,24	1,09	1,57	0,09	0,43	360,60	19,21	36,85	3,46	13,27	2,32	0,57
11,45	38,39	2,77	6,79	0,12	1,13	1,82	0,06	<ПО	288,20	4,09	9,00	1,06	4,64	1,09	0,28
12,27	44,38	3,59	9,86	0,56	3,76	4,67	1,48	0,69	285,00	7,87	13,13	2,00	8,29	1,35	0,25
10,69	33,81	2,82	8,91	0,37	1,72	2,12	0,92	0,61	201,40	8,14	15,41	1,42	7,31	1,47	0,40
11,75	28,18	3,06	6,65	0,18	1,60	2,12	0,92	0,54	259,90	9,76	16,88	1,51	7,94	1,59	0,45
14,90	43,72	4,28	14,79	1,43	1,46	0,82	0,230	0,62	215,56	13,25	24,14	1,86	9,25	1,70	0,36
9,10	28,12	2,45	7,79	0,17	2,260	1,42	0,30	0,43	151,00	6,88	14,49	1,29	6,80	1,25	0,24
23,67	72,78	15,28	15,93	0,17	2,28	15,25	0,05	2,15	494,86	70,51	103,11	7,97	40,25	5,41	1,38
11,50	38,50	2,76	8,62	0,47	0,92	2,83	<ПО	1,01	197,86	3,24	6,44	0,86	4,10	1,13	0,27
7,96	25,10	2,27	8,25	0,52	3,13	0,94	2,59	0,36	150,40	10,99	24,08	2,26	11,55	2,08	0,44
8,54	32,80	2,48	9,03	0,23	0,79	1,08	1,32	0,28	260,78	6,42	12,38	1,54	6,11	1,23	0,32
7,09	20,06	2,17	8,60	0,88	0,86	0,60	0,67	0,16	144,28	5,67	12,88	1,15	6,02	1,19	0,33
6,80	21,15	1,87	5,62	0,34	0,64	1,01	1,98	0,19	138,00	3,28	7,91	0,82	4,23	0,89	0,25
12,01	34,76	2,89	11,71	0,45	2,31	1,29	3,94	0,34	228,40	16,39	27,73	2,28	11,49	1,98	0,50
10,53	24,42	3,14	7,95	3,08	1,47	0,93	4,46	0,29	218,19	6,70	13,48	1,21	6,47	1,37	0,35

Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Tl	Pb	Th	U	La/Yb
1,96	0,31	1,78	0,40	1,16	0,15	0,90	0,14	0,86	0,16	0,74	0,43	18,20	2,04	7,72	18,00
1,01	0,17	1,16	0,27	0,86	0,13	0,87	0,13	0,87	0,19	0,36	0,22	11,56	1,11	6,13	12,96
1,85	0,32	2,20	0,47	1,45	0,21	1,23	0,18	1,20	0,23	0,80	0,25	8,21	2,41	9,64	5,57
1,36	0,21	1,29	0,27	0,84	0,12	0,85	0,12	0,87	0,15	0,36	0,29	4,47	2,32	7,22	9,43
1,57	0,23	1,40	0,30	0,92	0,13	0,89	0,14	0,89	0,32	0,48	0,27	9,15	2,12	7,45	7,92
2,28	0,36	2,23	0,46	1,51	0,22	1,54	0,22	1,51	0,31	0,44	0,36	8,96	4,12	12,98	12,46
1,14	0,22	1,54	0,33	1,11	0,16	1,06	0,16	0,91	0,15	0,38	0,41	13,20	1,98	8,38	3,88
1,66	0,28	1,72	0,37	1,13	0,15	0,95	0,14	1,02	0,20	0,83	0,30	7,35	2,71	6,62	8,31
1,69	0,24	1,49	0,33	0,99	0,15	0,95	0,13	0,87	0,29	0,38	0,30	11,37	1,97	6,53	8,56
1,80	0,26	1,63	0,36	1,11	0,16	1,02	0,15	0,80	0,34	0,57	0,29	13,73	1,59	7,68	9,52
1,18	0,33	2,10	0,46	1,40	0,20	1,43	0,20	1,56	0,55	0,70	0,38	10,10	3,47	10,63	9,26
1,43	0,20	1,24	0,28	0,86	0,12	0,82	0,12	0,71	0,25	0,39	0,16	6,75	1,39	6,69	8,43
2,69	0,77	4,67	0,98	3,01	0,43	2,98	0,39	3,72	3,42	1,01	0,86	14,52	9,45	17,89	23,66
1,09	0,24	1,59	0,34	1,05	0,15	1,05	0,13	0,99	<ПО	0,38	0,33	6,00	2,44	7,44	3,10
2,10	0,24	1,31	0,27	0,82	0,12	0,79	0,11	0,66	0,25	0,50	0,36	16,59	1,28	7,64	13,89
0,80	0,18	1,17	0,25	0,80	0,12	0,84	0,11	0,80	<ПО	0,55	0,21	10,75	1,96	6,18	7,68
0,75	0,18	1,07	0,23	0,70	0,11	0,76	0,10	0,73	0,24	0,65	0,20	35,03	1,52	6,24	7,47
1,02	0,15	0,98	0,21	0,65	0,10	0,63	0,09	0,56	0,20	0,68	0,20	13,25	1,07	5,44	5,23
2,17	0,28	1,71	0,36	1,11	0,16	1,04	0,15	0,91	0,32	0,93	0,42	14,20	1,83	7,59	15,74
0,99	0,23	1,49	0,34	1,01	0,15	1,06	0,14	0,89	0,32	0,82	0,46	23,22	1,18	8,02	6,35

Таблица 14. Содержание элементов-примесей в обломочной составляющей шунгитовых брекчий, ppm

	Li	Be	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Rb	Sr
M-18-1	10,62	0,47	4,37	1317,00	155,10	65,86	62,84	2,75	134,40	47,00	140,20	5,11	15,13	6,39
M-33-1	15,95	1,04	6,01	1123,00	213,80	80,63	60,26	7,57	161,60	59,37	67,10	7,44	21,28	4,08
M-36-1	27,15	0,97	8,22	1342,00	272,80	89,06	106,00	4,63	248,80	95,37	94,41	8,30	30,39	5,39
M-46-1	10,51	<ПО	4,73	999,60	186,00	57,95	74,79	5,67	156,90	16,91	91,06	6,71	14,77	2,95
M-66-1	5,07	0,33	4,06	1055,00	80,63	55,84	109,40	11,68	167,80	79,09	23,14	3,09	11,07	4,87

Y	Zr	Nb	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
18,99	23,72	3,75	7,95	0,18	1,09	1,56	0,34	0,53	139,30	4,98	9,28	1,49	6,78	1,75	0,45
12,34	15,79	2,85	5,75	0,26	0,58	4,46	0,99	0,59	235,40	8,07	11,26	1,69	6,59	1,38	0,35
18,83	56,32	3,19	7,71	<ПО	0,86	10,10	0,33	1,22	257,10	11,07	17,87	2,78	11,73	2,57	0,60
12,19	26,51	2,59	7,42	0,02	0,56	2,26	0,26	0,52	178,00	4,94	7,45	1,09	4,74	1,11	0,23
13,53	28,10	2,52	6,10	0,64	0,23	2,07	3,64	0,23	118,40	4,22	8,67	1,41	5,83	1,35	0,37

Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Tl	Pb	Th	U	La/Yb
2,30	0,39	2,72	0,58	1,82	0,26	1,72	0,25	0,76	0,24	0,38	0,23	14,19	0,44	12,12	2,90
1,45	0,25	1,63	0,37	1,12	0,17	1,10	0,16	0,58	0,18	0,47	0,29	18,49	0,43	7,39	7,37
2,72	0,42	2,55	0,52	1,68	0,23	1,51	0,22	1,24	0,21	0,41	0,42	18,58	2,75	10,78	7,31
1,30	0,24	1,61	0,36	1,17	0,18	1,13	0,16	0,76	0,16	0,35	0,21	5,08	0,54	8,54	4,38
1,54	0,27	1,76	0,39	1,27	0,18	1,19	0,18	0,77	0,16	0,44	0,29	22,22	0,96	9,61	3,54

Таблица 15. Содержание элементов-примесей в цементной составляющей шунгитовых брекчий, ppm

	Li	Be	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Rb	Sr
M-46	3,04	0,12	10,01	259,90	27,36	11,19	24,56	4,75	144,30	42,31	247,40	<ПО	4,432	2,711
M-66	2,16	0,12	8,19	168,90	19,83	10,12	15,51	1,22	17,07	15,43	18,30	2,24	4,07	1,59

MM-1K2	9,87	0,26	<ПО	434,00	40,39	26,05	119,40	2,58	81,18	54,73	53,84	2,56	12,26	7,82
MM-1K3	6,90	<ПО	0,34	427,10	36,92	18,53	83,09	3,62	77,23	109,30	40,97	1,82	9,03	4,37
MM-2K	5,12	0,21	2,08	204,50	42,96	22,70	38,89	1,04	42,58	53,89	55,30	2,56	7,05	8,50

Y	Zr	Nb	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
2,37	5,04	0,80	2,01	0,17	2,98	1,12	0,23	0,09	84,81	2,50	4,25	0,68	3,29	0,35	0,00
1,32	4,40	0,47	1,41	0,10	<ПО	1,13	0,40	0,05	62,94	0,46	0,92	0,17	0,61	0,00	0,00
3,90	11,44	0,57	0,79	0,87	0,67	0,51	<ПО	0,19	70,21	8,77	17,60	1,84	7,13	1,22	0,25
4,46	5,92	0,80	1,00	0,31	0,49	0,54	<ПО	<ПО	74,53	10,71	20,85	2,12	8,07	1,37	0,30
2,57	1,99	0,29	0,61	0,19	0,34	0,81	<ПО	<ПО	160,10	4,51	9,28	1,00	4,30	0,83	0,16

Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Tl	Pb	Th	U
0,57	0,07	0,38	0,07	0,22	0,02	0,20	0,03	0,14	0,03	0,27	0,09	5,39	0,28	1,22
0,20	0,03	0,20	0,05	0,13	0,004	0,15	0,02	0,12	0,02	0,25	0,08	5,44	0,16	0,67
0,99	0,13	0,68	0,13	0,37	0,06	0,37	0,06	0,26	<ПО	1,14	2341,00	7,27	0,47	2,60
1,08	0,14	0,70	0,13	0,39	0,05	0,33	0,05	0,16	<ПО	<ПО	2064,00	5,07	0,45	1,75
0,67	0,08	0,43	0,08	0,22	0,03	0,24	0,04	0,03	<ПО	<ПО	143,75	3,90	0,24	0,63

Таблица 16. Содержание элементов-примесей в жильном кварце, ppm

	Li	Be	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Rb	Sr
M-121	1,97	0,1	6,71	53,46	6,08	4,69	17,48	1,73	15,39	12,62	218,60	1,01	1,48	2,10
M-00	0,63	0,02	8,39	29,66	23,78	2,06	7,50	0,43	7,06	11,67	21,06	0,92	2,01	1,69
MS-1	1,36	<ПО	<ПО	54,38	6,19	3,63	30,30	7,42	68,93	18,51	257,80	<ПО	1,99	2,12

Y	Zr	Nb	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
0,54	0,87	0,18	2,64	0,02	6,94	184,20	13,70	0,05	17,62	0,71	1,31	0,19	0,85	0,19	0,04
0,89	1,15	0,09	1,15	7,95	0,40	139,80	16,70	0,02	13,75	0,29	0,45	0,04	0,30	2,71	0,49
2,65	3,63	<ПО	0,41	0,02	2,06	0,79	<ПО	<ПО	27,51	1,41	3,19	0,43	2,01	0,48	0,10

Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Tl	Pb	Th	U
0,15	0,02	0,09	0,02	0,05	0,01	0,03	0,01	0,03	<ПО	0,65	0,12	136,30	0,04	0,26
0,12	0,02	0,14	0,03	0,09	0,02	0,16	0,01	0,03	0,004	0,18	0,08	224,30	0,03	0,04
0,49	0,07	0,43	0,09	0,25	0,03	0,23	0,04	0,11	<ПО	<ПО	3,69	4,34	0,14	0,29

Редкоземельные элементы являются наиболее информативными среди всех известных элементов-примесей при изучении геохимии горных пород различного генезиса. На них слабо влияют процессы гидротермального изменения и низкотемпературного метаморфизма, поэтому их содержание и характер распределения наиболее корректно отражают состав первичной породы (Интерпретация..., 2001). Данные элементы обычно разделяют на *лёгкие* с низким атомным номером (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu) и *тяжёлые* (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Иногда выделяют группу промежуточных РЗЭ (Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho). Одним из наиболее распространённых методов изучения распределения РЗЭ в породах является построение дивариантных графиков, в которых по горизонтальной оси располагается серия элементов в порядке увеличения их атомного номера (La... Lu), а по вертикальной оси указываются нормализованные по одному из стандартов значения концентраций данных элементов в

исследуемом образце (Интерпретация..., 2001). В представленной работе в качестве стандарта использовался хондритовый метеорит (Sun, McDonough, 1989).

На основании результатов изучения петрографии шунгитовых пород Максовского месторождения был сделан вывод, что образование пород прожилковой и брекчиевой текстуры происходило в результате преобразования массивных шунгитовых пород под воздействием ряда геологических процессов, что привело к изменениям в их строении и составе. Из этого можно заключить, что массивные шунгитовые породы, а также обломочная составляющая пород прожилковой и брекчиевой текстуры являются реликтами органо-минерального протовещества. Полученный при ручном отборе материал обломочной составляющей брекчий (рисунок 21) является наиболее однородным по своему строению из всего изученного вещества шунгитовых пород, так как ручной отбор позволял извлекать максимально чистые и однородные зёрна породы, свободные от видимых включений кварца и сульфидов. Ввиду этого, изучение характера распределения РЗЭ в образцах шунгитовых пород различной текстуры проводилось в сравнении с обломочной составляющей шунгитовых брекчий. Спектры распределения РЗЭ в обломочной составляющей брекчий показаны на рисунке 39а.

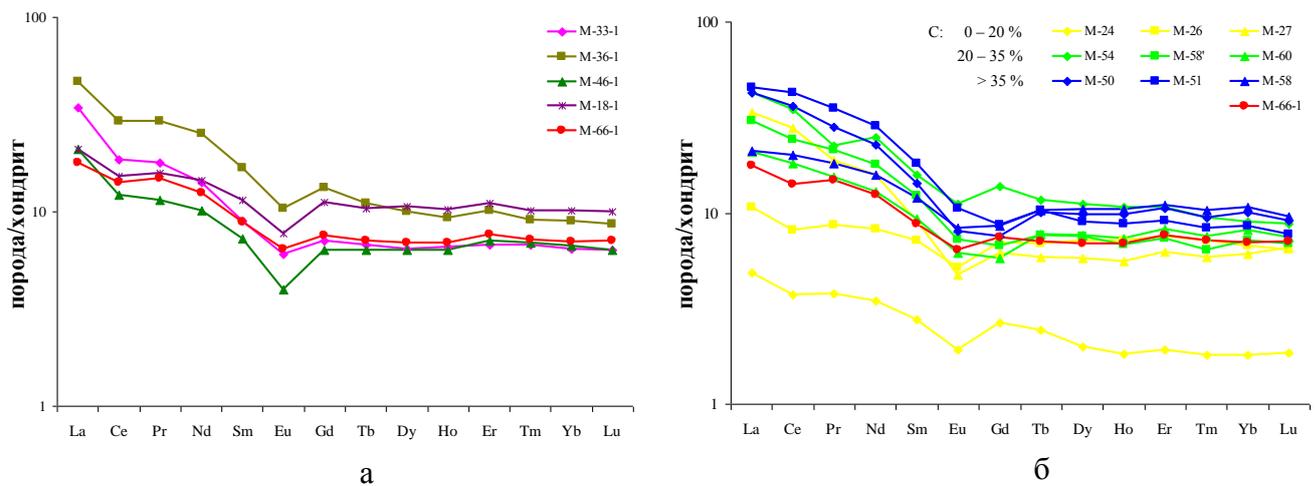


Рисунок 39. Спектры распределения РЗЭ в обломочной составляющей шунгитовых брекчий (а) и в шунгитовых породах массивной текстуры с различным содержанием углерода (б). Нормировано по хондриту (Sun, McDonough, 1989)

Представленные спектры распределения РЗЭ в обломочной составляющей шунгитовых брекчий фракционированы в области лёгких РЗЭ с отрицательными аномалиями по Се и Еu, что уже было отмечено ранее для шунгитовых пород Максовского месторождения (Ромашкин и др., 2014). Европиевый минимум характерен для большинства постархейских осадочных пород; отрицательная Се-аномалия, учитывая низкое содержание данного элемента в морской воде, может свидетельствовать о морской обстановке формирования шунгитовых пород (Тейлор, Мак-Леннан, 1988). В области тяжёлых РЗЭ графики практически параллельны горизонтальной

оси. Несмотря на различное содержание углерода в исследованных образцах (таблица 6), для всех них характерна идентичная топология спектров и близкое содержание РЗЭ. В качестве объекта для дальнейшего сравнения с различными шунгитовыми породами был выбран образец М-66-1 (содержание углерода в данном образце по результатам термоанализа составляет 48,5 мас. %), имеющий средние значения концентраций для большинства РЗЭ (таблица 14).

На рисунке 39б приведены спектры распределения РЗЭ в массивных шунгитовых породах с различным содержанием углерода в сравнении со спектром образца М-66-1. Жёлтым цветом выделены спектры, соответствующие массивным породам с содержанием углерода от 0 до 20 мас. %, зелёным – от 20 до 35 мас. %, синим – выше 35 мас. %. Согласно представленным графикам, шунгитовые породы с низким содержанием углерода, несмотря на пониженные концентрации всех РЗЭ в двух пробах, сохраняют общую для пород массивной текстуры топологию спектра. В образце М-27, несмотря на низкое содержание углерода, концентрации РЗЭ находятся на среднем для массивных шунгитовых пород уровне. Для остальных исследованных образцов характер распределения и уровень концентрации РЗЭ также близки независимо от содержания в породе углерода.

Как и следовало ожидать, по характеру распределения РЗЭ шунгитовые породы массивной текстуры в целом схожи с обломочной составляющей шунгитовых брекчий, поскольку и те, и другие практически полностью сложены микрозернистым агрегатом ШУ, кварца и серицита. Небольшие различия связаны с отсутствием в спектрах большинства проб шунгитовых пород массивной текстуры отрицательной Се-аномалии и с относительным обогащением массивных шунгитовых пород лёгкими РЗЭ при сохранении близкого с обломочной составляющей брекчий уровня концентрации тяжёлых РЗЭ. В результате спектры распределения РЗЭ в массивных шунгитовых породах приобретают более сильный отрицательный уклон в области лёгких РЗЭ. Для количественного сравнения содержания в шунгитовых породах лёгких и тяжёлых РЗЭ часто используют соотношение концентраций La и Yb (Тейлор, Мак-Леннан, 1988) – таблицы 11–16.

Наиболее важными минералами-концентраторами РЗЭ в породах различного состава и генезиса являются бастензит, паризит, алит, монацит (Чертко, Чертко, 2008); также данные элементы могут входить в кристаллическую решётку апатита, циркона, сфена, эвдиалита, мусковита и других минералов. При этом концентрации лёгких РЗЭ в горных породах составляют примерно $n \cdot 10$ мг/кг, тяжёлых РЗЭ – $0,1n$ мг/кг (Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989), то есть содержание тяжёлых РЗЭ в горных породах на порядок меньше, чем лёгких. Согласно ранее проведённым исследованиям (Ромашкин и др., 2014), основными минералами-концентраторами РЗЭ в шунгитовых породах Максковского месторождения являются монацит, ксенотим, апатит, циркон, сфен. В связи с этим можно сделать вывод, что повышение

концентрации РЗЭ в некоторых образцах шунгитовых пород массивной текстуры связано с увеличением содержания в них данных минералов-концентраторов РЗЭ, которые, в силу своей относительной химической устойчивости, могут рассматриваться как компоненты терригенной составляющей шунгитовых пород. Концентрация в указанных минералах лёгких РЗЭ существенно выше концентрации тяжёлых, в связи с чем колебания в содержании тяжёлых РЗЭ для шунгитовых пород менее значительны.

На рисунках 40а, б показаны спектры распределения РЗЭ в шунгитовых породах прожилковой и брекчиевой текстуры в сравнении с аналогичным спектром для обломочной составляющей шунгитовых брекчий.

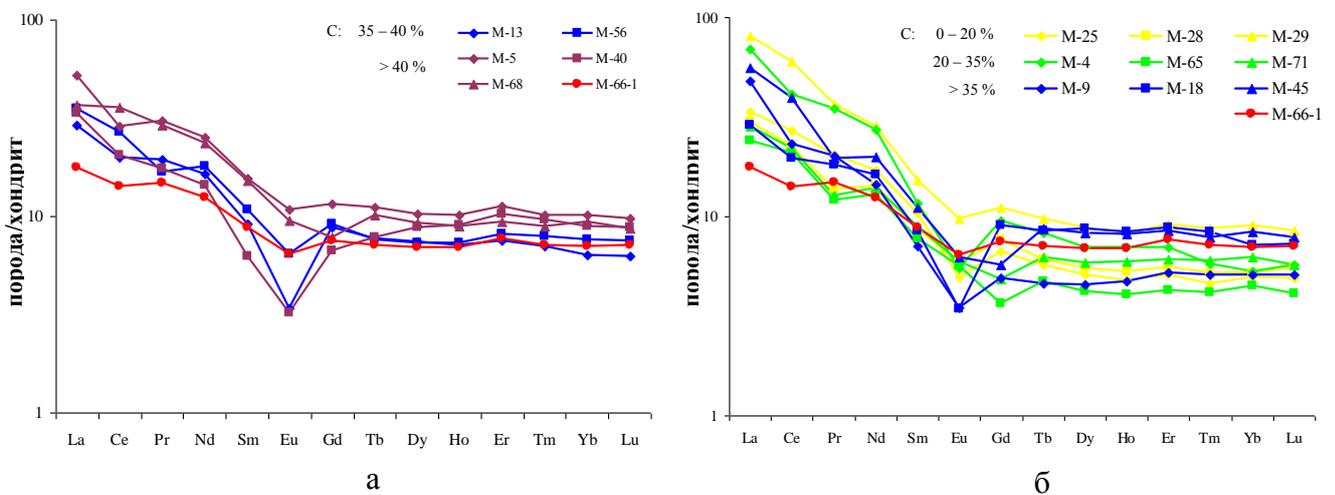


Рисунок 40. Спектры распределения РЗЭ в шунгитовых породах прожилковой (а) и брекчиевой (б) текстуры. Нормировано по хондриту (Sun, McDonough, 1989)

Часть спектров распределения РЗЭ в шунгитовых породах прожилковой текстуры (рисунок 40а) обладает более ярко выраженной Eu-аномалией по сравнению со спектром образца М-66-1; в тоже время на некоторых графиках отсутствует Ce-аномалия. В целом в изученных пробах наблюдаются более высокие концентрации лёгких РЗЭ (за исключением Eu), в области тяжёлых РЗЭ разница между концентрациями элементов в эталоне и сравниваемых образцах менее значительна. Сравнение концентраций и характера распределения РЗЭ в шунгитовых породах прожилковой текстуры с различным содержанием углерода (синим цветом показаны породы с содержанием углерода от 35 до 40 мас. %, фиолетовым – выше 40 мас. %) показывает, что содержание углерода не коррелирует с концентрацией РЗЭ.

Спектры распределения РЗЭ в шунгитовых породах брекчиевой текстуры имеют наиболее сложный характер, в значительной степени отличающий их от спектров, характерных для массивных пород и обломочной составляющей брекчий (рисунок 40б). В спектрах ряда проб отсутствует Ce-аномалия, в то же время отрицательная Eu-аномалия в большинстве

спектров выражена сильнее, чем для образца М-66-1. Также на некоторых графиках наблюдается слабая отрицательная аномалия по Рг. Концентрация лёгких РЗЭ в брекчированных шунгитовых породах согласно представленным графикам больше, а тяжёлых – меньше в сравнении с образцом обломочной составляющей брекчий, в результате чего увеличивается отрицательный наклон графика в области лёгких РЗЭ, что отражается на повышении отношения La к Yb (таблица 13). На основании представленных графиков, можно также сделать вывод, что различия в концентрации РЗЭ в брекчированных шунгитовых породах не связаны с вариациями содержания в них углерода.

Анализ представленных спектров распределения РЗЭ (рисунки 37, 38) показывает, что наиболее существенное изменение их топологии (по сравнению со спектром образца М-66-1) наблюдается при переходе от массивных пород к породам прожилковой и, особенно, брекчиевой текстуры. Изменение топологии связано с существенным увеличением содержания в породах лёгких РЗЭ и гораздо менее заметным увеличением (для пород массивной и прожилковой текстуры) или даже уменьшением (для пород брекчиевой текстуры) содержания тяжёлых РЗЭ. В результате этого спектры приобретают более ярко выраженный отрицательный наклон в области лёгких РЗЭ. Очевидно, указанные изменения связаны с теми геологическими процессами, которые привели к образованию шунгитовых пород различной текстуры.

Для наглядного сравнения степени увеличения концентрации лёгких редких земель по отношению к тяжёлым была построена вариационная диаграмма, в которой по горизонтальной оси расположены значения концентраций La в образцах шунгитовых пород различных текстурных разновидностей, а по вертикальной – значения соотношения La/Yb (рисунок 41а).

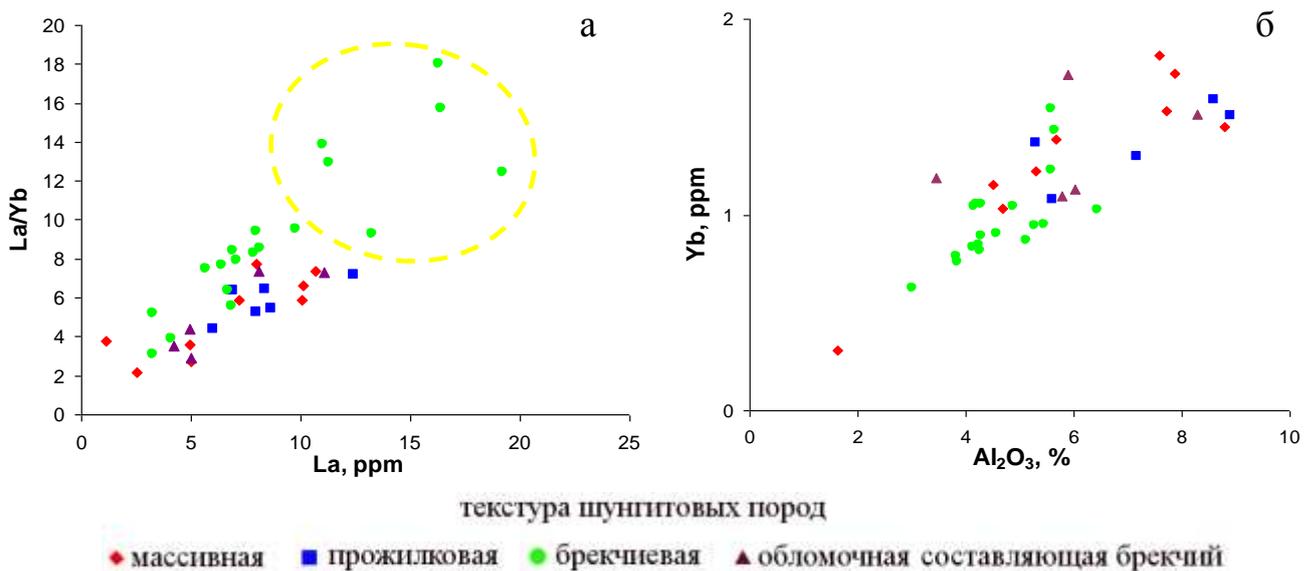


Рисунок 41. Вариационные диаграммы зависимости значений соотношения La/Yb от содержания La (а) и концентраций Yb от Al₂O₃ (б) в шунгитовых породах различной текстуры

Данная диаграмма позволяет оценить, как изменяется соотношение данных двух групп РЗЭ (на примере La и Yb) при увеличении содержания в породе лёгких РЗЭ (для большей наглядности диаграммы в неё не были включены точки, соответствующие образцам М-5, М-31 и М-47 с аномально высокими концентрациями РЗЭ и Al, хотя в целом они находятся в общем тренде с остальными образцами). Согласно приведённой диаграмме, минимальные значения соотношения La/Yb в целом характерны для массивных шунгитовых пород, более высокие – для пород прожилковой текстуры. Брекчированные породы характеризуются широкими вариациями данного показателя (пробы с максимально высокими значениями La/Yb выделены жёлтым пунктиром).

Как уже было сказано ранее, проявление различных эпигенетических процессов отразилось на развитии в шунгитовых породах разнообразных выделений кварца и сульфидов (включения, жилы, прожилки, зоны цемента). Изучение шунгитовых пород методом СЭМ (Садовничий, Рожкова, 2014) показало, что в состав цемента брекчий входят минералы-концентраторы РЗЭ, в частности – монацит, содержание в котором окисей редких земель (главным образом, La и Ce) составляет 50–68 мас. % (Бетехтин, 1951). Вероятно присутствие монацита, а также минералов, в кристаллическую решётку которых в качестве изоморфных примесей могут входить РЗЭ, в тонких прожилках и включениях различного минерального состава. В результате появления в породе подобных новообразованных минералов и произошло нарушение первоначального соотношения лёгких и тяжёлых РЗЭ, существовавшего в исходной массивной породе (рисунок 39), что отразилось на существенном возрастании соотношения La/Yb (точки, выделенные жёлтым пунктиром на рисунок 41a). Положение ряда точек, соответствующих брекчированным шунгитовым породам, на уровне пород массивной текстуры (ближе к центру пересечения осей – рисунок 41a) можно объяснить тем, что для данных пород брекчирование и цементация не сопровождалась существенным увеличением содержания в породе монацита и других минералов-концентраторов РЗЭ.

Изучение спектров распределения РЗЭ в образцах брекчированных шунгитовых породах (рисунок 40б) показало не только увеличение доли лёгких РЗЭ, но и уменьшение относительного содержания тяжёлых РЗЭ. Сопоставление петрографии и геохимии пород брекчиевой текстуры позволяет предположить, что уменьшение концентраций тяжёлых РЗЭ происходит на фоне существенного возрастания в данных породах доли кварцевого цемента и одновременного уменьшения доли обломочной составляющей. Следовательно, из этого можно сделать вывод, что тяжёлые РЗЭ в шунгитовых породах сконцентрированы в их обломочной составляющей, сложенной микрозернистым агрегатом углерода, кварца и серицита. Если данное предположение верно, и существенного привноса или выноса тяжёлых редких земель из шунгитовых пород в результате более поздних геологических процессов не происходило, то

должна существовать прямая корреляция между содержанием тяжёлых РЗЭ и других компонентов, входящих в состав обломочной составляющей брекчий и массивных пород.

Сопоставление концентраций ряда главных и примесных элементов шунгитовых пород показало прямую зависимость содержания тяжёлых РЗЭ (на примере Yb) от концентрации Al_2O_3 (рисунок 41б). Значения содержания в образцах Al_2O_3 предварительно были пересчитаны на безуглеродистую минеральную основу для корректного сравнения пород с различным содержанием углерода подобно тому, как это было сделано ранее в работе (Ромашкин и др., 2011). Использование в данном случае SiO_2 и Fe_2O_3 не показало каких-либо корреляций, поскольку в результате эпигенетических гидротермальных процессов произошёл существенный привнос указанных компонентов в шунгитовые породы, что нарушило возможно существовавшую ранее связь между элементами. Весьма примечательно отсутствие какой-либо значимой корреляционной связи концентраций C и SiO_2 с другими элементами, что уже было отмечено ранее (Филиппов и др., 1994). C и SiO_2 , как основные породообразующие компоненты шунгитовых пород Максковского месторождения, коррелируют только друг с другом. Al_2O_3 также входит в состав более поздних минералов, слагающих ряд прожилков в шунгитовых породах (в составе серицита – рисунок 38б), однако, доля данных минералов в общем объёме породы незначительна и корреляции алюминия с другими элементами в целом не нарушается.

Аналогично Yb прямые зависимости от содержания Al_2O_3 были получены также для K, Mg, Li, Be, Ti, V (рисунок 42а), Ga, Rb (рисунок 42б), Y, Zr, Nb, Cs, Ba, Hf, Th, U. Для лёгких РЗЭ (La) корреляция была выражена слабее, чем для тяжёлых; для халькофильных (Cu, Zn, Pb, Cd и др.) и сидерофильных (Fe, Mn, Cr и др.) элементов корреляция не наблюдалась.

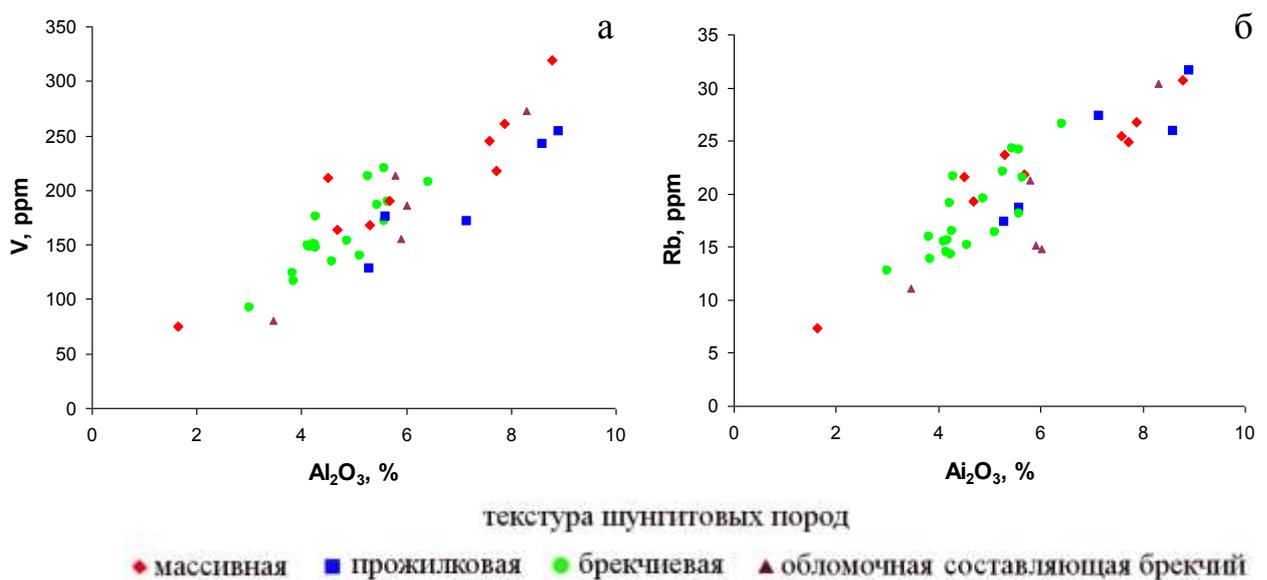


Рисунок 42. Вариационные диаграммы зависимости концентраций V (а) и Rb (б) от Al_2O_3 в шунгитовых породах различной текстуры

На диаграммах (рисунки 41б, 42а, б) видно, что постепенное увеличение содержания Al_2O_3 в породах происходит при переходе от брекчированных разновидностей к массивным. Это связано с тем, что в брекчиях алюмосиликаты входят преимущественно в состав обломочной составляющей; соответственно, при увеличении степени брекчированности пород может происходить уменьшение содержания в них Al_2O_3 . С другой стороны, часть прожилков в шунгитовых породах прожилковой текстуры может быть сложена серицитом и хлоритом, что в некоторой степени увеличивает общее содержание Al_2O_3 в данных породах. Изменение содержания Al_2O_3 в образцах шунгитовых пород, отобранных по периметру карьера, не обнаруживает какой-либо закономерности. Исключение составляет увеличение концентрации Al_2O_3 (в составе серицита) в центральной части карьера, рядом с выходом долеритового сила, и уменьшение в северо-западной части. В частности, в образце М-47, отобранном на контакте с долеритами, содержание Al_2O_3 (а, следовательно, редких земель и других элементов-примесей) максимально по сравнению с другими брекчированными шунгитовыми породами.

Алюминий относится к группе малоподвижных элементов (Перельман, 1989) и в шунгитовых породах Максовского месторождения, согласно результатам рентгенофазового анализа, входит главным образом в состав серицита, меньшей степени – хлорита, биотита, полевых шпатов и других акцессорных алюмосиликатов. Вследствие этого можно сделать вывод, что часть из указанных выше элементы, для которых наблюдалась прямая корреляция с Al_2O_3 , входит в состав алюмосиликатов (главным образом, терригенного серицита) в качестве основных (К) или примесных элементов (Mg, Li, Rb, Ba, Cs – для серицита) (Годовиков, 1983). Серицит также может содержать определённое количество РЗЭ (Тейлор, Мак-Леннан, 1988). Часть элементов (Ti, V, Zr, Hf, U, Th, РЗЭ и др.), вероятно, входит в состав акцессорных минералов (рутил, ильменит, циркон, монацит, апатит и др.), находящихся в парагенезисе с алюмосиликатами и также имеющих терригенную природу.

Ранее (Юдович, Кетрис, 1994) было высказано предположение, что главным носителем РЗЭ в чёрных сланцах является глинистое (минеральное), а не органическое вещество. В работе (Занин и др., 2011) также было отмечено, что согласно результатам изучения пород черносланцевой баженовской свиты Западно-Сибирского осадочного бассейна, концентрирование РЗЭ может быть связано с глинистыми минералами. На важную роль глинистой фракции в концентрировании РЗЭ указывают также авторы работы (Тейлор, Мак-Леннан, 1988). На основании этого и приведённых выше зависимостей концентрации ряда элементов от содержания Al_2O_3 , можно сделать вывод, что концентрация в шунгитовых породах Максовского месторождения Li, Be, Ti, V, Ga, РЗЭ и других элементов связана с их терригенной алеврито-глинистой минеральной составляющей (размер большинства зёрен алюмосиликатов превышает 10 мкм, что не позволяет отнести их к непосредственно глинистой

фракции). Часть элементов, которые, возможно, также входили в состав первичного алевроито-глинистого терригенного осадка (Fe, Ni, Cu, Zn, Pb и др.), могла быть привнесена и в результате эпигенетических пневматолитово-гидротермальных процессов, в результате чего не наблюдается явной корреляции данных элементов с пороодообразующими оксидами.

Для того чтобы проверить связь концентрации РЗЭ с алевроито-глинистой терригенной составляющей шунгитовых пород Максовского месторождения, было проведено сравнение спектров распределения РЗЭ в обломочной составляющей шунгитовых брекчий (для наглядности на диаграмме представлены спектры, соответствующие образцам М-36-1 и М-66-1) и в глинах Русской платформы (Мигдисов и др., 1994), также имеющих терригенную природу – рисунок 43а. Следует отметить, что спектры распределения РЗЭ из образцов глин Русской платформы очень близки к аналогичным спектрам эталонных образцов – PAAS (постаршейские глинистые сланцы Австралии), NASC (палеозойские глинистые сланцы Северной Америки), ES (европейские палеозойские глинистые сланцы) и других осадочных пород различного возраста, состава и структуры (Тейлор, Мак-Леннан, 1988).

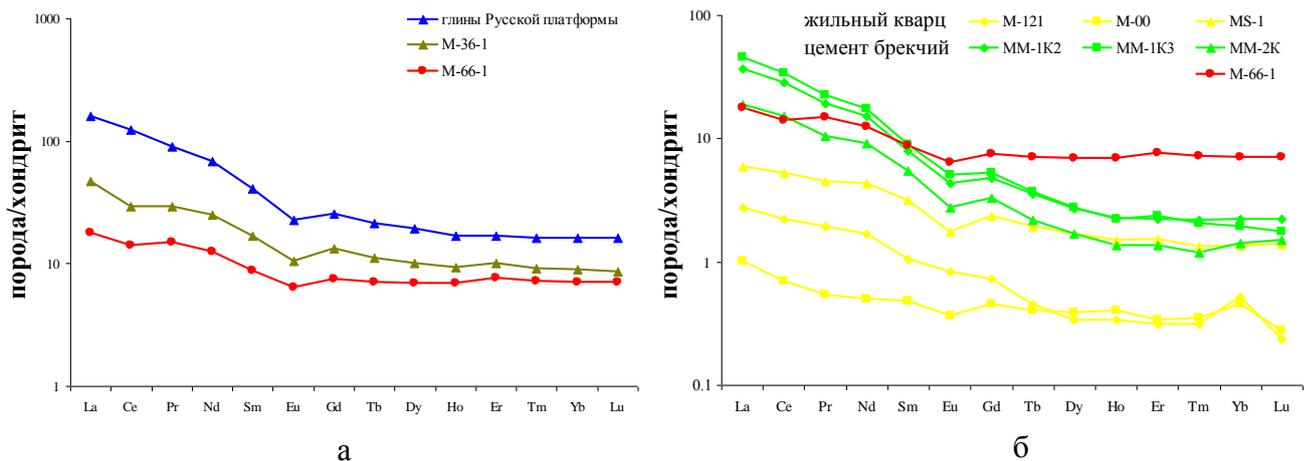


Рисунок 43. Сравнение спектров распределения РЗЭ в обломочной составляющей шунгитовых брекчий и глинах Русской платформы (а), жильном кварце и цементной составляющей шунгитовых брекчий (б). Нормировано по хондриту (Sun, McDonough, 1989)

Анализируя представленные графики можно отметить очевидную схожесть спектров распределения РЗЭ шунгитовых пород и глинистых сланцев. Отличия заключаются в более сильном наклоне графика, соответствующего глинам Русской платформы, в области лёгких РЗЭ, отсутствии Ce-аномалии и большем содержании всех РЗЭ относительно обломочной составляющей шунгитовых брекчий. Последнее отличие может быть связано с преобладанием в минеральной основе шунгитовых пород кварца, для которого в целом характерны низкие содержания РЗЭ (Сао et al., 2010; Светова и др., 2012), и относительно незначительным содержанием серицита. Таким образом, по характеру спектров распределения РЗЭ шунгитовые

породы близки к различным глинам и глинистым сланцам, что ещё раз доказывает связь концентрации РЗЭ в шунгитовых породах с их алеврито-глинистой терригенной составляющей.

Как было сказано выше, появление в составе шунгитовых пород более поздних минеральных ассоциаций (включения, прожилки, зоны цемента) приводит к изменению топологии спектров распределения РЗЭ, что выражается в увеличении доли лёгких редких земель по отношению к тяжёлым. Для проверки данного предположения было проведено сравнение спектров распределения РЗЭ в обломочной составляющей шунгитовых брекчий (образец М-66-1), жильном кварце (М-121, М-00 и MS-1) и цементной составляющей брекчий (ММ-1К2, ММ-1К3 и ММ-2К) – рисунок 43б. Анализ полученных спектров хорошо показывает более сильный отрицательный уклон, а также обогащение лёгкими и обеднение тяжёлыми РЗЭ цементной составляющей шунгитовых брекчий относительно образца М-66-1. Жильный кварц характеризуется более низкими по сравнению с обломочной составляющей брекчий концентрациями РЗЭ и достаточно пологими спектрами. Исходя из этого, можно заключить, что появление в составе шунгитовых пород жильного кварца не оказывает существенного влияния на общий характер распределения РЗЭ в породе, так как содержание указанных элементов в данном кварце достаточно низкое. В случае существенного количества прожилков можно предположить общее обеднение породы РЗЭ, чего, впрочем, не наблюдалось при исследовании образцов шунгитовых пород прожилковой текстуры (рисунок 40а).

Напротив, цементная составляющая шунгитовых брекчий содержит достаточное количество минеральных включений, в состав которых входят лёгкие РЗЭ. Увеличение доли цемента в шунгитовых брекчиях (то есть, возрастание степени брекчированности) приводит к изменению характера распределения РЗЭ в породе в целом, которое выражается в увеличении доли лёгких РЗЭ по отношению к тяжёлым. Наглядное различие спектров распределения редких земель в жильном кварце и цементной составляющей брекчий, представленной преимущественно цементным кварцем, позволяет говорить о различии процессов, ставших причиной формирования данных минеральных компонентов шунгитовых пород, как по времени, так и характеру физико-химических условий. Также, сравнивая значения концентраций различных примесных элементов (таблица 16), можно говорить об относительно большей химической «чистоте» жильного кварца.

4.4 Выводы

1. Шунгитовые породы Максовского месторождения представляют собой сочетание нескольких различных по составу и генезису компонентов: шунгитовое вещество (вопрос

генезиса не решён), хемогенная (кварц и в меньшей степени карбонаты) и терригенная алеврито-глинистая (кварц, алюмосиликаты) составляющие. В отдельную группу выделяются более поздние минералы пневматолитово-гидротермального генезиса (кварц, сульфиды).

2. Прямая корреляция между содержанием в шунгитовых породах Al_2O_3 и ряда редких (Li, Be, Ti, V, Ga, Rb, Y, Zr, Nb, Cs, Ba, Hf, Th, U и др.) и редкоземельных элементов, а также близкая топология спектров распределения РЗЭ в обломочной составляющей шунгитовых брекчий и стандартных образцах глинистых сланцев позволяют предположить, что образование редкометалльной и редкоземельной минерализации шунгитовых пород было связано с поступлением терригенного алеврито-глинистого материала в бассейн осадконакопления на стадии формирования органо-минерального протовещества. Указанные элементы-примеси входят в состав минералов акцессорной фазы шунгитовых пород (монацит, апатит, циркон и др.), а также серицита и других алюмосиликатов. Концентрирование данных элементов происходило независимо от содержания углерода в исходном «осадке».

3. Проявление эпигенетических пневматолитово-гидротермальных процессов на стадии брекчирования шунгитовых пород было сопряжено с существенным привнесением редкоземельных (преимущественно La и Ce), халькофильных (Cu, Zn, Pb, Cd и др.) и сидерофильных (Fe, Mn, Cr и др.) элементов, что привело к образованию наложенной прожилково-цементной минерализации и нарушению возможно существовавших ранее корреляций между элементами. При этом жильный кварц по сравнению с существенно кварцевым цементом шунгитовых брекчий характеризуется меньшим содержанием большинства элементов-примесей.

4. Указанные закономерности распределения редких и редкоземельных элементов в шунгитовых породах различной текстуры могут быть использованы в оценке применения шунгитового сырья в высокотехнологичных производствах, в которых важное значение приобретают даже незначительные концентрации ряда элементов-катализаторов (нанотехнологии). Прямая корреляция между содержанием в шунгитовых породах редких и редкоземельных элементов и Al_2O_3 даёт также возможность в значительной степени сократить финансовые затраты при расчёте их химического состава (достаточно определить содержание в породе глинозёма и на основании полученных результатов прогнозировать минимальные концентрации указанных элементов-примесей).

ГЛАВА 5 ОБОСНОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ШУНГИТОВОГО СЫРЬЯ

Факторами, негативно влияющими на использование шунгитового сырья в различных областях промышленности, являются широкая изменчивость его химического состава, а также нестабильность свойств, обусловленная во многом структурной неоднородностью кварца и ШУ. На основании приведённых выше результатов исследований можно сделать вывод, что наиболее ценным минеральным шунгитовым сырьём, для которого характерны минимальные вариации содержания углерода и кремнезёма, структурно идентичный кварц, а также максимально однородный фазовый состав ШУ, являются массивные шунгитовые породы и обломочная составляющая пород прожилковой и брекчиевой текстуры.

Согласно проведённым исследованиям (Михайлов, Купряков, 1985), шунгитовые породы брекчиевой текстуры занимают более половины (59 %) объёма Максовского месторождения и сосредоточены в основном в его верхней части. Вниз по разрезу брекчированные разновидности постепенно сменяются на породы массивной текстуры, суммарная доля которых составляет около 41 % (рисунки 26, 27). Таким образом, отработка Максовского месторождения на ближайшие 10–15 лет будет связана с добычей и переработкой шунгитовых пород брекчиевой текстуры, которые характеризуются максимальными вариациями состава и свойств.

В связи с этим необходимо проводить обогащение шунгитового сырья, основным элементом которого должно являться выделение и концентрирование массивных шунгитовых пород и обломочной составляющей пород прожилковой и брекчиевой текстуры, что позволит не только свести к минимуму вариации химического состава и свойств конечного шунгитового продукта, но и повысить содержание в нём углерода. Это подтверждается результатами эксперимента по селективному изучению обломочной составляющей шунгитовых брекчий, согласно которым химический состав большинства образцов выделенной под бинокуляром монофракции характеризуется более высоким содержанием углерода и значительно меньшей концентрацией оксида железа в сравнении с исходной брекчированной породой (таблица 6). Вариации химического состава, связанные с дифференцированным характером распределения криптокристаллического кварца и ШУ, наиболее значительно проявлены в шунгитовых породах, локализованных в северо-западной части месторождения, и в будущем могут быть сведены к минимуму посредством его селективной отработки.

В то же время, полученные в результате отходы обогащения (хвосты), представленные жильным кварцем и цементной составляющей шунгитовых брекчий, могут рассматриваться как новый источник минерального кварцевого сырья в составе шунгитовых пород, детальное изучение особенностей состава и структуры которого является темой отдельного исследования.

Важным элементом обогащения шунгитовых пород должно являться выделение сульфидов, развитых в виде прожилков, тонкой вкрапленности и миндалевидных включений, что особенно актуально при использовании шунгитовых пород в водоподготовке (Рафиенко, Юшина, 2013).

Учитывая контрастные оптические свойства всех основных минеральных компонентов шунгитовых пород (тёмно-серая обломочная составляющая пород прожилковой и брекчиевой текстуры; кварцевый цемент брекчий белого или насыщенно чёрного цвета; включения, жилы и прожилки молочно-белого и дымчатого кварца, а также сульфиды жёлтого цвета), для их разделения можно предложить *метод оптической сепарации («фотометрический»)*. Данный метод основан на анализе яркостных или цветовых характеристик минеральных компонентов, составляющих исходную породу (цвета, отражательной способности), с помощью оптико-электронных систем машинного зрения (Седелникова, Романчук, 2011). Работа современных фотометрических сепараторов строится на прохождении кускового сепарируемого материала на ленте через хорошо освещённую зону измерения, в которой специальные цифровые камеры фиксируют цветное изображение объекта и передают его на высокоскоростной компьютер. Далее с помощью специальной программы производится обработка, анализ изображения и сравнение цветовых характеристик объекта с заданным признаком разделения; после принятия программой соответствующего решения происходит отделение объекта от общего потока породы с помощью определённого исполнительного механизма (Рябкин и др., 2014).

5.1 Методика исследований

Анализ возможности применения метода оптической сепарации для обогащения шунгитового сырья, а также попутного выделения кварца и сульфидов из пород прожилковой и брекчиевой текстуры, проводился с помощью экспериментальной установки для цветового анализа статичных объектов, разработанной на кафедре оптико-электронных приборов и систем Университета ИТМО (Алехин и др., 2014). Установка представляет собой образец оптико-электронной системы экспресс-анализа руд твердых полезных ископаемых оптическим методом. Основными элементами данной установки являются узел освещения, включающий в себя два протяжённых источника излучения, узел регистрации (цифровая фотокамера), с помощью которого получают изображение объекта, а также узел управления и анализа данных, представляющий собой персональный компьютер со специализированным программным обеспечением и обеспечивающий функционирование системы цветового анализа и синхронизацию работы всех её элементов (Горбунова и др., 2014).

Для экспериментальных исследований были отобраны образцы шунгитовой породы прожилковой текстуры с разветвлённой системой белых кварцевых прожилков мощностью 2–7

мм, а также образцы шунгитовой брекчии, с преимущественно шунгит-кварцевым цементом. Выбор черноцементной брекчии был обусловлен необходимостью оценки принципиальной возможности отделения чёрного цемента, достаточно распространённого в породах брекчиевой текстуры, от тёмно-серой обломочной составляющей. В прожилках и цементе брекчий присутствовали включения пирита размером 1–5 мм. Крупность изученных образцов составляла +40, -40+20, -20+10, -10+5, -5+3 и -3+1 мм. Для удаления пыли, образовавшейся при дроблении породы, все образцы были промыты в холодной водопроводной воде.

В качестве источников освещения образцов в работе использовались матрицы белых люминесцентных светодиодов теплого свечения (видимая область спектра).

Цель эксперимента заключалась в изучении возможности выделения на поверхности отобранных образцов областей, принадлежащих обломочной составляющей шунгитовых пород прожилковой и брекчиевой текстуры, кварцу и сульфидам. Задачей эксперимента являлось получение, обработка и анализ изображений поверхности образцов (по два изображения каждого образца с разных сторон).

В силу особенностей параметров отражения описанных основных минеральных компонентов шунгитовых пород, в данной работе анализировались черно-белые изображения представленных образцов. При обработке полученных изображений выделялись светлые области, принадлежащие кварцевым жилам и прожилкам, а также включениям сульфидов; тёмно-серые области обломочной составляющей пород прожилковой и брекчиевой текстуры; темные области чёрного шунгит-кварцевого цемента брекчированных пород. Над изображениями также проводилась процедура выделения структуры объекта, направленная на определение возможных признаков разделения областей данных минеральных компонентов (анализ канала светлоты полученных изображений).

Помимо этого, при обработке изображений каждого образца рассчитывались значения относительной площади областей кварца и сульфидов P_{qs} :

$$P_{qs} = (S_{qs}/S_0) * 100 \%,$$

где S_{qs} – площадь области изображения образца, предположительно принадлежащая кварцу или сульфидам, S_0 – площадь изображения образца.

Все исследования и расчёты были проведены совместно с сотрудниками Университета ИТМО Чертовым А.Н., Горбуновой Е.В. и Алёхиным А.А.

5.2 Исследование возможностей оптической сепарации шунгитовых пород

На рисунке 44 показаны результаты выделения светлых областей кварца и сульфидов на поверхности различных по крупности образцов шунгитовой породы прожилковой текстуры.

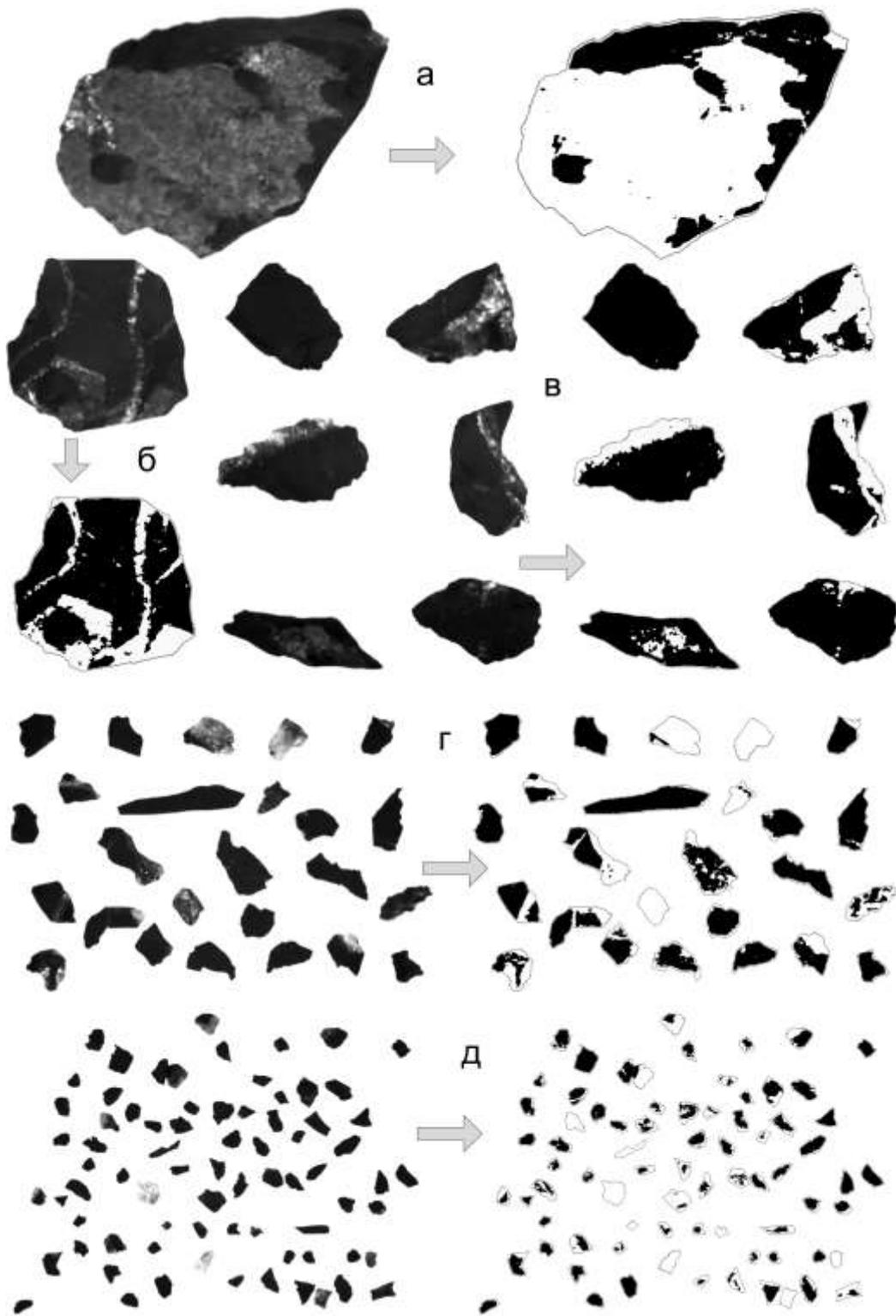


Рисунок 44. Результаты выделения кварца и сульфидов на образцах шунгитовой породы прожилковой текстуры различной крупности: а – $-40+20$ мм, б – $-20+10$ мм, в – $-10+5$ мм, г – $-5+3$ мм д – $-3+1$ мм

Первое изображение образца является исходным, а второе построено по результатам обработки исходного: светлые области кварцевых жил и прожилков, а также сульфидов, на обработанном изображении окрашены белым светом, а области обломочной составляющей – черным.

Как показали результаты эксперимента, белый кварц в виде различных по мощности прожилков и мелких включений очень хорошо выделяется на объектах любой крупности. Относительно мощные прожилки и мелкие единичные светлые кварцевые включения можно выделить простым фильтром без больших временных и программных затрат на обработку; они выражаются в увеличении доли светлых областей. Маломощные и непротяжённые прожилки эффективно выделяются как при помощи простого фильтра, так и при анализе структуры изображения; в то же время они значительно влияют на процент светлых областей для объектов малой крупности (менее 5 мм). Для больших объектов, при наличии в них тонких прожилков, процент светлых областей изменяется мало, поэтому для их регистрации необходимо выработать отдельный критерий. Области поверхности, содержащие мелкие скопления сульфидов, отличаются более светлым оттенком, чем «чистые» области вмещающей однородной породы (обломочной составляющей), и хорошо выделяются простым фильтром. Однако на больших объектах (крупности более 20 мм) резкие грани также могут выделяться как области, содержащие сульфиды.

Результаты обработки изображений образца черноцементной шунгитовой брекчии представлены на рисунке 45. На рисунке белым цветом выделены светлые области кварца и сульфидов (рисунок 45в), а также области чёрного шунгит-кварцевого цемента (рисунок 45г). Также были рассчитаны относительные площади указанных областей на поверхностях образца.

Чёрный шунгит-кварцевый цемент брекчированных пород характеризуется более темными оттенками, чем кварц жил и прожилков, вследствие чего выделение данной минеральной составляющей методом оптической сепарации является более сложной задачей. Основным отличительным оптическим признаком, позволяющим проводить отделение чёрного шунгит-кварцевого цемента от тёмно-серой обломочной составляющей брекчий, является его стеклянный блеск и более тёмный (насыщенно черный) цвет (Садовничий и др., 2016). Вследствие этого, чёрный шунгит-кварцевый цемент можно выделить на снимке объекта как при помощи фильтра, так и методом структурного анализа изображения (в данном случае время обработки возрастает в 3–5 раз и программа обработки усложняется).

Полученные результаты расчёта значений показателя P_{qs} позволяют определить примерное соотношение минеральных компонентов в образцах шунгитовых пород прожилковой текстуры (таблица 17). Серым цветом в таблице отмечены образцы с повышенным содержанием кварца и сульфидов, для которых значение $P_{qs} > 20$ %. Таким образом, P_{qs} является показателем, позволяющим определить однородность строения шунгитовой породы и просчитать её сырьевую ценность. Значение P_{qs} , соответствующее шунгитовой породе с определённым содержанием включений кварца и сульфидов, при обогащении шунгитового сырья может являться величиной порога разделения материала.

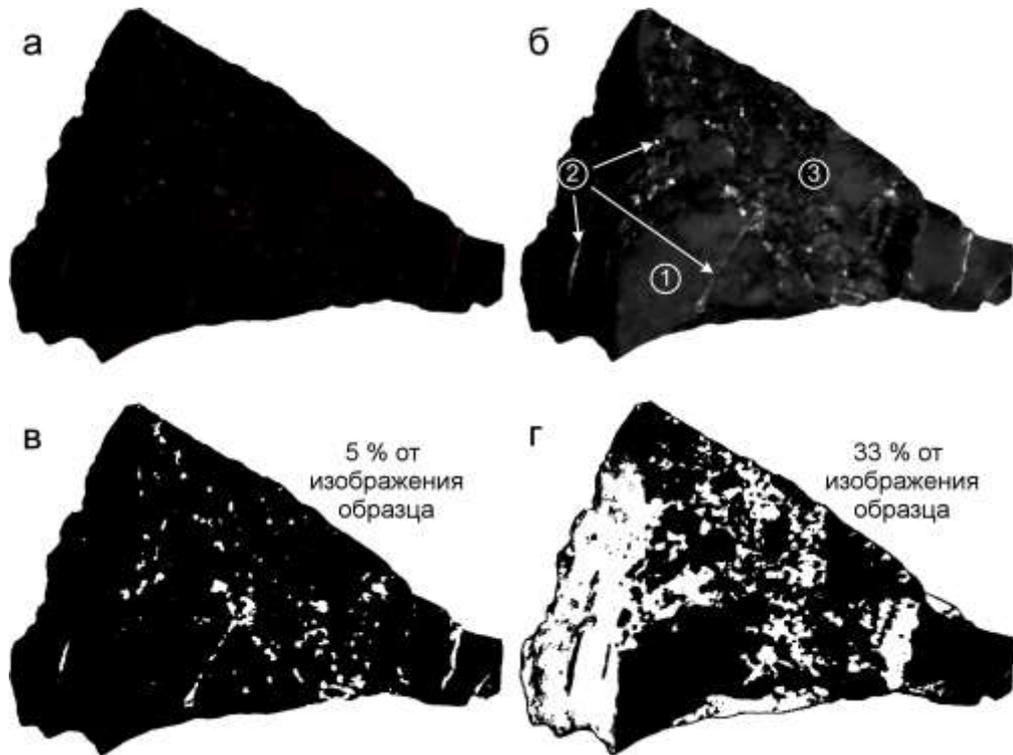


Рисунок 45. Изображение образца черноцементной шунгитовой брекчии крупностью +40 и результаты его анализа: а – изображение одной стороны образца породы; б – откорректированное для наглядности изображение образца с указанием областей минеральных компонентов (1 – обломочная составляющая брекчии, 2 – тонкие кварцевые прожилки и включения сульфидов, 3 – цемент шунгитовой брекчии); в – выделенные на изображении образца светлые области кварца и сульфидов; г – выделенные на изображении образца области чёрного шунгит-кварцевого цемента

Таблица 17. Значения P_{qs} для образцов шунгитовой породы прожилковой текстуры крупности -20+10

№ образца	P_{qs} , %								
1	26	9	26	17	45	25	9	33	41
2	68	10	21	18	24	26	25	34	62
3	12	11	17	19	42	27	25	35	49
4	37	12	12	20	52	28	13	36	22
5	14	13	26	21	5	29	31	37	47
6	21	14	29	22	25	30	25	38	42
7	7	15	5	23	12	31	12	39	31
8	24	16	17	24	30	32	12	40	50

Анализ канала светлоты (*светлота* – одна из основных характеристик цвета, определяемая как субъективная яркость участка изображения, отнесённая к субъективной яркости поверхности, воспринимаемой человеком как белая) полученных изображений показал, что изученные минеральные компоненты шунгитовых пород отчётливо разделяются по значению данного параметра. Чёрный шунгит-кварцевый цемент брекчированных пород характеризуется значениями светлоты 0–8 %; тёмно-серая обломочная составляющая – 8–20 %; светлые области сульфидов и кварца – более 20 % (рис. 46).

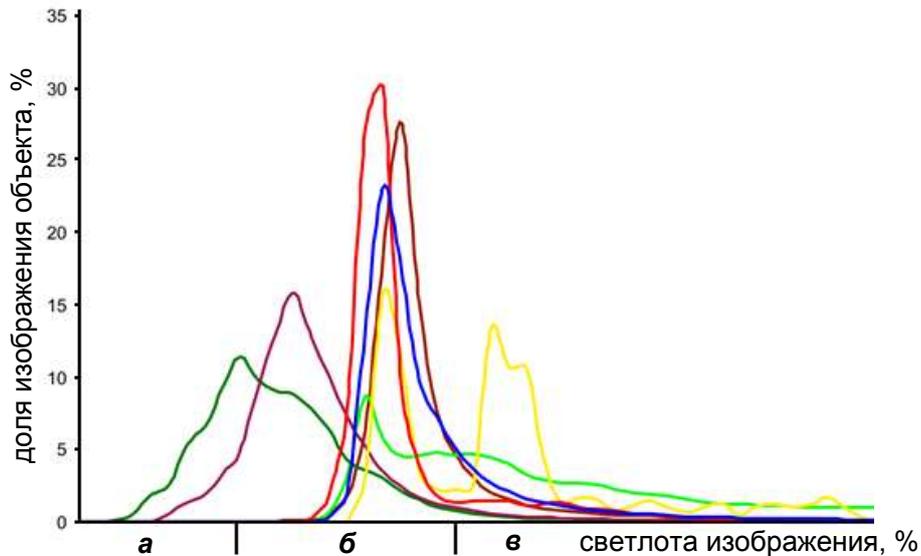


Рисунок 46. Гистограммы светлоты ряда изученных образцов шунгитовых пород: а – интервал значения светлоты, соответствующий чёрному шунгит-кварцевому цементу брекчий, б – тёмно-серой обломочной составляющей, в – светлым областям кварца и сульфидов

5.3 Выводы

Проведённые исследования показали, что метод оптической сепарации, в силу контрастности оптических характеристик основных минеральных компонентов шунгитовых пород, может рассматриваться как весьма перспективный метод в обогащении шунгитового сырья и выделении из пород кварца и сульфидов. Представляется необходимым проведение дальнейших более детальных исследований в данном направлении с целью выработки определённой технологической схемы по переработке шунгитовых пород. Следует отметить, что применение данного метода возможно непосредственно на разрабатываемом месторождении, что позволит на месте проводить сепарацию раздробленного материала шунгитовых пород и выделять несколько групп минерального сырья.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведённые исследования подтвердили высокий уровень неоднородности химического состава, а также структурных параметров ШУ и кварца шунгитовых пород Максовского месторождения. Главной причиной, вызвавшей столь существенные вариации состава и свойств шунгитовых пород, является многостадийный характер формирования Максовского месторождения, сопряжённый с неравномерным проявлением и внутренней дифференциацией каждого геологического процесса.

На основании полученных результатов детальных геолого-минералогических исследований шунгитовых пород Максовского месторождения можно сделать следующие выводы о причинах изменчивости качественных показателей шунгитового сырья.

Существенные вариации содержания углерода и кремнезёма в шунгитовых породах различной текстуры тесно связаны с неоднородностью их строения, проявленной на макро- и микроуровне. Неравномерное развитие в шунгитовых породах наложенной прожилково-цементной сульфидно-кварцевой минерализации и дифференцированный характер распределения кварца и ШУ в массивных шунгитовых породах и обломочной составляющей пород прожилковой и брекчиевой текстуры, являются основными причинами вариаций химического состава минерального сырья, получаемого при переработке шунгитовых пород Максовского месторождения.

Структурная неоднородность кварца и углерода шунгитовых пород отражает существование их нескольких морфологических разновидностей, образованных на разных стадиях формирования Максовского месторождения. Первичный по генезису терригенно-хемогенный кварц массивных шунгитовых пород характеризуется минимальными значениями степени совершенства кристаллической структуры. Пневматолитово-гидротермальный кварц прожилков и цемента брекчий, обладает более совершенным кристаллическим строением и может рассматриваться как новый тип минерального сырья в составе шунгитовых пород. Однородность фазового состава углерода шунгитовых пород закономерно нарушается при переходе от пород массивной и прожилковой текстуры к брекчированным разновидностям.

Редкоземельная и редкометалльная минерализация шунгитовых пород незначительна и не представляет самостоятельного практического интереса. Большая часть элементов-примесей (REE, Li, Be, Ga, Rb, Zr и др.) входит в состав серицита и ряда минералов акцессорной фазы (монацит, апатит, циркон и др.), образованной в результате поступления терригенного алеврито-глинистого материала на стадии формирования органо-минерального протовещества шунгитовых пород. С проявлением эпигенетических пневматолитово-гидротермальных процессов в значительной степени связан привнос ряда лёгких РЗЭ (в составе монацита), а

также халько- и сидерофильных элементов (Fe, Cu, Zn, Pb, Cd, Mn, Cr и др.) в составе пирита, халькопирита, сфалерита, галенита и других минералов.

Одним из возможных способов повышения качества шунгитового сырья может являться дезинтеграция и выделение из общей массы пород наиболее однородного материала, представленного массивными шунгитовыми породами и обломочной составляющей пород прожилковой и брекчиевой текстуры. Контрастные оптические свойства основных минеральных компонентов шунгитовых пород дают возможность использовать для их эффективного разделения метод оптической сепарации.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ТГ – термогравиметрия

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ДТА – дифференциальный термический анализ

ИК – индекс кристалличности

КРС – (спектроскопия) комбинационного рассеяния света

мас. % – массовые проценты

ОС – Онежская структура

ОКР – область когерентного рассеяния

ПО – предел обнаружения

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

РЗЭ – редкоземельные элементы

СКС – совершенство кристаллического строения

СТА – синхронный термический анализ

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ШВ – шунгитовое вещество

ШУ – шунгитовый углерод (шунгит)

BSE-детектор – детектор отражённых электронов

ICP-MS – масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

S – величина стандартного отклонения

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алешина, Л.А. Рентгенография кристаллов / Л.А. Алешина, О.Н. Шиврин. – Петрозаводск: ПетрГУ, 2004. – 320 с.
2. Алёхин, А. А. Оптико-электронная система экспресс-анализа руд твердых полезных ископаемых оптическим методом / А.А. Алёхин, Е.В. Горбунова, В.В. Коротаев, А.М. Ольховский, Д.Б. Петухова, А.Н. Чертов // Изв. высш. уч. зав. Сер. Приборостроение. – 2013. – Т. 56. – № 11. – С. 15–20.
3. Ананьева, Л.Г. Минералого-геохимическое изучение кварцитов Антоновской группы месторождений / Л.Г. Ананьева, М.В. Коровкин // Известия Томского политехнического университета. – 2003. – Т. 306. – № 3. – С. 50–55.
4. Ануфриева, С.И. Комплексное изучение шунгитсодержащих и шунгитовых пород участка «Полежаевский» Зажогинского месторождения / С.И. Ануфриева, Е.Г. Ожогина // Материалы международного совещания «Современные методы технологической минералогии в процессах комплексной и глубокой переработки минерального сырья». – Петрозаводск, 2012. – С. 238–240.
5. Ануфриева, С.И. Оценка возможности использования природного материала – шунгита для очистки нефтесодержащих стоков / С.И. Ануфриева, В.И. Исаев, Ю.Н. Лосев, И.О. Крылов, И.Г. Луговская, В.П. Николаева, Н.М. Конышев // Углеродсодержащие формации в геологической истории. Труды международного симпозиума. – Петрозаводск, 2000. – С.156–161.
6. Ануфриева, С.И. Особенности минералого-аналитического изучения природных типов шунгитовых пород / С.И. Ануфриева, Е.Г. Ожогина // Значение исследований технологической минералогии в решении задач комплексного освоения минерального сырья. Сборник статей по материалам докладов II Российского семинара по технологической минералогии. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2007. – С. 135–145.
7. Атлас текстур и структур шунгитоносных пород Онежского синклинория / Н.С. Бискэ, П.В. Медведев, В.А. Мележик, А.Е. Ромашкин, Д.В. Рычанчик, М.М. Филиппов; под ред. М.М. Филиппова, В.А. Мележика. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2006. – 80 с.
8. Афанасьева, Е.Н. Пространственно временные соотношения постседиментационных геологических процессов на Зажогинском месторождении / Е.Н. Афанасьева // Органическое вещество шунгитоносных пород Карелии (генезис, эволюция, методы

- изучения) / М.М. Филиппов, А.И. Голубев, П.В. Медведев и др. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 1994. – С. 98–103.
9. Ахмедов, А.И. Закрытые металлоносные углеродаккумулирующие системы вулканогенно-осадочных бассейнов раннего протерозоя Балтийского щита / А.И. Ахмедов // Региональная геология и металлогения. – 1995. – № 4. – С. 122–135.
 10. Берёзкин, В.И. О сажевой модели происхождения карельских шунгитов / В.И. Берёзкин // Геология и геофизика. – 2005. – Т. 46. – № 10. – 1093–1101.
 11. Бетехтин, А.Г. Курс минералогии / А.Г. Бетехтин. – М.: Государственное Издательство геологической литературы, 1951. – 542 с.
 12. Бискэ, Г.С. Строение и история котловины Онежского озера / Г.С. Бискэ, Г.Ц. Лак, А.Д. Лукашов и др. – Петрозаводск: Карелия, 1971. – 74 с.
 13. Бискэ, Н.С. Углеродисто-кремнистые секрции в максовитах / Н.С. Бискэ // Минералогия, петрология и минерагения докембрийских комплексов Карелии. Материалы юбилейной научной сессии, посвященной 45-летию Института геологии КарНЦ РАН и 35-летию Карельского отделения. – Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2007. – С. 10–14.
 14. Борисов, П.А. Карельские шунгиты / П.А. Борисов: Госиздат КФССР. – Петрозаводск, 1956. – 92 с.
 15. Борисов, П.А. Высокремнистые шунгитовые породы Карелии / П.А. Борисов // Вопросы геологии и закономерности размещения полезных ископаемых Карелии. – Петрозаводск: Карельское книжное издательство, 1966. – С. 61–64.
 16. Борунова, А.Б. Низкотемпературный механохимический синтез наноразмерного карбида кремния / А.Б. Борунова, А.Н. Стрелецкий, С.Н. Мудрецова, А.В. Леонов, П.Ю. Бутягин // Коллоидный журнал. – 2011. – Т. 73. – № 5. – С. 599–607.
 17. Булах, А.Г. Общая минералогия / А.Г. Булах. – СПб: Издательство С.-Петербургского университета, 1999. – 356 с.
 18. Волкова, И.Б. О новых растительных структурах в шунгитах Карелии / И.Б. Волкова, М.В. Богданова // ДАН СССР. – 1983. – Т. 270. – № 2. – С. 410–414.
 19. Галдобина, Л.П. Колонии древних водорослей в песчано-глинистых породах района пос. Бесовец КАСССР / Л.П. Галдобина, Е.М. Михайлюк // Остатки организмов и проблематика протерозойских образований Карелии. – Петрозаводск: КФАН СССР, 1966. – С. 26–29.
 20. Гарбар, Д.И. Стратиграфия. Верхний протерозой. Йотнийская серия. Верхнепротерозойские (постиотнийские) магматические образования / Д.И. Гарбар // Геология СССР. – М.: Недра, 1971. – Т. I. – С. 64–81.

21. Геология Карелии / Под ред. В.А. Соколова. – Л.: Наука, 1987. – 231 с.
22. Геология шунгитоносных вулканогенно-осадочных образований протерозоя Карелии / Под ред. В.А. Соколова. – Петрозаводск: Карелия, 1982. – 208 с.
23. Годовиков, А.А. Минералогия / А.А. Годовиков. – М.: Недра, 1983. – 647 с.
24. Голубев, А.И. Геохимия черносланцевых комплексов нижнего протерозоя Карело-Кольского региона / А.И. Голубев, А.М. Ахмедов, Л.П. Галдобина. – Л.: Наука, 1983. – 193 с.
25. Голубев, А.И. Вепсийский магматический комплекс / А.И. Голубев, В.С. Куликов // Онежская палеопротерозойская структура (геология, тектоника, глубинное строение и минерагения) / З.Л. Афанасьева, А.М. Ахмедов, Е.С. Богомолов и др. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2011. – С. 121–123.
26. Голубев, А.И. Заонежский долерит-базальтовый комплекс / А.И. Голубев, В.С. Куликов // Онежская палеопротерозойская структура (геология, тектоника, глубинное строение и минерагения) / З.Л. Афанасьева, А.М. Ахмедов, Е.С. Богомолов и др. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2011. – С. 87–91.
27. Голубев, А.И. Сумий / А.И. Голубев, С.А. Светов, В.И. Коросов, А.И. Светова, М.М. Лавров, Н.Н. Трофимов, Т.Н. Назарова // Онежская палеопротерозойская структура (геология, тектоника, глубинное строение и минерагения) / З.Л. Афанасьева, А.М. Ахмедов, Е.С. Богомолов и др. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2011. – С. 32–50.
28. Голубев, А.И. Благороднометальная минерализация углеродистых формаций протерозоя Онежской структуры Карелии / А.И. Голубев, А.Е. Ромашкин, Д.В. Рычанчик // Золото Фенноскандинавского щита: Материалы международной конференции. – Петрозаводск, 2013. – С. 36–42.
29. Голубев, А.И. Благороднометалльная и сопутствующая минерализация углеродистой формации Онежской структуры / А.И. Голубев, А.Е. Ромашкин, Д.В. Рычанчик // Геология и полезные ископаемые Карелии. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2013. – Вып. 16. – С. 81–89.
30. Голубев, А.И. Пудожгорский долерит-габбродиоритовый комплекс / А.И. Голубев, Н.Н. Трофимов // Онежская палеопротерозойская структура (геология, тектоника, глубинное строение и минерагения) / З.Л. Афанасьева, А.М. Ахмедов, Е.С. Богомолов и др. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2011. – С. 63–67.
31. Голубев, Е.А. Глобулярное строение высших антраксолитов по данным сканирующей зондовой микроскопии / Е.А. Голубев // ДАН. – 2009. – Т. 425. – № 4. – С. 519–521.

32. Голубев, Е.А. Электрофизические свойства и структурные особенности шунгита (природного наноструктурированного углерода) / Е.А. Голубев // Физика твёрдого тела. – 2013. – Т. 55. – В. 5. – С. 995–1002.
33. Голубев, Е.А. Микроминеральные фазы в высокоуглеродистых шунгитах Карелии / Е.А. Голубев, В.Н. Филиппов // Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества / Под ред. Н.П. Юшкина, А.М. Асхабова, В.И. Ракина. – СПб.: Наука, 2005. – С. 337–354.
34. Горбунова, Е.В. Адаптивный алгоритм цветового анализа минеральных объектов / Е.В. Горбунова, В.В. Коротаев, Д.Б. Петухова, А.Н. Чертов // Информационно-измерительные и управляющие системы. – 2014. – Т. 12. – № 7. – С. 25–31.
35. Горлов, В.И. Онежские шунгиты (геология, генезис, прогнозная оценка): автореф. дис. ... канд. геол.-минер. наук: 25.00.01 / Горлов Валерий Иванович. – Л., 1984. – 20 с.
36. Зайденберг, А.З. К вопросу о металлогении вулканогенно-осадочных шунгитовых пород Заонежья / А.З. Зайденберг, Н.Н. Рожкова, В.В. Ковалевский, Л.П. Галдобина // Метаморфизм вулканогенно-осадочных месторождений. Тезисы докладов международной конференции. – Петрозаводск, 1996. – С. 77.
37. Занин, Ю.Н. Редкоземельные элементы в баженовской свите Западно-Сибирского осадочного бассейна / Ю.Н. Занин, А.Г. Замирайлова, В.Г. Эдер, В.О. Красавчиков // Литосфера. – 2011. – № 6. – С. 38–54.
38. Иванкин, П.Ф. Шунгиты: проблемы генезиса и классификации нового вида углеродистого сырья / П.Ф. Иванкин, Л.П. Галдобина, Ю.К. Калинин // Сов. Геология. – 1987. – № 12. – С. 40–47.
39. Иванова, В.П. Термический анализ минералов и горных пород / В.П. Иванова, Б.К. Касатов, Т.Н. Красавина, Е.Л. Розина. – Л.: Недра, 1974. – 399 с.
40. Иващенко, В.И. Золото и платина Карелии: формационно-генетические типы оруденения и перспективы / В.И. Иващенко, А.И. Голубев. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2011. – 369 с.
41. Изойтко, В.М. Технологическая минералогия и оценка руд / В.М. Изойтко. – СПб.: Наука, 1997. – 532 с.
42. Интерпретация геохимических данных: учеб. пособие / Е.В. Скляр, Д.П. Гладкочуб, Т.В. Донская и др. – М.: Интермет Инжиниринг, 2001. – 288 с.
43. Кабата-Пендиас, А. Микроэлементы в почвах и растениях: пер. с англ. / А. Кабата-Пендиас, Х. Пендиас. – М.: Мир, 1989. – 439 с.

44. Калинин, Ю.К. Классификация шунгитовых пород / Ю.К. Калинин // Шунгиты – новое углеродистое сырьё / Э.А. Ауниньш, Р.И. Бельская, Л.П. Галдобина и др. – Петрозаводск: Карелия, 1984. – С. 4–16.
45. Калинин, Ю.К. Шунгиты Карелии – для новых стройматериалов, в химическом синтезе, газоочистке, водоподготовке и медицине / Ю.К. Калинин, А.И. Калинин, Г.А. Скоробогатов. – СПб.: УНЦХ СПбГУ, ВВМ, 2008. – 219 с.
46. Калинин, Ю.К. Шунгитовые породы и базиты: особенности совместного генезиса / Ю.К. Калинин, В.В. Ковалевский // Геология и полезные ископаемые Карелии. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2014. – Вып. 17. – С. 94–103.
47. Картенко, Н.Ф. О влиянии условий образования и примесей на параметры элементарной ячейки природного кварца / Н.Ф. Картенко, Г.А. Сидеренко, С.Г. Соломкина, А.С. Дубыкина // Рентгенография минерального сырья. – М.: Недра, 1971. – № 8. – С. 8–41.
48. Ковалевский, В.В. Надмолекулярная и молекулярная структуры шунгитового вещества / В.В. Ковалевский // Органическое вещество шунгитоносных пород Карелии (генезис, эволюция, методы изучения) / М.М. Филиппов, А.И. Голубев, П.В. Медведев и др. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 1994. – С. 129–135.
49. Ковалевский, В.В. Углеродистое вещество шунгитовых пород: структура, генезис, классификация: автореф. дис. ... докт. геол.-мин. наук: 25.00.05 / Ковалевский Владимир Викторович. – Петрозаводск, 2007. – 39 с.
50. Ковалевский, В.В. Шунгит или высший антраксолит? / В.В. Ковалевский // Записки РМО. – 2009. – № 5. – С. 97–105.
51. Ковалевский, В.В. Шунгитовые породы и новые наноразмерные материалы в наукоёмких технологиях / В.В. Ковалевский // Органическая минералогия: Материалы IV Российского совещания с международным участием. – Черноголовка, 2013. – С. 50–52.
52. Ковалевский, В.В. Разработка и внедрение инновационных подходов в использовании шунгитовых пород / В.В. Ковалевский, Ю.К. Калинин, В.В. Щипцов // Промышленные минералы: проблемы прогноза, поисков, оценки и инновационные технологии освоения месторождений. Материалы международной конференции. – Казань, 2015. – С. 320–324.
53. Коросов, В.И. Сариолий / В.И. Коросов, В.И. Робонен, Т.Н. Назарова // Онежская палеопротерозойская структура (геология, тектоника, глубинное строение и минерогения) / З.Л. Афанасьева, А.М. Ахмедов, Е.С. Богомолов и др. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2011. – С. 50–52.
54. Кривандин, А.В. Характеристика минеральной фазы шунгитовых пород методом МУРР / А.В. Кривандин, А.Б. Соловьева, О.В. Шаталова, Н.Н. Рожкова // Труды

- международного симпозиума «Углеродсодержащие формации в геологической истории». – Петрозаводск, 2000. – С.115–116.
55. Крупеник, В.А. Строение разреза Онежской структуры по данным бурения ОПС / В.А. Крупеник, А.М. Ахмедов, К.Ю. Свешникова // Онежская палеопротерозойская структура (геология, тектоника, глубинное строение и минерагения) / З.Л. Афанасьева, А.М. Ахмедов, Е.С. Богомолов и др. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2011. – С. 172–190.
 56. Кузнецов, С.К. Особенности качества жильного кварца уральских месторождений / С.К. Кузнецов, В.П. Лютоеv, С.Н. Шанина, Е.Н. Светова, Н.В. Сокерина // Известия Коми научного центра УрО РАН. – 2011. – № 4(8). – С. 65–72.
 57. Кулешевич, Л.В. Благороднометалльная минерализация в щелочных метасоматитах Средней Падмы Онежской структуры / Л.В. Кулешевич, А.И. Голубев // Геология и полезные ископаемые Карелии. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2011. – Вып. 14. – С. 113–127.
 58. Кулешевич, Л.В. Минералы и источники редкоземельных элементов в Карелии / Л.В. Кулешевич, А.В. Дмитриева // Ученые записки Петрозаводского государственного университета. – 2012. – № 4. – С. 62–66.
 59. Куликов, В.С. Обзорная геологическая карта Онежской структуры / В.С. Куликов, П.В. Медведев, А.И. Голубев // Онежская палеопротерозойская структура (геология, тектоника, глубинное строение и минерагения) / З.Л. Афанасьева, А.М. Ахмедов, Е.С. Богомолов и др. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2011. – С. 19–23.
 60. Куликов, В.С. Суйсарский горизонт (суйсарский пикрит-базальтовый комплекс) / В.С. Куликов, С.А. Светов, А.И. Голубев // Онежская палеопротерозойская структура (геология, тектоника, глубинное строение и минерагения) / З.Л. Афанасьева, А.М. Ахмедов, Е.С. Богомолов и др. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2011. – С. 91–104.
 61. Куликова, В.В. Архейские образования Водлозерского блока / В.В. Куликова // Онежская палеопротерозойская структура (геология, тектоника, глубинное строение и минерагения) / З.Л. Афанасьева, А.М. Ахмедов, Е.С. Богомолов и др. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2011. – С. 23–28.
 62. Купряков, С.В. Геология и генезис шунгитовых пород Зажогинского месторождения / С.В. Купряков // Органическое вещество шунгитоносных пород Карелии (генезис, эволюция, методы изучения) / М.М. Филиппов, А.И. Голубев, П.В. Медведев и др. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 1994. – С. 93–98.

63. Купряков, С.В. Отчет о результатах предварительной разведки Зажогинского месторождения шунгитовых пород, проведенной в 1974–1976 гг. [Рукопись] / С.В. Купряков, Н.В. Леденёва. – Петрозаводск. – 1976.
64. Купряков, С.В. Отчет о результатах геологоразведочных работ, проведенных на Зажогинской залежи Зажогинского месторождения шунгитовых пород в 1988 г. (по заказу Карельского филиала академии наук) [Рукопись] / С.В. Купряков, В.П. Михайлов. – Петрозаводск. – 1988.
65. Лазарев, Д.А. Об определении размеров областей когерентного рассеяния кристаллов кварца в глинистых системах / Д.А. Лазарев, О.Н. Каныгина // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2012. – № 4 (140). – С. 221–225.
66. Леонов, М.Г. Тектоника / М.Г. Леонов, В.С. Куликов, Д.С. Зыков, С.Ю. Колодяжный, А.В. Полещук // Онежская палеопротерозойская структура (геология, тектоника, глубинное строение и минерагения) / З.Л. Афанасьева, А.М. Ахмедов, Е.С. Богомоллов и др. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2011. – С.127–170.
67. Луговская, И.Г. Минералого-технологические критерии оценки тонкодисперсного рудного и нерудного сырья (океанические железомарганцевые руды и шунгитовые породы): автореф. дис. ... докт. геол.-мин. наук: 25.00.05 / Луговская Ирина Германовна – М., 2007 – 48 с.
68. Луговская, И.Г. Глубокая очистка водных растворов от фенола с использованием шунгитовой породы / И.Г. Луговская, С.И. Ануфриева, Н.Д. Герцева, А.В. Крылова // Прикладная химия. – 2003. – Т. 76. – № 8. – С. 1273–1276.
69. Луговская, И.Г. Минералогические критерии технологической оценки нетрадиционных видов полезных ископаемых / И.Г. Луговская, Е.Г. Ожогина, В.Т. Дубинчук, С.И. Ануфриева // Разведка и охрана недр. – 2005. – № 4. – С. 36–38.
70. Макарихин, В.В. Расчленение и корреляция ятулия стратотипической местности (нижний протерозой Карелии) / В.В. Макарихин, П.В. Медведев, Ю.И. Сацук // Очерки геологии докембрия Карелии. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 1995. – С. 72–83.
71. Медведев, П.В. Неопротерозой (венд) / П.В. Медведев // Онежская палеопротерозойская структура (геология, тектоника, глубинное строение и минерагения) / З.Л. Афанасьева, А.М. Ахмедов, Е.С. Богомоллов и др. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2011. – С. 124, 125.
72. Медведев, П.В. Вепсий / П.В. Медведев, А.И. Голубев, В.С. Куликов // Онежская палеопротерозойская структура (геология, тектоника, глубинное строение и

- минерагения) / З.Л. Афанасьева, А.М. Ахмедов, Е.С. Богомолов и др. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2011. – С. 119–124.
73. Медведев, П.В. Схема строения ятулийского надгоризонта, выбор опорных разрезов / П.В. Медведев, В.В. Макарихин, Д.В. Рычанчик // Онежская палеопротерозойская структура (геология, тектоника, глубинное строение и минерагения) / З.Л. Афанасьева, А.М. Ахмедов, Е.С. Богомолов и др. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2011. – С. 52–61.
74. Мигдисов, А.А. Распространённость редкоземельных элементов в главных литологических типах пород осадочного чехла Русской платформы / А.А. Мигдисов, Ю.А. Балашов, И.В. Шарков, О.Г. Шерстенников, А.Б. Ронов // Геохимия. – 1994. – № 6. – С. 789–803.
75. Михайлов, В.П. Отчёт о результатах детальной разведки Юго-Восточной (Максовской) залежи Зажогинского месторождения шунгитовых пород за 1982–1985 гг. [Рукопись] / В.П. Михайлов, С.В. Купряков. – Петрозаводск. – 1985.
76. Михайлов, В.П. Шунгитовые породы / В.П. Михайлов, А.Г. Леонтьев // Минерально-сырьевая база республики Карелия. Книга 2: Неметаллические полезные ископаемые. Подземные воды и лечебные грязи / В.П. Михайлов, А.Г. Леонтьев, Ю.Б. Голованов и др. – Петрозаводск: Карелия, 2006. – С. 113–123.
77. Мошников, И.А. Использование шунгитовых пород в создании радиоэкранирующих композиционных материалов / И.А. Мошников, В.В. Ковалевский, Т.Н. Лазарева, А.В. Петров // Геодинамика, магматизм, седиментогенез и минерагения северо-запада России: Материалы Всероссийской конференции. – Петрозаводск, 2007. – С. 272–274.
78. Общая стратиграфическая шкала нижнего докембрия России. Объяснительная записка / А.М. Ахмедов, Е.В. Бибилова, Ю.Б. Богданов и др. – Апатиты: Кольский научный центр РАН, 2012. – 13 с.
79. Онежская палеопротерозойская структура (геология, тектоника, глубинное строение и минерагения) / З.Л. Афанасьева, А.М. Ахмедов, Е.С. Богомолов и др. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2011. – 431 с.
80. Опалев, С.В. Экспериментальное исследование изменения структуры графита при механическом размоле / С.В. Опалев, Е.А. Беленков // Известия Челябинского научного центра. – 2004. – Выпуск 3 (24). – С. 27–30.
81. Панов, Н.Г. Повышение водостойкости трёхслойных древесно-стружечных плит на основе карбамидоформальдегидной смолы при введении наноразмерного шунгитового наполнителя в связующее / Н.Г. Панов, С.С. Рожков, А.В. Питухин // Ученые записки Петрозаводского государственного университета. – 2011. – № 8. – С. 88–92.

82. Перельман, А.И. Геохимия: учебник для геологических специальностей вузов / А.И. Перельман. – М.: Высшая школа, 1989. – 528 с.
83. Петтиджон, Ф.Дж. Осадочные породы / Ф.Дж. Петтиджон. – М.: Недра, 1981. – 751 с.
84. Разва, О.С. Оценка степени преобразования кварцитов методом рентгеновской дифракции / О.С. Разва, А.М. Ануфриенкова, М.В. Коровкин // Современные наукоемкие технологии. – 2014. – № 7. – С. 27–28.
85. Рафиенко, В.А. О механизме выщелачивания сульфидов из шунгитовых пород / В.А. Рафиенко // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2007. – № 9. – С. 38–48.
86. Рафиенко, В.А. Разработка технологии переработки шунгитовых пород с получением дисперсных шунгитовых концентратов высокого качества / В.А. Рафиенко, Т.И. Юшина // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2013. – № 10. – С. 102–110.
87. Рожков, С.С. Шунгитонаполненные композиции на основе смесей несовместимых термопластов полипропилена и полиэтилена: электрофизические свойства и структура поверхности / С.С. Рожков, В.А. Тимофеева, А.Б. Соловьёва, Н.Ф. Кедрина, И.А. Чмутин, Н.Н. Рожкова // Геология и полезные ископаемые Карелии. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2009. – Выпуск 12. – С. 148–155.
88. Рожкова, Н.Н. Нанокристаллы шунгитов / Н.Н. Рожкова. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2011. – 100 с.
89. Рожкова, Н.Н. Наноструктуры шунгитового углерода в природе, дисперсиях и гибридных материалах / Н.Н. Рожкова, А.А. Михайлина, С.С. Рожков // Геология и полезные ископаемые Карелии. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2014. – Выпуск 17. – С. 86–93.
90. Рожкова, Н.Н. Структурная однородность кварца шунгитовых пород / Н.Н. Рожкова, Р.В. Садовничий, А.А. Михайлина, И.С. Инина // Материалы XII Всероссийского Петрографического совещания с участием зарубежных ученых. – Петрозаводск, 2015. – С. 484–486.
91. Рожкова, Н.Н. Наноразмерные углерод и кварц шунгитовых пород / Н.Н. Рожкова, С.С. Рожков, А.А. Ковальчук, Р.В. Садовничий // Материалы V международной научной конференции «Наноструктурные материалы – 2016: Беларусь – Россия – Украина». – Минск, 2016. – С. 392–395.
92. Ромашкин, А.Е. Геохимия редкоземельных элементов углеродсодержащих пород заонежской свиты Онежской структуры / А.Е. Ромашкин, Д.В. Рычанчик, А.И. Голубев // Геология и полезные ископаемые Карелии. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2011. – Выпуск 14. – С. 163–176.

93. Ромашкин, А.Е. Геохимия РЗЭ углеродсодержащих пород Онежской структуры / А.Е. Ромашкин, Д.В. Рычанчик, А.И. Голубев // Геология и полезные ископаемые Карелии. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2014. – Выпуск 17. – С. 74–85.
94. Рычанчик, Д.В. Заонежский горизонт / Д.В. Рычанчик // Онежская палеопротерозойская структура (геология, тектоника, глубинное строение и минерагения) / З.Л. Афанасьева, А.М. Ахмедов, Е.С. Богомоллов и др. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2011. – С. 67–69.
95. Рычанчик, Д.В. Кондопожская свита / Д.В. Рычанчик // Онежская палеопротерозойская структура (геология, тектоника, глубинное строение и минерагения) / З.Л. Афанасьева, А.М. Ахмедов, Е.С. Богомоллов и др. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2011. – С. 105–109.
96. Рычанчик, Д.В. Особенности внутреннего строения Максовской залежи шунгитовых пород / Д.В. Рычанчик, А.Е. Ромашкин // Углеродсодержащие формации в геологической истории. Труды международного симпозиума. – Петрозаводск, 2000. – С. 73–80.
97. Рычанчик, Д.В. Петрохимическая и геохимическая характеристика углеродсодержащих пород свиты / Д.В. Рычанчик, А.Е. Ромашкин // Онежская палеопротерозойская структура (геология, тектоника, глубинное строение и минерагения) / З.Л. Афанасьева, А.М. Ахмедов, Е.С. Богомоллов и др. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2011. – С. 72–76.
98. Рябкин, В.К. Исследования по оценке возможности обогащения руд чёрных, легирующих металлов полихромным фотометрическим методом сепарации. Часть 1 / В.К. Рябкин, И.В. Чепрасов, А.В. Тихвинский // Разведка и охрана недр. – 2014. – № 10. – С. 58–62.
99. Садовничий, Р.В. Металлы в продуктах переработки высокоуглеродистых шунгитовых пород / Р.В. Садовничий // Проблемы геологии докембрия, геофизики и геоэкологии. Материалы XXI молодёжной научной конференции, посвящённой памяти члена-корреспондента АН СССР К.О. Кратца. – СПб, 2010. – С. 70–74.
100. Садовничий, Р.В. Минеральные парагенезисы шунгитовых пород Максовской залежи Зажогинского месторождения / Р.В. Садовничий // Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента. Материалы 21-й научной конференции ИГ Коми НЦ УрО РАН. – Сыктывкар, 2012. – С. 199–202.
101. Садовничий, Р.В. Минералого-химические особенности шунгитового сырья Максовской залежи / Р.В. Садовничий // Актуальные вопросы геологии, геофизики и геоэкологии

- северо-запада России. Труды XXIV молодёжной научной конференции, посвящённой памяти члена-корреспондента АН СССР К.О. Кратца. – Апатиты, 2013а. – С. 117–120.
102. Садовничий Р.В. Вариации минерального состава высокоуглеродистых шунгитовых пород Максовской залежи Зажогинского месторождения / Р.В. Садовничий // Органическая минералогия. Материалы IV Российского совещания с международным участием. – Черноголовка, 2013б – С. 136–139.
103. Садовничий, Р.В. О фазовом составе углерода шунгитовых пород Максовской залежи / Р.В. Садовничий // Актуальные проблемы геологии докембрия, геофизики и геоэкологии. Материалы XXV молодежной научной конференции, посвященной 100-летию К.О. Кратца. – СПб, 2014. – С. 219–223.
104. Садовничий, Р.В. Минеральные ассоциации высокоуглеродистых шунгитовых пород Максовской залежи (Онежская структура) / Р.В. Садовничий, Н.Н. Рожкова // Труды Карельского научного центра РАН. Серия Геология докембрия. – 2014. – №1. – С. 148–158.
105. Садовничий, Р.В. Металлы в продуктах переработки высокоуглеродистых шунгитовых пород Зажогинского месторождения / Р.В. Садовничий, Н.Н. Рожкова // Технологическая минералогия природных и техногенных месторождений. Сборник статей по материалам докладов IX Российского семинара по технологической минералогии. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2015. – С. 143–148.
106. Садовничий, Р.В. Сравнение структурных параметров кварца шунгитовых пород Максовской залежи / Р.В. Садовничий // Актуальные вопросы геологии, геофизики и геоэкологии северо-запада России. Труды XXVI молодёжной научной конференции, посвящённой памяти члена-корреспондента АН СССР К.О. Кратца и академика РАН Ф.П. Митрофанова. – Петрозаводск, 2015. – С. 74–77.
107. Садовничий, Р.В. Связь состава и строения шунгитовых пород Максовской залежи / Р.В. Садовничий // Петрография магматических и метаморфических горных пород. Материалы XII Всероссийского Петрографического совещания с участием зарубежных ученых. – Петрозаводск, 2015. – С. 489–492.
108. Садовничий, Р.В. Геолого-минералогические факторы изменчивости химического состава шунгитовых пород Максовского месторождения (Зажогинское рудное поле) / Р.В. Садовничий // Роль технологической минералогии в получении конечных продуктов передела минерального сырья. Сборник статей по материалам докладов X Российского семинара по технологической минералогии. – Петрозаводск, 2016. – С. 113–119.

109. Садовничий, Р.В. Морфологические и структурные особенности кварца шунгитовых пород Максовской залежи / Р.В. Садовничий, А.А. Михайлина, Н.Н. Рожкова, И.С. Инина // Труды Карельского научного центра РАН. Серия Геология докембрия. – 2016. – № 2. – С. 73–89.
110. Садовничий, Р.В. Исследование возможностей оптической сепарации шунгитовых пород Максовской залежи (Зажогинское месторождение) / Р.В. Садовничий, Н.Н. Рожкова, Е.В. Горбунова, А.Н. Чертов // Обогащение руд. – 2016. – № 1. – С. 10–15.
111. Сацук, Ю.И. Геология ятулия Онего-Сегозерского водораздела / Ю.И. Сацук, В.В. Макарихин, П.В. Медведев. – Л.: Наука, 1988. – 96 с.
112. Светов, С.А. Древнейшие фоссилизированные микроорганизмы Фенноскандинавского щита / С.А. Светов, П.В. Медведев // Вестник Института геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН. – 2012. – № 4. – С. 23–26.
113. Светова, А.И. Архейский вулканизм Ведлозерско-Сегозерского зеленокаменного пояса Карелии / А.И. Светова. – Петрозаводск: Карельский филиал АН СССР, 1988. – 148 с.
114. Светова, Е.Н. Рентгеноструктурные особенности промышленных разновидностей кварца гидротермально-метаморфогенных жил Приполярного Урала / Е.Н. Светова, И.С. Инина // Методы оценки технологических свойств минералов и их поведение в технологических процессах. Сборник статей по материалам докладов VI Российского семинара по технологической минералогии. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2012. – С. 102–105.
115. Светова, Е.Н. Редкие и редкоземельные элементы в кварце как индикаторы условий минералообразования / Е.Н. Светова, С.А. Светов, Л.А. Данилевская // Труды Карельского научного центра РАН. Серия Геология Докембрия. – 2012. – № 3. – С. 137–144.
116. Светова, Е.Н. Минералого-геохимическая характеристика палеопротерозойских кварцевых конгломератов как нетрадиционного источника кварцевого сырья / Е.Н. Светова, Л.С. Скамницкая, С.А. Светов // Технологическая минералогия в оптимизации процессов рудоподготовки и обогащения минерального сырья. Сборник статей по материалам докладов VIII Российского семинара по технологической минералогии. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2014. – С. 132–141.
117. Седельникова, Г.В. Фотометрическая сепарация – эффективный метод предварительного обогащения руд крупных месторождений / Г.В. Седельникова, А.И. Романчук // Разведка и охрана недр. – 2011. – № 6. – С. 97–99.
118. Современные методы исследования минералов, горных пород и руд / Г.Н. Богданова, Р.Л. Бродская, В.В. Гавриленко и др. – СПб: Издательство ЛГУ, 1997. – 137 с.

119. Суйсарский пикрит-базальтовый комплекс палеопротерозоя Карелии (опорный разрез и петрология) / В.С. Куликов, В.В. Куликова, Б.С. Лавров и др. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 1999. – 96 с.
120. Сыстра, Ю.Й. Тектоника Карельского региона / Ю.Й. Сыстра. – СПб.: Наука, 1991. – 176 с.
121. Тейлор, С.Р. Континентальная кора: ее состав и эволюция / С.Р. Тейлор, С.М. Мак-Леннан. – М.: Мир, 1988. – 384 с.
122. Тюльнин, Д.В. Качество шунгитового сырья и приоритетные сферы его практического использования / Д.В. Тюльнин, С.С. Резниченко, В.А. Тюльнин // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2010. – № 11. – 112–124.
123. Филиппов, М.М. Современные представления об исходном органическом веществе шунгитовых пород / М.М. Филиппов // Органическое вещество шунгитоносных пород Карелии (генезис, эволюция, методы изучения) / М.М. Филиппов, А.И. Голубев, П.В. Медведев и др. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 1994. – С. 16–24.
124. Филиппов, М.М. Геохимические признаки генезиса шунгитового вещества и его эволюции / М.М. Филиппов // Органическое вещество шунгитоносных пород Карелии (генезис, эволюция, методы изучения) / М.М. Филиппов, А.И. Голубев, П.В. Медведев и др. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 1994. – С. 57–78.
125. Филиппов, М.М. Шунгитоносные породы Онежской структуры / М.М. Филиппов. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2002. – 282 с.
126. Филиппов, М.М. Нигозерские сланцы / М.М. Филиппов. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2007. – 469 с.
127. Филиппов, М.М. Антраксолиты / М.М. Филиппов. – СПб: ФГУП «ВНИГРИ», 2013. – 296 с.
128. Филиппов, М.М. Рамановская спектроскопия как метод изучения глубоко углефицированного органического вещества. Часть 1. Основные направления использования / М.М. Филиппов // Труды Карельского научного центра РАН. Серия Геология Докембрия. – 2014. – № 1. – С. 115–134.
129. Филиппов М.М., Голубев А.И. Изотопный состав углерода шунгитоносных пород // Органическое вещество шунгитоносных пород Карелии (генезис, эволюция, методы изучения). Ред. М.М. Филиппов, А.И. Голубев, П.В. Медведев и др. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН. 1994. С. 32–43.
130. Филиппов, М.М. Минеральная составляющая шунгитоносных пород: первичный состав, источники и связь с шунгитовым веществом / М.М. Филиппов, А.И. Голубев, А.Е.

- Ромашкин, Д.В. Рычанчик // Органическое вещество шунгитоносных пород Карелии (генезис, эволюция, методы изучения) / М.М. Филиппов, А.И. Голубев, П.В. Медведев и др. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 1994. – С. 78–93.
131. Филиппов, М.М. Минеральная составляющая шунгитовых пород Карелии: первичный состав, источники вещества и связь с шунгитовым углеродом / М.М. Филиппов, А.И. Голубев, Е.Е. Ромашкин, Д.В. Рычанчик // Литология и полезные ископаемые. – 1995. – № 5. – С. 513–525.
132. Филиппов, М.М. Сопоставление известных и новых данных о геологическом строении Максовского месторождения шунгитоносных пород / М.М. Филиппов, Н.С. Бискэ, А.В. Первунина, Ю.Е. Дейнес // Геология и полезные ископаемые Карелии. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2009. – Выпуск 12. – С. 130–143.
133. Филиппов, М.М. Контактный метаморфизм на Максовском месторождении шунгитоносных пород. I. Основные признаки / М.М. Филиппов, Н.С. Бискэ, П.В. Медведев, А.Е. Ромашкин // Геология и полезные ископаемые Карелии. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2002. – Выпуск 5. – С. 107–117.
134. Филиппов, М.М. Геолого-геофизические признаки купольных шунгитоносных структур, перекрытых коренными породами / М.М. Филиппов, Ю.Е. Дейнес // Геология и полезные ископаемые Карелии. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2005. – Выпуск 8. – С. 111–121.
135. Филиппов, М.М. О природе шунгитов Южной Карелии / М.М. Филиппов, П.В. Медведев, А.Е. Ромашкин // Литология и полезные ископаемые. – 1998. – №3. – С. 323–332.
136. Филиппов, М.М. Генетическое разнообразие шунгитоносных брекчий нижнего протерозоя Онежской структуры / М.М. Филиппов, А.В. Первунина, Л.В. Силакова // Связь поверхностных структур земной коры с глубинными. Материалы XIV международной конференции. – Петрозаводск, 2008. – С. 289–293.
137. Филиппов, М.М. Генетические признаки формирования месторождений шунгитовых пород Карелии / М.М. Филиппов, А.Е. Ромашкин // Углеродсодержащие формации в геологической истории. Труды международного симпозиума. – Петрозаводск, 2000. – С. 58–66.
138. Фирсова, С.О. О шунгитовых брекчиях / С.О. Фирсова, Г.В. Шатский, С.В. Купряков // Материалы II Всесоюзного совещания по геохимии углерода. – М., 1986. – С. 285–287.
139. Фирсова, С.О. Брекчии в шунгитовых породах Карелии и особенности их генезиса / С.О. Фирсова, Г.В. Шатский // ДАН СССР. – 1988. – Т. 302. – С. 177–180.

140. Франк-Каменецкий, В.А. Генетическая кристаллохимия минералов / В.А. Франк-Каменецкий // Вопросы генетической и структурной кристаллографии. – Л., 1978. – С. 5–7.
141. Франк-Каменецкий, В.А. Микроизоморфизм и условия образования кварца / В.А. Франк-Каменецкий, И.Е. Каменцев // Записки РМО. – 1967. – Ч. 96. – В. 7. – С. 68–76.
142. Фролов, В.Т. Литология: учебное пособие / В.Т. Фролов. – М.: Издательство МГУ, 1992. – 336 с.
143. Ханчук, А.И. Благородные металлы в графитсодержащих горных породах (новый тип) / А.И. Ханчук, В.П. Нечаев, Л.П. Плюснина, Н.В. Бердников, В.П. Молчанов, С.В. Высоцкий // Проблемы минерагении России. – М.: Издательство ГЦ РАН, 2012. – С. 287–300.
144. Чертко, Н.К. Геохимия и экология химических элементов: справочное пособие / Н.К. Чертко, Э.Н. Чертко. – Мн.: Издательский центр БГУ, 2008. – 140 с.
145. Шанина, С.Н. Углеводороды-биомаркеры в шунгитах Карелии / С.Н. Шанина, Е.А. Голубев, Н.С. Бурдельная // Геохимия. – 2013. – № 9. – С. 842 – 848.
146. Шаталова, Т.Б. Методы термического анализа (методическая разработка) / Т.Б. Шаталова, О.А. Шляхтин, Е.А. Веряева. – М.: Издательство МГУ, 2011. – 72 с.
147. Шелухина, Ю.С. Сульфидная минерализация и благородные металлы в шунгитоносных породах Онежского прогиба (Карелия): автореф. дис. ... канд. геол.-минер. наук: 25.00.11 / Шелухина Юлия Сергеевна. – СПб., 2011. – 24 с.
148. Шумилова, Т.Г. Минералогия самородного углерода / Т.Г. Шумилова. – Екатеринбург: УрО РАН, 2003. – 316 с.
149. Шунгиты Карелии и пути их комплексного использования / Под ред. В.А. Соколова и Ю.К. Калинина. – Петрозаводск: Карелия, 1975. – 240 с.
150. Шунгиты – новое углеродистое сырьё / Под ред. В.А. Соколова, Ю.К. Калинина и Е.Ф. Дюккиева. – Петрозаводск: Карелия, 1984. – 182 с.
151. Юдович, Я.Э. Геохимия чёрных сланцев / Я.Э. Юдович, М.П. Кетрис. – Л.: Наука, 1988. – 272 с.
152. Юдович, Я.Э. Элементы-примеси в чёрных сланцах / Я.Э. Юдович, М.П. Кетрис. – Екатеринбург: УИФ Наука, 1994. – 304 с.
153. Юргенсон, Г.А. О совершенстве кристаллического строения жильного кварца / Г.А. Юргенсон, Г.Т. Тумаров // Известия высших учебных заведений геология и разведка. – 1980. – № 6. – С. 50–59.

154. Cao, Y. Significance of quartz REE geochemistry, Shihu gold deposit, western Hebei Province, North China, using LA-ICP-MS / Y. Cao, Sh. Li, M. Yao, H. Zhang // *Frontiers of earth science in China*. – 2010. – Vol. 4. – № 3. – P. 337–344.
155. Chazhengina, S.Y. Structural characteristics of shungite carbon subjected to contact metamorphism overprinted by greenschist-facies regional metamorphism / S.Y. Chazhengina, V.V. Kovalevski // *Eur. J. Mineral.* – 2013. – Vol. 25. – P. 835–843.
156. Craig, J. The palaeobiology and geochemistry of Precambrian hydrocarbon source rocks / J. Craig, U. Biffi, R.F. Galimberti, K.A.R. Ghorji, J.D. Gortner, N. Hakhoo, D.P. Le Heron, J. Thurow, M. Vecoli // *Marine and Petroleum Geology*. – 2013. – № 40. – P. 1–47.
157. Ferrari, A.C. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon / A.C. Ferrari, J. Robertson // *Physical review B*. – 2000. – Vol. 61. – № 20. – P. 14095–14107.
158. Knapp, H. Viable applications of sensor-based sorting for the processing of mineral resources / H. Knapp, K. Neubert, C. Schropp, H. Wotruba // *ChemBioEng Reviews*. – 2014. – Vol. 1. – № 3. – P. 86–95.
159. Klug, H.P. X-ray diffraction procedures, for poly crystalline and amorphous materials / H.P. Klug, L.E. Alexander. – New York: John Wiley & Sons, 1954. – 716 p.
160. Kovalevsky, V.V. Unique natural carbon deposits of shungite rocks of Zazhogino ore field, republic of Karelia, Russia / V.V. Kovalevsky, V.V. Shchiptsov, R.V. Sadovnichy // *SGEM2016 Conference Proceedings. STEP92 Technology Ltd, 1 “Andrey Lyapchev” Blvd, 1797. – Sofia, 2016. – Book 1. – Vol.1. – P. 673–679.*
161. Martin, A.P. Multiple Palaeoproterozoic carbon burial episodes and excursions / A.P. Martin, A.R. Prave, D.J. Condon, A. Lepland, A.E. Fallick, A.E. Romashkin, P.V. Medvedev, D.V. Rychanchik // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2015. – Vol. 424. – P. 226–236.
162. Medvedev, P.V. Palaeoproterozoic Petrified Oil Field (Shunga Event) / P.V. Medvedev, V.A. Melezhik, M.M. Filippov // *Paleontological Journal*. – 2009. – Vol. 43. – № 8. – P. 972–979.
163. Melezhik, V.A. A giant Palaeoproterozoic deposit of shungite in NW Russia: genesis and practical applications / V.A. Melezhik, M.M. Filippov, A.E. Romashkin // *Ore geology reviews*. – 2004. – V. 24. – P. 135–154.
164. Melezhik, V.A. Petroleum surface oil seeps from Palaeoproterozoic petrified giant oilfield / V.A. Melezhik, A.E. Fallick, M.M. Filippov, A. Lepland, D.V. Rychanchik, Y.E. Deines, P.V. Medvedev, A.E. Romashkin, H. Strauss // *Terra Nova*. – 2009. – Vol. 21. – № 2. – P. 119–126.
165. Melezhik, V.A. The Onega Basin / V.A. Melezhik, P.V. Medvedev, S.A. Svetov // *Reading the Archive of Earth's Oxygenation. Volume 1: Global Events and the Fennoscandian Arctic*

- Russia – Drilling Early Earth Project. Series: Frontiers in Earth Sciences / A.E. Fallick, E.J. Hanski, L.R. Kump et. al. – Heidelberg: Springer, 2013. – P. 387–493.
166. Mossman, D.J. The indigenous origin of Witwatersrand “carbon” / D.J. Mossman, W.E.L. Minter, A. Dutkiewicz, D.K. Hallbauer, S.C. George, Q. Hennigh, T.O. Reimer, F.D. Horscroft // Precambrian research. – 2008. – Vol. 164. – P. 173–186.
167. Murata, K.J. An index of crystallinity for quartz / K.J. Murata, M. B. Norman II // American Journal of Science. – 1976. – Vol. 276. – P. 1120–1130.
168. Ogg, J.G. The Concise Geologic Time Scale / J.G. Ogg, G. Ogg, F.M. Gradstein. – Cambridge, 2008. – 177 p.
169. Razbirin, B.S. Fractals of graphene quantum dots in photoluminescence of shungite / B.S. Razbirin, N.N. Rozhkova, E.F. Sheka, D.K. Nelson, A.N. Starukhin // JETP. – 2014. – Vol. 145. – № 5. – P. 838–850.
170. Rozhkova, N.N. Graphenes, stacks and globules in nanoparticles of shungite carbon and new materials / N.N. Rozhkova, S.S. Rozhkov, R.V. Sadovnichii // Int. J. Smart Nano Mat. – 2015. – Vol. 6. – № 2. – P. 241–243.
171. Rozhkova N.N. Graphenes, stacks and globules in multiple nanoparticles of shungite carbon and new materials / N.N. Rozhkova, A.A. Mikhaylina, S.S. Rozhkov, R.V. Sadovnichii // Proceedings of the 9-th International Conference MMT-2016. – Ariel, 2016. – Vol. 2. – P. 34–40.
172. Sheka, E.F. Shungite as loosely packed fractal nets of graphene-based quantum dots / E.F. Sheka, N.N. Rozhkova // Int. J. Smart Nano Mat. – 2014. – Vol. 5. – Issue 1. – P. 1–16. DOI:10.1080/19475411.2014.885913.
173. Sun, S.S. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes / S.S. Sun, W.F. McDonough // Magmatism in the ocean basins. – Geol. Soc. London Spec. Publ. – 1989. – Vol. 42. – P. 313–345.
174. Zaidenberg, A.Z. Shungite carbon and fullerenes / A.Z. Zaidenberg, N.N. Rozhkova, V.V. Kovalevski, A.G. Tupolev // Fullerene Science and Technology. – 1998. – Vol.6. – №3. – P. 511–517.