ПРОЯВЛЕНИЕ ШУНГИТОПОДОБНОГО УГЛЕРОДА РУЧЕЙНОЕ (ПРИПОЛЯРНЫЙ УРАЛ)

М. Ю. Сокерин¹, Е. А. Голубев¹, А. А. Уткин², Н. В. Сокерина¹

¹ Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
sokerin@geo.komisc.ru

² Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина, Сыктывкар

Приводятся результаты геолого-минералогического изучения проявления высокопреобразованного углеродистого вещества в нижнесилурийских доломитах на р. Кожим на Приполярном Урале. Определены формы нахождения углеродистого вещества, химический и изотопный состав и морфология его выделений. Установлено, что по структурным и спектроскопическим характеристикам углеродистое вещество проявления является аналогом шунгитового углерода широко известных проявлений Карелии (Шуньга, Максово, Чеболакша). Выявлено широкое развитие этого шунгитоподобного вещества в составе жильной минерализации и во вмещающих её доломитах. В жильных телах макровыделения шунгитоподобного вещества обнаруживают парагенетическую связь с кальцит-доломитовой минерализацией. Высказано предположение, что наиболее благоприятные условия для формирования шунгитоподобного углерода проявления Ручейное существовали в позднепермско-раннетриасовом временном интервале.

Ключевые слова: шунгитоподобный углерод, изотопия углерода, Приполярный Урал.

RUCHEYNOYE OCCURRENCE OF SHUNGITE-LIKE CARBON (SUBPOLAR URALS)

M. Yu. Sokerin¹, Ye. A. Golubev¹, A. A. Utkin², N. V. Sokerina¹

¹Institute of Geology SC UB RAS, Syktyvkar

²Syktyvkar State University named Pitirim Sorokin, Syktyvkar

The results of a geological and mineralogical study of the occurrence of high-grade metamorphised carbonaceous matter in the Lower Silurian dolomites on the Kozhim River in the Subpolar Urals were presented. The forms of finding occurrence the carbon substance, chemical and isotopic compositions and the morphology of its excretions were determined. We established that the carbonaceous matter was an analogue of shungite carbon of widely known occurrences of Karelia (Shunga, Maxovo, Chebolaksha) by the composition and structural characteristics. The widespread development of shungite-like carbon in the vein mineralization and enclosing dolomites was found. In the veins of the macroscopic shungite-like carbon, there was a paragenetic connection with the calcite-dolomite mineralization. We suggested that the most favorable conditions for the formation of the shungite-like carbon had existed in the Late Permian — Early Triassic.

Keywords: shungite-like carbon, carbon isotopy, Subpolar Ural.

Введение

Из природных углеродистых веществ (УВ) битумного ряда наибольший интерес в последние десятилетия был проявлен к шунгитовому углероду Карелии, главным образом к его высококонцентрированным жильным формам (шунгитам первой разновидности по П. А. Борисову [2], или высшим антраксолитам по М. М. Филиппову [7]), в связи с фуллереновым бумом в конце девяностых годов прошлого века. Но и сейчас этот интерес не ослабевает. В центре внимания остаются вопросы структуры, уникальных свойств и технологический потенциал этих веществ [7, 10–17], определяемый прежде всего их структурными особенностями. Интерес к наноструктурированным углеродным материалам, подобным углеродистому веществу шунгитовых пород, стимулирует поиски таких веществ в различных геологических объектах. Ключевыми для этих поисков являются вопросы их онтогении и структурной диагностики УВ, которые, несмотря на длительную историю изучения, во многом остаются дискуссионными. На сегодняшний день наиболее корректными методами для диагностики слабоупорядоченных углеродистых веществ являются высокоразрешающая просвечивающая микроскопия в сочетании с электронной дифракцией, а также спектроскопия комбинационного рассеяния. Их применение позволило установить [11, 12], что лишь очень малое число природных УВ, даже среди достигших стадии высших антраксолитов, по своим структурным и спектроскопическим особенностям может быть полностью сопоста-

вимо с концентрированными миграционными формами классических карельских углеродистых веществ из проявлений Шуньга, Максово, Чеболакша, Зажогоино. Далее такие вещества мы будем называть шунгитоподобным углеродом (ШУ), подчеркивая здесь вышеупомянутое сходство структурных особенностей и физических свойств. Нами подобное соответствие было установлено для УВ из нижнесилурийских доломитов на р. Кожим (Приполярный Урал) [4, 11], найденного В. В. Букановым в 1967 г. и описанного им как переходное от антраксолита к графиту [3]. На сегодняшний день проявление этого УВ, названное нами Ручейным, является пока единственным на Урале объектом с шунгитоподобным углеродом.

В данной работе изложены первые результаты исследований особенностей геологического строения этого объекта, описаны состав, формы нахождения, морфология и минеральные парагенезисы углеродистого вещества.

Методы исследований

Кроме полевых наблюдений, для изучения УВ и вмещающих пород Ручейного проявления применялся комплекс оптических и спектрометрических методов в Институте геологии Коми НЦ УрО РАН. Диагностика УВ и изучение особенностей его структурного строения осуществлялись по спектрам комбинационного рассеяния света, полученным на рамановском спектрометре LabRam HR800 (Horiba Jobin Yvon). Условия регистрации спектров: Ar⁺ лазер (514.5 nm, 1.2 mW), решетка

спектрографа — 600 ш/мм, конфокальное отверстие — 300 мкм, щель спектрометра — 100 мкм, время экспозиции спектра — 1 с, количество циклов накопления сигнала в участке спектра — 10, диапазон регистрации спектров — 100–4000 см⁻¹. Основными характеристиками спектров для диагностики являлись отношения интенсивностей D1-, D2- и D4-полос к интенсивности G-полосы, а также полуширина D1-полосы и характер второго порядка отражения [9]. СЭМ-изображения и определения химического состава в образцах с ШВ получены на сканирующих электронных микроскопах Tescan MIRA 3 LMN в Сыктывкарском государственном университете и Tescan MIRA 3 LMN в ЦКП «Геонаука» в Институте геологии Коми НЦ УрО РАН. Ускоряющий потенциал составлял 20 кВ, диаметр электронного пучка при элементном анализе — 100 нм. Образцы предварительно напылялись тонким слоем золота. Текстурно-структурные характеристики агрегатов УВ и их взаимоотношения с другими минералами изучались в полированных и прозрачных шлифах с помощью оптического микроскопа Nikon Eclipse LV100ND. Необходимо отметить, что наблюдаемые в отраженном свете текстуры обусловлены эффектами, возникающими

ми при полировке образцов. Подобные по природе эффекты наблюдаются при полировке природного графита. В последнем они вызываются различной устойчивостью по отношению к полировке отдельных блоков с одинаковой структурной ориентировкой субиндивидов. Правоммерно предположить, что и в УВ наблюдаемые эффекты в отраженном свете косвенно являются отражением его структурных особенностей. Методика определения изотопного состава углерода и кислорода карбонатов включала разложение породы в ортофосфорной кислоте и измерение $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ методом проточной масс-спектрометрии в режиме постоянного потока гелия (CF-IRMS) на аналитическом комплексе фирмы ThermoFisher Scientific, включающем в себя систему подготовки и ввода проб GasBench II, соединенную с масс-спектрометром DELTA V Advantage.

Результаты и их обсуждение

Ручейное проявление шунгитоподобного углерода расположено в верхнем течении р. Кожим, в 1.1 км ниже устья р. Балбанью, локализовано в нижнесилурийских доломитах ручейной свиты, выделенной А. И. Антошкиной [1, 8] в составе табаротинской серии (рис. 1, 2).

Рис. 1. Геологическая схема района проявления (по [5]): 1 — олигоцен, малдинская свита: аллювиальные валунно-галечные смеси; 2 — балбаньюский рифовый массив: доломиты вторичные, доломитовые конглобрекции; 3 — устьбалбаньюская толща: сланцы углисто-глинисто-кремнистые, известняки глинистые; 4 — табаротинская серия: доломиты вторичные с желваками кремней; 5 — риф Бадья: доломиты массивные; 6 — малотавротинская свита: доломиты, доломитовые брекчии; 7 — грубепендишорская свита: известняки с прослоями хлорит-серицитовых и углисто-серицитовых сланцев и известняковых гравелитов; 8 — кожимская и устьзыбская свиты объединенные: известняки глинистые, известковистые песчаники, доломитизированные известняки; 9 — саледская свита: зеленоцветные гравелиты, песчаники, алевроглинистые сланцы, известковистые песчаники и песчаные известняки; 10 — обеизская свита: конгломераты кварцевые, песчаники, алевролиты, алевроглинистые сланцы; 11 — метариолиты порфировые саблегорского риолит-базальтового комплекса; 12 — разрывные нарушения; 13 — Ручейное проявление шунгитового углерода

Fig. 1. Geological scheme of the occurrence area (according to [5]). 1 — Oligocene, Maldinskaya suite: alluvial boulder-pebble mixtures; 2 — Balbanyu reef massif: secondary dolomites, dolomite conglobreccia; 3 — Ust-Balbanyu stratum: carbonaceous-clay-siliceous schists, clayey limestones; 4 — Tabarotinskaya series: secondary dolomites with flint chinks; 5 — Reef Tub: dolomites are massive; 6 — malotavrotinskaya suite: dolomites, dolomite breccias; 7 — Gruzhependishorskaya suite: intercalated limestone with chlorite-sericite and carbonaceous-sericite schist and limestone gravelites; 8 — Kozhim and Ustzyb retinues combined: clay limestone, calcareous sandstones, dolomitic limestone; 9 — Saladen Formation: green gravelites, sandstones, silty clay shale, calcareous sandstones and sandy limestones; 10 — Obaiz suite: quartz conglomerates, sandstones, siltstones, silty clay shale; 11 — porphyry metarioliths of the Sablegorsk rhyolite-basalt complex; 12 — faults; 13 — Rucheynoye occurrence of shungite-like carbon

Рис. 2. Общий вид Ручейного проявления шунгитоподобного углерода. Границы свит показаны по [1]
Fig. 2. General view of the Rucheynoye occurrence of shungite-like carbon. The suite boundaries are shown by [1]

В тектоническом плане проявление находится на северном замыкании Балбаньюской синклинали в области смыкания Западного Народинского разлома и Малдинского надвига. Эти дизъюнктивы являются рудоконтролирующими и рудоносными для ряда золоторудных, полиметаллических и кварцевых проявлений и месторождений Малдинской золоторудной зоны и Кожимского рудного района. Вмещающая описываемое проявление ручейная свита представлена темно-серыми слоистыми среднетонкоплитчатыми кремнистыми мелкозернистыми вторичными доломитами. В южной части проявления породы часто окварцованы, образуют небольшие складки и флексурообразные изгибы, участками интенсивно дислоцированы.

Доломиты содержат стяжения черных кремней линзовидной, реже плитчатой и неправильной формы, ориентированные согласно слоистости. Как в доломитах, так и в кремнистых стяжениях отмечается редкая рассеянная микроскопическая вкрапленность пирита, замещающего органические остатки или образующего параморфозы по двойникам марказита. Черный цвет конодонтов в описываемых породах, определенный П. Мянником (P. Mannik) [8], по индексу цветовой окраски соответствует 5 баллам, что свидетельствует о величине термального воздействия в 300 °С. Этот факт вкпе с наблюдаемой в доломитах прожилковой перекристаллизацией позволяет говорить о преобразовании пород в условиях ранних фаций метатекстур.

Породы свиты характеризуются низкими содержаниями органического углерода (0.14–0.45 мас. %) и битумоидов (0.0018–0.0051 мас. %), обычным для морских карбонатов изотопным составом углерода ($\delta^{13}\text{C}$ (PDB) $-0.41\ldots 1.23$ ‰) и кислорода ($\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) 25.30–29.65 ‰), повышенными содержаниями Pb, Cu, V (0.0n–0.00n мас. %) и Sc (0.n–0.0n мас. %).

Характерной чертой пород ручейной свиты в пределах южной части проявления является развитие системы ветвящихся, преимущественно субсогласных слоистости пород жилков и беспорядочной сетки трещин кливажа и зоннок катаклаза, выполненных белым доломитом. Реже встречаются секущие эпигенетические зональные альпийские кальцит-(кварц)-доломитовые, мусковит-доломит-кальцит-кварцевые жилки и участки катаклаза и брекчий с кальцит-доломитовым

или доломит-кальцит-кварцевым цементом (рис. 3). На стенки минерализованных и зияющих трещин нарастают друзовидные агрегаты кристаллов доломита, иногда, в свою очередь, обрастающие призматическими кристалломорфными выделениями ШУ. Осевые части жилков могут быть выполнены кальцитом, редко кварцем. В кальцитовом цементе брекчий установлены также единичные минеральные фазы, соответствующие по составу галениту, халькозину, сульваниту и монациту. Все эти факты являются следствием процессов постскладчатой внутриразломной тектоники, сопровождаемых гидротермальным минералообразованием. Близкий к вмещающим доломитам изотопный состав углерода и кислорода кальцита и доломита из жилков и цемента катаклазитов и брекчий ($\delta^{13}\text{C}$ (PDB) $-2.06\ldots 1.12$ ‰; $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) 24.54–27.40 ‰) позволяет предполагать отсутствие ювенильного источника гидротермальных растворов.

Таким образом, в становлении жильной минерализации южной части проявления можно выделить две стадии. На ранней стадии произошло образование системы субсогласных жилков, минерализованных трещин кливажа и катаклазитов доломитового состава, обусловленное пликативными деформациями.

Рис. 3. Участок брекчирования в доломитах ручейной свиты с кальцит-доломитовым цементом. С — выделения шунгитоподобного углерода, dol — доломит

Fig. 3. Brecciated district in dolomites of the Rucheynaya suite with calcite-dolomite cement. C — excretions of shungite-like carbon (SHLC); dol — dolomite

Формирование дискордантных слоистости кварц-карбонатных жил, катаклазитов, брекчий и рудной минерализации, связанное с внутриразломной дизъюнктивной тектоникой, сопровождаемой гидротермальными процессами, логичнее отнести к поздней стадии. Данные события, вероятнее всего, явились отражением тектонической активизации в ходе позднепалеозойского орогенеза.

Диагностика и свойства углеродного вещества проявления

Рентгеновская дифрактограмма УВ проявления Ручейное приведена на рис. 4. Она имеет характерный для слабоупорядоченных УВ вид: присутствуют три широких малоинтенсивных пика, положение дифракционных максимумов которых близко к положению дифракционных отражений графита d_{002} , d_{100} и d_{110} соответственно. Межплоскостное расстояние d_{002} составляет 0.348 нм. По рентгеноструктурным характеристикам УВ проявления Ручейное идентично, как показано на вставке рис. 4, и высшим антраксолитам, и шунгитовому углероду Карелии.

Диагностика образцов углеродистого вещества методом рамановской спектроскопии из музейной коллекции В. В. Буканова [11] и отобранных в ходе полевых исследований в 2017 г. показала, что их спектры по своим основным параметрам — отношению интенсивностей основных полос D1 (> 1), 2D (> 1.5) и D4 (< 0.1) к полосе G, полуширине D1-полосы (50–65 см^{-1}), положению G-полосы (1588–1595 см^{-1}) и виду отражения второго порядка — соответствуют спектрам образцов жильного УВ основных проявлений карельских шунгитов — Шуньгского, Максковского, Чеболакшского и др. (рис. 5). Несколько неожиданным оказалось, что значительная часть дисперсного УВ, окрашивающего доломитовые породы и кремнистые стяжения в черный

цвет, также по спектроскопическим характеристикам соответствует ШУ (рис. 5).

В отраженном свете отчетливо видно агрегатное строение выделений ШУ, характеризующихся серой, коричнево-серой до светло-серовато-желтой гаммой цветов. Отражательная способность составляет около 15 %. Двухотражение очень высокое, анизотропия в воздухе при скрещенных николях также очень сильна, цветовые эффекты при этом весьма умеренные. Внутренние рефлексы не наблюдались. По перечисленным параметрам изученные выделения ШУ схожи с графитом [6]. Однако в отличие от последнего они достаточно хорошо полируются.

По данным В. В. Буканова [3], исследовавшего вещество относительно крупных (до 2 см) каплевидных выделений, твердость микровдавливания их неполированной поверхности составила 2.5–2.7 кгс/мм², удельный вес — 1.85–1.93 г/см³, общее содержание влаги — 4.35 мас. %, зольность — 0.99 мас. %. Химическим анализом установлен следующий элементный состав этих образований (в мас. %): С — 95.15, Н — 0.86, N — 0.37, S — 3.57, O — 0.05. Изотопный состав $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) варьировал от –23.98 до –23.75 ‰. Изученные нами образцы из коллекции этого исследователя по элементному и изотопному составу принципиально не отличаются от вышеприведенных (в мас. %) С — 91.0; O — 4.0; S — 4.5 [9]; $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) — от –25.31 до –24.85 ‰ (среднее по 4 анализам –25.15 ‰). Микронзондовые исследования собственных образцов ШУ не выявили значимых концентраций примесей, кроме Mg, Ca и Cl, не превышающих первых десятых долей процента и связанных с влиянием карбонатной матрицы (Mg, Ca) и, вероятно, эпоксидной смолы препарата (Cl). Содержания основных компонентов близки к вышеприведенным результатам химических анализов (среднее по 19 замерам в четырех образцах, в мас. %): С — 93.1; O — 2.1; S — 4.6.

Рис. 4. Типичная рентгеновская дифрактограмма макровыделений УВ проявления Ручейное. На вставке — сравнение нормализованных по интенсивности пиков, соответствующих отражению d_{002} графита, для жильного шунгитового углерода (Шуньга), высшего антраксолита золоторудного месторождения Бакырчик (Казахстан) и УВ проявления Ручейное

Fig. 4. X-ray diffractogram of the macroscopic excretions of the CS of Rucheynoe occurrence. The inset shows a comparison of the peaks normalized in intensity, corresponding to the d_{002} reflection of graphite, for veined shungite carbon (Shunga), the higher anthraxolite of the Bakyrchik gold deposit (Kazakhstan) and the CS of the Rucheynoe occurrence

Рис. 5. Типичные рамановские спектры шунгитового углерода Карелии (1), макровыделений углеродного вещества в составе жильной минерализации (2) и дисперсного углеродного вещества во вмещающих доломитах и кремнистых стяжениях (3) проявления Ручейное

Fig. 5. Typical Raman spectra of shungite carbon of Karelia (1), macroexcretions of carbon substance from the vein mineralization (2) and dispersed carbon substance in the host dolomite and siliceous concretions (3) of the Rucheynoye occurrence

Формы нахождения и морфология углеродистого вещества

В изученных обнажениях визуально определяемые выделения ШУ обнаружены в южной части проявления в цементе катаклазитов и брекчий доломитового, кальцит-доломитового состава в виде единичных образований или небольших скоплений чёрного цвета каплевидной (рис. 6, А), проволоковидной, призматической, червеобразной (рис. 6, В) или неправильной угловатой (рис. 3) формы размером до 2 см в поперечнике, а также в виде тонких прерывистых цепочек призматических образований в осевых частях доломитовых прожилков. Частота их встречаемости составляет в среднем одно относительно крупное выделение или скопление на 10 м² обнажения. На старых сколах, корродированных поверхностях доломитов и на стенках каверн выделения ШУ характеризуются ярким или тусклым смоля-

ным блеском, на свежих сколах он матовый и отличим от обломков вмещающих доломитов в жильном матриксе только более низкой твердостью и отсутствием реакции с соляной кислотой.

Основное количество УВ на всей площади проявления находится в виде субмикронной импрегнации в зернах породообразующих минералов и в контакто-вом цементе доломитов (рис. 7, А) и кремнистых стяжений, окрашивая их в черный цвет. Реже концентрируется в линзовидных и угловатых агрегациях, на контактах с окремненными и окварцованными участками в доломитах, образует тонкие плёнки на границах участков перекристаллизации и выполняет стилолитовые швы (рис. 7, В).

Изучение макровыделений ШУ в шлифах установило значимые отличия в морфологии этих образований, развитых в составе прожилковой минерализации

Рис. 6. Формы визуально определяемых выделений ШУ: А — раздробленное каплевидное выделение ШУ в кальцитовом цементе; В — скопление выделений ШУ в кальцит-доломитовом цементе

Fig. 6. Forms of visually observed SHLC excretions: А — crushed drop-shaped SHLC excretion in calcite cement; В — accumulation of SHLC excretions in calcite-dolomite cement

и цементе катаклазитов и брекчий. В первом случае ШУ чаще всего образует тонкие прерывистые жилки и цепочки толщиной от сотых до первых десятых долей миллиметра в осевых частях прожилок (рис. 8, А) или в виде призматических образований и их агрегатов обрастает грани кристаллов доломита в кальцит-доломитовых альпийских жилках (рис. 8, В). При этом кальцит, как правило, выполняет осевые зонки, завершая процесс формирования жилок. Кроме того, по данным рамановской спектроскопии, сами кристаллы доломита, в отличие от кальцита, практически всегда содержат дисперсную примесь ШУ, что объясняет их серый цвет в режиме проходящего света.

В цементе катаклазитов и брекчий образования ШУ имеют большие размеры. Обычно это обломки агрегатов и относительно крупных жилок в кальцит-доломитовом или кальцитовом матриксе с отчетливо зональным строением, обусловленным сопряжением сублинейных зон с микрозернистой, параллельно-шестоватой, реже перистой текстурами с обычно ровными контрастными границами (рис. 9, А). Реже встречаются целые выделения, имеющие самую разнообразную форму — от субизометричной и призматической до червеобразной (рис. 9, В) и футлярообразной (рис. 9, С). Они обладают более однородным фрагментарно-зональным сочетанием участков перистых, пятнистых сферолитоподобных текстур. Редко наблюдае-

мые внутренние полости выполнены исключительно кальцитом (рис. 9, D).

Необходимо отметить, что почти ни в одном из изученных макровыделений ШУ не выявлено минеральных включений. Исключение составляет халцедоно-видное кремнистое вещество, изредка диагностируемое в виде микрочешуйчатых обособлений в краевых частях некоторых относительно крупных зерен (рис. 10) или в форме тонких прерывистых пленок на их поверхности. Важно также, что выделения ШУ в сростаниях с кварцем отмечены только в кремнистых стяжениях (рис. 8, А).

Обсуждение результатов

Приведенные наблюдения свидетельствуют, что образование макровыделений ШУ в доломитах ручейной свиты парагенетически связано с формированием кальцит-доломитовой минерализации. С кварцем такая связь установлена только в его прожилках в кремнистых конкрециях. Исходя из анализа текстурно-структурных характеристик ШУ, можно предположить, что его эволюция шла в направлении от агрегации рассеянного вещества в микрозернистые пористые агрегаты в сторону их постепенного уплотнения и «раскристаллизации», проявленной в развитии перечисленных выше зональных структур. Условия становления и эволюции макровыделений ШУ до сих пор

Рис. 7. Формы нахождения дисперсного ШУ (чёрное) в доломитах (проходящий свет, николи параллельны): А — в кристаллах доломита и контактовом цементе; В — в стилолитовых швах

Fig. 7. Forms of dispersed SHLC (black) in dolomites (transmitted light, nicols are parallel): А — in dolomite crystals and contact cement; В — in stylolitic juncture

Рис. 8. Выделения ШУ в составе кальцит-доломитовых прожилок: А — прерывистая жилка ШУ в кварцевой прожилке кремнистой конкреции (отраженный свет, николи параллельны); В — обрастание кристаллов доломита призматическими выделениями ШУ в альпийской кальцит-доломитовой прожилке

Fig. 8. SHLC structures in the composition of the calcite-dolomitic streak: А — a discontinuous SHLC veinlet in the quartz streak of a siliceous concretion (reflected light, nicols are parallel); В — fouling of dolomite crystals with prismatic excretions of SHLC in the Alpine calcite-dolomite streak

Рис. 9. Форма выделений ШУ в составе кальцитового цемента катаклазитов и брекчий (отраженный свет, николи параллельны): А — обломок зональной жилки; В — червеобразное выделение; С — футлярообразный обломок жилки; D — катаклазированные выделения; круглая полость в центральном зерне выполнена кальцитом

Fig. 9. The shape of SHLC structures in the calcite cement of cataclasites and breccias (reflected light, nicols are parallel): A — is a fragment of the zonal vein; B — worm-like excretions; C — case-shaped fragment of the vein; D — cataclasmed excretions with calcite-filled round cavity in the central grain

Рис. 10. Распределение элементов в области контакта крупного выделения ШУ с доломитом цемента кальцит-доломитовой брекчий (Tescan VEGA 3LMN, характеристическое рентгеновское излучение)

Fig. 10. The distribution of elements in the area of contact of large SHLC structures with dolomite of calcite-dolomite cement breccia (Tescan VEGA 3LMN, characteristic X-rays)

остаются дискуссионными и требуют дополнительных исследований.

Одним из наиболее примечательных результатов проведенных исследований, на наш взгляд, является выявление широкого развития ШУ во вмещающих жильную минерализацию доломитах и кремнистых стяжениях ручейной свиты. Присутствие ШУ не только в межзерновом пространстве, но и внутри породообразующих зерен доломита позволяет предполагать, что первичной формой нахождения углеродного вещества в породе были жидкие углеводороды. Минимальные температура и давление метаморфизма осадочных пород, при которых в них зафиксировано появление углеродных веществ, по своим физико-химическим свойствам соответствующим высшему антраксолиту, оценивается в 300 °С и 300 МПа [7, 9], что отвечает РТ-параметрам начальных фаций метазенеза. Подобные условия в рассматриваемой части Урала могли реализоваться не ранее поздней перми, когда мощность вышележащих пород достигала 8 км, что обеспечивало литостатическое давление примерно в 240 МПа, а температура, судя по окраске конодонтов, составляла около 300 °С. Своё влияние мог оказать и позднепалеозойский орогенез, приведший в конце перми — начале триаса к стрессовому метаморфизму пород при складкообразовании.

Таким образом, формирование ШВ Ручейного проявления происходило, вероятнее всего, в позднепермско-раннетриасовом временном интервале.

Заключение

Выявлено широкое развитие УВ на проявлении Ручейное в нижнесилурийских доломитах на р. Кожим на Приполярном Урале — не только в виде макровыделений в составе жильной минерализации, но и во вмещающих доломитах. Установлено соответствие УВ проявления Ручейное шунгитовому углероду Карелии по структурно-спектральным характеристикам и составу. Это первый и пока единственный на Урале подобный объект. Основные формы нахождения углеродного вещества представлены макровыделениями размером до нескольких сантиметров, а также субмикронной импрегнацией в зернах породообразующих минералов, в линзовидных и угловатых агрегациях, на контактах с окварцованными участками в доломитах. В жильных телах макровыделения шунгитоподобного углерода обнаруживают парагенетическую связь с кальцит-доломитовой минерализацией.

Очевидно, что условия образования проявления Ручейное не являются уникальными. Распространенность подобных объектов должна быть значительно шире. Для создания прогнозно-поисковой модели этого нового для региона вида минерального сырья необходимы дальнейшие исследования по определению термодинамических и геохимических условий формирования ШУ.

Работа выполнена в рамках темы НИР ИГ Коми НЦ УрО РАН на 2018—2020 гг. ГР № АААА-А17-117121270036-7. Авторы выражают признательность С. И. Исаенко за проведение анализа на рамановском спектрометре, И. В. Смолевой за изотопные исследования, А. И. Антошкиной, В. А. Салдину, А. В. Журавлеву и В. И. Силаеву за полезные консультации. Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП «Геонаука» ИГ Коми НЦ УрО РАН.

Литература

1. Антошкина А. И. Нижний палеозой верховьев р. Кожим, Приполярный Урал // Изучение, сохранение и использование объектов геологического наследия северных регионов (Республика Коми): Материалы науч.-практ. конф. Сыктывкар: Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, 2007. С. 65—67.
2. Борисов П. А. Карельские шунгиты. Петрозаводск, 1956. 92 с.
3. Буканов В. В. Горный хрусталь Приполярного Урала. Л.: Наука. 1974. 212 с.
4. Голубев Е. А., Сокерин М. Ю., Сокерина Н. В. Шунгитоподобный углерод на Приполярном Урале // Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения — 2018). Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2018. С. 133—134.
5. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1 000 000 (третье поколение). Уральская серия — Лист Q-41 (Воркута). Объяснительная записка. СПб.: Изд-во СПб. картфабрики ВСЕГЕИ, 2005.
6. Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. М.: Иностранная литература, 1962. 1142 с.
7. Филиппов М. М. Антраксолиты СПб.: ВНИГРИ, 2013. 296 с.
8. Antoshkina A. Late Ordovician-Early Silurian facies development and environmental changes in the Subpolar Urals // *Lethaia*, Vol. 41, 2008. P. 163—171.
9. Beyssac O., Goffu B., Chopin C., Rouzaud J.-N. Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer. // *J. Metamorphic Geol.*, 2002. V. 20, 859—871.
10. Chou N. H., Pierce N., Lei Y., Perea-Lopez N., Fujisawa K., Subramanian S., Robinson J. A., Chen G., Omichi K., Rozhkova S. S., Rozhkova N. N., Terrones M., Harutyunyan A. R. Carbon-rich shungite as a natural resource for efficient Li-ion battery electrodes // *Carbon*. 2018. V. 130. pp. 105—111.
11. Golubev Ye. A., Isaenko S. I., Prihodko A. S., Borgardt N. I., Suvorova E. I. Raman spectroscopic study of natural nanostructured carbon materials: shungite vs. anthraxolite // *European Journal of Mineralogy*. 2016. Vol. 28. N. 3. P. 545—554.
12. Kovalevski V. V., Buseck P. R., Cowley J. M. Comparison of carbon in shungite rocks to their natural carbons: an X-ray and TEM study // *Carbon*. 2001. V. 39. pp. 243—256.
13. Kovalevski V. V., Prihodko A. V., Buseck P. R. Diamagnetism of natural fullerene-like carbon // *Carbon* 2005. V. 43. pp. 401—405.
14. Moshnikov I. A., Kovalevski V. V. Electrophysical properties of shungites at low temperatures // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2016. V. 1. Pp. 214—219.
15. Sheka E. F., Golubev E. A. Technical graphene (reduced graphene oxide) and its natural analog (shungite) // *Technical Physics*. 2016. V. 61. pp. 1032—1038.
16. Sheka E. F., Rozhkova N. N. Shungite as loosely packed fractal nets of graphene-based quantum dots // *Int. J. Smart Nano Mat.* 2014. V. 5(1). pp. 1—16.
17. Tamburri E., Carcione R., Politi S., Angjellari M., Lazzarini L., Vanzetti L. E., Macis S., Pepponi G., Terranova M. L. Shungite Carbon as Unexpected Natural Source of Few-Layer Graphene Platelets in a Low Oxidation State // *Inorg Chem*. 2018. V. 57(14). pp. 8487—8498.

References

1. Antoshkina A. I. *Nizhniy paleozoy verkhovyev r. Kozhim, Pripolarnyy Ural (Lower Paleozoic upper reaches of the Kozhim River). Izuchenie, sohranenie i ispolzovanie ob'yektov geologicheskogo naslediya severnykh regionov (Respublika Komi)* (Study, preservation and use of objects of geological heritage of northern regions (Komi

- Republic)): Proceedings of conference. Syktyvkar, Institute of geology Komi SC UB RAS, 2007, pp. 65–67.
2. Borisov P.A., *Karelskie shungity* (Karelian shungites). Petrozavodsk, 1956, 92 pp.
3. Bukanov V.V. *Gornyi hrustal Pripolarnogo Urala* (Rock crystal of Subpolar Urals). Leningrad: Nauka, 1974, 212 pp.
4. Golubev E.A., Sokerin M.Yu., Sokerina N.V. *Shungitopodobnyi uglerod na Pripolarnom Urale* (Shungite-like carbon in Subpolar Urals). Yushkin Memorial Seminar – 2018. Syktyvkar, Institute of geology Komi SC UB RAS, 2018, pp. 133–134.
5. *Gosudarstvennaya geologicheskaya karta Rossiyskoy federatsii. Masshtab 1:1 000 000 (tret'ye pokoleniye). Uralskaya seriya — List Q-41 (Vorkuta). Obasnitelnaya zapiska* (State geological map of Russian Federation. Scale 1:1000000 (third generation). Ural series — Sheet Q-41. St. Petersburg: VSEGEI, 2005.
6. Ramdor P. *Rudnyye mineraly i ikh srastaniya* (Ore minerals and their accretions). Moscow: Inostrannaya literatura, 1962, 1132 pp.
7. Filippov M. M. *Antraksolity* (Anthraxolites). St. Petersburg: VNIGRI, 2013, 296 pp.
8. Antoshkina A. Late Ordovician-Early Silurian facies development and environmental changes in the Subpolar Urals. *Lethaia*, V. 41, 2008, pp. 163–171.
9. Beyssac O., Goffin B., Chopin C., Rouzaud J.-N. Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer. *J. Metamorphic Geol.*, 2002, V. 20, 859–871.
10. Chou N. H., Pierce N., Lei Y., Perea-Lopez N., Fujisawa K., Subramanian S., Robinson J. A., Chen G., Omichi K., Rozhkov S. S., Rozhkova N. N., Terrones M., Harutyunyan A. R. Carbon-rich shungite as a natural resource for efficient Li-ion battery electrodes. *Carbon*. 2018, V. 130, pp. 105–111.
11. Golubev Ye. A., Isaenko S. I., Prikhodko A. S., Borgardt N. I., Suvorova E. I. Raman spectroscopic study of natural nanostructured carbon materials: shungite vs. anthraxolite. *European Journal of Mineralogy*, 2016, V. 28, No. 3, pp. 545–554.
12. Kovalevski V. V., Buseck P. R., Cowley J. M. Comparison of carbon in shungite rocks to her natural carbons: an X-ray and TEM study. *Carbon*, 2001, V. 39, pp. 243–256.
13. Kovalevski V. V., Prikhodko A. V., Buseck P. R. Diamagnetism of natural fullerene-like carbon. *Carbon*, 2005, V. 43, pp. 401–405.
14. Moshnikov I. A., Kovalevski V. V., Electrophysical properties of shungites at low temperatures. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2016, V. 1, pp. 214–219.
15. Sheka E.F., Golubev E.A., Technical graphene (reduced graphene oxide) and its natural analog (shungite). *Technical Physics*. 2016, V. 61, pp. 1032–1038.
16. Sheka E.F., Rozhkova N.N., Shungite as loosely packed fractal nets of graphene-based quantum dots. *Int. J. Smart Nano Mat*, 2014, V. 5(1), pp1–16.
17. Tamburri E., Carcione R., Politi S., Angiellari M., Lazzarini L., Vanzetti LE, Macis S, Pepponi G, Terranova ML. Shungite Carbon as Unexpected Natural Source of Few-Layer Graphene Platelets in a Low Oxidation State. *Inorg Chem*. 2018, V. 57(14), pp. 8487–8498.