

УДК 552.578.3:552.12:56 (470.22)

БИОГЕННЫЕ МИКРОСТРУКТУРЫ В ШУНГИТОВЫХ ПОРОДАХ КАРЕЛИИ

Н. С. Бискэ

Институт геологии Карельского научного центра РАН

Формирование заонежской свиты (абсолютный возраст ≈ 2 млрд лет) людиковийского надгоризонта палеопротерозоя ознаменовалось феноменальным по массе и концентрациям накоплением органического вещества. Вулканогенно-осадочные породы свиты прорваны многочисленными интрузиями основного состава и совместно с ними испытали региональный метаморфизм серицит-хлоритовой субфации зеленосланцевой фации. Методами оптической и электронной микроскопии и рамановской спектроскопии в породах месторождения Шуньга, содержащих до 70 % углерода, обнаружены микроstructures сфероидной и полиэдрической формы, которые с большой долей вероятности могут быть идентифицированы как биогенные. Форма рамановского спектра углеродистого вещества шунгитовых пород заонежской свиты отвечает слабоупорядоченному углероду, что соответствует метаморфизму в условиях мусковит-хлоритовой субфации. Вместе с тем морфологические разновидности углеродистого вещества обнаруживают специфические значения ряда рамановских параметров, согласно которым углерод основной массы и микроstructures (кероген) является более структурно упорядоченным по сравнению с миграционным углеродистым веществом (битумом). Показано, что метод рамановской спектроскопии может быть использован для идентификации миграционного и седиментационного органического вещества, а также в целях установления природы докембрийских ископаемых остатков. Предложен альтернативный способ формирования ряда микроstructures, рассматриваемых в научной литературе в качестве биогенных, а именно – трансформация органического вещества в ходе контактового метаморфизма и постмагматической гидротермальной деятельности.

Ключевые слова: Фенноскандинавский щит; Онежская структура; палеопротерозой; углеродистое вещество; шунгит; антраксолит; микрофоссилии; рамановская спектроскопия.

N. S. Biske. BIOGENIC MICROSTRUCTURES IN SHUNGITE ROCKS OF KARELIA

The volcanosedimentary Zaonezhskaya Formation of the Ludicovian Suprahorizon (approximately 2.0 Ga) is well-known for grate hosting accumulation and a high content of carbonaceous matter. The rocks had been intruded by numerous mafic sills and later underwent lower greenschist-facies regional metamorphism. High-carbon rocks (up to 70 wt. % organic carbon) near Shunga village have been studied by optical microscopy, scanning electron microscopy and Raman spectroscopy. As a result some spheromorphic and polyhedral microstructures which can, with high probability, be identified as biogenic were found. The Raman spectrum of carbonaceous matter from the Zaonezhskaya Formation exhibits features typical of poorly crystalline carbonaceous material in lower

greenschist-facies regional metamorphosed rocks. In spite of the similar morphology of the Raman spectrum, carbonaceous matter varieties have different values of some Raman parameters. The kerogen (carbon matrix and microstructures) has a more ordered molecular structure in comparison with the migrated carbonaceous matter. We demonstrate that Raman spectral features permit its definition. We also show that some microstructures that have been previously described as sedimentary organic debris were generated by the transformation of carbonaceous matter due to contact metamorphism and hydrothermal activity.

Key words: Fennoscandian shield; Onega structure; Palaeoproterozoic; carbonaceous matter; shungite; anthraxolite; microfossils; Raman spectroscopy.

Введение

В палеопротерозойскую эру на Фенноскандинавском щите в Онежском палеобассейне произошло феноменальное по массе и концентрациям накопление органического вещества (ОВ), традиционно именуемого шунгитовым. Основная масса свободного углерода заключена в породах заонежской свиты (абсолютный возраст ≈ 2 млрд лет): туфоалевролитах, туффитах, туфах, пелитах, алевролитах, песчаниках, доломитах, известняках и лидитах. Значительную часть разреза составляют покровы базальтов и силлы габбродолеритов. Обогащенные углеродом породы ($C_{\text{орг}}$ до 80 %) слагают пласты и линзы мощностью до 100 и более метров. В зонах контактового метаморфизма высокоуглеродистые породы подверглись окислению и гидротермальной переработке. Совместно с базитами породы заонежской свиты испытали складчатость и метаморфизм в условиях серицит-хлоритовой субфации зеленосланцевой фации с возрастом ≈ 1750 млн лет. Степень преобразования ОВ соответствует метаантрацитовой стадии углефикации.

В шунгитоносных толщах Онежской структуры установлены разнообразные биогенные постройки: в карбонатных породах – строматолиты и онколиты; в кремнистых породах – стериолиты и микрофоссилии; в углеродистых пелитах и алевролитах – микрофоссилии, в высокоуглеродистых шунгитовых породах – разнообразные проблематичные образования [Атлас..., 2006], в том числе акритархи, определяемые как *Leiosphaeridia cf. crassa* Jank [Медведев, 2011]. Биогенная природа ОВ шунгитовых пород подтверждена результатами биогеохимических исследований [Бондарь и др., 1987; Muske et al., 1987 и др.]. Однако вопрос о продуктах феноменальной по объему массы ОВ трактуется неоднозначно [Борисов, 1956; Волкова, Богданова, 1985; Жмур и др., 1993; Mastalerz et al., 2000; Жмур, 2010 и др.]. По мнению большой группы исследователей [Жмур и др., 1998; Атлас..., 2006; Жмур, 2010], источником

углеродистого вещества осадков заонежской свиты, обладавшей высоким нефтегенерирующим потенциалом, послужили цианобактериальные маты благодаря присущей им высокой продуктивности и приспособленности к неблагоприятным условиям обитания.

Формирование отложений свиты происходило в мелководном бассейне карбонатно-глинистого осадконакопления с синхронным базальтовым вулканизмом. Накопление сапропелевых осадков сопровождалось вулканогенно-гидротермальным привнесением соединений углерода, серы и металлов и осуществлялось в резко восстановительной обстановке. Целью данного исследования явилось выявление остатков или следов жизнедеятельности древних организмов в высокоуглеродистых породах (метасапропелитах) заонежской свиты, где в благоприятных условиях могли сохраниться их реликты.

Объекты и методы исследования

В настоящее время не существует единой классификации шунгитовых пород. Термин «шунгит» введен А. А. Иностранцевым [1885] для «нового крайнего члена в ряду аморфного углерода», обнаруженного на Шунгском месторождении. В получившей широкое распространение классификации П. А. Борисова [1956] все породы по содержанию свободного углерода разделены на пять групп: соответственно шунгит-I (80–99 %); -II (46–80 %); -III (26–45 %); -IV (6–25 %); -V (< 5 %). В более поздних классификациях шунгит-I (миграционный) образует самостоятельную группу в отличие от стратифицированных шунгитов (II–V). В. И. Горлов [1984] объединил шунгит-II и шунгит-III в группу высокоуглеродистых шунгитовых пород (26–80 % C) в отличие от шунгитистых (6–25 % C) и шунгитосодержащих (< 5 % C). Шунгит-II представляет собой антрацитоподобную, с графитовым блеском и параллелепипедальной отдельностью породу, шунгит-III – матовую, плотную. Граница между ними является

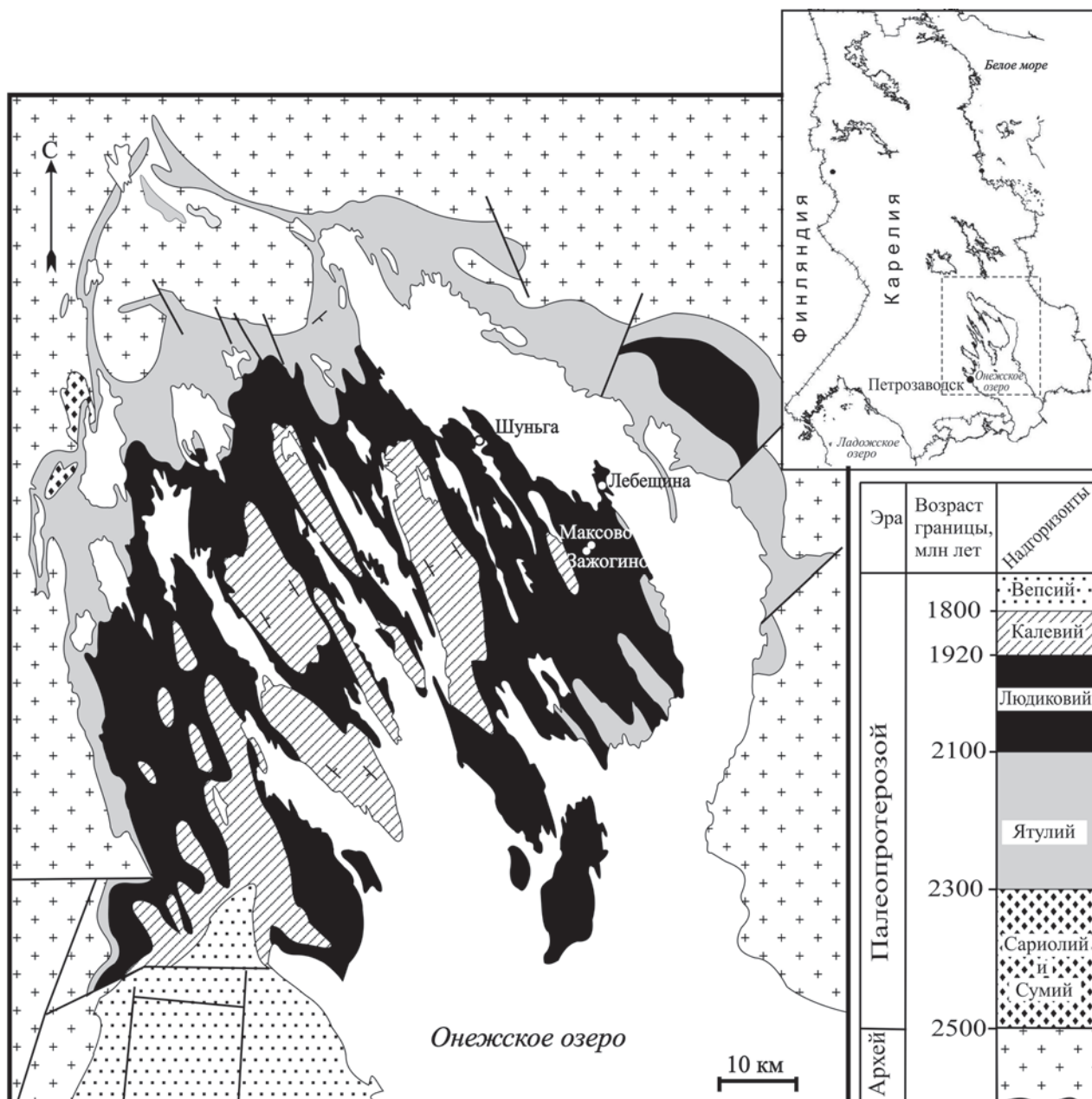


Рис. 1. Схема геологического строения Онежской структуры по [Атлас..., 2006] с расположением шунгитовых залежей

достаточно условной, т. к. переход между разновидностями происходит постепенно. В настоящей работе к высокоуглеродистым шунгитовым породам (далее – высокоуглеродистым) отнесены породы с содержанием шунгитового углерода от 20 до 80 %. Сведения о геологии шунгитовых месторождений Карелии содержатся в монографиях [Филиппов, 2002; Михайлов, Леонтьев, 2006], производственных отчетах и научных статьях.

Материалом для изучения послужили образцы высокоуглеродистых пород из шунгитовых залежей Карелии (рис. 1). Образцы для исследований отбирались из керна скважин, горных

выработок и естественных обнажений. Для изучения высокоуглеродистых пород Шуньгского месторождения по разрезу продуктивного пласта вкrest напластования было отобрано 15 штучных проб. Под микроскопом (в проходящем и отраженном свете) было просмотрено более 200 шлифов и аншлифов высокоуглеродистых пород и антраксолитов из коллекции лаборатории генезиса шунгитовых месторождений Института геологии КарНЦ РАН. Около 100 из них проанализировано под электронным микроскопом с применением микрозондового анализа, свыше 60 изучено методом рамановской спектроскопии.

Образцы исследовались в Институте геологии КарНЦ РАН на сканирующем электронном микроскопе VEGA II LSH (Tescan) с энергодисперсионным анализатором INCA Energy 350, детектор рассеянных электронов, и на рамановском дисперсионном спектрометре Nicolet Almega XP (Thermo Scientific), совмещенном с бифокальным микроскопом. Длина волны возбуждающего лазера составляла 352 нм, ширина спектрального окна – 100–3500 см⁻¹; время регистрации спектра – 300 с. Каждая разновидность снималась от 10 до 15 раз с использованием объектива кратностью ×50. Обработка спектров производилась с помощью программного обеспечения «Omnisc». Отнесение полученных линий к различным колебаниям графитоподобного углерода осуществлялось согласно работам [Wopenka, Pasteris, 1993; Ferrari, Robertson, 2000]. Параметры вычислялись для каждого спектра в отдельности с последующим усреднением данных. После разложения спектров определяли положение, высоту (H), ширину на половине высоты (W) и площадь (A) пиков, а также соотношения пиковых и интегральных интенсивностей различных линий спектра.

Биогенные микроструктуры в высокоуглеродистых породах Шуньгского месторождения

Углеродистые микрообразования, предположительно биогенной природы, обнаружены автором в подошве Шуньгской субпластовой залежи. Породы месторождения входят в состав так называемого шунгит-лидит-доломитового комплекса (рис. 2), расположенного в верхней части разреза заонежской свиты [Геология..., 1982]. Залежь представлена двумя пластами средней мощностью соответственно 0,3 и 3 м, разделенными прослоем шунгитоносных доломитов, и подстилается пачкой переслаивания шунгитоносных слюдяных сланцев и доломитов. Кровлей залежи служит пласт лидита мощностью до 2,5 м. В продуктивном нижнем пласте преобладают кварцево-слюдяные породы с содержанием углерода свыше 45 %, постоянно присутствуют полевые шпаты и пирит. Минеральный состав и текстурно-структурные особенности высокоуглеродистых пород Шуньгского месторождения охарактеризованы ранее [Бискэ, 2010].

Биогенные образования локализованы в тонких, обогащенных пиритом слойках с содержанием углерода от 50 до 60 %. Комковатая микроструктура углеродных слойков обусловлена присутствием минеральных и углеродных

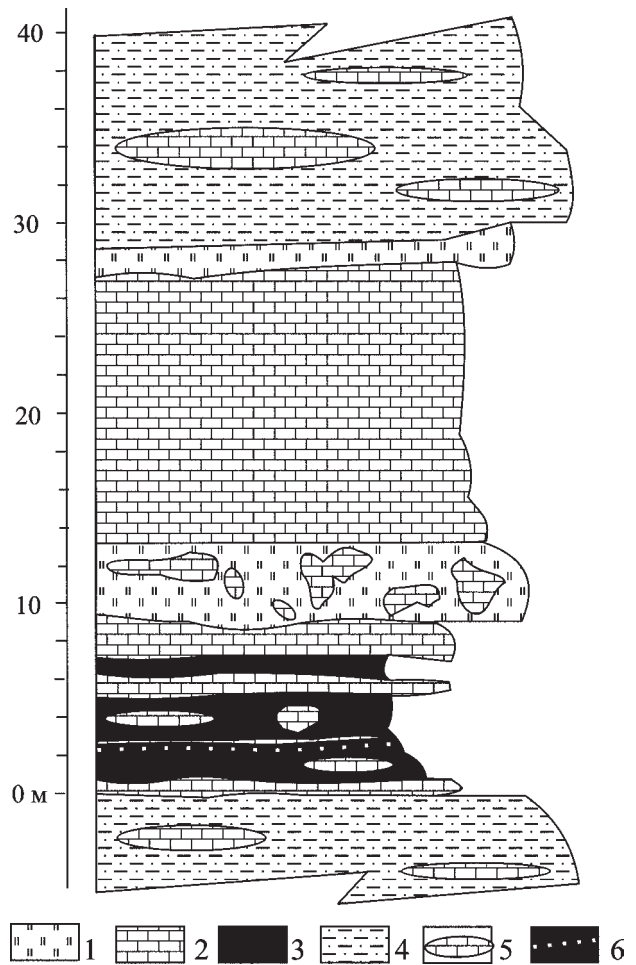


Рис. 2. Литологическая колонка Шуньгского месторождения шунгитов по [Атлас..., 2006] с небольшими изменениями:

- 1 – лидит; 2 – шунгитоносный доломит; 3 – шунгит; 4 – шунгитоносный туфосланец; 5 – конкреции и конкреционные слои шунгитоносного доломита; 6 – жила антракослита

обособлений разного размера и формы в пелитоморфной матрице, которая состоит из смеси углеродистого вещества и минеральных зерен микронного размера. Минеральная составляющая породы (как в основной массе, так и в округлых обособлениях) представлена преимущественно иллитом. По характеру распределения, морфологии, оптическим свойствам и структурным характеристикам выделены следующие разновидности углеродистого вещества [Бискэ, 2014]: 1) желтовато-серое, слабо анизотропное (слагает биогенные микроструктуры разной степени сохранности и однородную основную массу породы, в которую погружены минеральные зерна и агрегаты; 2) «невидимое» (не определяется оптическими методами, находится в тонком срастании с минеральными зернами); 3) светло-серое, с высоким отражением, отчетливой анизотропией (интродуцирует биогенные микроструктуры,

основную массу и минеральные компоненты породы).

Наибольшим распространением пользуются углеродистые (от 65 до 95 % C) биогенные образования размером от 0,02 до 0,2 мм (рис. 3/4). Обычно они содержат примесь тонкочешуйчатого иллита, редкие зерна пирита, иногда – монацит и циркон. В плоскости шлифа биогенные микроструктуры имеют полигональную или округлую, иногда заметно удлинённую, а также, возможно, кольцевидную форму. Обнаружен экземпляр с одиночным выростом (помечен стрелкой на рис. 3). Иногда проявляются реликты внутренней структуры микроорганизма (?). Микроструктуры часто деформированы (вплоть до превращения в бесформенное углеродистое обособление). На рисунке 3/4 видно, что целостность углеродной оболочки нарушена, а центральная часть заполнена слюдисто-антраксолитовым агрегатом с единичными зёрнами пирита.

Реже встречаются предположительно биогенные микроструктуры, в которых углеродистое вещество (C = 63–92 %) с примесью иллита и пирита заключено в сплошную или дисперсную кайму фромбоидального пирита (рис. 4/4–6). В плоскости аншлифа они имеют округлую, овальную, удлинённо-овальную форму и размеры от 0,04 до 0,12 мм. Сульфидно-углеродистые микроструктуры, возможно, представляют собой минерализованные остатки колониальных одноклеточных организмов; углеродистые и алюмосиликатно-углеродистые могут быть реликтами планктонных организмов.

Известно, что докембрийские органостенные микрофоссилии характеризуются большим разнообразием. Общим признаком, определяющим способность к фоссилизации, служит присутствие в составе оболочек и чехлов высокостойких соединений (гликопептидных и полисахаридных комплексов), которые выступают в роли защитных и опорных структур. А. Ф. Вейс [1993] отмечает присутствие в отложениях докембрия овально-эллипсоидальных, сферических, кольцевидных и полигональных разновидностей размером от первых микронов до 1 мм.

На Шуньгском месторождении среди высокоуглеродистых пород были выявлены слои афанитовых фосфоритов, состоящие из лентовидных, комковатых, иногда сферических обособлений, сложенных микрокристалликами фторапатита и углеродистым веществом [Бискэ, 2010; Ромашкин и др., 2012]. При афанитовом фосфатогенезе [Соколов, 1995], наиболее раннем в истории Земли, фосфатизация

осадка, согласно А. Ф. Георгиевскому [2016], имела место в диагенезе при обильном поступлении фосфорорганического материала и активном участии бактериальных сообществ. Использование метода трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) позволило А. Лепланду с соавторами [Lepland et al., 2014] обнаружить, что краевая часть отдельных апатитовых микрокристаллов сложена цилиндрическими кристаллитами апатита размером от 0,1 до 0,3 мкм. На основании морфологического сходства выявленных образований с современными бактериями, участвующими в фосфатогенезе, исследователи интерпретировали кристаллиты и сферические агрегаты апатита как фоссилизированные фосфатом остатки древних микроорганизмов. Единообразие размеров, по их мнению, свидетельствует скорее о биогенной, чем абиогенной природе апатитовых кристаллитов.

Данные рамановской спектроскопии, как показано ниже, согласуются с представлением о биологической природе микроструктур, выявленных на Шуньгском месторождении.

Псевдофоссилии в залежах высокоуглеродистых пород Онежской структуры

Определение природы докембрийских ископаемых остатков представляет собой сложную задачу, имеющую неоднозначное решение. В связи со спецификой микрофитологического анализа теряется информация о пространственных соотношениях микроостатка с минеральной матрицей породы. К тому же не всегда удастся учесть все многообразие процессов вторичного преобразования, особенно когда породы претерпели региональный или контактовый метаморфизм. Подавляющее большинство критериев определения биогенной природы, разработанных палеонтологами [Современная палеонтология..., 1988], неприменимо к докембрийским ископаемым остаткам в связи с относительной редкостью, плохой сохранностью и, как следствие, слабой изученностью последних. Для установления их природы наиболее часто используют следующие критерии: 1) морфологического сходства окаменелостей с современными или известными вымершими формами. Ограничением использования служит возможность существования в докембрии неизвестных науке организмов; 2) морфологической сложности при постоянстве размеров и элементов внутренней структуры. Данная закономерность имеет относительный характер, в частности, неприменима к микроскопическим

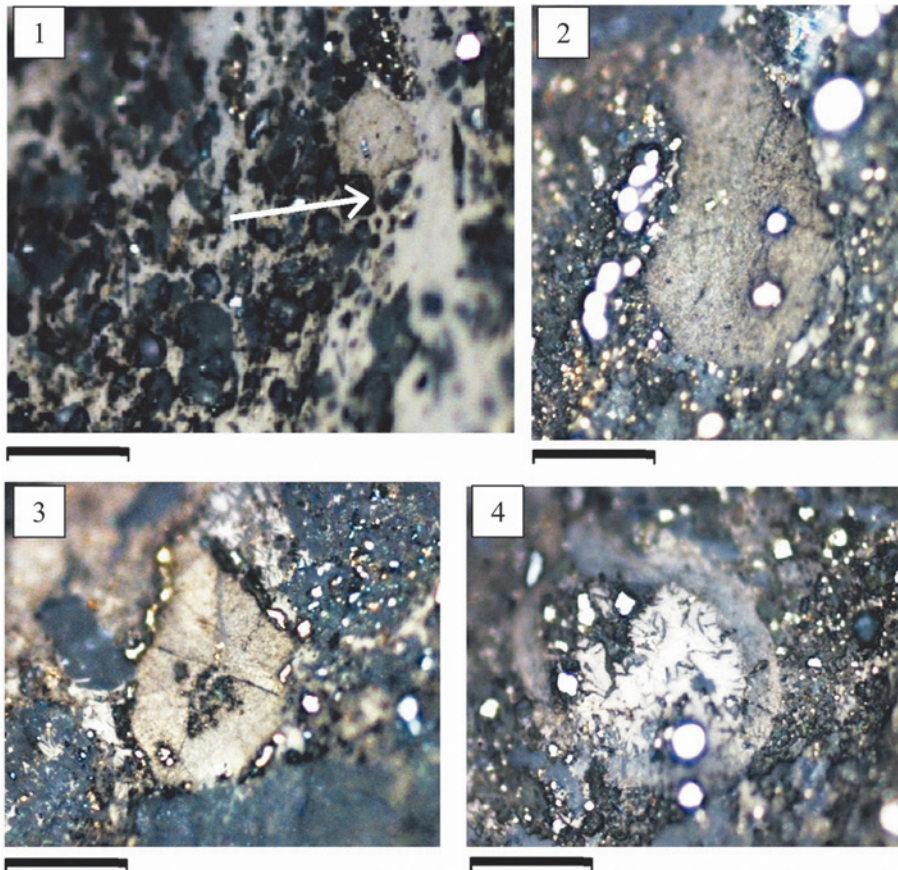


Рис. 3. Биогенные микроструктуры в отраженном свете: темно-серое – слюда; серое – углеродистое вещество, слагающее основную массу породы и органические микроостатки (кероген); светло-серое – миграционное углеродистое вещество (антракослит); ярко-белое – пирит. Длина линейки 40 мкм

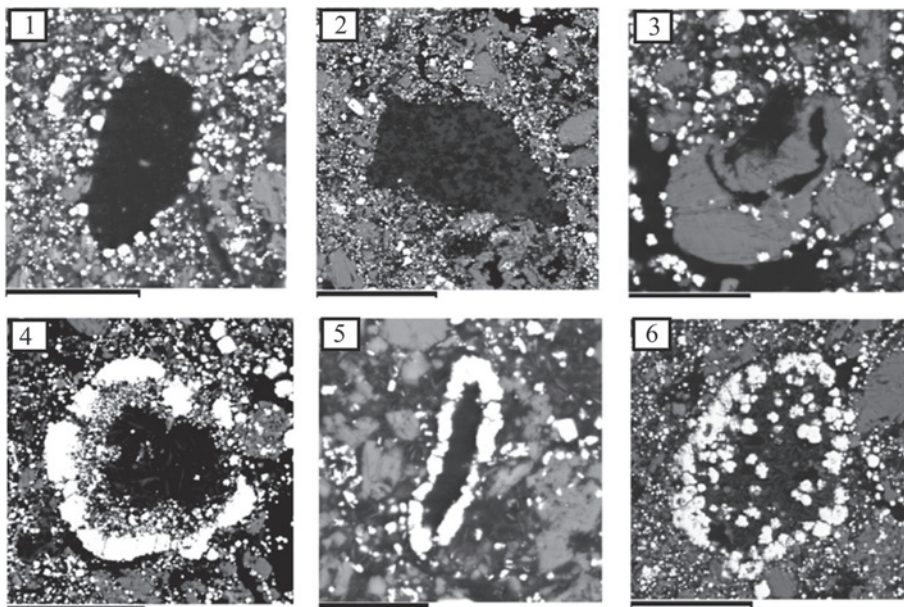


Рис. 4. Электронно-микроскопические изображения биогенных микроструктур, месторождение Шуньга. Микроструктуры минерализованы: 1 – углеродистым; 2, 3 – алюмосиликатно-углеродистым; 4–6 – углеродистым веществом и пиритом. Длина линейки на каждом из рисунков: 1 – 40 мкм; 2 – 100 мкм; 3 – 30 мкм; 4 – 70 мкм; 5 – 20 мкм; 6 – 60 мкм

сферическим образованиям; 3) особенности элементного и микроэлементного состава ископаемого остатка (в том числе биомаркеры и изотопное фракционирование). Достоверность последнего критерия существенно снижается с возрастанием степени метаморфического преобразования. Ни один из критериев не является определяющим, и лишь при совместном использовании они могут служить веским доказательством биофильной природы ископаемого остатка.

Изучение сходных по морфологии заведомо абиогенных образований (как природных, так и полученных в лабораторных условиях) позволило предположить, что формирование ряда микроструктур, рассматриваемых в научной литературе в качестве биогенных, происходило путем трансформации органического вещества в ходе контактового метаморфизма и постмагматической гидротермальной деятельности.

Известно, что под тепловым воздействием из органического вещества выделяются газообразные и жидкие продукты природного крекинга и пиролиза, которые в виде смолы или пека отлагаются в пределах контактовой зоны, заполняя пустоты как во вмещающих породах, так и в самой интрузии. При быстрой дегазации в пеке образуются многочисленные поры, возникают структуры, аналогичные описанным в литературе в качестве обрывков углефицированных микробных пленок [Органическое вещество..., 1994; Петрологический атлас..., 2006, с. 544–545]. Признаки внедрения во вмещающую породу, пористость, следы течения, усыхания и растрескивания обусловлены исходным жидко-вязким состоянием углеродистого вещества [Stach et al., 1982]. Пузырчатая, или пенопластовая по В. Ф. Пенькову [1996], структура формируется при отверждении жидко-вязкого битума и свидетельствует о наличии газовой фазы в битумообразующей флюидной системе.

В Онежском синклинии пузырьчатые и миндалекаменные структуры являются характерной особенностью высокоуглеродистых пород зон контактового метаморфизма. Однако структуры, напоминающие пенопласт – с обильным развитием округлых пустоток близкого размера (рис. 5), относительно редки и свойственны преимущественно миграционному углеродистому веществу. На основании данных, приведенных в работе [Русинов, 2009], пенопластовая структура наблюдается в углеродистых обособлениях из дайки порфиринов, пересекающей пласт нижнемелового возраста.

Непосредственно на контакте с долеритами в высокоуглеродистых породах заонежской

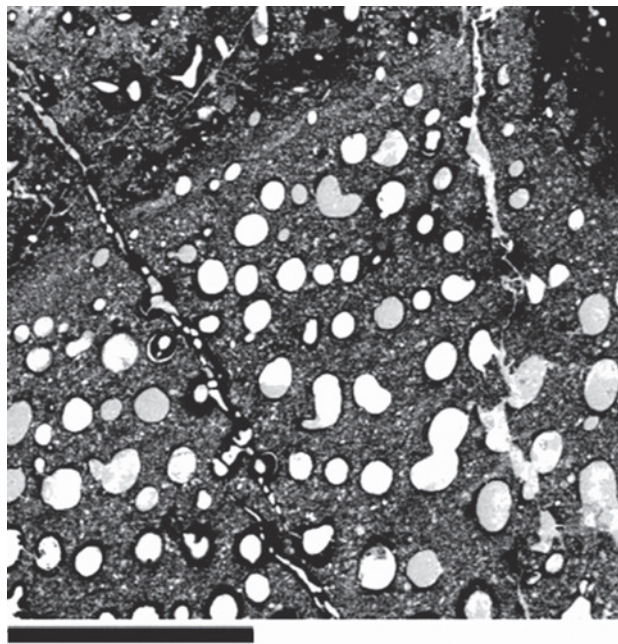


Рис. 5. Миндалекаменная структура. Поры заполнены хлоритом (белое), кварцем (светло-серое) и антраколитом (черное). Длина линейки 400 мкм

свиты автором обнаружены углеродные глобулы (шарики) диаметром от 0,5 до 5, иногда 10 мкм (рис. 6). Шарики образуют глобулярно-цепочечные или более сложной формы срастания из нескольких глобул или фибрилл. Дальнейшее структурообразование с участием гидротермальных растворов приводит к формированию комковатых, полосчатых, иногда концентрически-зональных агрегатов. Полосчатость обусловлена различием в плотности упаковки и размерах углеродных шариков (рис. 6/1). Агрегаты глобул присутствуют в прожилках, порах, кавернах по обеим сторонам контакта, обычно на расстоянии нескольких сантиметров от него. Часть пустот впоследствии заполнились кремнеземом, хлоритом, полевыми шпатами и сульфидами. Аналогичные по размерам и форме агрегаты углеродных шариков описаны на контакте угольного пласта нижнепермского возраста с гипабиссальной порфиритовой интрузией [Kisch, Taylor, 1966].

Таким образом, формирование глобулярных и пенопластовых структур как продуктов контактового метаморфизма установлено в высокоуглеродистых породах разного возраста, от палеопротерозоя до перми. Они могут иметь как сапропелевую, так и гумусовую природу органического вещества. Хотя источником углерода рассматриваемых микроструктур, скорее всего, послужила биомасса, они не являются биоморфными (бактериальными) образованиями. Различные полые углеродные образования – трубки, волокна, микросферы и пенные

среды – были получены экспериментально при $T = 1950\text{--}2500\text{ }^{\circ}\text{C}$ из углеродистого вещества шунгитов [Ковалевский, 2007]. Углеродные глобулы зафиксированы среди продуктов лабораторного крекинга нефтяных остатков [Stach et al., 1982] и экспериментального синтеза самородного углерода из флюида в системе С–О–Н в термодинамических условиях, сопоставимых с природными [Иванова и др., 2016].

Трубчатые микроструктуры, обнаруженные в Максовской залежи шунгитов, рассматриваются как проблематика, для которой «не исключается цианобактериальное происхождение» [Органическое вещество..., 1994; Атлас..., 2006]. Сходные по морфологии и размерам полые углеродные волокна длиной до 100 и диаметром до 10 мкм установлены автором в высокоуглеродистых породах заонежской свиты на контакте с телами базитов [Бискэ, 2007]. Как единичные волокна, так и их сплетения и пучки наблюдаются в порах и трещинах природного кокса (рис. 7). Отдельные волокна деформированы: перекручены, сплющены, расщеплены на концах. Микросондовым анализом кроме углерода (до 72 вес. %) и кислорода в их составе в незначительных количествах определены кремнезем, алюминий, калий, натрий, хлор, фосфор и сера. Предположительно, формирование подобных форм связано с отложением продуктов природного пиролиза органического вещества. Аналогичные по

размерам «новообразованные волокнистые частицы» были зафиксированы А. С. Заверткиным и В. И. Тягановой [2010] в составе огнеупорной футеровки с шунгитсодержащей добавкой после двухчасовой термической обработки в атмосфере воздуха при 900, 1100, 1200 $^{\circ}\text{C}$. Согласно микросондовым определениям, трубчатые частицы имели следующий химический состав: С – 64,69 %, N – 10,30 %, O – 15,48 %, S – 4,12 %, Cl – 0,43 %, K – 2,90 %, Cr – 2,90 %. Однако нельзя полностью исключить возможность присутствия в шунгитовых породах заонежской свиты трубчатых микроструктур биогенного происхождения.

В. В. Куликовой [2011] выделен комплекс микрофоссилий (акритархи, медузоидные, черви и др.), появление которых в высокоуглеродистых породах заонежской свиты автор связывает с процессами рифейского или более молодого возраста, что вполне согласуется с их локализацией в зонах повышенной трещиноватости и брекчирования. Основные находки сделаны В. В. Куликовой в образцах из обнажений или открытых горных выработок, т. е. из поверхностных или приповерхностных выходов. Безусловно, в трещинах и кавернах возможны находки остатков микроорганизмов различного возраста, вплоть до современных, тем более что на Зажогинском месторождении, где В. В. Куликовой сделана значительная часть находок, зафиксирована кора (-ы) выветривания

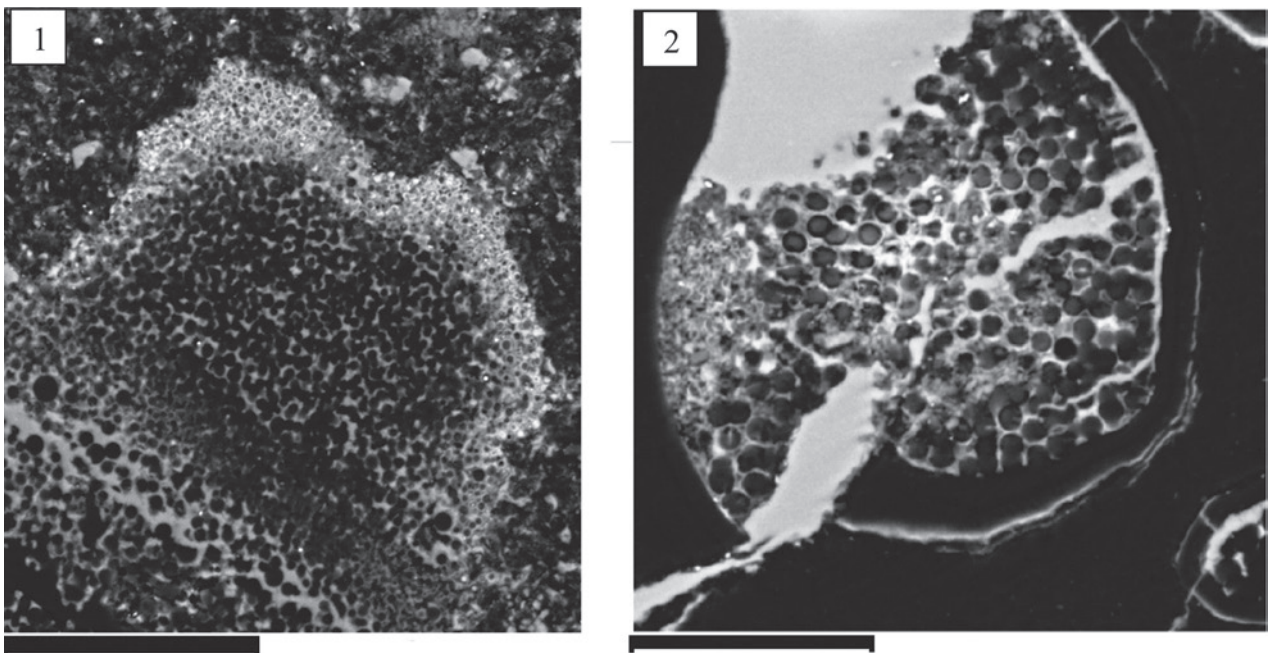


Рис. 6. Глобулярная микроструктура: 1 – углеродные «шарики» образуют полосчатую микроструктуру, обусловленную различием в размерности и плотности глобулярного агрегата; 2 – агрегат углеродных глобул, отложившийся в антраксолитовом прожилке на стенках газовой пустотки и сцементированный хлоритом (серое), пересекается кварцем (белое). Кварц заполняет микротрещинки и оставшуюся часть газовой пустотки. Длина линейки на каждом из рисунков: 1 – 50 мкм; 2 – 30 мкм

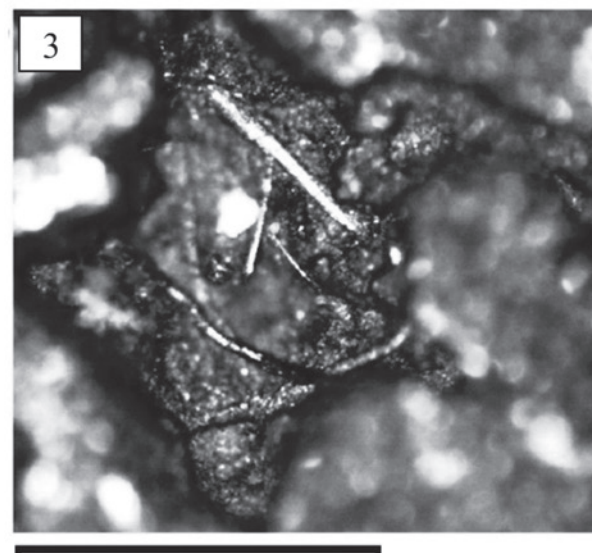
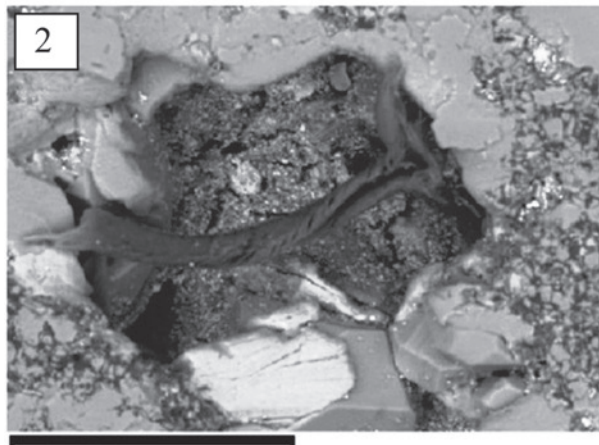
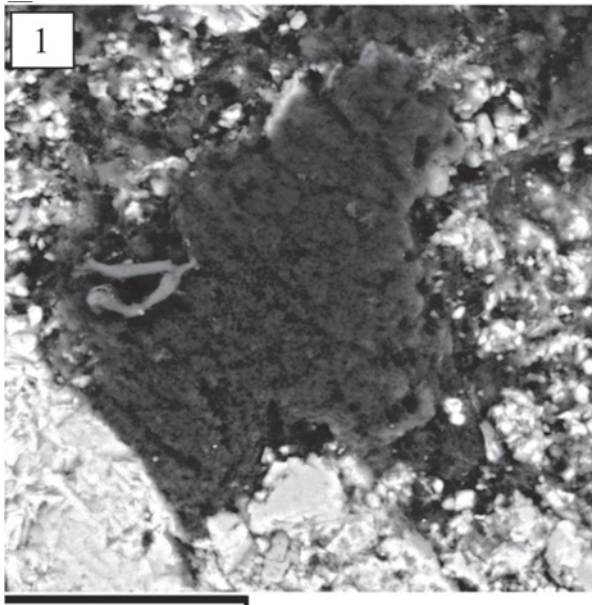


Рис. 7. Трубчатые микроструктуры в природном коксе, Максово: 1, 2 – электронно-микроскопические изображения; 3 – фото в отраженном свете. Длина линейки на каждом из рисунков: 1 – 50 мкм; 2 – 80 мкм; 3 – 100 мкм

неустановленного возраста [Пудовкин, Гульмалиева, 1986; Филиппов и др., 2009]. Согласно В. П. Михайлову и С. В. Купрякову [1988], ее фрагменты, сложенные гидрослюдисто-железистым материалом, залегают в основании оштинской свиты валдайского горизонта венда. Однако для большей части заявленных В. В. Куликовой микрофоссилий, в частности для окварцованных «акритарх», заполняющих поры в природном коксе на контакте с долеритовой интрузией, более вероятным является гидротермальное происхождение. В этом убеждает пример образования близких по облику кварцевых обособлений, обнаруженных в окислованной высокоуглеродистой породе непосредственно на контакте с sillом габродолерита (рис. 8). Поры и каверны разнообразной формы заполнены гидротермальными минералами: преимущественно антраксолитом и кварцем. Из рисунка 8 следует, что первоначально на стенках некоторых пустот отложился битум. После консолидации битума трещины усыхания и оставшиеся пустотные пространства были заполнены кремнеземом. В результате образовались миндалины самой разнообразной формы, в том числе морфологически сходные с фоссилизированными остатками ископаемых микроорганизмов.

Результаты изучения проблематики методом рамановской спектроскопии

Форма спектра углеродистого вещества в породах заонежской свиты соответствует степени метаморфического преобразования в условиях мусковит-хлоритовой субфации (рис. 9). В области первого порядка ($1,100\text{--}1,800\text{ см}^{-1}$) наблюдаются две основные интенсивные полосы G ($1584\text{--}1607\text{ см}^{-1}$) и D1 ($1344\text{--}1354\text{ см}^{-1}$), а также дополнительные пики «дефектов»: D2 в виде плеча на пике G, D3 ($\approx 1510\text{ см}^{-1}$) и D4 ($1165\text{--}1204\text{ см}^{-1}$), присутствие которых говорит о наличии в молекулярной структуре внутрислоевых и межслоевых дефектов. Второй порядок спектра представлен двумя пиками S1 ($\approx 2700\text{ см}^{-1}$) и S2 ($\approx 2900\text{ см}^{-1}$). По характеру спектра и значениям структурных параметров углеродистое вещество отвечает турбостратному углероду.

На Шуньгском месторождении бесструктурная углеродная масса шунгитов и заключенные в нее биогенные микроструктуры, а также углеродистое вещество, слагающее совместно с микрокристаллическим апатитом слойки афанитовых фосфоритов, обнаруживают одинаковую форму спектра и близкие значения рамановских характеристик. «Невидимое» (недиагностируемое оптическими методами)

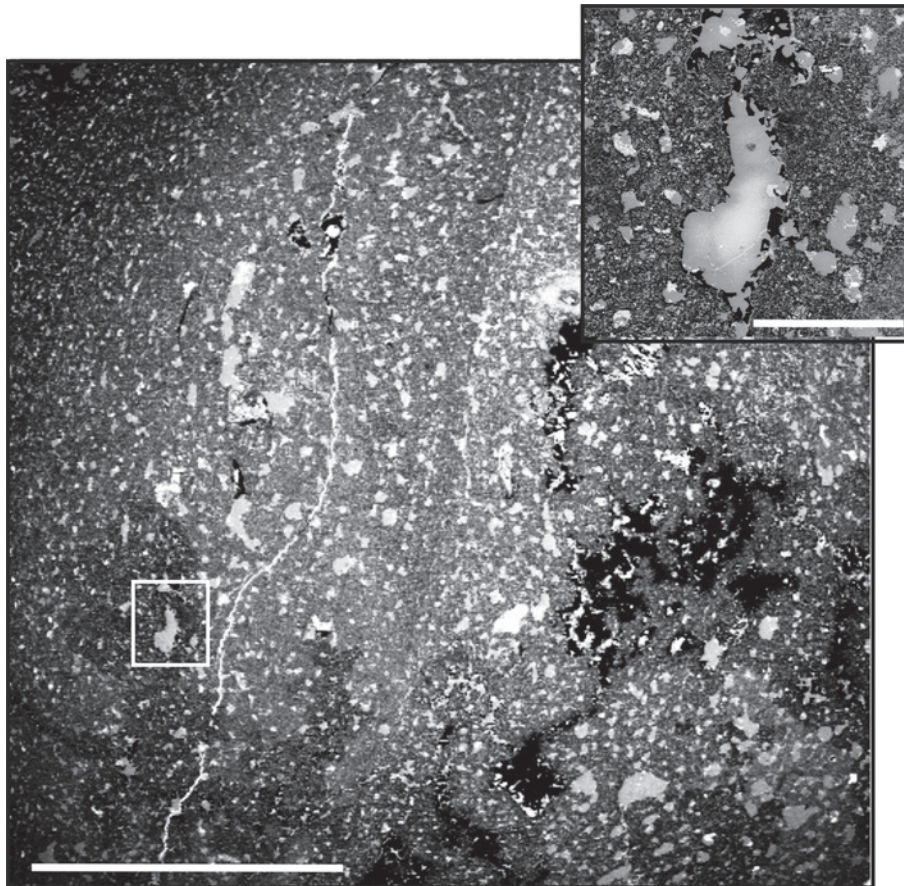


Рис. 8. Природный кокс с миндалекаменной структурой из контакта с силлом габбродолерита, Лебещина. Поры заполнены антраколитом (черное) и кварцем (светло-серое). Длина линейки 20 мм, на врезке 0,5 мм

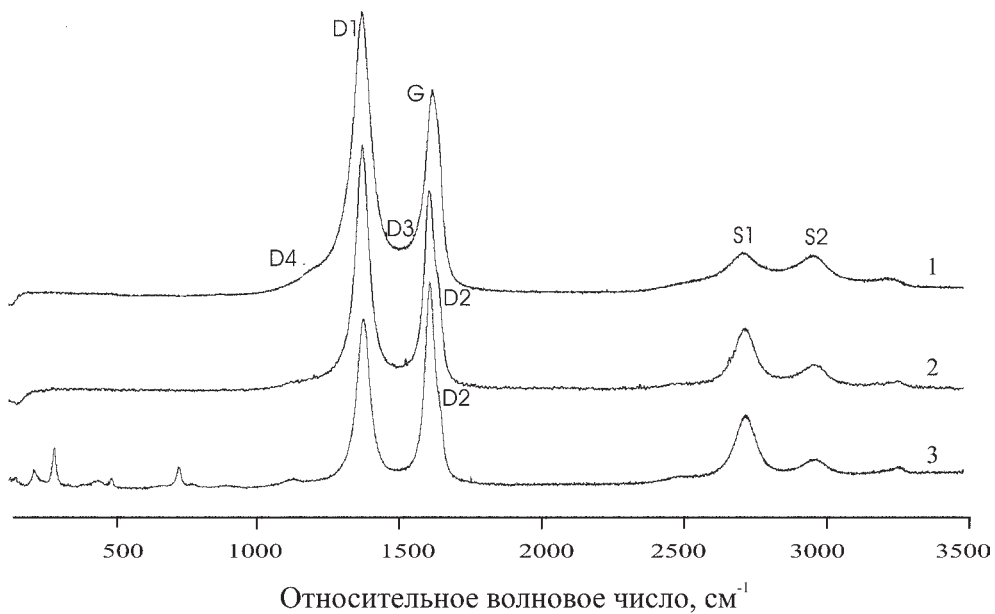


Рис. 9. Рамановские спектры углеродистого вещества:
 1 – миграционного углеродистого вещества (антраколита); 2 – микроструктур и углеродной матрицы породы; 3 – «невидимого» углеродистого вещества, связанного с минеральными компонентами породы

Основные параметры, полученные при разложении рамановских спектров

Углеродистое вещество	1	2	3
Пик G			
позиция (см ⁻¹)	1599	1590	1591
ширина (см ⁻¹)	57	45	42
Пик D1			
ширина (см ⁻¹)	76	51	52
(D1/G) _H	1,71	1,53	1,06
(D2/G) _H	н. р.	0,34	0,30
(D3/G) _H	0,24	0,05	0,07
(S1/G) _H	0,20	0,36	0,35
La (нм)	2,6	2,9	4,2

Примечание. Углеродистое вещество: 1 – миграционное; 2 – органических остатков и углеродной матрицы породы; 3 – связанное с минеральными компонентами. H – высота пика; н. р. – не рассчитывается; La – размер графеновых областей в плоскости слоя по [Ferrari, Robertson, 2000].

углеродистое вещество, связанное с минеральной матрицей, обладая сходными значениями характеристик, судя по значениям параметра R1, отличается меньшим количеством дефектов в пределах слоя и, соответственно, более крупными размерами кристаллитов (табл.). Пленочная форма на гранях крупных кристаллов шунгитовых пород представлена «тонкими слоями шунгитового углерода протяженностью до 50 мкм и толщиной 20–50 нм» [Органическое вещество..., 1994]. В. В. Ковалевским [Калинин, Ковалевский, 1984] были рассчитаны структурные параметры углерода, облегающего частицы алюмосиликатов, и установлено, что упорядоченность молекулярной структуры пленочной формы углерода приближается к графиту. Было высказано предположение, что минеральная составляющая оказывает ориентационное или каталитическое воздействие на структурное преобразование шунгитового вещества [Калинин, Ковалевский, 1984]. Позднее на поверхности минералов (кварца и хлорита) методом трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) были обнаружены тонкие, нанометровой ширины, пленки высокоупорядоченного графитового углерода [Van Zuilen et al., 2012].

По сравнению с керогеном миграционное углеродистое вещество является менее структурно упорядоченным: пики G и D1 более широкие и смещены в длинноволновую область; пик D2 маскируется широкой полосой G, что характерно для слабоупорядоченного углерода; линии спектра второго порядка (S1 и S2) широкие и слабые. Высокие значения параметра $R1 = (D1/G)_H$ свидетельствуют о малых размерах турбостратных «кристаллитов». Повышенная интенсивность линий «беспорядка» (D1, D3) служит показателем большого количества

слоевых и межслоевых дефектов в структуре миграционного углеродистого вещества. Наблюдаемый разброс спектральных характеристик обусловлен, по-видимому, его смешанным составом. По значениям рамановских параметров миграционное углеродистое вещество в высокоуглеродистых породах Шунгского месторождения идентично антраколиту, слагающему микропрожилки, пленки и обособления различной формы в породах заонежской свиты. На большом фактическом материале автором установлены основные особенности спектра, характерные для выделившегося в свободную фазу углерода, а именно: 1 – повышенная (относительно керогена) интенсивность всех линий «беспорядка»; 2 – отсутствие пика D2, который маскируется графитовой полосой, уширенной и смещенной в длинноволновую область; 3 – слабое проявление, при сходной интенсивности, линий спектра второго порядка.

В свете вышеизложенного вызывает сомнение биогенная природа углеродных прожилковых обособлений кольцеобразной и волнистой формы, а также их фрагментов в шунгитовых породах заонежской свиты [Петрологический атлас..., 2006, с. 582–583; Куликова, 2011]. Кольцевидная форма обособлений могла возникнуть в результате заполнения битумом концентрических микротрещин, обусловленных метаколлоидной природой исходной породы, а растрескивание углеродистых прожилков после отверждения вызвало их сегментацию. Высокая степень преобразования миграционного углеродистого вещества (антраколита) противоречит предположению о рифейском возрасте выявленной В. В. Куликовой углеродной проблематики.

Таким образом, метод рамановской спектроскопии позволяет различить седиментационное и миграционное углеродистое вещество. Однако следует отметить, что в пределах зон контактового метаморфизма ситуация может осложниться присутствием углеродистого вещества, метаморфизованного в более высокотемпературных условиях, чем условия регионального метаморфизма.

Выводы

1. В высокоуглеродистых породах заонежской свиты обнаружены микроструктуры, которые с большой долей вероятности могут быть идентифицированы как биогенные. Они имеют овальную, линзовидную или полигональную (в разрезе) форму и состоят из углеродистого, слюдисто-углеродистого и сульфидно-углеродистого вещества.

2. Методом рамановской спектроскопии установлено, что углеродистое вещество в породах заонежской свиты отвечает турбостратному углероду, причем кероген (в том числе органические микроостатки) обладает более упорядоченной структурой в сравнении с миграционным углеродистым веществом, представленным высокопреобразованным битумом (антраксолитом). Структурное «родство» с углеродом, слагающим основную массу шунгитовой породы, рассматривается как признак биологической природы выявленной проблематики.
3. Для ряда микроструктур, рассматриваемых в научной литературе по докембрию в качестве биогенных, предложен альтернативный способ формирования, а именно – трансформация органического вещества в ходе контактового метаморфизма и постмагматической гидротермальной деятельности.

Автор выражает благодарность А. Н. Терновому и В. А. Колодею (Институт геологии КарНЦ РАН) за помощь в проведении аналитических исследований, а также рецензенту Т. В. Литвиновой за конструктивные замечания и рекомендации при подготовке статьи к печати.

Литература

- Атлас текстур и структур шунгитоносных пород Онежского синклиория / Ред. М. М. Филиппов, В. А. Мележик. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2006. 80 с.
- Бискэ Н. С. Микропроявления миграционного углеродистого вещества в залежах максовитов // Геодинамика, магматизм, седиментогенез и минералогия северо-запада России: тезисы докл. Всерос. конф. (Петрозаводск, 12–15 сент. 2007 г.). Петрозаводск, 2007. С. 46–49.
- Бискэ Н. С. Минеральный состав и структурно-текстурные особенности высокоуглеродистых пород Шуньгского месторождения // Геология и полезные ископаемые Карелии. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2010. Вып. 13. С. 80–87.
- Бискэ Н. С., Колодей А. В. Морфология и рамановская спектроскопия углеродного вещества месторождения Шуньга (Онежская палеопротерозойская структура): тезисы докл. Федоровской сессии (Санкт-Петербург, 7–9 окт. 2014 г.). СПб., 2014. С. 13–15.
- Бондарь Е. Б., Клесмент И. Р., Куузик М. Г. Исследование структуры и генезиса шунгита // Горючие сланцы. 1987. 4/4. С. 377–393.
- Борисов П. А. Карельские шунгиты. Петрозаводск: Госиздат КФССР, 1956. 92 с.
- Вейс А. Ф. Органические микрофоссилии докембрия – важнейший компонент древней биоты // Проблемы доантропогенной эволюции биосферы. М.: Наука, 1993. С. 265–282.
- Волкова И. Б., Богданова М. В. Шунгиты Карелии // Сов. геология. 1985. № 10. С. 93–100.
- Геология шунгитоносных вулканогенно-осадочных образований протерозоя Карелии / Ред. В. А. Соколов. Петрозаводск: Карелия, 1982. 208 с.
- Георгиевский А. Ф. Афанитовый генетический тип промышленных фосфоритов: геологические особенности, типы руд, перспективные технологии обогащения и утилизации отходов (на примере Окино-Хубсугульского бассейна): дис. ... докт. г.-м. наук. М., 2016. 429 с.
- Горлов В. И. Онежские шунгиты (геология, генезис, прогнозная оценка): дис. ... канд. г.-м. наук. Петрозаводск, 1984. 226 с.
- Жмур С. И., Горленко В. М., Розанов А. Ю. и др. Цианобактериальная система – продуцент углеродистого вещества шунгитов нижнего протерозоя Карелии // Литология и полезные ископаемые. 1993. № 2. С. 122–127.
- Жмур С. И. Роль цианобактериальной системы в формировании высокоуглеродистых пород. М.: URSS, 2010. 160 с.
- Заверткин А. С., Тяганова В. И. Разработка огнеупорной футеровки для теплоаккумуляторов и промышленных печей // Геология и полезные ископаемые Карелии. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2010. Вып. 13. С. 161–166.
- Иванова Л. А., Шумилова Т. Г., Медведев В. Я. и др. Экспериментальное моделирование процесса формирования самородного углерода из флюида в системе C–O–H // Докл. РАН. 2016. Т. 466, № 6. С. 704–706. doi: 10.7868/S0869565216060165
- Иностранцев А. А. Геология. Общий курс. СПб.: тип. М. М. Стасюлевича, 1885. Т. 1. С. 309–311.
- Калинин Ю. К., Ковалевский В. В. Электронно-микроскопические исследования микроструктуры шунгитовых пород и шунгитового вещества // Шунгиты – новое углеродистое сырье. Петрозаводск: Карелия, 1984. С. 53–58.
- Ковалевский В. В. Углеродистое вещество шунгитовых пород: структура, генезис, классификация: дис. ... докт. г.-м. наук. Петрозаводск, 2007. 268 с.
- Куликова В. В. «Заонежский феномен» или биомаркеры в шунгитах как индикатор особенностей регионального накопления // Проблемы современной палинологии: тезисы докл. XIII Всерос. палинологической конф. (Сыктывкар, 5–8 сент. 2011 г.). Сыктывкар, 2011. Т. 1. С. 150–157.
- Медведев П. В. Палеонтологическая характеристика заонежской свиты // Онежская палеопротерозойская структура (геология, тектоника, глубинное строение и металлогения) / Отв. ред. Л. В. Глушанин, Н. В. Шаров, В. В. Щипцов. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2011. С. 71–72.
- Михайлов В. П., Купряков С. В. Отчет о результатах поисковых работ на шунгитовые породы, проведенных в Онежской мульде в 1985–1988 г. // Фонды ПГО «Севзапгеология». Петрозаводск, 1988. 148 с.
- Михайлов В. П., Леонтьев А. Г. Шунгитовые породы // Минерально-сырьевая база Республики Карелия. Книга 2: Неметаллические полезные ископаемые. Подземные воды и лечебные грязи. Петрозаводск: Карелия, 2006. С. 113–123.

Органическое вещество шунгитоносных пород Карелии (генезис, эволюция, методы изучения) / Ред. М. М. Филиппов, А. И. Голубев. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 1994. 207 с.

Пеньков В. Ф. Генетическая минералогия углеродистых веществ. М.: Недра, 1996. 224 с.

Петрологический атлас ископаемого органического вещества России / Гл. ред. О. В. Петров. СПб.: ВСЕГЕИ, 2006. 604 с.

Пудовкин В. Г., Гульмалиева Т. Е. Влияние процессов выветривания на строительные свойства шунгитов Максово-Забогинского месторождения // Комплексное и рациональное использование минерального сырья Карелии. Петрозаводск: КФ АН СССР, 1986. С. 133–139.

Ромашкин А. Е., Лепланд А., Йусу Л. и др. Фосфоритовый горизонт высокоуглеродистых пород людикия Онежской структуры // Геология и полезные ископаемые Карелии. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2012. Вып. 15. С. 62–69.

Русинов В. Л., Русинова О. В., Сынгаевский Е. Д., Щегольков Ю. В. Зональность углеродистого метасоматизма в дайке порфиритов // Докл. РАН. 2009. Т. 424, № 2. С. 234–238.

Современная палеонтология / Ред. В. В. Меннер, В. П. Макридин. М.: Недра, 1988. 383 с.

Соколов А. С. Генетическая классификация месторождений фосфатных руд // Известия вузов. 1995. № 5. С. 59–68.

Филиппов М. М. Шунгитоносные породы Онежской структуры. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2002. 280 с.

Филиппов М. М., Бискэ Н. С., Первунина А. В., Дейнес Ю. Е. Сопоставление известных и новых данных о геологическом строении Максовского

месторождения шунгитоносных пород // Геология и полезные ископаемые Карелии. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2009. Вып. 12. С. 130–142.

Ferrari A. C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // Physical review B. 2000. Vol. 61, no. 20. P. 14095–14107. doi: 10.1103/PhysRevB.61.14095

Kisch H. J., Taylor G. H. Metamorphism and alteration near an intrusive-coal contact // Economic Geology. 1966. Vol. 61. P. 343–361.

Lepland A., Joosu L., Kirsimäe K. et al. Potential influence of sulphur bacteria on Palaeoproterozoic phosphogenesis // Nature geoscience. 2014. Vol. 7. P. 20–24. doi: 10.1038/ngeo2005

Mastalerz M., Glikson M., Stankiewicz B. A. et al. Organic and mineral matter in a Precambrian shungite deposit from Karelia, Russia / Eds. M. Glikson, M. Mastalerz. Organic matter and mineralization. 2000. G. B. P. 102–119. doi: 10.1007/978-94-015-9474-5-6

Mycke B., Michaelis W., Degens E. T. Biomarkers in sedimentary sulfides of Precambrian age // Org. Geochem. 1987. Vol. 13, no. 4. P. 619–625.

Stach E., Mackowsky M.-Th., Teichmüller M. et al. Stach's Textbook of Coal Petrology, 3rd ed. Gebrüder Borntraeger, Berlin-Stuttgart. 1982. 535 p.

Van Zuilen M. A., Fliegel D., Wirheth R. et al. Mineral-templated growth of natural graphite films // Geochim. Cosmochim. Acta. 2012. Vol. 83. P. 252–262. doi: 10.1016/j.gca.2011.12.030

Wopenka B., Pasteris J. D. Structural characterization of kerogens to granulite-facies graphite: Applicability of Raman microprobe spectroscopy // American Mineralogist. 1993. Vol. 14. P. 533–577.

Поступила в редакцию 25.02.2016

References

Atlas tekstur i struktur shungitonosnykh porod Onezhskogo sinklinoriya [Atlas of textures and structures of shungite-bearing rocks from the Onega Synclinorium]. Eds. M. M. Filippov, V. A. Melezhik. Petrozavodsk: KarRC of RAS, 2006. 80 p.

Biske N. S. Mikroproyavleniya migratsionnogo uglepodistogo veshchestva v zalezakh maksovityov [Micro-occurrences of migratory carbonaceous material in maxovite deposits]. Geodinamika, magmatizm, sedimentogenez i minerageniya severo-zapada Rossii: tezisy dokl. Vseros. konf. (Petrozavodsk, 12–15 sent. 2007 g.) [Geodynamics, Magmatism, Sedimentogenesis, and Minerageny of the North-West of Russia: Abstracts of the All-Russian Conf., Petrozavodsk, September 12–15, 2007]. Petrozavodsk, 2007. P. 46–49.

Biske N. S. Mineral'nyi sostav i strukturno-teksturnye osobennosti vysokouglerodistykh porod Shun'gskogo mestorozhdeniya [Mineral composition and structural-textural features of high-carbon rocks of Shunga deposit]. Geologiya i poleznye iskopaemye Karelii [Geology and Mineral Resources of Karelia]. Petrozavodsk: KarRC of RAS, 2010. Iss. 13. P. 80–87.

Biske N. S., Kolodei A. V. Morfologiya i ramanovskaya spektroskopiya uglepodistogo veshchestva mestorozhdeniya Shun'ga (Onezhskaya paleoproterozoiskaya struktura): tezisy dokl. Fedorovskoi sessii (Sankt-Peterburg, 7–9 okt. 2014 g.) [Morphology and Raman Spectroscopy of Carbonaceous Material of Shunga Deposit (Onega Paleoproterozoic Structure): Abstracts of Fedorov Session (Saint-Petersburg, October 7–9, 2014)]. St. Petersburg, 2014. P. 13–15.

Bondar' E. B., Klesment I. R., Kuuzik M. G. Issledovanie struktury i genezisa shungita [Study of shungite structure and genesis]. Goryuchie slantsy [Shale Oil]. 1987. 4/4. P. 377–393.

Borisov P. A. Karel'skie shungity [Karelian shungites]. Petrozavodsk: Gosizdat KFSSR, 1956. 92 p.

Filippov M. M. Shungitonosnye porody Onezhskoi struktury [Shungite-bearing rocks of the Onega structure]. Petrozavodsk: KarRC of RAS, 2002. 280 p.

Filippov M. M., Biske N. S., Pervunina A. V., Deines Yu. E. Sopostavlenie izvestnykh i novykh dannykh o geologicheskom stroenii Maksovskogo mestorozhdeniya shungitonosnykh porod [Comparison of the reported and new data on the geological structure of the

Shungite-bearing rocks of the Maksovo deposit]. *Geologiya i poleznye iskopaemye Karelii* [Geology and Mineral Resources of Karelia]. Petrozavodsk: KarRC of RAS, 2009. Iss. 12. P. 130–142.

Geologiya shungitonosnykh vulkanogenno-osadochnykh obrazovaniy proterozoya Karelii [Geology of shungite-bearing volcano-sedimentary units of the Proterozoic Karelia]. Ed. V. A. Sokolov. Petrozavodsk: Kareliya, 1982. 208 p.

Georgievskii A. F. Afanitovyi geneticheskii tip promyshlennykh fosforitov: geologicheskie osobennosti, tipy rud, perspektivnye tekhnologii obogashcheniya i utilizatsii otkhodov (na primere Okino-Khubsugul'skogo basseina) [Aphanitic geological type of industrial phosphorites: geological aspects, ores types, the prospective enrichment technologies and their tailings' utilization (Okhino-Khubsugul Basin)]: DSc (Dr. of Geol.-Miner.) thesis. Moscow, 2016. 429 p.

Gorlov V. I. Onezhskie shungity (geologiya, genesis, prognoznaya otsenka) [The Onega shungite (geology, genesis, and economic potential)]: DSc (Dr. of Geol.-Miner.) thesis. Petrozavodsk, 1984. 226 p.

Ivanova L. A., Shumilova T. G., Medvedev V. Ya. et al. Eksperimental'noe modelirovanie protsessov formirovaniya samorodnogo ugleroda iz flyuida v sisteme S–O–N [Experimental modeling of native carbon formation in a C–O–H fluid system]. *Dokl. RAN [Dokl. Earth Sci.]*. 2016. Vol. 466, no. 6. P. 704–706. doi: 10.7868/S0869565216060165

Inostrantsev A. A. Geologiya. Obshchii kurs [Fundamentals of geology]. St. Petersburg, 1885. Vol. 1. P. 309–311.

Kalinin Yu. K., Kovalevskii V. V. Elektronno-mikroskopicheskie issledovaniya mikrostruktury shungitovykh porod i shungitovogo veshchestva [Electronic and microscopical study of shungite rocks and substance microstructure]. Shungity – novoe uglerodistoe syr'e [Shungites: a New Carbonaceous Raw Material]. Petrozavodsk: Kareliya, 1984. P. 53–58.

Kovalevskii V. V. Uglerodistoe veshchestvo shungitovykh porod: struktura, genesis, klassifikatsiya [Carbonaceous material of shungite rocks: structure, genesis, and classification]: DSc (Dr. of Geol.-Miner.) thesis. Petrozavodsk, 2007. 268 p.

Kulikova V. V. "Zaonezhskii fenomen" ili biomarkery v shungitakh kak indikator osobennosti regional'nogo nakopleniya ["Zaonezhsky phenomenon" or biomarkers in shungites as an indicator of regional accumulation peculiarities]. Problemy sovremennoi palinologii: tezisy dokl. XIII Vseros. palinologicheskoi konf. (Syktyvkar, 5–8 sent. 2011 g.) [Problems of Modern Palynology: Abstracts of XIII All-Russian Palynological Conf. (Syktyvkar, September 5–8, 2011)]. Syktyvkar, 2011. Vol. 1. P. 150–157.

Medvedev P. V. Paleontologicheskaya kharakteristika zaonezhskoi svity [Paleontological characteristics of the Zaonezhye suite]. Onezhskaya paleoproterozoi-skaya struktura (geologiya, tektonika, glubinnoe stroenie i metallogeniya) [Paleoproterozoic Onega Structure (Geology, Tectonics, Deep Structure, and Metallogeny)]. Eds. L. V. Glushanin, N. V. Sharov, V. V. Shchiptsov. Petrozavodsk: KarRC of RAS, 2011. P. 71–72.

Mikhailov V. P., Kupryakov S. V. Otchet o rezul'tatakh poiskovykh rabot na shungitovye porody, provedennykh

v Onezhskoi mul'de v 1985–1988 g. [Report of the results of the shungite rocks exploration in the Onega trough in 1985–1988]. Fondy PGO «Sevzapgeologiya» [Archives of the PGO Sevzapgeologia]. Petrozavodsk, 1988. 148 p.

Mikhailov V. P., Leont'ev A. G. Shungitovye porody. Mineral'no-syr'evaya baza Respubliki Kareliya. Kniga 2: Nemetallicheskie poleznye iskopaemye. Podzemnye vody i lechebnye gryazi [Shungite rocks. Mineral raw material base of the Republic of Karelia. Vol. 2: Non-metallic mineral resources. Ground waters and therapeutic muds]. Petrozavodsk: Kareliya, 2006. P. 113–123.

Organicheskoe veshchestvo shungitonosnykh porod Karelii (genesis, evolyutsiya, metody izucheniya) [Organic matter of shungite rocks in Karelia (genesis, evolution, methods of study)]. Eds. M. M. Filippov, A. I. Golubev. Petrozavodsk: KarRC of RAS, 1994. 207 p.

Pen'kov V. F. Geneticheskaya mineralogiya uglerodistykh veshchestv [Genetic mineralogy of carbonaceous materials]. Moscow: Nedra, 1996. 224 p.

Petrologicheskii atlas iskopaemogo organicheskogo veshchestva Rossii [Petrological atlas of fossil organic matter in Russia]. Ed. O. V. Petrov. St. Petersburg: VSEGEI, 2006. 604 p.

Pudovkin V. G., Gul'malieva T. E. Vliyanie protsessov vyvetrivaniya na stroitel'nye svoystva shungitov Maksovo-Zazhoginskogo mestorozhdeniya [Impact on decay processes on the building qualities of the shungites from the Maksovo-Zazhogino deposit]. Kompleksnoe i ratsional'noe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya Karelii [Complex and Rational Use of Karelian Mineral Raw Materials]. Petrozavodsk: Karel. fil. AN SSSR. 1986. P. 133–139.

Romashkin A. E., Lepland A., Iusu L., Rychanchik D. V., Golubev A. I. Fosforitovyi gorizont vysokouglerodistykh porod lyudikoviya Onezhskoi struktury [Phosphorite horizon of the high-carbon rocks of the Ludicovian Onega structure]. *Geologiya i poleznye iskopaemye Karelii* [Geology and Mineral Resources of Karelia]. Petrozavodsk: KarRC of RAS, 2012. Iss. 15. P. 62–69.

Rusinov V. L., Rusinova O. V., Syngaevskii E. D., Shchegol'kov Yu. V. Zonal'nost' uglerodistogo metasomatizma v daike porfiritov [Zoning of carbonaceous metasomatism in a porphyrite dike]. *Dokl. RAN [Dokl. Earth Sci.]*. 2009. Vol. 424, no. 2. P. 234–238.

Sovremennaya paleontologiya [Modern palaeontology]. Eds. V. V. Menner, V. P. Makridin. Moscow: Nedra, 1988. 383 p.

Sokolov A. S. Geneticheskaya klassifikatsiya mestorozhdenii fosfatnykh rud [Genetic classification of phosphate ores deposits]. *Izvestiya VUZ [Proceed. of Higher Schools]*. 1995. No. 5. P. 59–68.

Veis A. F. Organostennyye mikrofosfilii dokembriya – vazhneishii komponent drevnei bioty [Organic-walled microfossils of the Precambrian – the most important component of the ancient biota]. *Problemy doantropogennoi evolyutsii biosfery* [Problems of Pre-Antropogenic Evolution of the Biosphere]. Moscow: Nauka, 1993. P. 265–282.

Volkova I. B., Bogdanova M. V. Shungity Karelii [Shungites of Karelia]. *Sov. Geologiya [Soviet Geology]*. 1985. No. 10. P. 93–100.

Zhmur S. I., Gorlenko V. M., Rozanov A. Yu., Zhegallo E. A., Lobzova R. V. Tsianobakterial'naya sistema – produtsent uglerodistogo veshchestva shungitov nizhnego proterozoya Karelii [Cyanobacterial system – the producer of shungites carbonaceous material of the Lower Proterozoic of Karelia]. *Litologiya i poleznye iskopaemye* [Lithology and Mineral Resources]. 1993. No. 2. P. 122–127.

Zhmur S. I. Rol' tsianobakterial'noi sistemy v formirovanii vysokouglerodistykh porod [Role of a cyanobacterial system in high-carbon rocks formation]. Moscow: URSS, 2010. 160 p.

Zavertkin A. S., Tyaganova V. I. Razrabotka ognepornoi futerovki dlya teploakkumulyatorov i promyshlennykh pechei [Development of refractory lining for heat accumulator and industrial furnaces]. *Geologiya i poleznye iskopaemye Karelii* [Geology and Mineral Resources of Karelia]. Petrozavodsk: KarRC of RAS, 2010. Iss. 13. P. 161–166.

Ferrari A. C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical review B*. 2000. Vol. 61, no. 20. P. 14095–14107, doi: 10.1103/PhysRevB.61.14095

Kisch H. J., Taylor G. H. Metamorphism and alteration near an intrusive-coal contact. *Economic Geology*. 1966. Vol. 61. P. 343–361.

Lepland A., Joosu L., Kirsimäe K., Prave A. R., Romashkin A. E., Črne A. E., Martin A. P., Fallick A. E., Somelar P., Úpraus K., Mänd K., Roberts N. M. W., Van

Zuilen M. A., Wirth R., Schreiber A. Potential influence of sulphur bacteria on Palaeoproterozoic phosphogenesis. *Nature geoscience*. 2014. Vol. 7. P. 20–24. doi: 10.1038/ngeo2005

Mastalerz M., Glikson M., Stankiewicz B. A., Volkova I. B., Bustin R. M. Organic and mineral matter in a Precambrian shungite deposit from Karelia, Russia. Eds. M. Glikson, M. Mastalerz. Organic matter and mineralization. 2000. G. B. P. 102–119. doi: 10.1007/978-94-015-9474-5-6

Mycke B., Michaelis W., Degens E. T. Biomarkers in sedimentary sulfides of Precambrian age. *Org. Geochem*. 1987. Vol. 13, no. 4. P. 619–625.

Stach E., Mackowsky M.-Th., Teichmüller M., Taylor G. H., Chandra D., Teichmüller R. Stach's Textbook of Coal Petrology, 3rd ed. Gebrüder Borntraeger, Berlin-Stuttgart. 1982. 535 p.

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

Wopenka B., Pasteris J. D. Structural characterization of kerogens to granulite-facies graphite: Applicability of Raman microprobe spectroscopy. *American Mineralogist*. 1993. Vol. 14. P. 533–577.

Received February 25, 2016

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ:

Бискэ Наталия Сергеевна

старший научный сотрудник, к. г.-м. н.
Институт геологии Карельского научного центра РАН
ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, Республика Карелия,
Россия, 185910
эл. почта: nataliabiske@yandex.ru

CONTRIBUTOR:

Biske, Natalia

Institute of Geology, Karelian Research Centre, Russian
Academy of Sciences
11 Pushkinskaya St., 185910 Petrozavodsk, Karelia, Russia
e-mail: nataliabiske@yandex.ru