

© Д. чл. Е. Н. СВЕТОВА, С. А. СВЕТОВ

**АГАТЫ В ПАЛЕОПРОТЕРОЗОЙСКИХ ВУЛКАНИТАХ
ОНЕЖСКОЙ СТРУКТУРЫ (ЦЕНТРАЛЬНАЯ КАРЕЛИЯ)***Институт геологии КарНЦ РАН, 185910, Петрозаводск, ул. Пушкинская, 11;
e-mail: enkotova@rambler.ru, ssvetov@krc.karelia.ru*

В статье приводятся результаты детального минералого-геохимического изучения агатов из палеопротерозойских подушечных лав Онежской структуры Центральной Карелии, относимых к заонежской и суйсарской свитам (возраст 2.05—1.95 млрд лет). Установлено, что минералогия агатов своеобразна и представлена силикатами, окислами и гидроокислами, карбонатами, фосфатами и сульфидами. Показано, что наличие контрастных ритмов внутри агатовых минералов маркируется изменением состава минеральных фаз и их морфологией, отражая химическую гетерогенность питающего раствора. Рассмотрена геохимическая характеристика агатов и вмещающих их вулканитов.

Ключевые слова: агатовая минерализация, элементы-примеси, палеопротерозой, подушечные лавы базальтов, Онежская структура, Центральная Карелия.

*E. N. SVETOVA, S. A. SVETOV. AGATES OF ONEGA STRUCTURE
PALEOPROTEROZOIC VOLCANIC ROCKS (CENTRAL KARELIA)*

Institute of Geology, Karelian Research Centre RAS, Petrozavodsk, Russia

Agate mineralization in Central Karelia (the North-West Russia) is associated with the Paleoproterozoic volcanic rocks of the Ludicovian system (2.05—1.95 Ga) in the Onega structure. Agates and parent volcanic rocks were studied by optical and electron microscopy, electron microprobe and X-ray diffraction analyses, Raman spectroscopy, ICP-MS. It is shown that the main role in the agates structure has silica minerals: fine-grained quartz, fibrous and fine-flaked chalcedony. Agates are characterized by inclusions of coarse-crystalline calcite, microinclusions of chlorite, iron oxides and hydroxides, hydroxylapatite, epidote, mica (phengite), apatite, pyrite, chalcopyrite, titanite, leucocene. Presence of contrasting rhythms in agates are marked by a change in composition of impurity mineral phases and different microtexture of silica layers represented by different-grained aggregates of quartz, fine flaked and fibrous chalcedony, quartzin. This indicates a stage-by-stage crystallization process with different temperature and pressure conditions of agate formation, which may also reflect the heterogeneity of the initial hydrothermal fluid. High concentrations of Ti, Cr, Mn, Ni, Cu (10—120 ppm) and low concentrations of Li, Co, Ga, Zn, Sr, Zr, Mo, Sn (0.5—10 ppm) have been found characteristic for quartz-chalcedony agates. Calcite in agates is characterized by high concentrations of Mn (1253—6675 ppm), Sc, Ti, Ni, Sr, Y, La, Ce, Nd (5—56 ppm). The chondrite-normalized REE distribution in agates shows a decay profile from La to Lu and a negative Eu anomaly in some samples. Low contents of rare metals and REE in agates, in comparison with parent volcanic rock, indicates a gradual chemical depletion of circulating fluids at the agate formation stage.

Key words: agate mineralization, trace elements, paleoproterozoic, pillow basalt lavas, Onega structure, Central Karelia.

На территории Центральной Карелии агатовая минерализация связана с палеопротерозойскими вулканитами людиковийского надгоризонта, распространенными в пределах Северо-Онежского синклинали Онежской структуры (Онежская., 2011). Впервые присутствие халцедона с зональной структурой в базальтах острова Суйсари на Онежском озере установил и описал в Трудах Императорского Санкт-Петербургского общества естествоиспытателей известный карельский геолог В. М. Тимофеев (Тимофеев, 1912). Проявления агатов

известны и на некоторых других островах Онежского озера (Шардонские о-ва, о-ва Чеболакшской губы), а также локально на его побережье. Обладая невысокой декоративно-художественной ценностью, по сравнению с забайкальскими, приморскими или тиманскими, онежские агаты не представляют большой практической значимости и до недавнего времени были почти не изучены. Восполняя данный пробел, в статье приводятся новые сведения о минералогическо-геохимических особенностях агатов из подушечных лав палеопротерозойских базальтов Онежской структуры.

Людикийский надгоризонт, сформированный вулканогенно-осадочными и вулканогенными образованиями, объединяет заонежский и суйсарский горизонты (свиты). Заонежская свита представлена осадочными, вулканогенно-осадочными и вулканогенными породами, содержащими в той или иной мере метаморфизованное органическое вещество ($C_{\text{орг}}$ более 20 мас. % в отдельных прослоях). Возраст пород заонежской свиты согласно различным геохронологическим данным варьирует в интервале 1980—2050 млн лет (Онежская..., 2011; Martin et al., 2015). Разрез суйсарской свиты сложен вулканогенными породами основного и ультраосновного состава, среди которых выделяются пикробазальты, мелабазальты и базальты (локально встречаются трахибазальты и андезибазальты). Доминирующая часть лавовых потоков сложена массивными лавами тонкозернистого строения, местами переходящими в миндалекаменные разновидности. Часть потоков имеет подушечную (шаровую) отдельность. Возраст суйсарских эффузивов по Sm-Nd изотопным данным оценивается в 1975 ± 24 млн лет (Пухтель и др., 1995).

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

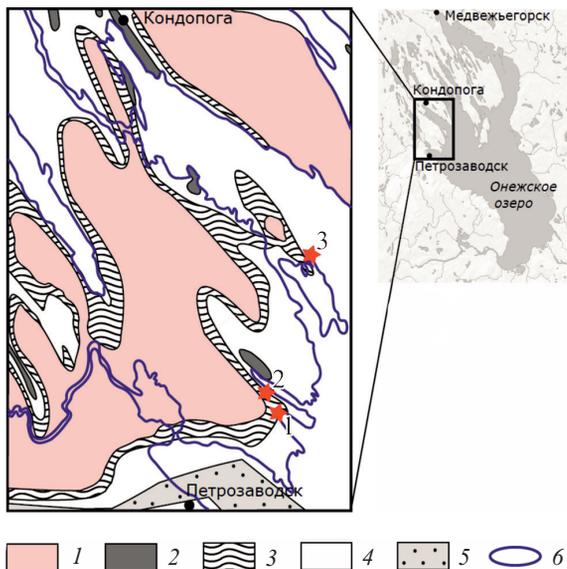
В основу исследований была положена авторская коллекция агатов (около 30 образцов) и агатоносных базальтов (9 проб). Каменный материал был отобран на трех удаленных друг от друга участках коренных выходов людикийских вулканитов в северо-западной части бассейна Онежского озера. К ним относятся: 1) береговые обнажения Пиньгубы, 2) Ялгубский кряж, окружающий Ялгубский залив, 3) береговые обнажения мыса Кельтнаволок, о. Суйсари (рис. 1). Отметим, что вулканиты Пиньгубы и Ялгубы относятся к суйсарской свите, а стратиграфическая принадлежность вулканогенных пород о. Суйсари неоднозначна. Их соотносят как с суйсарским горизонтом (Светов, 1979), так и с подстилающими суйсарский комплекс туфогенно-осадочными породами и лавами заонежского горизонта (Онежская..., 2011). Во всех случаях агатовая минерализация локализована в эффузивах, представленных подушечными лавами с массивными или миндалекаменными текстурами в ядрах подушек. Подушки имеют плотную упаковку, размер их варьирует от 0.3×0.6 м до 1.5×2.5 м, цемент представлен туфовым материалом с примесью терригенной составляющей.

На проявлении Пиньгуба агатовые образования встречаются в виде выступающих желваков в межподушечном пространстве лав или заполняют газовые пустоты в базальтах. Агаты присутствуют также в виде окатанных обломков в береговой зоне. Обнажения прослеживаются вдоль уреза воды на расстоянии около 1 км при ширине 5—10 м. Агатовые выделения в большинстве случаев имеют конусовидную форму, реже встречаются линзовидные, прожилковые типы. Размер таких выделений в поперечнике варьирует от 3—5 см до 50 см.

Рис. 1. Географическое положение и схема локализации агатовых проявлений в бассейне Онежского озера. Составлена с использованием фрагмента «Обзорной геологической карты Онежской структуры» под редакцией В. С. Куликова (Онежская..., 2011).

1 — проявление Пиньгуба, 2 — проявление Ялгуба, 3 — проявление о. Суйсари. Калевий: 1 — аргилиты, алевролиты, кварцито-песчаники, конгломераты. Людиковий: 2 — людиковийский магматический комплекс (перидотиты, габброиды, долериты, диориты), 3 — суйсарский горизонт (пикриты, пикробазальты, базальты, туффиты), 4 — заонежский горизонт (шунгитоносные породы, аргиллиты, алевролиты, доломиты, базальты, андезибазальты). Ятулий: 5 — онежский горизонт (доломиты, гипсы, соли, ангидрит-магнетитовые породы, алевролиты, долериты). 6 — Береговая линия.

Fig. 1. Geographic position and location of agate occurrences in the Onega Lake basin (Onezhskaya..., 2011).



В районе Ялгубского кряжа агаты обнаружены нами в лавовых потоках, вскрытых горными работами при строительстве спортивного центра «Ялгора». Агаты здесь приурочены к междушпещным участкам базальтовых лав, встречаются в виде крупных (до 50 см) разных по форме выделений и прожилков. Частота встречаемости агатовых образований составляет до 5—7 на 10 м² поверхности базальтового потока.

На о. Суйсари агаты в большом количестве можно увидеть в коренных выходах пород на мысе Кельтнаволок. В виде крупных (до 50 см) и мелких выделений они заполняют пустоты в междушпещном пространстве и хорошо заметны как на суше, так и под водой близ берега. После штормов, агаты в форме обломков нетрудно найти в береговой гальке.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Все аналитические исследования выполнены в ЦКП Института геологии КарНЦ РАН (г. Петрозаводск). Фазовый состав агатов и параметры структуры изучены на рентгеновском дифрактометре Thermo Scientific ARL X'TRA в порошковых препаратах. Анализ поверхности сколов, морфологии и состава минералов-примесей в агатах проведен на сканирующем электронном микроскопе VEGA II LSH (Tescan) с энергодисперсионным анализатором INCA Energy 350. Использовались напыленные углеродом аншлифы и сколы агатов. Диагностика индивидуальных включений проведена на рамановском микроскопе Thermo Scientific Nicolet Almega DXR (лазер, 532 нм, 25 мВт) в полированных агатовых пластинах. Силикатный анализ агатоносных базальтов проведен методом рентгенофлюоресцентного спектрального анализа (РФСА) на спектрометре ARL ADVANT'X-2331. Определение редких и рассеянных элементов в базальтах и кварцевых ядрах агатовых миндалинов выполнено методом ICP-MS на квадрупольном масс-спектрометре X-SERIES 2 (Thermo scientific) путем стандартного разложения проб в кислотах (Светов и др., 2015).

ХАРАКТЕРИСТИКА ВУЛКАНИТОВ

Изучаемые вулканы представлены плотными, тонкозернистыми породами от зеленовато-серого до темно-серого цвета. К главным минералам относятся плагиоклаз, пироксен (авгит), амфибол, хлорит. Второстепенными являются апатит, титанит, биотит, эпидот и рудные минералы. Местами в лавовых потоках наблюдаются мандельштейны — миндалекаменные разновидности вулканидов. Газовые пузыри в них заполнены преимущественно кварцем, халцедоном или кальцитом. По содержанию SiO_2 и $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ вулканы могут быть отнесены к группе пикритов, базальтов, андезибазальтов нормальной щелочности и умеренно калиевой серии (табл. 1). Дифференциация пород на изучаемых объектах проявлена неоднородно. Более основные вулканы (пикриты) характеризуют Ялгубский разрез, в то время как базальты, андезибазальты, андезиты широко распространены в районе Пиньгубы и о. Суйсари. Пикриты Ялгубы, особенно миндалекаменные разновидности, существенно обогащены CaO (9.5—16.0 мас. %), что, скорее всего, связано с локальной гидротермальной проработкой вмещающих агатовую минерализацию вулканидов. Подтверждением данного наблюдения являются аномально высокие значения п. п. п. (до 14.3 мас. %, при стандартных значениях 1.9—5.3 мас. %). Для всех вулканидов характерны повышенные содержания MgO (5.7—10.8 мас. %), умеренные содержания FeO^* (8.3—11.2 мас. %) и Al_2O_3 (9.3—15.1 мас. %).

Вулканы Ялгубы и о. Суйсари обогащены Cr (250—430 ppm), что существенно отличает их от вулканидов Пиньгубы (64—89 ppm). Подобная тенденция менее явно проявлена для Ni , содержание которого варьирует менее значительно — от 60 до 150 ppm в изучаемых породах. Следует подчеркнуть, что прямой корреляции между кремнекислотностью, магниезильностью, железистостью пород и содержанием Cr и Ni не наблюдается. Вероятно, это связано с тем, что эволюция первичных расплавов происходила не только при участии процессов магматического фракционирования (что отражено в формировании базальт-андезитовых серий), но и коровой контаминации (Онежская., 2011; Светов, 2013).

Таблица 1

Химический состав (мас. %) агатоносных вулканидов Онежской структуры
Chemical composition of agate-bearing volcanites (wt %) of the Onega structure

№ образца	SiO_2	Al_2O_3	FeO^*	Na_2O	CaO	K_2O	MgO	MnO	TiO_2	P_2O_5	S	п. п. п.	Сумма
ВР-1*	57.73	12.32	9.05	3.97	3.33	0.39	7.34	0.10	1.55	0.15	0.08	3.87	99.88
ВР-2*	53.87	13.69	9.04	3.94	3.82	0.80	7.96	0.10	1.49	0.15	0.07	5.10	100.03
ВР-3*	49.88	15.01	11.22	4.16	2.62	0.34	8.75	0.12	1.64	0.20	0.07	5.36	99.37
ВР-4	50.48	13.92	9.85	4.37	4.00	0.55	9.12	0.11	1.61	0.15	0.08	5.85	100.09
ВР-5	49.09	14.33	10.62	4.39	3.22	0.28	9.49	0.10	1.65	0.17	0.07	6.33	99.74
ВУа-1**	39.32	9.30	7.47	0.23	16.01	3.62	7.81	0.15	1.11	0.10	0.07	14.34	99.53
ВУа-2	45.91	11.49	14.47	0.13	9.58	0.56	10.82	0.21	1.50	0.14	0.08	4.96	99.85
ВС-1	54.78	12.27	8.45	4.59	7.43	0.34	8.14	0.13	1.54	0.17	0.08	1.93	99.85
ВС-2	61.08	13.26	8.30	3.66	2.27	1.26	4.89	0.08	1.73	0.23	0.07	2.95	99.78

Примечание. Анализы выполнены методом РФСА. Образцы ВР (1—5) — базальты, андезибазальты Пиньгубы; ВУа (1, 2) — базальты, андезибазальты Ялгубы; ВС (1, 2) — андезибазальты, андезиты о. Суйсари. * — мандельштейны с халцедоновым выполнением миндалин, ** — с кальцитовым выполнением миндалин.

МИНЕРАЛОГИЯ АГАТОВ

Агаты изучаемых проявлений в целом не отличаются богатой палитрой цвета и высокой художественностью рисунка (рис. 2). Между собой они обнаруживают определенные различия, проявленные в особенностях морфологии, окраски и составе участвующих в их строении минералов. Это связано, вероятно, с составом вмещающих пород и насыщенностью флюидов, формировавших агаты.

Тектурные особенности. В основной массе агатовых выделений проявления Пиньгуба доминируют буровато-красные тона (рис. 2, *a—в*), обусловленные присутствием тонкораспыленного гематита, что позволяет отнести их к карнеол-агатам (Годовиков и др., 1987). Примечательной особенностью почти всех образцов проявления являются контрастные фисташково-зеленые выделения хлорита. По характеру макроскопической зональности в пределах проявления наиболее распространены концентрически-зональные агаты (рис. 2, *a, б*), встречаются глазчатые (рис. 2, *з*), моховые разновидности (рис. 2, *д*), а также выделения неясно-рисунчатой макротекстуры (Барсанов, Яковлева, 1984; Гончаров и др., 1987). Количество чередующихся разноокрашенных полос в агатах обычно невелико, до 4—5 на 1 см, из-за наложенных трещин и развитых по ним налетов оксидов железа и других включений декоративность рисунка часто снижена. Ядерную часть агатовых секретий обычно выполняет однородный мелкокристаллический молочно-белый кварц или чередующиеся, в разной степени прозрачные слои кварца и халцедона. Ширина таких слоев варьирует в широких пределах — от сотых долей миллиметра до сантиметров. Нередко в центральных частях секретий обнаруживаются остаточные полости с натечными агрегатами халцедона, друзами кварца или кальцита. В ряде случаев



Рис. 2. Агаты Онежской структуры. Зонально-концентрические кварц-халцедоновые (*a, б*), неясно-рисунчатая кварц-кальцитовая (*в*), глазчатая (*з*) и моховая (*д*) разновидности агатов проявления Пиньгуба; кальцит-халцедоновые секретии проявления Ялгуба (*e—з*); черный агат со сферолитами кварца в верхней части (*и*), неясно-рисунчатые (*к, л*) и концентрически-зональный кварц-халцедоновый (*м*) агаты о. Суйсари.

Fig. 2. Agates of the Onega structure in Central Karelia: their zonal-concentric (quartz-chalcedony), vaguely-picture-like, spotted, mossy and other varieties.

кварцевые агатовые секретиции содержат достаточно крупные выделения кальцита, замещающие халцедон, в том числе в виде крупных до 2—4 см кристаллов, иногда расщепленных, вплоть до груболучистых сферолитов (рис. 2, в). В сравнительном плане агаты проявления Пиньгуба имеют определенное минералогическое сходство с «салминскими агатами», связанными с рифейскими вулканитами северо-восточного Приладожья (Полеховский, Пунин, 2007).

Для агатовых образований Ялгубской гряды характерно преобладание бесцветных, дымчато-серых и мятно-зеленых оттенков (рис. 2, е—з). По морфологии и внутреннему строению агаты можно разделить на грубополосчатые линейно-концентрические и неясно-рисунчатые прожилковые. Среди агатов данного проявления наиболее распространены секретиции, центральная часть которых выполнена крупными кристаллами исландского шпата или дымчато-серого кальцита, замещающими халцедон (рис. 2, е, ж). Внешняя халцедоновая зона секретий, как правило, сильно пигментирована выделениями хлорита и слюды, обуславливая редкую мятно-зеленую окраску. Иногда внутренняя зона сложена прозрачно-серым кварц-халцедоновым агрегатом с микросферолитовой структурой, в редких случаях отмечается малоконтрастная тонкая полосчатость.

Особенностью агатов острова Суйсари является присутствие в них отдельных зон, имеющих однородную черную окраску или графичный черно-белый рисунок, придающий им особую декоративность (рис. 2, и, к). Агатовый субстрат представлен, главным образом, халцедоном или кварцем, иногда в нем отмечаются выделения крупнокристаллического кальцита. В отдельных, обычно крупных, экземплярах агатов ядерную зону слагает друзовый прозрачный кварц с кальцитовым выполнением остающейся центральной пустоты. Нередко в таких экземплярах можно наблюдать и зонально-концентрическую полосчатость (рис. 2, м). Красивый художественный рисунок наблюдается у агатов, выполненных белым сферолитовым кварцином (рис. 2, и).

Изучение тонкополосчатых агатов в шлифах показало, что выделяемые визуально слои кремнезема представлены разномасштабными агрегатами кварца, мелкочешуйчатого и волокнистого халцедона, в ряде случаев отмечаются волокна и сферолиты кварцина (рис. 3). В отдельных зонах агатов наблюдаются сложные взаимные прорастания зернистого кварца, волокнистого халцедона и кальцита, в том числе в виде кольцевых структур замещения (рис. 3, в). Отмечаемые локально мандельштейны, содержат минерализованные газовые пузыри размером 0.1—2 см преимущественно округлой формы, заполняющие до 60 % объема породы. В большинстве случаев центральные части миндалин заполнены крупнозернистым агрегатом чистого кварца. В их периферических частях в кварцевом агрегате рассеяны пылевидные частицы магнетита, иногда снаружи миндалина окаймлена хлоритом. Для многих миндалин свойственна концентрическая зональность, где роль чередующихся полос выполняют тончайшие слои разнотекстурированного халцедона и кварца (рис. 3, з). Характерной особенностью мандельштейнов Ялгубы является выполнение миндалин радиально лучистым кальцитом, что находит отражение и в химическом составе породы в виде повышенного содержания кальция и высоких значениях п. п. п. (табл. 1).

Рентгеноструктурные особенности. Для структурной характеристики ядерных частей агатовых секретий (силикатных и кальцитовых) выполнено рентгенографическое исследование. На дифрактограммах силикатных порошковых препаратов фиксировались отражения α -кварца, иных форм

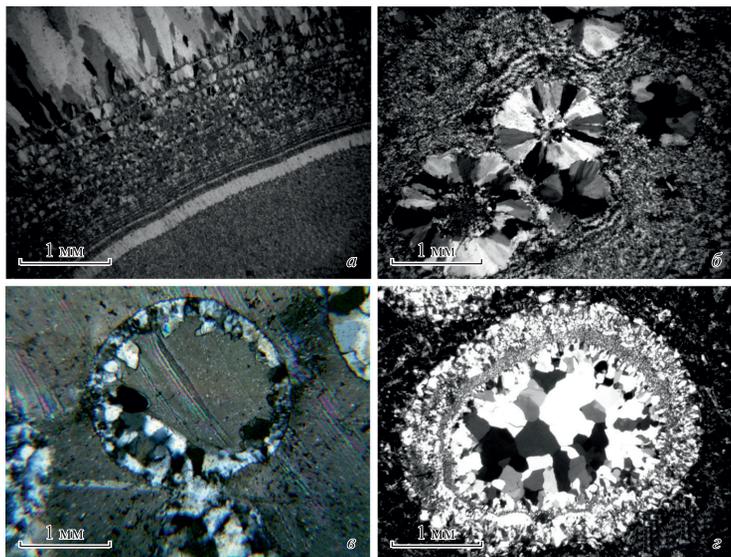


Рис. 3. Микрофотографии шлифов агатов из вулканитов Онежской структуры.

a — чередование зон глиноподобного и волокнистого халцедона, разнозернистого кварца в концентрически-зональном агате (проявление Пиньгуба); *б* — сферолиты кварца в чешуйчатом агрегате халцедона (о. Суйсари); *в* — кольцевая структура замещения кальцита кварцем (проявление Ялгуба); *г* — концентрическое строение агатовой миндалины в мандельштейне: внешняя зона мелкочешуйчатого халцедона сменяется зонами: глиноподобного халцедона, мелкозернистого и крупнозернистого кварца (проявление Пиньгуба).

Fig. 3. Photomicrographs of thin sections of agate from volcanites of Onega structure in Central Karelia.

кремнезема (опала, кристобалита, тридимита, могонита и др.) не обнаружено. Расчет параметров элементарных ячеек (ПЭЯ) кварца, выполненный по нескольким образцам агатов показал достаточную стабильность значений: $a = 4.9134 \pm 0.0003 \text{ \AA}$, $c = 5.4054 \pm 0.0003 \text{ \AA}$, $V = 113.00 \pm 0.02 \text{ \AA}^3$. Агатный кристаллический кальцит (Ялгуба), по данным рентгенографии, достаточно чистый, не содержит посторонних минеральных фаз. Значения ПЭЯ близки к эталонным, но варьируют в зависимости от окраски: дымчатые кристаллы имеют более высокие значения ($a = 4.9907 \text{ \AA}$, $c = 17.0647 \text{ \AA}$, $V = 368.09 \text{ \AA}^3$) по сравнению с бесцветными ($a = 4.9866 \text{ \AA}$, $c = 17.0413 \text{ \AA}$, $V = 366.99 \text{ \AA}^3$). Заниженные значения параметров a и c по сравнению с эталонными, вероятно, указывают на вхождение в структуру кальцита ионов с меньшим, чем у Ca^{2+} радиусом (например, Mn^{2+} , Fe^{2+}).

Микроструктура и минеральный состав. Исследование поверхности сколов кварц-халцедоновых агрегатов агатовых секретий методом электронной микроскопии при увеличениях до 8 тыс. раз показало, что отдельные слои в изломе обладают различными внутренними микротекстурами. К наиболее типичным для изученных агатов относятся текстуры, обусловленные развитием индивидов кварца с четкими кристаллографическими очертаниями, размером от 3 до 50 мкм (рис. 4, *a*, *б*). Отмечаются также структуры с неясно выраженной бугорчатой поверхностью (рис. 4, *в*).

С целью установления особенностей состава основных и аксессуарных минеральных фаз проведено сравнительное микрозондовое изучение агатовых образований рассматриваемых проявлений с привлечением рамановской спектроскопии. Основным мотивом красно-зеленой окраски агатов проявления Пиньгуба, как отмечено выше, является пигментация включениями хлорита и

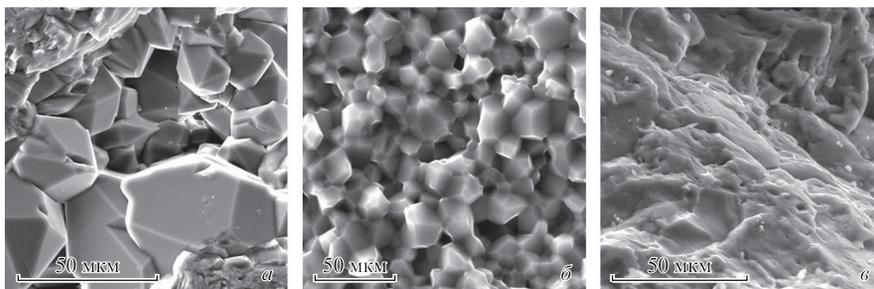


Рис. 4. Электронно-микроскопические изображения скульптуры сколов кварц-халцедоновой зоны агатов (проявление Пиньгуба).

Fig. 4 Electron microscope images of the sculpture of quartz-chalcedony agate chips (Pin'guba occurrence in Onega structure).

оксидов железа. Хлорит, отмечаемый во всех образцах, рассеян в отдельных прослоях халцедона в виде чешуйчатых скоплений. Минерал имеет достаточно стабильный состав в пределах изученной группы агатов проявления и относится к магнезиально-железистой разновидности (рис. 5, б). В отдельных зонах агатовых прослоев широко проявлено присутствие микровключений оксидов и гидроксидов железа, различающихся степенью окисления железа и степенью гидратации. Наиболее широко представлены включения гематита в виде кристаллических выделений размером до 200 мкм (рис. 5, а, б). В них часто проявлена микронеоднородность, являющаяся, возможно, следствием срастания фаз. Гидроокислы железа (гётит) представлены нитевидными образованиями из тонкоигольчатых кристаллов, образующими метельчатые сростки, выполняющими трещинки в кварце (рис. 5, б; в). Включения эпидота отмечаются в приконтактной зоне агатового халцедона с вмещающим базальтом в виде концентри-

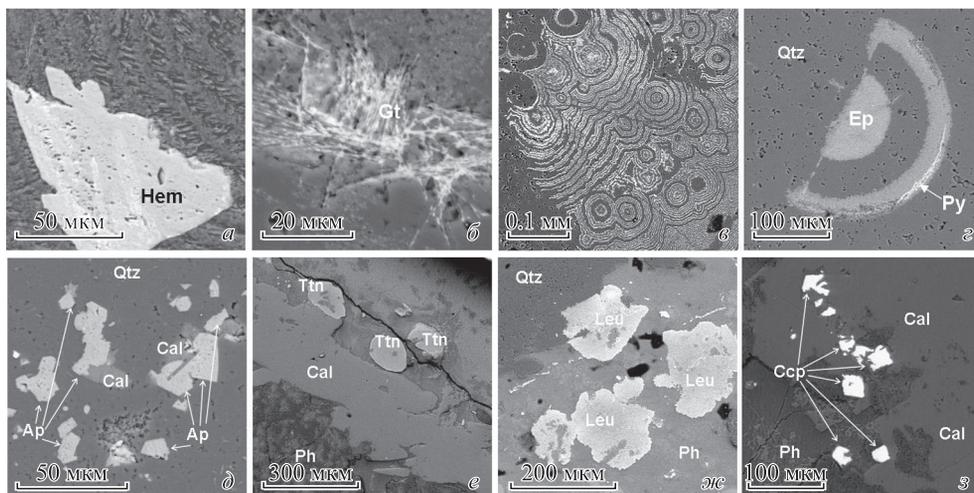


Рис. 5. Электронно-микроскопические изображения микровключений в агатах Онежской структуры.

а — микронеоднородное включение гематита (Hem) в кварце, б — игольчатые кристаллы гётита (Gt), в — псевдоморфозы эпидота (Ep, светлое) по кремнезему (темное) в текстуре агата и выделение пирита (Py); д — скопление зерен апатита (Ap) в ассоциации с кальцитом; е — включения титанита (Ttn) в ассоциации с кальцитом (Cal) и фенгитом (Ph); ж — хлопьевидные выделения лейкоксена (Leu); з — зерна халькопирита (Ccp).

Fig. 5. Electron microscope images of microinclusions in agates from Onega structure in Central Karelia.

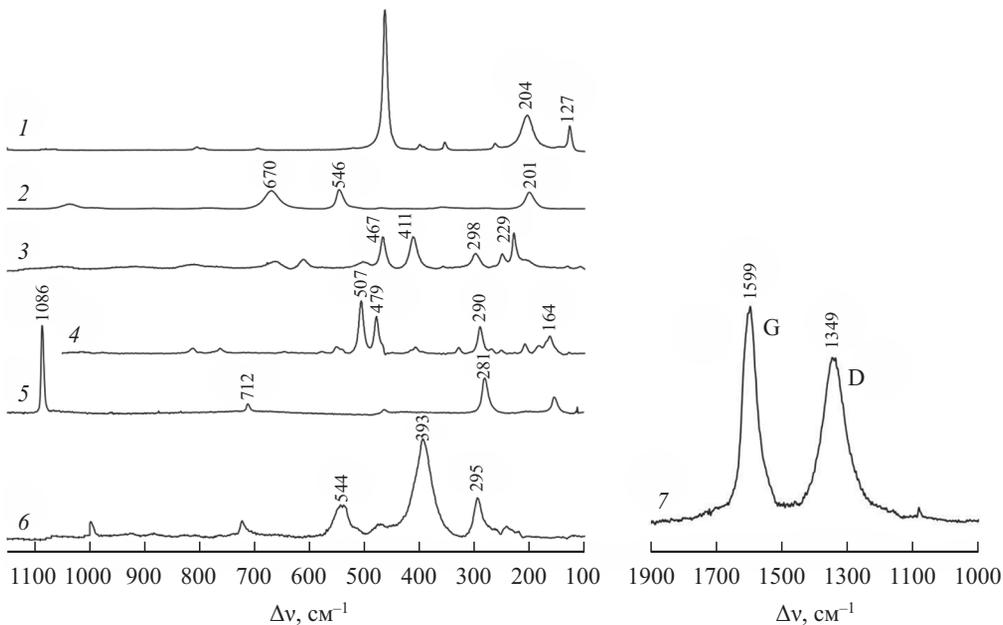


Рис. 6. Рамановские спектры минеральных фаз в агатах Онежской структуры.

1 — кварц, 2 — хлорит, 3 — гематит, 4 — альбит, 5 — кальцит, 6 — гётит (проявление Пиньгуба); 7 — углерод-содержащее включение (о. Суйсарй).

Fig. 6. Raman spectra of mineral phases in agates from Onega structure (Central Karelia): 1 — quartz, 2 — chlorite, 3 — hematite, 4 — albite, 5 — calcite, 6 — goethite; 7 — carbon-bearing inclusion.

ческих структур и их фрагментов (рис. 5, в, з). Такие структуры, по-видимому, являются следствием замещения эпидота одной из легкорастворимых в определенных термодинамических условиях разновидностей кремнезема в текстуре агата. К выделениям эпидота иногда приурочены включения пирита (рис. 5, з).

Для агатов Ялгубы характерной минеральной составляющей является апатит. Включения апатита в виде больших скоплений чешуйчатых агрегатов или призматических зерен размером до 60 мкм по длинной оси присутствуют в отдельных, обычно внешних, прослоях халцедона агатовых миндалинов (рис. 5, д). Проанализированные включения по составу достаточно однородны и соответствуют гидроксилapatиту (мас. %): CaO 55.2—59.7, P₂O₅ 34.2—40.3. Следует отметить, что в литературе отсутствуют сведения об участии фосфата кальция в строении агатов из других регионов мира. В кварцевых и кальцитовых прослоях ялгубских агатов фиксируются мелкие и крупные (до 1 мм) выделения эпидота, хлорита, а также мелкочешуйчатой слюды, соответствующей по составу фенгиту (рис. 5, е—з). В ассоциации с хлоритом, скопление чешуек слюды обуславливают мятно-зеленую окраску ялгубских агатов. К выделениям слюды часто приурочены округлые включения титанита размером от 5 до 100 мкм (рис. 5, е), а также хлопьевидные выделения лейкоксена (рис. 5, ж), являющиеся продуктами разрушения титанита. Халькопирит, часто отмечаемый в агатах макроскопически в виде зернистых агрегатов латуно-желтого цвета, представлен и микроминеральными включениями в ассоциации с кальцитом, эпидотом и слюдой (рис. 5, з). В кварцевых прослоях ялгубских агатов обнаружены также микроминеральные фазы, отвечающие по составу альбиту, ковеллину, пентландиту.

В агатах о. Суйсари установлены микровключения хлорита, кальцита, калиевого полевого шпата, титанита и барита. В черных зонах агатов, согласно полевым наблюдениям, допускалось присутствие рассеянного углеродистого (шунгитового) вещества по аналогии с «черными агатами» мыса Педра-Кара в Кондопожской губе Онежского озера, описанными В. М. Тимофеевым (1924). Микроскопические исследования образцов не выявили в черных областях кварца значительного количества углеродсодержащих выделений, которые могли бы отвечать за окраску агатов. Однако при изучении аншлифов агатов методом рамановской спектроскопии единичные углеродсодержащие микровключения были зафиксированы (рис. 6). На спектрах данных включений в области $1100\text{—}1900\text{ см}^{-1}$ наблюдались две интенсивные линии, приписываемые аморфному углероду: G-полоса с волновым числом 1599 см^{-1} и D-полоса с волновым числом 1349 см^{-1} . Природа черной окраски изученных нами Суйсарских агатов, связана скорее всего с дефектностью кристаллической структуры слагающего их кварца.

ГЕОХИМИЯ АГАТОВ И ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД

Агаты и вмещающие их эффузивы имеют важное значение для реконструкции условий эволюции гидротермального минералообразования (Гептнер, 2009; Mockel et al., 2012; Gotze et al., 2001). Нами проанализировано распределение редких и рассеянных элементов в агатах и агатоносных вулканиках рассматриваемых проявлений.

Для исследования были отобраны пробы вулканитов из предшествующих зонам закалки внутренних, максимально однородных участков подушечных лав. Приготовлены также образцы, выделенные из центральных, преимущественно однородных по составу частей агатов. Данные о содержании редких и редкоземельных элементов (РЗЭ) в агатоносных вулканитах и агатах, полученные методом ICP-MS, приведены в табл. 2 и 3.

Изучаемые базальты, андезибазальты и андезиты Онежской структуры существенно обогащены высокозарядными элементами, прежде всего Nb ($9\text{—}21\text{ ppm}$) и Ti ($0.4\text{—}1.1\text{ мас. \%}$). Они имеют Y/Nb отношение на уровне $0.9\text{—}1.2$, что соответствует континентальным базальтам. Вместе с тем, близкая геохимическая характеристика вулканических образований заонежского и суйсарского горизонтов показывает, что породы имеют ряд общих характеристик (рис. 7, 8). Дифференцированный характер распределения РЗЭ в вулканитах, обогащение их высокозарядными элементами, а также повышенная магниальность могут служить маркерами процесса глубинного плавления обогащенного (плюмового) источника. Повышенные концентрации высокозарядных элементов позволяют предполагать наличие контаминационных процессов, а отсутствие отрицательной Nb-аномалии на спайдерграммах свидетельствует о низком вкладе архейского гранитоидного материала.

В агатах проявлений Пиньгуба и о. Суйсари, представленных кварц-халцедоновыми агрегатами, установлено высокое содержание Ti, Cr, Mn, Ni и Cu ($10\text{—}120\text{ ppm}$), пониженное — Li, Co, Ga, Zn, Sr, Zr, Mo, Sn ($0.5\text{—}10\text{ ppm}$) (табл. 3). Содержание остальных примесей, как правило, ниже. Содержание РЗЭ в агатовом кварце и халцедоне низкое и часто находится ниже предела обнаружения ICP-MS метода, что в целом согласуется с литературными данными по агатам различных проявлений мира (Gotze et al., 2001). Нормированное на

**Содержание элементов примесей (ppm) во вмещающих агатовую минерализацию
вулканитах Онежской структуры**

Contents of trace elements (ppm) in agate-bearing volcanites of the Onega structure, from ICP-MS data

Элемент	BP-1	BP-2	BP-3	BP-4	BP-5	BYa-1	BYa-2	BC-1	BC-2
Li	29.7	31.9	44.1	31.7	40.5	15.1	22.7	22.2	33.4
Be	0.81	1.07	1.15	1.14	1.31	0.86	1.04	1.33	0.41
Sc	30.7	28.8	36.3	29.3	35.9	19.3	29.4	26.1	28.6
Ti	9970	9381	11410	10220	11350	4774	7448	8116	9873
V	250	243	267	270	307	136	230	183	218
Cr	67	70	74	64	89	257	383	402	426
Mn	869	854	1051	1013	1007	994	1675	1054	609
Co	39.2	48.4	56.2	47.0	61.5	28.7	51.0	32.0	27.2
Ni	62.1	83.9	74.0	77.4	99.1	92.8	145	148	112
Cu	97.0	109	125	105	150	107	155	71.8	53.8
Zn	114	110	147	121	145	49.1	125.3	53.0	55.6
Ga	12.9	14.9	18.2	16.9	18.8	15.6	14.4	10.1	16.1
Rb	5.0	12.79	4.2	7.4	3.8	57.6	19.7	2.8	18.6
Sr	93.5	125	127	117	132	118	48.2	290	142
Y	18.1	15.0	18.5	14.0	16.7	10.6	12.7	18.0	24.6
Zr	118	112	135	121	132	71.63	94	182	190
Nb	15.1	14.3	16.8	15.1	16.9	9.1	12.0	19.5	21.6
Mo	0.68	0.63	0.75	0.67	0.99	0.38	0.56	1.44	0.58
Ag	0.47	0.47	0.50	0.46	0.54	0.34	0.44	—	—
Cd	0.24	0.18	0.24	0.19	<п. о.	0.16	0.25	0.25	0.22
Sn	1.92	1.80	1.91	1.80	2.05	1.41	1.62	1.88	1.71
Sb	0.12	0.09	0.10	0.08	0.09	0.10	0.06	0.13	0.07
Te	0.26	0.24	0.39	0.30	0.49	—	0.29	—	—
Cs	—	0.63	0.35	0.29	0.30	0.14	0.17	0.08	0.25
Ba	103	195	75	123	62.9	23.1	32.4	58.9	344
La	9.10	13.5	9.19	12.7	10.6	8.25	8.11	17.7	11.4
Ce	18.5	25.9	19.7	25.0	22.9	15.3	17.9	41.9	31.3
Pr	2.91	3.98	3.15	3.80	3.66	2.36	2.85	5.36	4.20
Nd	13.4	17.3	14.5	17.4	16.9	10.2	13.0	22.1	19.1
Sm	3.51	4.11	3.91	4.30	4.22	2.81	3.21	5.79	5.61
Eu	1.21	1.45	1.37	1.40	1.39	1.09	0.90	1.35	1.43
Gd	3.84	4.36	4.30	4.49	4.31	2.80	3.62	5.06	5.26
Tb	0.61	0.66	0.67	0.62	0.68	0.42	0.55	0.73	0.86
Dy	3.57	3.36	3.78	3.24	3.61	2.33	3.02	4.11	5.24
Ho	0.73	0.61	0.74	0.60	0.70	0.46	0.58	0.75	1.04
Er	1.98	1.54	1.99	1.52	1.89	1.28	1.56	2.06	2.90
Tm	0.29	0.20	0.27	0.21	0.25	0.18	0.21	0.28	0.41
Yb	1.74	1.29	1.70	1.34	1.61	1.18	1.32	1.76	2.67
Lu	0.25	0.18	0.24	0.19	0.22	0.18	0.20	0.27	0.38
Hf	3.04	2.77	3.23	3.03	3.21	1.92	2.64	4.75	5.08
Ta	0.97	0.91	1.03	0.89	0.98	0.58	0.79	1.17	1.18
W	0.46	0.43	0.53	0.38	0.47	0.20	0.28	0.63	0.46
Pb	3.27	3.47	4.01	4.03	5.63	2.20	2.47	3.32	2.15
Th	1.67	1.58	1.80	1.65	1.75	1.29	1.38	3.44	3.54
U	0.48	0.47	0.50	0.47	0.52	0.91	0.41	0.86	0.95

Примечание. Образцы BP (1—5) — базальты Пиньгубы, BYa (1, 2) — базальты Ялгубы, BC (1, 2) — базальты о. Суйсари. Прочерк — содержание элемента ниже предела обнаружения.

Содержание элементов примесей (ppm) в агатах суйсарского вулканического комплекса
 Contents of trace elements (ppm) in agates of the Suysarsky volcanic complex in Central Karelia,
 from ICP-MS data

Элемент	A-21	A-22	A-19	QC-1	QC-2	СУа-1	СУа-2	СУа-3
Li	0.62	6.04	2.55	0.76	2.62	0.29	0.84	0.71
Be	—	0.32	0.32	—	0.07	—	—	0.02
Sc	0.503	—	—	10.3	10.5	14.5	13.5	14.6
Ti	121	60	20	25	31	20	38	25
V	—	—	—	—	—	—	—	—
Cr	92.9	69.4	54.3	41.9	37.2	1.89	2.62	3.20
Mn	267	146	122	96	131	6675	1253	3216
Co	3.31	1.22	1.24	0.91	1.36	0.46	0.72	0.67
Ni	46.1	36	27.5	29.9	29.0	12.1	13.1	13.8
Cu	24.3	10.2	10.3	25.3	23.3	4.30	8.05	246
Zn	9.21	6.16	6.66	3.36	3.40	3.15	3.55	3.15
Ga	0.90	1.71	1.69	1.16	1.04	0.09	—	—
Rb	2.09	0.60	—	0.26	0.28	0.30	0.51	0.19
Sr	6.31	6.08	3.24	3.07	4.37	17.08	21.2	30
Y	0.16	—	—	0.08	0.09	34.1	8.67	28
Zr	2.44	1.21	0.52	0.81	0.73	0.54	0.80	0.50
Nb	1.61	0.62	0.05	0.07	0.07	0.05	0.08	0.06
Mo	2.28	1.98	0.88	0.61	0.84	0.09	0.07	0.09
Ag	—	0.03	0.03	0.02	0.03	0.04	0.01	0.10
Cd	—	0.02	—	—	—	0.13	0.13	0.12
Sn	1.43	1.13	1.23	0.51	0.93	0.30	0.30	0.34
Sb	0.17	0.12	0.10	0.10	0.13	0.04	0.03	0.04
Te	—	—	—	—	—	—	0.23	—
Cs	0.08	0.04	0.02	0.04	0.03	0.05	0.06	0.02
Ba	12.8	3.23	—	—	—	24.1	1.73	15.5
La	1.46	0.80	3.82	0.13	0.15	25.4	6.56	6.92
Ce	2.03	1.17	6.45	0.23	0.24	56.1	10.2	13.6
Pr	0.26	0.13	0.84	—	0.03	7.39	1.23	2.01
Nd	1.02	0.55	3.05	0.10	0.14	33.93	5.71	11.6
Sm	0.15	0.08	0.26	—	—	8.55	1.72	4.63
Eu	0.08	0.04	0.05	0.01	0.01	2.41	0.53	1.65
Gd	0.12	0.08	0.17	0.02	—	8.57	1.98	6.61
Tb	0.02	0.01	0.02	—	0.01	1.15	0.27	0.90
Dy	0.09	0.04	0.04	0.02	0.02	5.99	1.37	4.93
Ho	0.02	0.01	0.01	—	0.01	1.16	0.26	0.91
Er	0.05	0.02	0.02	—	0.01	3.14	0.61	2.19
Tm	0.01	0.00	—	—	0.00	0.41	0.07	0.25
Yb	0.04	0.02	0.01	0.01	—	2.49	0.41	1.37
Lu	0.01	0.00	—	—	—	0.37	0.06	0.20
Hf	0.05	0.03	—	0.03	0.02	0.04	0.03	0.04
Ta	0.02	—	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
W	0.61	0.39	0.37	0.32	0.32	0.11	0.10	0.11
Pb	0.62	0.47	0.34	0.27	0.31	0.23	0.41	0.64
Th	0.16	0.07	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01
U	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

Примечание. Образцы А-19, 21, 22 — агатовый кварц Пиньгубы; QC-1, 2 — агатовый кварц о. Суйсари; СУа-1-3 — агатовый кальцит Ялгубы. Прочерк — содержание элемента ниже предела обнаружения.

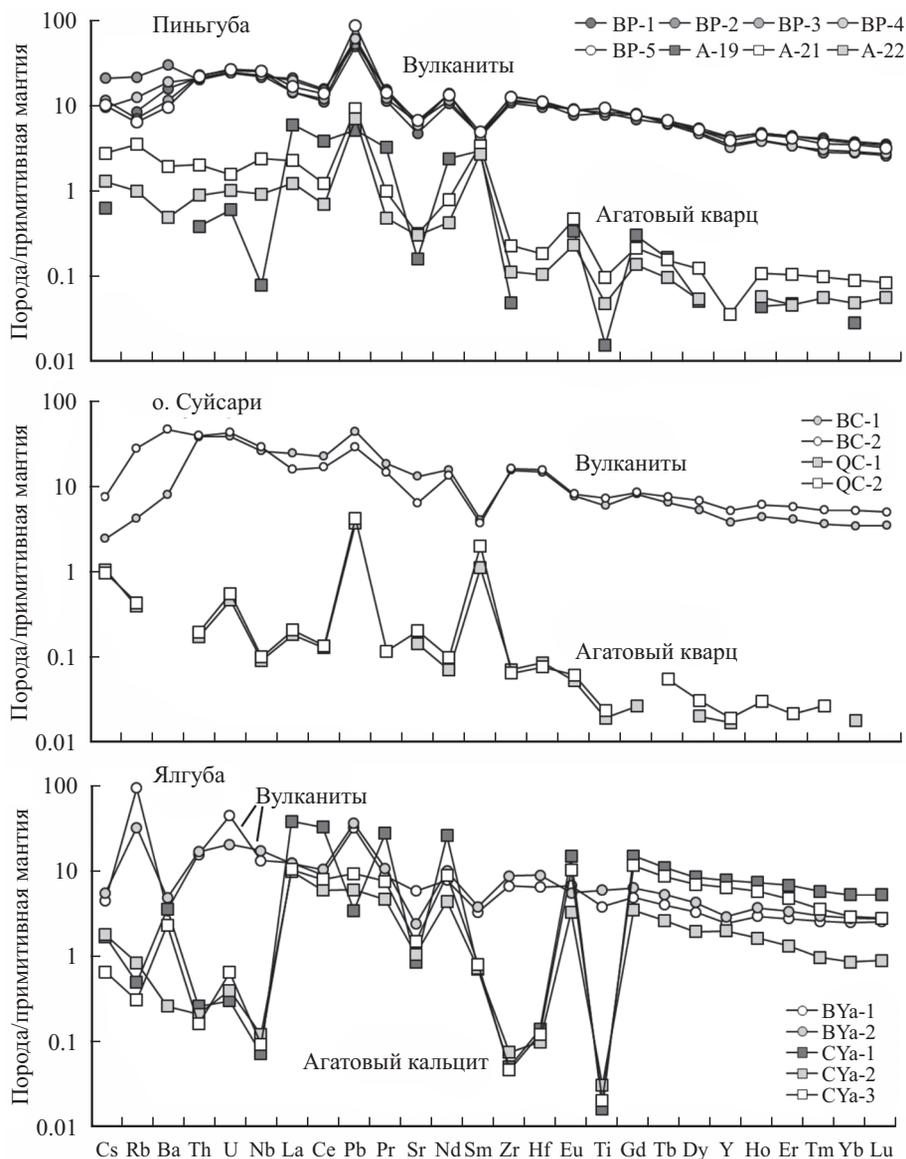


Рис. 7. Распределение редких и редкоземельных элементов в агатах и вмещающих вулканитах Онежской структуры. Нормировано к примитивной мантии (Sun, McDonough, 1989).

Fig. 7. Distribution of rare and rare-earth elements in agates and host volcanic rocks of the Onega structure in Central Karelia; normalized to the primitive mantle according to (Sun, McDonough, 1989).

хондрит распределение РЗЭ в агатовом кварце является слабофракционированным и характеризуется пологоубывающим профилем от легких РЗЭ к тяжелым (рис. 8). Для агатового кварца рассматриваемых проявлений установлены определенные геохимические различия. Прежде всего, это отличающийся на порядок уровень концентрации РЗЭ: суммарная концентрация РЗЭ в агатовом кварце Пиньгубы варьирует от 3 до 15 ppm, в агатах о. Суйсары — от 0.5 до 0.6 ppm. Для остальных рассеянных элементов заметного различия в содержаниях не прослеживается. На спайдер-диаграмме распределения РЗЭ для агатов

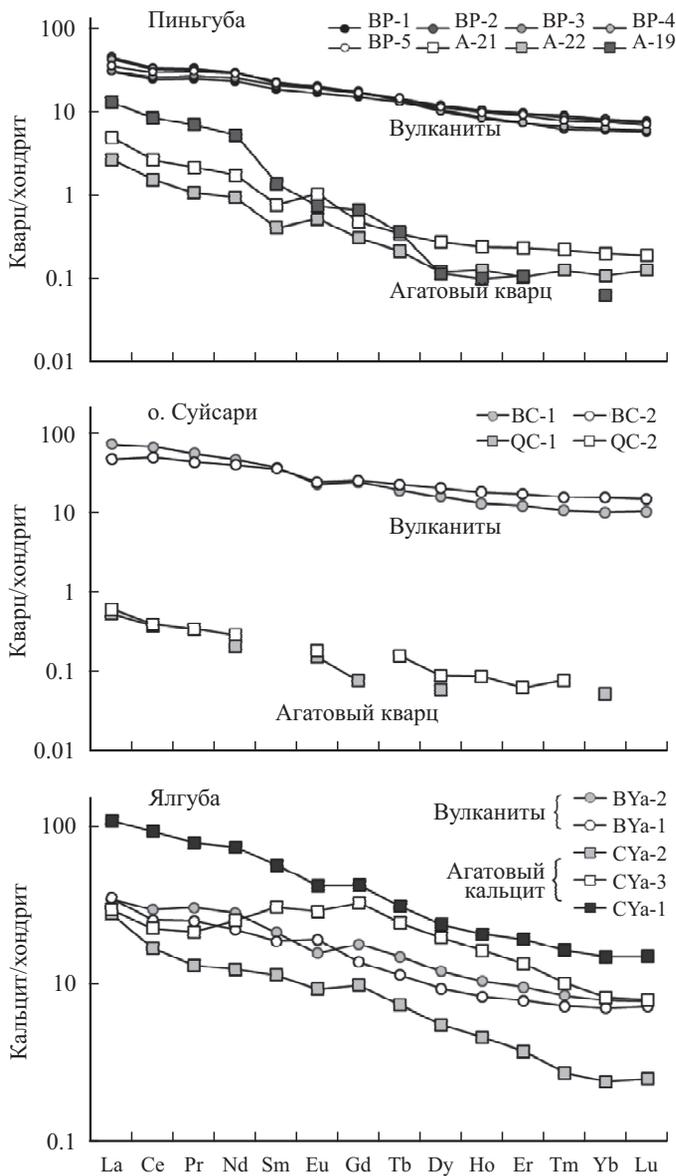


Рис. 8. Распределение редкоземельных элементов в агатах и вмещающих вулканитах Онежской структуры. Нормировано к хондриту (Sun, McDonough, 1989).

Fig. 8. Chondrite-normalized (Sun, McDonough, 1989) distribution of REE in agates and host volcanites of the Onega structure.

проявления Пиньгуба присутствует отчетливая отрицательная Eu-аномалия, отсутствующая на спайдер-диаграмме агатов о. Суйсари. Предполагается, что отрицательная Eu-аномалия является следствием повышенного окислительного потенциала среды, сопровождающегося переходом $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$. При этом затрудняется проницаемость Eu сквозь поровые пространства и, соответственно, его накопление в агатовых секрциях (Möller, 1997). Вероятно, образование агатов на данных проявлениях происходило при разных окислительно-восстановительных обстановках.

В кристаллах агатового кальцита Ялгубы установлены высокие концентрации Mn (1253—6675 ppm), Sc, Ti, Ni, Sr, Y, La, Ce, Nd (5—56 ppm), в меньшем количестве присутствуют Cr, Zn, Sm, Gd, Dy (1—8 ppm). Содержание остальных из установленных элементов-примесей в основном менее 1 ppm (табл. 3). Уровень содержания РЗЭ в агатовом кальците сопоставим или чуть выше уровня концентрации РЗЭ в несущих агаты базальтах и значительно (на 1—2 порядка) превышает уровень содержания РЗЭ в агатовом кварце (рис. 8). Суммарное содержание РЗЭ в агатовом кальците составляет 31 и 58 ppm в дымчатых образцах и 157 ppm в бесцветной разновидности. Нормированный на хондрит спектр распределения РЗЭ характеризуется обогащением легких РЗЭ по отношению к тяжелым и слабовыраженной отрицательной Eu-аномалией. Распределения РЗЭ в Ялгубском кальците и агатовом кальците из эффузивов других регионов (Германии, Чехии, Бразилии и Канады) имеют близкий уровень концентраций, но отличаются видом спектров (Gotze et al., 2001). Общим признаком для них является отсутствие Ce-аномалии. Предполагается, что Ce-аномалия в кальците осадочного происхождения наследуется от морской воды (Gotze et al., 2001), а в кальците гидротермального генезиса обусловлена взаимодействием флюида с породой и совместной кристаллизацией с оксидами Mn, преимущественно концентрирующими Ce^{4+} (Denniston et al., 1997). Концентрация Mn в агатовом кальците Ялгубы положительно коррелирует с концентрацией каждого из РЗЭ и Y, при этом между содержаниями других элементов корреляционных связей не устанавливается. Подобная закономерность отмечалась также при изучении большой выборки кристаллов исландского шпата Сибирской платформы (Кукуй и др., 2009). Присутствие Mn в кальците обусловлено его изоморфным вхождением в структуру минерала. РЗЭ могут также являться структурными примесями или входить в состав флюидных включений. Можно предположить, что механизм вхождения Mn, РЗЭ и Y в структуру кальцита контролируется сходными процессами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в состав агатов из людиковийских вулканитов Онежской структуры входят силикаты, окислы и гидроокислы, карбонаты, фосфаты и сульфиды. Ведущую роль в строении агатов проявлений Пиньгуба и о. Суйсари играют минералы семейства кремнезема — мелкокристаллический кварц и волокнистый халцедон, отдельные слои которых содержат большое количество хлорита и окислов железа. В агатах Ялгубы основным субстратом является кристаллический кальцит с подчиненным количеством кварца. Среди микровключений для Ялгубских агатов наиболее характерны гидроксилпатит, эпидот, слюда (фенгит), пирит, халькопирит, титанит, лейкоксен. Для агатов всех проявлений свойственна облекающая концентрическая зональность, в то время как горизонтальная полосчатость не характерна. Отсутствие ониксов, вероятно, свидетельствует об относительно низкой концентрации кремнезема в гидротермальных растворах, препятствующей процессу гравитационного осаждения из коллоидного раствора. Устанавливаемые в агатовом кварце о. Суйсари углеродсодержащие включения косвенно свидетельствуют в пользу принадлежности вулканитов о. Суйсари к зонежской свите, для пород которых характерно присутствие большого количества органического вещества.

Геохимическая характеристика агатов изученных проявлений показала различия в их составе. Для кварц-халцедоновых агатов проявлений Пиньгуба и о. Суйсари установлены высокие содержания Ti, Cr, Mn, Ni и Cu (10—120 ppm) и низкие концентрации Li, Co, Ga, Zn, Sr, Zr, Mo, Sn (0.5—10 ppm). Суммарные содержания РЗЭ в агатах Пиньгубы на порядок выше таковых для агатов о. Суйсари. При этом уровень содержаний РЗЭ во вмещающих вулканитах всегда значительно выше, чем в агатовом кварце. Распределение редких элементов в агатовом кварце имеет контрастные по сравнению с вмещающими породами тренды, что проявлено в формировании дополнительных минимумов по Nb, Ti, Y и максимумов по La, Sm, Gd. Для агатового кальцита Ялгубы характерны высокие концентрации Mn (1253—6675 ppm), Sc, Ti, Ni, Sr, Y, La, Ce, Nd (5—56 ppm); при этом содержания редких элементов в агатовом кальците близко к содержаниям редких элементов во вмещающих породах только по Ba и РЗЭ. Это, вероятно, связано как с различием изоморфных замещений в этих минералах, так и с составом микроминеральных включений агатов. Вместе с тем низкие уровни содержания РЭ и РЗЭ в агатах, по сравнению с вмещающими вулканитами, свидетельствуют о постепенном химическом истощении питающих растворов на стадии агатообразования. Геохимические различия агатов изученных проявлений могут быть связаны с разными этапами агатообразования и разной насыщенностью питающего гидротермального раствора, формирующего микропримесный состав агатов.

Исследования проведены в рамках государственного задания ИГ КарНЦ РАН.

Авторы выражают признательность за содействие в проведении исследований сотрудникам Аналитического центра ИГ КарНЦ РАН А. С. Парамонову, И. С. Ининой, С. В. Бурдюху, минералогу О. В. Букчиной и Ю. Л. Кюлленену, приготовившему большое количество полировок и аншлифов.

Список литературы

Барсанов Г. П., Яковлева М. Е. Минералогия поделочных и полудрагоценных разновидностей тонкозернистого кремнезема. М.: Наука, **1984**. 144 с.

Гептнер А. Р. Гидротермальная минерализация в рифтовой зоне Исландии (тектонический контроль формирования минеральных концентраций) // Литология и полезные ископаемые. **2009**. № 3. С. 227—252.

Годовиков А. А., Рипинен О. И., Моторин С. Г. Агаты. М.: Недра, **1987**. 368 с.

Гончаров В. И., Городинский М. Е., Павлов Г. Ф., Савва Н. Е., Фадеев А. П., Ворцетнев В. В., Гунченко Э. В. Халцедоны Северо-Востока СССР. М.: Наука, **1987**. 191 с.

Кужуй А. Л., Атабаев К. К., Матвеева О. П. Морфология кристаллов, состав и свойства исландского шпата сибирской платформы // Разведка и охрана недр. **2009**. № 3. С. 32—38.

Онежская палеопротерозойская структура (геология, тектоника, глубинное строение и минерагения) / Отв. ред. Л. В. Глушанин, В. Н. Шаров, В. В. Щипцов. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, **2011**. 431 с.

Полеховский Ю. С., Пунин Ю. О. Агатовая минерализация базальтоидов северо-восточного Приладожья (Ю. Карелия) // ЗРМО. **2007**. № 3. С. 96—103.

Пухтель И. С., Богатилов О. А., Куликов В. С., Куликова В. В., Журавлев Д. З. Роль коровых и мантийных источников в петрогенезисе континентального магматизма: изотопно-геохимические данные по раннепротерозойским пикробазальтам Онежского плато, Балтийский щит // Петрология. **1995**. Т. 3. № 4. С. 397—419.

Светов А. П. Платформенный базальтовый вулканизм карелид Карелии. Л.: Наука, **1979**. 208 с.
Светов С. А. Контаминация — как фактор инициализации ликвационного фракционирования базальтовых расплавов // Литосфера. **2013**. № 2. С. 3—19.

Светов С. А., Степанова А. В., Чаженгина С. Ю., Светова Е. Н., Рыбникова З. П., Михайлова А. И., Парамонов А. С., Утицына В. Л., Эхова М. В., Колодей В. А. Прецизионный

(ICP-MS, LA-ICP-MS) анализ состава горных пород и минералов: методика и оценка точности результатов на примере раннедокембрийских мафитовых комплексов // Тр. КарНЦ РАН. Сер. геол. докембрия. **2015**. № 7. С. 54—73.

Тимофеев В. М. Халцедоны острова Суйсари // Тр. СПб. общ-ва естествоиспытателей. **1912**. Т. 35. Вып 5. С. 157—174.

Тимофеев В. М. К генезису Прионежского шунгита // Тр. Ленингр. общ-ва естествоиспытателей. **1924**. Т. 39. Вып. 4 С. 99—122.

References

Barsanov G. P., Yakovleva M. E. Mineralogy of ornamental and semi-precious varieties of the fine-grained silica. Moscow: Nauka, **1984**. 144 p. (in Russian).

Denniston R. F., Shearer C. K., Layne G. D., Vaniman D. T. SIMS analyses of minor and trace element distributions in fracture calcite from Yucca mountain, Nevada, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **1997**. Vol. 61. N 9. P. 1803—1818.

Geptner A. R. Hydrothermal mineralization in the Iceland rift zone (tectonic control of the formation of mineral concentrations). *Lithol. Miner. Res.* **2009**. Vol. 44. N 3. P. 205—228 (in Russian).

Godovikov A. A., Ripinen O. I., Motori S. G. Agates. Moscow: Nedra, **1987**. 368 p. (in Russian).

Goncharov V. I., Gorodinsky M. E., Pavlov G. F., Savva N. E., Fadeev A. P., Vorzepnev V. V., Gunchenko E. V. Chalcedony of the northeast USSR. Moscow: Nauka, **1987**. 191 p. (in Russian).

Gotze J., Tichomirowa M., Fuchs H., Pilot J., Sharp Z. D. Geochemistry of agates: a trace element and stable isotope study. *Chem. Geol.* **2001**. Vol. 175. P. 523—541.

Kukuy A. L., Atabaev K. K., Matveeva O. P. Crystal morphology, composition and properties of Iceland spar from Siberian platform. *Prospect Protection Miner. Res.* **2009**. N 3. P. 32—38 (in Russian).

Martin A. P., Prave A. R., Condon D. J., Leland A., Fallick A. E., Romashkin A. E., Medvedev P. V., Rychanchik D. V. Multiple Palaeoproterozoic carbon burial episodes and excursions. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2015**. Vol. 424. P. 226—236.

Mockel R., Götte J., Sergeev S. A., Kapitonov I. N., Adamskaya E. V., Goltsin N. A., Vennemann T. Trace-element analysis by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS): a case study for agates from Nowy Kościół, Poland. *J. Siberian Federal Univers. Engineer. Technol.* **2012**. Vol. 5. N 1. C. 3—18.

Möller P. Rare earth elements and yttrium fractionation caused by fluid migration. *J. Czech Geol. Soc.* **1997**. Vol. 42. P. 43.

Paleoproterozoic Onega structure (geology, tectonics, deep structure, and mineralogy). Ed. by L. V. Glushanin, V. N. Sharov, V. V. Shchiptsov. Petrozavodsk: KSC RAS, **2011**. 431 p. (in Russian).

Polehovskiy Y. S., Punin Yu. O. Agate mineralization in basalts of the northeastern Ladoga region, South Karelia. *Geol. Ore Deposits*. **2008**. Vol. 50. N 7. P. 642—646.

Puchtel I. S., Bogatikov O. A., Kulikov V. S., Kulikova V. V., Zhuravlev D. Z. The role of crustal and mantle sources in the petrogenesis of continental magmatism: evidence from isotope and geochemical study of the Early Proterozoic picrites from the Onega plateau, Baltic shield. *Petrology*. **1995**. Vol. 3. P. 397—419 (in Russian).

Sun S. S., McDonough W. F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes. In: *Magmatism in the Ocean Basins*. Saunders A. D., Norry M. J. (eds) *Geol. Soc. Spec. Publ.* **1989**. N 42. P. 313—345.

Svetov A. P. Platform basaltic volcanism of Karelian Karelides. Leningrad: Nauka, **1979**. 208 p. (in Russian).

Svetov S. A. Contamination as a initialization factor of liquid immiscibility in basaltic melts. *Lithosfera*. **2013**. N 2. P. 3—19 (in Russian).

Svetov S. A., Stepanova A. V., Chazhengina S. Y., Svetova E. N., Rybnikova Z. P., Mikhailova A. I., Paramonov A. S., Utitsyna V. L., Ekhova M. V., Kolodey B. S. Precision geochemical (ICP-MS, LA-ICP-MS) analysis of rock and mineral composition: the method and accuracy estimation in the case study of early precambrian mafic complexes. *Proc. KSC RAS*, **2015**. N 7. P. 54—73 (in Russian).

Тимофеев В. М. Халцедоны Сузсарского острова. *Proc. Soc. St. Petersburg Natural.* **1912**. Vol. 35. N 5. P. 157—174 (in Russian).

Тимофеев В. М. О генезисе Онежского шунгита. *Proc. Soc. Leningrad Natural.* **1924**. Vol. 39. N 4 P. 99—122 (in Russian).

Поступила в редакцию
28 декабря 2018 г.