
МОГАНИТ В АГАТАХ ИЗ ШУНГИТОВЫХ ПОРОД ОНЕЖСКОЙ ПАЛЕОПРОТЕРОЗОЙСКОЙ СТРУКТУРЫ (КАРЕЛИЯ)

© 2024 г. Д. члены Е. Н. Светова*, О. Б. Лавров

Институт геологии ФИЦ «КарНЦ РАН», ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, 185910, Россия

** e-mail: enkotova@rambler.ru*

Поступила в редакцию 25.12.2023

После доработки: 09.02.2024

Принята к публикации: 10.04.2024

Впервые в высокоуглеродистых осадочных породах (шунгитах) заонежской свиты Онежской палеопротерозойской структуры установлена моноклинная фаза кремнезема — могоанит. Могоанит образует тесные сростания с волокнистым халцедоном в концентрических слоях агатовых образований, которые предположительно связаны с псевдоморфным замещением карбонатных конкреций. Методом локальной рамановской спектроскопии показано, что содержание могоанита в пределах отдельных халцедоновых ритмов неравномерное и варьирует в пределах 22—50%. Установленное содержание могоанита в сростании с халцедоном в агатах является весьма высоким для агатов, сформированных в палеопротерозойских породах (2050 млн лет) и указывает на большой разрыв во времени между формированием осадочной толщи и гидротермальным процессом, инициировавшим агатообразование.

Ключевые слова: могоанит, халцедон, агат, палеопротерозой, Онежская структура, рамановская спектроскопия

DOI: 10.31857/S0869605524030045, **EDN:** PLPDYN

Могоанит в виде микрокристаллической разновидности кремнезема был впервые обнаружен О. Флёрком в изверженных породах формации Моган на острове Гран-Канария (Испания) (Flörke et al., 1976), но только в 1999 году был утвержден ММА как новый минеральный вид. Кристаллическую структуру могоанита можно охарактеризовать как чередование ламелей право- и левостороннего кварца с периодическим двойникованием по бразильскому закону в масштабе элементарной ячейки (Miehe, Graetsch 1984). Чистый могоанит встречается достаточно редко. Однако в сростании с халцедоном, в виде незначительной составляющей, могоанит часто обнаруживается в агатовых жеодах, халцедоновых конкрециях и кремнях преимущественно фанерозойского возраста (Heaney, Post, 1992; Götze et al., 1998; Moxon, Rios 2004; Schmidt et al., 2013; Marcos et al., 2021).

В пределах Онежской палеопротерозойской структуры хорошо известны проявления агатовой минерализации, связанные с эффузивными комплексами людиковийского надгоризонта (Тимофеев, 1912; Светова, Светов 2019; Svetova, Svetov, 2020). Агаты устанавливаются в основном в подушечных лавах, где они выполняют межподушечное пространство, газовые пустоты и тектонические трещины. Агаты в вулканитах характеризуются разнообразием микротекстур и окраски, среди них встречаются необычайно редкие черные агаты, содержащие тонкорассеянное углеродистое вещество (Svetova et al., 2021).

Объектом настоящего исследования является уникальное для докембрия агатовое проявление, приуроченное к обогащенным углеродом осадочным породам (шунгитам) заонежской свиты людиковийского надгоризонта Онежской палеопротерозойской структуры. Проявление расположено в северо-восточной части залива Великая Губа Онежского озера в районе дер. Кондобережская. Оно было открыто в результате поисковых работ, проводимых ПО «Северкварцсамоцветы» в 1980-е годы¹ (Лавров, Кулешевич, 2020). Данная работа посвящена минералогическому изучению агатов, в результате которого, впервые для гидротермальных минеральных ассоциаций Карелии, установлена минеральная фаза могоанита и выдвинуты предположения об условиях формирования агатовой минерализации в рассматриваемых осадочных породах.

КРАТКАЯ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАЙОНА ИССЛЕДОВАНИЙ

Онежская структура (ОС) приурочена к юго-восточной части докембрийского Карельского кратона Фенноскандинавского щита и занимает площадь более 35 тыс. км² (Онежская..., 2011). В пределах ОС выделены и хорошо изучены вулканогенно-осадочные разрезы протерозоя (2500—1700 млн лет), залегающие с угловым несогласием на мезо-неоархейских гранит-зеленокаменных и гранито-гнейсовых комплексах архейского фундамента (Melezhik et al., 2013).

Людиковийский надгоризонт (~2100—1900 млн лет), сформированный вулканогенно-осадочными и вулканогенными образованиями, включает заонежскую (нижнюю) и суйсарскую (верхнюю) свиты. Заонежская свита (~2100—1980 млн лет) мощностью 1100—1800 м представлена осадочными, вулканогенно-осадочными и вулканогенными породами. Характерной особенностью свиты является присутствие в средней части ее разреза осадочных пород (алевролитов, песчаников), обогащенных органическим углеродом (до 80%), называемых шунгитами (Inostrantsev, 1879). Изохронный Re-Os возраст высокоуглеродистых пород составляет 2050 млн лет (Hannah et al., 2008). Суйсарская свита (~1980—1950 млн лет) мощностью 300—1000 м включает массивные и подушечные лавы пикробазальтов, пикритов, переслаивающихся с туфами и туффитами (Melezhik et al., 2013). В основании разреза присутствует горизонт вулканокластических пород, полимиктовых конгломератов и туфобрекчий мощностью 30 м.

Вулканогенно-осадочные породы людиковийского надгоризонта испытали метаморфическое воздействие во время свекофенской орогении (~1780—1750 млн лет) при температуре: 290—320 °С и давлении 1—3 кбар (Спиридонов и др., 2017).

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследований послужили образцы высокоуглеродистых алевролитов с агатовой минерализацией, собранные в сохранившихся открытых разработках в районе дер. Кондобережская на Заонежском полуострове Онежского озера. Из агатов были приготовлены шлифы и аншлифы, а также порошковые препараты для рентгенофазового анализа.

Стандартное петрографическое изучение агатов выполнено с помощью оптического микроскопа ПОЛАМ Р-211 в шлифах. Фазовый состав агатов и параметры структуры кварца изучены на рентгеновском дифрактометре Thermo Scientific ARL X'TRA (аналитик С. Н. Ивашевская) при следующих параметрах: излучение CuK α , напряжение 40 кВ, ток 30 мА. Диффрактограммы записывались в диапазоне 5—75°2 θ с шагом 0.4°2 θ /мин. Для более прецизионного измерения индекса кристалличности халцедона (Murata,

¹ Гутцайт Г. Я. Отчет о результатах поисковых работ, проведенных в Карельской АССР на участке Кондобережском в 1985—1987 гг. Северное производственное объединение «Северкварцсамоцветы». Л., 1987.

Norman, 1976) в области $66\text{--}69^\circ 2\theta$ дифрактограммы снимались с шагом $0.2^\circ 2\theta/\text{мин}$. Предел обнаружения минеральных фаз составляет 3 мас. %.

Для идентификации и характеристики минеральных фаз кремнезема в локальных просягах агатов использован метод локальной рамановской спектроскопии. Спектры изучались на дисперсионном рамановском спектрометре Nicolet Almega XR (Thermo Fisher Scientific) с возбуждением Nd-YAG лазером длиной волны 532 нм. Конфокальный микроскоп с объективом $\times 50$ служил для фокусировки лазерного пучка диаметром 2 мкм на исследуемом образце при записи рамановского спектра. Аппроксимация спектров функцией Лоренца в диапазоне $400\text{--}550\text{ см}^{-1}$ с использованием пиков могоanita (502 см^{-1}) и кварца (465 см^{-1}), а также определение рамановских параметров (положение, полуширина и интегральная интенсивность пиков) выполнены с помощью программного обеспечения OMNIC (версия 8.2, Thermo Fisher Scientific). Содержание могоanita определялось по экспериментальной калибровочной кривой, предложенной Й. Гетце с соавторами (Götze et al., 1998).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Морфология и микротекстура агатов

Изучаемые агаты представлены эффектными концентрически-зональными оранжево-красными обособлениями, контрастно выделяющимися на фоне темно-серых алевролитов с содержанием углерода около 10 % (рис. 1). Форма агатовых выделений

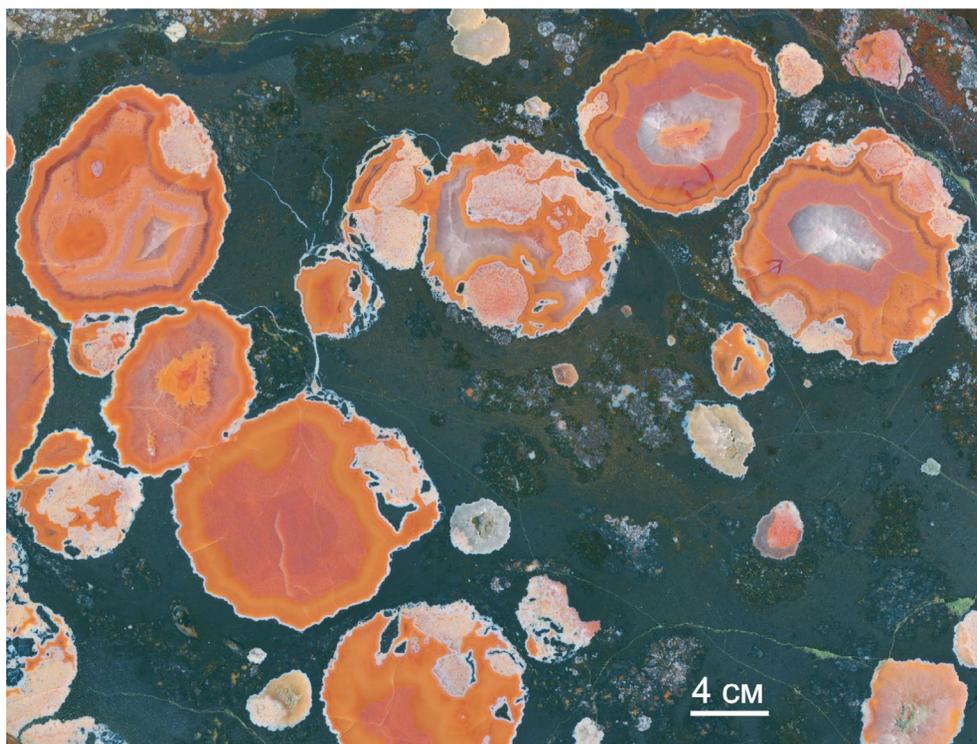


Рис. 1. Концентрически-зональные агаты в высокоуглеродистом алевролите заонежской свиты Онежской структуры (полированный срез, образец из экспозиции музея геологии докембрия Института геологии КарНЦ РАН).

Fig. 1. Concentrically zoned agates in the carboniferous siltstone of the Zaonega formation within the Onega basin (polished section, sample in exposition of Museum of Precambrian geology (IG KRC RAS)).

близка к сферической, однако граница контакта агатов с вмещающей породой неровная, волнообразная. Размер агатов варьирует от 0.5 до 30 см, в большинстве случаев они имеют моноцентрическое строение и содержат ядро, выполненное молочно-белым кварцем. Иногда в центральных частях агатов обнаруживаются остаточные полости, инкрустированные кристалликами аметиста. Агатовые обособления часто формируют группы, контролируемые тонкими кварцевыми прожилками (рис. 1).

Изучение шлифов агатов в проходящем свете показало, что они представлены ритмично чередующимися зонами (мощностью до нескольких миллиметров), сложенными сферолитами халцедона одностороннего роста или параллельно-волокнистыми агрегатами халцедона (рис. 2а, б). Границы ритмов отвечают перерывам в отложении кремнезема и маркируются центрами зарождения новых сферолитов. Для маленьких агатовых выделений характерно присутствие радиально-лучистых сферолитов

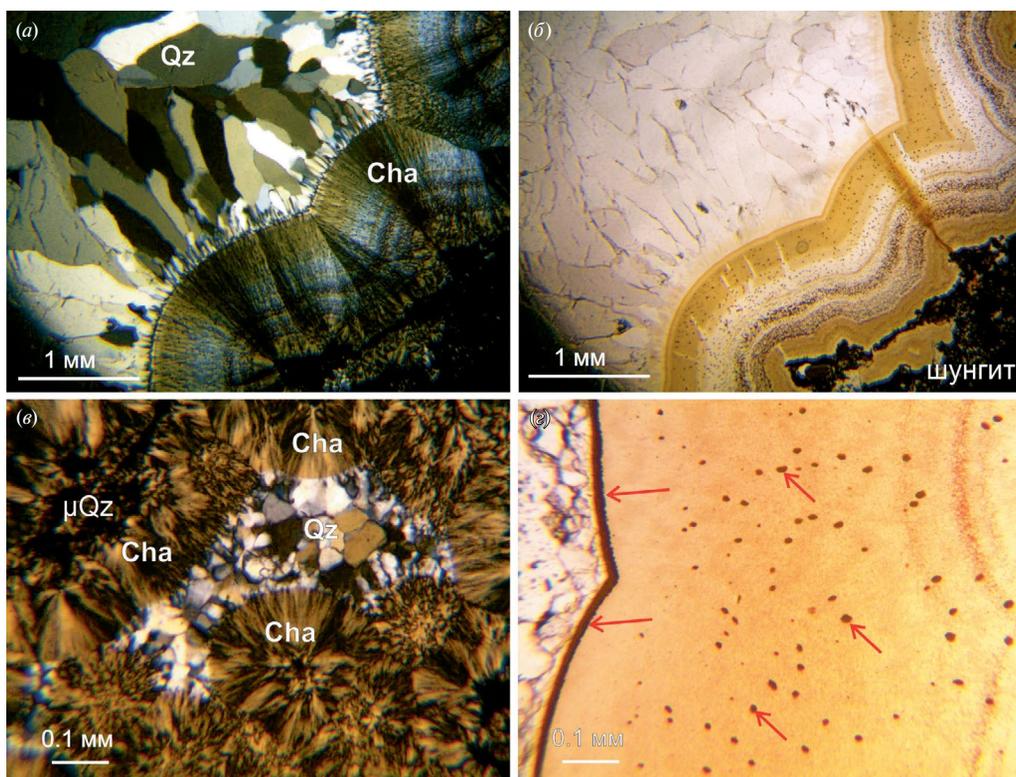


Рис. 2. Микрофотографии шлифов агатов в проходящем свете.

(а, б) — переход от внешней зоны агата, выполненной сферолитами халцедона (Cha) одностороннего роста к центральной части, образованной призматическими кристаллами кварца (Qz); (в) — микрожеода кварца, окруженная сферолитами радиально-лучистого халцедона в ассоциации с тонкозернистым кварцем (μQz); (г) — тонкодисперсная примесь гематита, рассеянная в волокнистом халцедоне и обуславливающая оранжевый оттенок. Стрелками показаны включения гётита, хаотично распределенные в халцедоне и сконцентрированные в полосе, маркирующей окончание кристаллизации отдельного ритма. Фото (а, в) — с поляризатором; (б, г) — без поляризатора.

Fig. 2. Microphotographs of agates in thin sections, transmitted light: (a, b) — transition from external zone of agate, composed of chalcedony spherulites (Cha), to its central part formed by prismatic quartz crystals (Qz); (в) — quartz microgeode surrounded by radial fibrous spherulites of chalcedony associated with fine-grained quartz (μQz); (г) — fine-grained hematite particles disseminated in the fibrous chalcedony and providing the orange color. Arrows indicate goethite inclusions randomly distributed in chalcedony and concentrated along the band marking the termination of separate crystallisation zone. Photographs (a, в) — with analyzer; (б, г) — without analyzer.

халцедона на контакте с вмещающей породой (рис. 2*в*). Макроскопически выявляемый рисунок агатов характеризуется зональной пигментацией окислами железа, при этом окрашенные зоны не обязательно совпадают с перерывами в отложении кремнезема (рис. 2*б*). Концентрация тонкодисперсных включений гематита, рассеянных между волокнами халцедона обуславливает интенсивность красноватого оттенка отдельных концентрических слоев. В некоторых из окрашенных гематитом ритмов агатов устанавливаются также хаотично распределенные зерна гематита размером 5–10 мкм (рис. 2*б, в*). Окончание кристаллизации таких ритмов, как правило, маркируется узкими полосами с высокой концентрацией гематита (рис. 2*з*). Центральные зоны агатов в большинстве случаев выполнены идиоморфными кристаллами кварца, ориентированными длинными осями перпендикулярно ритмам халцедона и увеличивающимися в размере в направлении их роста (рис. 2*а*).

Рентгенофазовый анализ

На дифрактограмме порошкового образца агата фиксируются характеристические отражения альфа-кварца (рис. 3). В основании дифракционных пиков (100) и (101) в области углов 20° и $26^\circ 2\theta$ наблюдаются небольшие «крылья», указывающие на вероятное присутствие в составе агата примеси могонита. Следы рефлексов от других фаз кремнезема (кristобалита, тридимита) не проявлены. Обращает на себя внимание уширение и уменьшение интенсивности рефлексов в области $66\text{--}69^\circ 2\theta$, часто используемых для оценки рентгеновской кристалличности кварца. Индекс кристалличности (CI) был рассчитан как степень разрешения линии рентгеновского отражения от плоскости (212) по методике (Murata, Norman, 1976). По 10-балльной шкале (где 10 — это CI кристалла горного хрусталя) исследуемый агат имеет $CI = 3$.

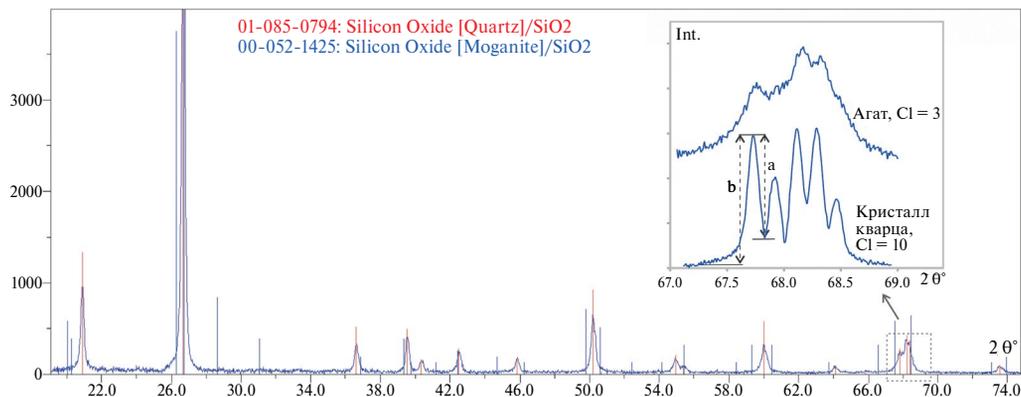


Рис. 3. Дифрактограмма агата в диапазоне углов $20\text{--}75^\circ 2\theta$. На вставке увеличенный фрагмент дифрактограммы с квинтиплетным пиком агата в области $68^\circ 2\theta$ в сравнении с эталонным кристаллом горного хрусталя. CI — индекс кристалличности. Параметры *a* и *b* определялись для расчета CI.

Fig. 3. Diffractogram of agate in the range of $20\text{--}75^\circ 2\theta$. The inset shows enlarged fragment of the diffractogram with the $68^\circ 2\theta$ quintuplet peak in comparison with a reference quartz crystal. CI — crystallinity index. Parameters *a* and *b* were determined to calculate the CI.

Рамановская спектроскопия фаз кремнезема

В результате анализа локальных зон кремнезема в агате были получены рамановские спектры, на которых вместе с характеристическими линиями альфа-кварца 465 , 353 , 208 и 127 см^{-1} периодически фиксировалась линия с максимумом в области $502\text{--}503\text{ см}^{-1}$, принятая нами за основной пик могонита. Эта линия отмечалась на всех спектрах, полученных

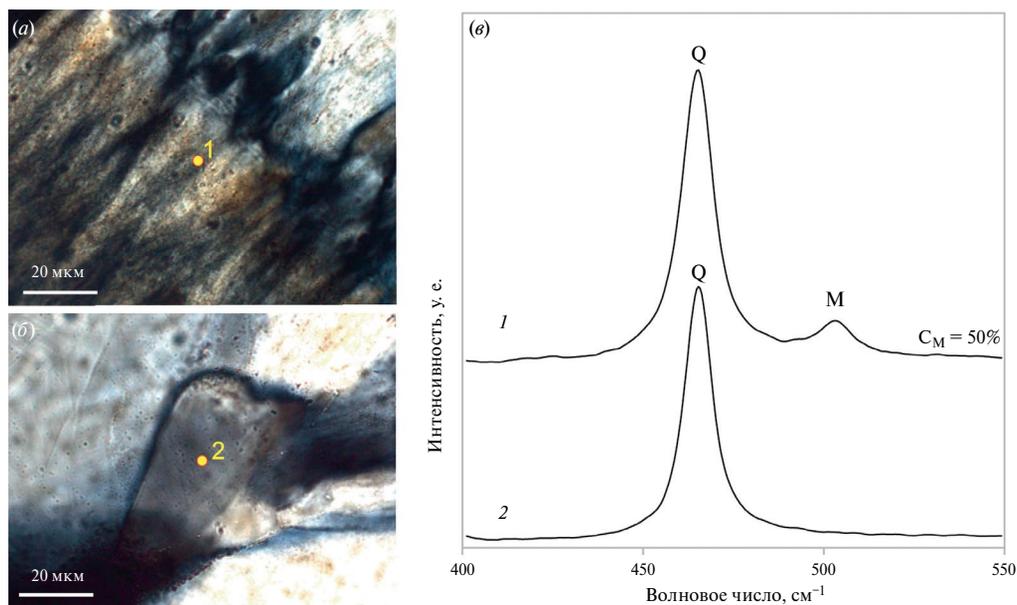


Рис. 4. Микрофотографии в поляризованном свете и рамановские спектры локальных участков агата, выполненных волокнистым халцедоном (а, в) и микрокристаллическим кварцем (б, в). Рамановские спектры (1 и 2) соответствуют аналитическим точкам, отмеченным на фотографиях круглыми маркерами. На спектре (1) присутствуют характеристические полосы α -кварца (Q) 465 см^{-1} и могонита (M) 502 см^{-1} , на спектре (2) присутствует только полоса α -кварца. C_M — содержание могонита.

Fig. 4. Microphotographs (transmitted light with analyzer) and Raman spectra of local areas of agate composed of fibrous chalcedony (a, в) and microcrystalline quartz (б, в). Raman spectra (1 and 2) correspond to analytical points, which are marked by circles on photos. Spectrum (1) shows the characteristic bands of α -quartz (Q) 465 cm^{-1} and moganite (M) 502 cm^{-1} ; spectrum (2) display only the α -quartz band. C_M — moganite content.

с участков агата, сложенных волокнами халцедона и отсутствовала на спектрах, записанных с областей макрокристаллического и микрокристаллического кварца (рис. 4).

Заметим, что положение основной линии могонита неоднозначно определено в разных исследованиях. Некоторые авторы идентифицировали могонит по линии с пиком 501 см^{-1} (Kingma, Hemley, 1994; Heaney et al., 2007), другие указывают пик 502 см^{-1} (Götze et al., 1998, Pršek et al., 2020; Conte et al., 2022) и 503 см^{-1} (Schmit et al 2012). Точное измерение положения полос комбинационного рассеяния света зависит от разрешения используемого спектрометра и его калибровки. П. Шмидт с соавторами (2012), изучавшие кремни из осадочных отложений мелового периода (содержащие могонит согласно рентгенодифракционным данным), стабильно регистрировали на рамановских спектрах образцов линию с пиком 503 см^{-1} наряду с линиями альфа-кварца. Примечательно, что для образца чистого могонита, при одинаковых условиях съемки и калибровки спектрометра, ими фиксировалась линия 500 см^{-1} . Экспериментальные исследования авторов, ориентированные на выяснение причины смещения основной линии могонита, показали, что положение линии зависит от того, является ли минерал чистым или находится в сростании с халцедоном. Авторы предположили существование ранее неизвестной рамановской полосы с пиком 503 см^{-1} , приписываемой колебаниям Si-OH групп в халцедоне, которая может частично перекрывать основную линию могонита 500 см^{-1} и смещать в сторону больших волновых чисел ее максимум.

Для количественной оценки содержания могонита, находящегося в сростании с халцедоном нами был применен алгоритм, основанный на определении отношения

интегральных интенсивностей характеристических линий могонита и кварца $I_{(502)}/I_{(465)}$, предложенный Й. Гётце с соавторами (Götze et al., 1998). Значения отношения интенсивностей, рассчитанные для 20 рамановских спектров варьируют в диапазоне 4.6%–19.7%. Согласно калибровочной кривой (Götze et al., 1998) эти значения соответствуют диапазону локального содержания могонита 22–50%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Агатовое проявление в районе дер. Кондобережская приурочено к высокоуглеродистым алевролитам заонежской свиты людиковийского надгоризонта ОС. Агаты представляют собой концентрически-зональные сферические обособления с характерной красно-оранжевой окраской, обусловленной присутствием окислов/гидроокислов железа, рассеянных в халцедоновых ритмах. На сегодняшний день, изучаемый объект является единственным известным на территории Карелии проявлением агатовой минерализации в осадочных породах. Анализ немногочисленных опубликованных исследований агатов в осадочных породах позволяет предположить, что рассматриваемые в работе палеопротерозойские (2050 млн лет) высокоуглеродистые породы являются самыми древними агат-содержащими осадочными породами, описанными в литературе.

Образование агатов в осадочных породах

Агаты, устанавливаемые в осадочных породах, связаны в основном с известняками и известковистыми песчаниками (Van Tuyl, 1922; Hayes, 1964; Maliva, 1987; Годовиков и др., 1987; Gotze et al., 2009). Происхождение таких агатов часто объясняют псевдоморфным замещением карбонатных или сульфатных конкреций, широко распространенных в осадочных толщах. Внешне такие псевдоморфизованные конкреции имеют своеобразную форму с «курчавой» поверхностью, напоминающей качан цветной капусты, за что получили в американской литературе название cauliflower (Maliva, 1987; Chowns, Elkins 1974). Некоторые карбонаты (кальцит, доломит) и сульфаты (ангидрит, целестин), при полном или частичном растворении могут образовывать полости, в которых позднее формируются агатовые или кварцевые жеоды. Важной типоморфной особенностью таких образований, является сохранение внешней формы замещаемых кремнеземом конкреций (Van Tuyl, 1922). Значительные площади, содержащие агаты, халцедоны и кварцевые жеоды, псевдоморфно замещающие конкреции, известны в США (известняки, окремненные доломиты, глинистые сланцы формаций Фосфория, Миннелуса, Варшава, Кеокук, Форт-Пайн, Рамп-Крик) (Gotze et al., 2009; Clark, 2002; Chowns, Elkins 1974; Hayes, 1964; Maliva 1987), Испании (карбонатные толщи Баско-Кантабрийского бассейна) (Gómez-Alday et al., 2002), Великобритании (глинистые известняки района Лайм Реджис, доломитовые конгломераты в окрестности г. Бристоль) (Moxon, Reed 2006; Tucker, 1976). В России кремневые и халцедон-кварцевые конкреции и жеоды установлены в каменноугольных карбонатных породах Подмосковья (Слётов, 1978).

Обилие диагенетических конкреций кварц-доломитового состава, наблюдаемое в высокоуглеродистых породах заонежской свиты (Melezhik et al., 2013) и морфологические особенности изучаемых агатовых обособлений (сферическая форма, волнообразная поверхность) указывают на их вероятное образование путем выщелачивания карбонатных конкреций с последующей силицификацией в результате поздних гидротермальных процессов.

Содержание и распределение могонита в агатах

Могонит в качестве незначительной примеси часто устанавливается в агатах различного генезиса (Gotze et al., 1998; Мохон, Palyanova 2020, Conte et al., 2022; Svetova et al., 2023). Из-за близких оптических свойств и тесного срастания с халцедоном присутствие

моганита в агатах сложно выявить микроскопически. В настоящем исследовании смесь моганита в агатах установлена методом локальной рамановской спектроскопии. Распределение моганита в пределах отдельных агатовых ритмов неоднородное. Он выявлен исключительно в пределах полос агатов, образованных длиноволокнистым халцедоном и не обнаружен в областях, выполненных крупнокристаллическим кварцем. Локальное содержание моганита в сростании с волокнистым халцедоном, по нашим оценкам, варьирует от 22 до 50 %. Отсутствие четких отражений моганита на порошковой рентгенограмме изучаемого агата можно объяснить размером нанокристаллов моганита, которые недостаточно велики (в смысле когерентно рассеивающих доменов решетки), чтобы их можно было обнаружить с помощью рентгеновской дифрактометрии, но пригодные для обнаружения с помощью колебательной спектроскопии (Götze et al., 1998). Следует заметить, что измеренные по методике Й. Гетце (1998) абсолютные содержания моганита могут оказаться завышенными, если учесть упомянутое выше экспериментальное исследование П. Шмидта с соавторами (Schmidt et al., 2012). В алгоритме расчета используется значение интегральной интенсивности основной линии моганита 502 см^{-1} . Если предположить, что смещение этой линии в сторону больших волновых чисел происходит из-за вклада дополнительной полосы халцедона с пиком 503 см^{-1} , то истинное значение интегральной интенсивности анализируемой линии окажется меньше измеренной.

Изучение обширной коллекции агатов разного возраста со всего мира позволила Т. Моксону с соавторами установить связь между содержанием моганита в агатах и возрастом вмещающих пород (Moxon, Carpenter, 2009; Moxon, Rios, 2004; Moxon et al., 2006). Исследования показали, что фаза моганита стабильно обнаруживается в агатах возрастом до 400 млн лет. При этом содержание моганита резко возрастает с увеличением возраста вмещающих пород от 13 до 60 млн лет, и далее остается постоянным приблизительно до 400 млн лет. В более зрелых агатах из пород возрастом 400—1100 млн лет, моганит встречается в следовых количествах или не обнаруживается. В древних агатах возрастом более 1100 млн лет, включая агаты из докембрийских вулканитов Западной Австралии (1840—3480 млн лет), моганит выявлен не был (Moxon et al., 2006). В исследованных нами ранее агатах из протерозойских вулканитов Онежской и Ладожской структур, фаза моганита также не установлена (Светова, Светов, 2019; Svetova, Svetov, 2023; Svetova et al., 2021). Предполагается, что снижение содержания моганита с увеличением возраста вмещающих пород происходит в связи с потерей силанольной воды и трансформацией метастабильной фазы моганита в стабильную фазу альфа-кварца (Moxon, Palyanova, 2020). В связи с этим, высокое содержание моганита в сростании с халцедоном в агатах (до 50 %), установленное в настоящем исследовании, является весьма неожиданным для вмещающих агаты пород палеопротерозойского (2050 млн лет) возраста.

В дополнение заметим, что измеренное значение индекса кристалличности агатов ($CI = 3$) существенно меньше этих значений ($CI > 8$), полученных для агатов из близких по возрасту вулканитов людиковийского надгоризонта ОС (Svetova, Svetov, 2020). Увеличение индекса кристалличности является результатом трансформации волокнистых фаз кремнезема (халцедона, моганита) в кристаллический альфа-кварц, а сам индекс может рассматриваться как палеоиндикатор метаморфизма вмещающих агаты пород (Moxon et al., 2007; Moxon et al., 2006).

Происхождение агатов в шунгитовых породах Онежской структуры

Преыдущие исследования агатов в эффузивных породах людиковийского надгоризонта ОС показали, что инициировать процесс гидротермального воздействия на изучаемые вулканиты могло внедрение габбродолеритовых интрузий на раннем этапе свекофенской орогении и время агатообразования в эффузифах предположительно

находилось в интервале 1780—1730 млн лет (Svetova, Svetov, 2020). Формирование агатов, замещающих карбонатные конкреции в осадочных породах заонежской свиты, по всей видимости, связано с более молодыми гидротермальными событиями. На это указывают сохранившийся (не перекристаллизованный) могоанит в агатах и низкий индекс кристалличности халцедона, характерные для относительно молодых агатов (Мохон, Palyanova, 2020). Результаты U-Pb датирования циркона из пород вулканогенно-осадочной толщи людикийского надгоризонта свидетельствуют о том, что в пределах ОС функционировала крупномасштабная долгоживущая флюидно-метасоматическая система (Гольцин и др., 2010). Помимо генераций циркона, отвечающих конкретным событиям в пределах Фенноскандинавского щита (людикийский вулканизм, свекофенская орогения, формирование гранитов рапакиви), отмечаются также гидротермальный циркон с изотопным возрастом от 1100 до 200 млн лет. Таким образом, есть основания полагать, что формирование рассматриваемых агатов в шунгитовых породах заонежской свиты связано с относительно молодыми гидротермальными процессами, происходившими в Онежской структуре в период, близкий к 200 млн лет назад.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые в высокоуглеродистых осадочных породах заонежской свиты Онежской палеопротерозойской структуры обнаружена моноклинная фаза кремнезема — могоанит, который образует тесные сростания с волокнистым халцедоном в концентрических слоях агатовых образований. Формирование агатов в осадочной толще предположительно связано с псевдоморфным замещением карбонатных конкреций. Методом рамановской спектроскопии установлено, что распределение могоанита в агатах неоднородно и достигает высоких содержаний (до 50%) в локальных ритмах, что весьма неожиданно для вмещающих агаты пород палеопротерозойского (2050 млн лет) возраста. Предположено, что формирование агатов в высокоуглеродистых породах заонежской свиты может быть связано с молодыми гидротермальными событиями, происходившими в Онежской структуре в период, близкий к 200 млн лет назад.

Авторы признательны С. Н. Ивашевской за помощь в проведении рентгенофазового исследования, а также анонимному рецензенту за критические замечания, которые позволили улучшить рукопись. Исследования выполнены в рамках государственного задания Института геологии ФИЦ «КарНЦ РАН».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Годовиков А. А., Риппенен О. И., Моторин С. Г. Агаты. М.: Недра, 1987. 368 с.
- Гольцин Н. А., Лохов К. И., Капитонов И. Н., Полеховский Ю. С., Лобиков А. Ф., Сергеев С. А. Полистадийные преобразования высокоуглеродистых пород людикия Онежского прогиба // Региональная геология и металлогения. 2010. № 41. С. 61—74.
- Лавров О. Б., Кулешевич Л. В. Минеральные ассоциации низкотемпературных жил и зон окисления проявления Кондобережская (Онежская структура, Карелия) // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2020. 17. С. 317—321.
- Онежская палеопротерозойская структура (геология, тектоника, глубинное строение и минералогия) / Отв. ред. Л. В. Глушанин, В. Н. Шаров, В. В. Щипцов. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2011. 431 с.
- Светова Е. Н., Светов С. А. Агаты в вулканитах Онежской палеопротерозойской структуры (Центральная Карелия) // ЗРМО. 2019. № 3. С. 59—76.
- Слётнов В. А. Морфология кремнистых тел в Карбонатных породах Подмосковья и их генезис / В кн.: Новые данные о минералах СССР, М., 1978. Вып. 26. С. 112—119.
- Спиридонов Э. М., Путинцева Е. В., Лавров О. Б., Ладыгин В. М. Кронштедтит, пумпеллит, пренит, ленниленапеит в метаагатах и метабазальтах трапповой формации раннего протерозоя Северного Прионежья // Тезисы конференции «Ломоносовские чтения». МГУ, 17—27 апреля

2017. eid4305_attach_b0acc3e7de2cd859225469534617a6272d70ce50.pdf (spbu.ru) (доступно 22 декабря 2023)

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

Иностранцев А. А. Новый крайний член в ряду аморфного углерода // Горный журн. **1879**. Т. 11. № 5–6. С. 314–342.

Moganite in Agates from Shungite Rocks of the Paleoproterozoic Onega Basin (Karelia)

E. N. Svetova*, O. B. Lavrov

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

* e-mail: enkotova@rambler.ru

The monocline phase of silica – moganite for the first time has been found in carbon-rich sedimentary rocks (shungites) of Zaonega formation within the Paleoproterozoic Onega basin. Moganite forms intergrowths with fibrous chalcedony in concentric layers of agates, which are presumably associated with pseudomorphic replacement of carbonate nodules. According to local Raman spectroscopy analyses, content of moganite within individual chalcedony bands is not homogenous and varies in the range of 22–50%. The estimated values of moganite content are very high for agates formed in the Paleoproterozoic rocks aged 2050 Ma and indicate a large temporary gap between formation of the sedimentary sequence and the hydrothermal process that initiated agate mineralization.

Keywords: moganite, chalcedony, agate, Paleoproterozoic, Onega basin, Raman spectroscopy

REFERENCES

- Chowns T. M., Elkins J. E. The origin of quartz geodes and cauliflower cherts through the silification of anhydrite nodules. *J. Sediment. Petrol.* **1974**. Vol. 44. P. 885–903.
- Clark R. Fairburn agate: Gem of South Dakota. Silverwind Agates, **2002**. 104 p.
- Conte A., Della Ventura G., Rondeau B., Romani M., Cestelli Guidi M., La C., Napoleoni C.; Lucci F. Hydrothermal genesis and growth of the banded agates from the Allumiere-Tolfa volcanic district (Latium, Italy). *Phys Chem Miner.* **2022**, Vol. 49. P. 39.
- Flörke O. W., Jones J. B., Schmincke H.-U. A new microcrystalline silica from Gran Canaria. *Z. Krist.* **1976**. Vol. 143. P. 156–165.
- Godovikov A. A., Ripinen O. I., Motori S. G. Agates. Moscow: Nedra, **1987**. 368 p. (in Russian).
- Goltsin N. A., Lokhov K. I., Kapitonov I. N., Polekhovskiy Yu. S., Lobikov A. F., Sergeev S. A. Multistage transformations of carbon-rich rocks of the Ludicovian superhorizon of the Onega basin. *Regional Geology and Metallogeny.* **2010**. N 41. P. 61–74 (in Russian).
- Gómez-Alday J. J., García-Garmilla F., Elorza J. Origin of quartz geodes from Laño and Tubilla del Agua sections (middle–upper Campanian, Basque-Cantabrian Basin, northern Spain): Isotopic differences during diagenetic processes. *Geol. J.* **2002**. Vol. 37. P. 117–134.
- Götze J.; Möcke R., Kempe U., Kapitonov I., Vennemann T. Origin and characteristics of agates in sedimentary rocks from the Dryhead area, Montana-USA. *Miner. Mag.* **2009**. Vol. 73. P. 673–690.
- Götze J., Nasdala L., Kleeberg R., Wenzel M. Occurrence and distribution of “moganite” in agate/chalcedony: A combined micro-Raman, Rietveld, and cathodoluminescence study. *Contrib. Miner. Petrol.* **1998**. Vol. 133. P. 96–105.
- Hannah J. L., Stein H. J., Zimmerman A., Yang G., Melezhik V. A., Filippov M. M., Turgeon S. C., Creaser R. A. Re–Os geochronology of a 2.05 Ga fossil oil field near Shunga, Karelia, NW Russia. In: *Abs. of the 33rd Int. Geological Congress*, Oslo, **2008**. P. 6–14.

Hayes J. B. Geodes and concretions from the Mississippian Warsaw Formation. Keokuk region, Iowa, Illinois, Missouri. *Sediment. Petrol.* **1964**. Vol. 34. P. 123–133.

Heaney P. J., Post J. E. The widespread distribution of a novel silica polymorph in microcrystalline quartz varieties. *Science*. **1992**. Vol. 255. P. 441–443.

Kingma K. J.; Hemley R. J. Raman spectroscopic study of microcrystalline silica. *Amer. Miner.* **1999**. Vol. 79. P. 269–273.

Lavrov O. B., Kulishevich L. V. Mineral associations of low-temperature veins and oxidation zones of the Kondoberezhskaya occurrence (Onega structure, Karelia). *Proc. Fersman Sci. Session GI KSC RAS*. **2020**. 17. P. 317–321 (in Russian).

Maliva R. G. Quartz geodes: Early diagenetic silicified anhydrite nodules related to dolomitization. *J. Sedim. Res.* **1987**. Vol. 57. P. 1054–1059.

Marcos C., de Uribe-Zorita M., Álvarez-Lloret P., Adawy A., Fernández P., Arias P. Quartz crystallite size and moganite content as indicators of the mineralogical maturity of the carboniferous chert: The Case of cherts from Eastern Asturias (Spain). *Minerals*. **2021**. Vol. 11(6). Paper 611.

Melezhik V. A., Medvedev P. V., Svetov S. A. The Onega basin. In: Melezhik, V. A., Prave, A. R., Fallick A. E., Kump L. R., Strauss H., Lepland A., Hanski E. J. (Eds.), *Reading the Archive of Earth's Oxygenation*. Springer, Berlin/Heidelberg, **2013**. P. 387–490.

Miehe G., Graetsch H., Flörke O. W. Crystal structure and growth fabric of length-fast chalcedony. *Phys. Chem. Miner.* **1984**. Vol. 10. P. 197–199.

Moxon T., Palyanova G. Agate Genesis: A Continuing Enigma. *Minerals*. **2020**. Vol. 10(11). Paper 953.

Moxon T., Carpenter M. A. Crystallite growth kinetics in nanocrystalline quartz (agate and chalcedony). *Miner. Mag.* **2009**. Vol. 73. P. 551–568.

Moxon T., Nelson D. R., Zhang M. Agate recrystallization: Evidence from samples found in Archaean and Proterozoic host rocks, Western Australia. *Aust. J. Earth Sci.* **2006**. Vol. 53. P. 235–248.

Moxon T., Reed S. J. B. Agate and chalcedony from igneous and sedimentary hosts aged from 13 to 3480 Ma: A cathodoluminescence study. *Miner. Mag.* **2006**. Vol. 70. P. 485–498.

Moxon T., Reed S. J. B., Zhang M. Metamorphic effects on agate found near the Shap granite, Cumbria: As demonstrated by petrography, X-ray diffraction spectroscopic methods. *Miner. Mag.* **2007**. Vol. 71. P. 461–476.

Moxon T., Rios S. Moganite and water content as a function of age in agate: An XRD and thermogravimetric study. *Eur. J. Mineral.* **2004**. Vol. 4. P. 693–706.

Murat J., Norman M. B. An index of crystallinity for quartz. *Amer. J. Sci.* **1976**. Vol. 276. P. 1120–1130.

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

Pršek J., Dumańska-Słowik M., Powolny T., Natkaniec-Nowak L., Tobała T., Zych D., Skrepnicka D. Agates from Western Atlas (Morocco)—Constraints from mineralogical and microtextural characteristics. *Minerals*. **2020**. Vol. 10(2). Paper 198.

Schmidt P., Bellot-Gurlet L., Slodczyk A., Fröhlich F. A hitherto unrecognised band in the Raman spectra of silica rocks: Influence of hydroxylated Si–O bonds (silanole) on the Raman moganite band in chalcedony and flint (SiO₂). *Phys. Chem. Miner.* **2012**. Vol. 39. P. 455–464.

Svetov V. A. Morphology of siliceous bodies in carbonate rocks of the Moscow region and their genesis. In: *New data on minerals of the USSR*. Moscow, **1978**. Vol. 26. P. 112–119 (in Russian).

Spiridonov E. M.; Putintzeva E. V.; Lavrov O. B.; Ladygin V. M. Kronstedtite, pumpelliite, prehnite and lennilenapeite in the metaagates and metabasalts of the early Proterozoic trap formation in the northern Onega region. In: *Proc. of the Conference Lomonosov Readings, Moscow, 17–27 April 2017*; Moscow State University: Moscow, Russia, **2017**. Available online: https://conf.msu.ru/file/event/4305/eid4305_attach_b0acc3e7de2cd859225469534617a6272d70ce50.pdf (accessed on 22 Dec. 2023). (in Russian).

Svetova E. N., Chazhengina S. Y., Stepanova A. V., Svetov S. A. Black agates from paleoproterozoic pillow lavas (Onega Basin, Karelian Craton, NW Russia): Mineralogy and proposed origin. *Minerals*. **2021**. Vol. 11(9). Paper 918.

Svetova E. N., Palyanova G. A., Borovikov A. A., Posokhov V. F., Moroz T. N. Mineralogy of agates with amethyst from the Tevinskoye deposit (Northern Kamchatka, Russia). *Minerals*. **2023**. Vol. 13(8). Paper 1051.

Svetova E. N., Svetov S. A. Agates of Onega structure paleoproterozoic volcanic rocks (Central Karelia). *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2019**. N 3. P. 59–75 (in Russian, English translation: *Geol. Ore Deposits*. 2020. Vol. 7. P. 669–681).

Svetova E. N., Svetov S. A. Agates from Mesoproterozoic volcanics (Pasha–Ladoga Basin, NW Russia): Characteristics and proposed origin. *Minerals*. **2023**. Vol. 13(1). Paper 62.

Svetova E. N., Svetov S. A. Mineralogy and geochemistry of agates from paleoproterozoic volcanic rocks of the Karelian Craton, Southeast Fennoscandia (Russia). *Minerals*. **2020**. Vol. 10(12). Paper 1106.

Timofeev V. M. Chalcedony of Sujsar Island. *Proc. Soc. St. Petersburg Natural*. **1912**. Vol. 35. N 5. P. 157–174 (in Russian).

Tripp R. B. The mineralogy of Warsaw Formation geodes. *Iowa Acad. Sci. Proc.* **1959**. Vol. 66. P. 350–356.

Tucker M. E. Quartz replaced anhydrite nodules (“Bristol diamonds”) from the Triassic of the Bristol District. *Geol. Mag.* **1976**. Vol. 113. P. 569–574.

Van Tuyl F. M. The stratigraphy of the Mississippian formations of Iowa: *Iowa Geol. Survey. Ann. Rep.* **1922**. Vol. 30. P. 33–349.