

А. М. СНЕЖКО, Ф. И. БЕРЕЗОВСКИЙ

ПРИРОДА ГРАФИТСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД КРИВОРОЖСКОЙ СЕРИИ

(Представлено академиком А. В. Сидоренко 19 VII 1974)

В районе Большого Кривого Рога графитсодержащие породы раннего докембрия протягиваются примерно на 300 км прерывистой полосой шириной около 70 км; мощность этих образований до 500 м. В Криворожской зоне в верхней свите криворожской серии выделяются два литологических комплекса пород: нижний — карбонатно-органогенный и верхний — груботерригенный, с углеродистой составляющей почти во всех породах ⁽⁶⁾.

Карбонатно-органогенный комплекс подразделяется на два формационных типа: нижний — углисто-терригенная формация и верхний — лагунно-доломитовая формация. Этот комплекс включает толщи графит-углистых сланцев, доломитовых мраморов, карбонатных и кварц-биотитовых сланцев с кварцито-песчаниками, железистыми сланцами, а иногда и конгломератами в нижней части комплекса.

Груботерригенный комплекс образует молассовую кварцито-конгломератовую формацию. Он представляет собой огромную толщу кварцито-песчаников, конгломератов, кварцит-биотитовых сланцев и карбонатных пород.

Суммарная мощность комплексов около 3000 м ⁽⁵⁾.

Изотопный возраст верхней свиты криворожской серии варьирует в пределах 1700—1900 млн лет ⁽⁷⁾.

Основными углеродсодержащими породами являются графитовые сланцы, графит-биотитовые гнейсы, доломитовые мраморы и конгломераты, главным образом галька осадочно-метаморфических пород. В конгломератах встречается галька графитит-карбонатного состава, состоящая на 80—90% из онколитов и катаграфий. В данном случае онколиты и катаграфии следует рассматривать как породообразующие компоненты, а породу именовать онколитовой. В онколитовой породе содержание графитита достигает 50%.

Углисто-графитовые сланцы состоят из слюдястого и кварцевого материала, графитовое вещество обычно составляет 20—30%, а в некоторых разностях достигает 90%. Структура их микрогранобластовая, текстура слоистая. К западу от Кривого Рога, в бассейне р. Ингулец, где степень метаморфизма выше, углистые и графитовые сланцы переходят в графитовые и графит-биотитовые гнейсы, по минеральному составу аналогичные сланцам.

Доломитовые мраморы представляют собой мелкозернистую светло-серую до темно-серой породу. В ней содержится до 10% тонкодисперсного графитового вещества. Темная окраска мраморов обусловлена тонкорассеянными микроскопическими частичками графита. Структура мраморов гранобластовая, текстура массивная или полосчатая. Полосчатость подчеркивается тонкорассеянным графитом.

Следует отметить, что в сланцах и гнейсах графитовое вещество распределено по слоистости пород, что говорит о сингенетичности графита с породообразующими минералами сланцев и гнейсов. Углеродистое вещество является седиментогенным и синхронным остальным породообразую-

щим компонентам. Характерно, что наряду с графитовым веществом почти во всех разновидностях пород наблюдается пирит (от первых процентов до 10%). Подобная насыщенность углеродистым веществом и пиритом позволяет полагать, что формирование этих пород происходило в условиях сероводородного заражения.

При микропалеонтологических исследованиях и при просмотре шлифов в описанных выше породах криворожской и пугулецкой серий обнаружен разнообразный комплекс микрофоссилий (*Gorycium oligomerum* Bielokrysz et Mordovez sp. n., *Protospira Strygini* Vologdin sp., *Aseptalia ukrainika* Vologdin sp. n., четыре рода синезеленых водорослей группы *Rifenites* Naum., сфероморфиды и др.), продукты их жизнедеятельности — онколиты и катаграфии (*Granulites Snezh. fam. n.*, *Solisuus Snezh. fam. n.*, *Follicularites Snezh. fam. n.*) (^{1, 4, 6, 10, 11}).

Согласно литературным данным (¹²), органическое вещество, которое в процессе метаморфизма графитизировалось, является очень чувствительным индикатором на давление. Даже незначительные изменения тангенциального давления, которые практически не сказываются на породе, приводят к значительным деформациям органических графитизированных остатков. Тот факт, что большая часть микрофитоцитов, имеющих графитовые оболочки, обнаружена в гальке конгломератов и не найдена в нижележащих сланцах аналогичного состава, указывает на то, что действие тангенциального давления в конгломератах значительно погашается. В сланцах же под действием давления органические остатки с графитовыми оболочками были деформированы и не уцелели.

Исследования А. В. Сидоренко, Св. А. Сидоренко, А. Г. Вологодина и др. (^{4, 8, 9}) показали, что в процессе регионального метаморфизма первично-осадочных пород докембрия органическое вещество преобразовывается в той или иной мере в различные графитоиды. Биогенное происхождение графитового вещества в метаморфических породах ныне подтверждается химическими, геохимическими, битуминологическими и изотопными исследованиями состава углерода (⁹).

Общепринятые химические определения форм вхождения углерода отражают валовый, карбонатный и «органический» состав углерода, которые находятся в следующей зависимости: $C_{\text{вал}} = C_{\text{орг}} + C_{\text{карб}}$. Поскольку под термином «органический» кроется двойной смысл (биологический и химический), то для обозначения углеводородов и их производных Н. Б. Вассоевичем (²) был предложен термин «кахигены». При определении форм вхождения углерода мы применяем этот термин вместо многозначного «органический». Ниже кратко приведена разработанная нами методика разделения $C_{\text{орг}}$ на две составляющие: C кахигеновое и C графитовое. Соответственно можно записать следующую зависимость между формами вхождения углерода:

$$C_{\text{вал}} = C_{\text{карб}} + C_{\text{граф}} + C_{\text{ках}}$$

Большинство химических и физико-химических методов определения углерода основано на сжигании анализируемого материала в атмосфере кислорода при температуре 1000—1200°С. При этом углерод, независимо от форм вхождения, превращается в углекислый газ, который определяют в зависимости от его содержания весовым, абсорбционно-газометрическим или физико-химическим методом. Исходя из содержания углерода в исследуемом образце, мы применяли абсорбционно-газометрический метод при высоких значениях углерода — свыше 0,5% — и кулонометрический метод при содержаниях углерода ниже 0,5%.

Для определения валового содержания углерода навеску образца (0,05—1 г) сжигали в атмосфере кислорода при температуре 1000—1200° и рассчитывали $C_{\text{вал}}$ по количеству выделившегося углекислого газа.

Для определения карбонатной составляющей навеску образца (0,05—5 г) обрабатывали соляной кислотой, а нерастворившийся остаток сжига-

ли в токе кислорода при 1000—1200°. Содержание карбонатного углерода рассчитывали по разности между содержанием валового углерода и содержанием углерода после удаления карбонатов.

Как известно, углерод, находящийся в связанном состоянии с другими элементами (H, O, N, S, P и др.), окисляется сильными окислителями (H₂CrO₄, HNO₃ и др.), в то время как графит индифферентен к окислителям. Эти свойства дают возможность определять графитовый и кахигеновый углерод. С этой целью навеску образца (0,05—3 г) обрабатывали азотной кислотой, а нерастворившийся остаток, содержащий графит, сжигали в атмосфере кислорода, как описано выше. По количеству образовавшегося углекислого газа рассчитывали содержание графита в пробе, а содержание кахигеновой составляющей находили по формуле:

$$C_{\text{ках}} = C_{\text{вал}} - (C_{\text{карб}} + C_{\text{граф}}).$$

Каменный материал отбирали из графитсодержащих пород на участках рудников им. К. Либкнехта, им. Коминтерна, им. Фрунзе, участок «Город» (Криворожская зона), и в районе Западно-Ингулецкой полосы на Радионовском, Петровском, Южно-Ингулецком участках. Исследованиями были охвачены породы обоих литологических комплексов верхней свиты криворожской серии и гнейсы ингулецкой серии.

Анализ данных о содержании углерода по различным формам его вхождения в породах верхней свиты криворожской и ингулецкой серий (табл. 1) показывает, что практически во всех исследованных породах обнаружены углеводороды, а отдельные разновидности пород, а именно графитовые сланцы с остатками синезеленых водорослей группы *Coelocium* sp. и онколитовая порода, отличаются высоким содержанием кахигеновой части, достигающей 20—45% по отношению к валовому содержанию углерода. Меньшее значение $C_{\text{ках}}$ наблюдается в сланцах и гнейсах: от 1 до 15% от общего содержания углерода в породе. В сланцах и гнейсах около 95% углерода по отношению к валовому содержанию углерода приходится на графитовую и кахигеновую составляющие, причем для гнейсов характерно уменьшение роли $C_{\text{ках}}$. Таким образом, в процессе метаморфизма в графитсодержащих породах не все углеродистое вещество перешло в конечный продукт — графит, а сохранилось также в виде углеводородов. Повышенное содержание $C_{\text{ках}}$ в породах, сохранивших остатки растительных организмов, дает право считать эту составляющую биогенной.

В то же время, биогенность углерода в докембрийских породах надежно подтверждается изотопным составом последнего. Нами было сделано

Таблица 1

Порода	Место взятия	Число из-учен-ных проб	Среднее содержание, вес. %				Со-держ. $C_{\text{ках}}$, % к $C_{\text{вал}}$
			$C_{\text{ках}}$	$C_{\text{граф}}$	$C_{\text{ках}}$	$C_{\text{карб}}$	
Опколитовая порода	Криворожская зона	2	0,31	0,05	0,14	0,13	45,1
Графитит-карбонатная порода с остатками водорослей	То же	2	9,83	3,12	2,69	4,03	22,6
Графитовый сланец	» »	3	3,32	3,01	0,14	0,73	13,3
	Западно-Ингулецкая полоса	3	7,00	6,74	0,65	0,28	11,7
Графит-биотитовый сланец	Криворожская зона	3	1,34	0,45	0,11	0,78	9,4
Графит-биотитовый гнейс	Западно-Ингулецкая полоса	2	0,28	0,26	0,003	0,02	1,1
Мрамор доломитовый	Криворожская зона	2	10,64	0,75	0,09	10,56	0,1
	Западно-Ингулецкая полоса	1	12,13	0,02	0,008	12,10	0,65

шесть анализов изотопного состава углерода из графитовых сланцев и онколитовой породы. Исследования выполнены в лаборатории Института нефтяной и газовой промышленности. Значения $\delta^{13}\text{C}$ варьируют от $-1,4\text{‰}$ до $-3,13\text{‰}$, находясь в пределах, свойственных углероду живого вещества, в частности морских водорослей, углероду нефти и битумоидов.

Наконец, описанные выше породы подвергались капельному люминесцентно-битуминологическому анализу. Из 350 в 95 пробах обнаружены битумоиды — масляная фракция битума А.

Из изложенного выше можно сделать заключение, что все углеродсодержащие породы криворожской и ингулецкой серий образовались в процессе метаморфизма осадочных пород, содержащих остатки простейших растительных организмов, главным образом синезеленых водорослей. Источником углерода графитоидов служил органический материал.

Институт геохимии и физики минералов
Академии наук УССР
Киев

Поступило
9 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. С. Белокрыс, Л. Я. Мордовец, ДАН, т. 183, № 4, 196 (1968). ² Н. Б. Вассоевич, В кн.: Органическое вещество современных и ископаемых осадков, «Наука», 1974. ³ А. Г. Вологдин, Вестн. АН СССР, № 10, 23 (1969). ⁴ А. Г. Вологдин, А. И. Стрыгин, ДАН, т. 188, в. 2, 446 (1969). ⁵ Г. И. Каляев, Тектоника докембрия Украинской железорудной провинции, Киев, 1965. ⁶ Г. И. Каляев, А. М. Снежко, Геол. журн., т. 30, в. 6, 16 (1973). ⁷ Н. П. Семенов и др., Геохронология докембрия Украины, Киев, 1965. ⁸ А. В. Сидоренко, Св. А. Сидоренко, ДАН, т. 192, № 1, 184 (1970). ⁹ А. В. Сидоренко, Св. А. Сидоренко, Сов. геол., № 5, 3 (1974). ¹⁰ А. М. Снежко, Докл. АН УССР, сер. геол., № 5, 402 (1973). ¹¹ Б. В. Тимофеев, Микрофоссилии докембрия Украины, «Наука», 1973. ¹² G. Burmann, Zs. angew. Geol., В. 15, Н. 7, Berlin, 1969.