

УДК 550.424:552.54:551.351(234.86)

## АНТРАКСОЛИТ В ПОРОДАХ ТАВРИЧЕСКОЙ СЕРИИ (ТРИАС-ЮРА) ЮЖНОГО БЕРЕГА КРЫМА

*В.И. Лысенко<sup>1</sup>, Н.В. Шик<sup>2</sup>, С.М. Лебедева<sup>3</sup>*

<sup>1</sup> Филиал Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова в Севастополе

<sup>2</sup> Севастопольский центр туризма, краеведения, спорта и экскурсий учащейся молодежи

<sup>3</sup> Институт минералогии УрО РАН, Миасс

Поступила в редакцию 16.06.16

Впервые дано описание жильной минерализации антраксолита в терригенных породах таврической серии Горного Крыма. Жилы антраксолита приурочены в бухте Ласпи к центральной части зоны Берегового разлома. Они характеризуются повышенной трещиноватостью, будинированием и парагенезисом с прожилковой карбонатной минерализацией. Образование жил антраксолита связано с энергией неотектонических движений кайнозоя. Предполагается, что источником углерода для образования антраксолита послужил органический материал растительного детрита, содержащегося в песчаниках таврической свиты. В его растворении и переносе, возможно, принимали участие углеводородные флюиды, наблюдаемые на дне Ласпинской бухты в настоящее время.

*Ключевые слова:* антраксолит, углерод, карбонат, трещиноватость, жилы, разлом, неотектонические движения, рамановские спектры, Крым.

*Lysenko V.I., Shik N.V., Lebedeva S.M.* Anthraxolite in terrigenous rocks of Tavr Group (Triassic — Jurassic) of Crimea South coast. Bulletin of Moscow Society of Naturalists. Geological Series. 2016. Volume 91, part 2–3. P. 82–92.

The paper describes the vein mineralization of anthraxolite in the Tavr Group (Triassic — Jurassic) clastic rocks of the Mountain Crimea on its south coast (Laspi Bay). Anthraxolite veins are confined to the central part of the Beregovoy Fault. They are characterized by an increased fracturing, boudinage and paragenesis with carbonate vein mineralization. The formation anthraxolite is associated with energy of Cenozoic neotectonic movements. Plant detritus, which was discovered in surrounding sandstones, can serve as carbon source for the formation of carbonaceous anthraxolite. Probably hydrocarbon fluids of deep degassing which is now observed in the bottom of the bay, participated in anthraxolite vein origin.

*Key words:* anthraxolite, carbon, carbonate, fracturing, veins, fault, neotectonic movements, Raman spectrae, Crimea.

### Введение

Плотные антрацитоподобные твердые битумы с высоким содержанием углерода привлекали своими необычными свойствами давно, но только в 1871 г. геолог Э. Чепмен выделил их в отдельный минералогический вид, дав им название антраксолит (Аршинов, 1914). Подобные находки российский ученый А.А. Иностранцев в 1877 г. назвал шунгитом, по заонежскому селу Шуньга, где встречаются эти образования (Филиппов, 1994). Сходство внешнего вида антраксолита с гагатом позволяло использовать его в качестве имитации этого поделочного камня. Это лишний раз свидетельствует о трудности диагностики антраксолита при условии его залегания в осадочных породах.

Первые описания находок антраксолита в Крыму приведены в работе В.В. Аршинова (1914). Он изучил и описал проявление этого минерала в магматических породах Партенитского интрузивного массива и Леменского комплекса среднеюрских вулканических образований. В этих выходах магматических пород антраксолит встречается в виде блестящих

черных включений округлой формы размером 1–2 см, а также в прожилках совместно с кальцитом и кварцем. Образование минерала автор статьи связывал не с застыванием магмы, а с более поздними гидротермальными процессами (Аршинов, 1914). В своей статье В.В. Аршинов дал обзор мировой научной литературы по вопросу условий нахождения, образования и залегания антраксолита и сделал вывод, что он не является редким минеральным образованием для Горного Крыма. Он высказал предположение, что многие описания находок «смолистого угля» в Крыму Н.А. Головкинским (1883) и маркшейдером М. Козиным (Двойченко, 1914; Попов, 1938) на самом деле являлись проявлением антраксолитовой минерализации. Этот вывод В.В. Аршинов подтверждал выписками из отчетов авторов описаний физических свойств угля, процессов его горения, «жильным» характером залегания и нахождением в черных глинистых сланцах и песчаниках, богатых первичным битумным веществом (Аршинов, 1914).

Во второй половине двадцатого века находки антраксолита в Крыму были сделаны в магматиче-

ских породах палеовулканов и интрузий юрского возраста в долине рек Салгир и Бодрак (Булкин, 1961; Тищенко, 2012), Альминского междуречья (Булкин, 1961; Тищенко, 2015), в окрестностях селения Солнечногорское (Макаров, Сизова, 1967), у мыса Ифигения (Гигашвили и др., 1975; Гринев, 1926) и в массиве Фиолент. Обычно этот минерал встречается в кварц-карбонатных жилах совместно с датолитом, пренитом, хлоритом и алушитом (Макаров, Сизова, 1967; Тищенко, 2012). По взаимоотношению сопутствующих минералов в прожилках можно предполагать, что формирование антраксолита происходило на протяжении всего периода образования жильного материала (Макаров, Сизова, 1967). Антраксолит встречается в виде каплевидных включений в кристаллах кальцита, доломита и кварца и часто выполняет полости между ними (Аршинов, 1914; Макаров, Сизова, 1967). Кроме этого, антраксолит входит в состав жил ртутных проявлений Горного Крыма, которые характеризуются подобным минеральным составом (Макаров, Сизова, 1967; Тищенко, 2012). Жильный характер залегания антраксолита и связь его с борной и ртутной минерализацией позволили исследователям высказать предложение, что образование антраксолита в магматических породах связано с гидротермальными растворами (Булкин, 1961; Макаров, Сизова, 1967), а исходное вещество заимствовало из битумсодержащих вмещающих осадочных пород (Макаров, Сизова, 1967; Тищенко, 2012).

Однако исследователи не уделяли достаточного внимания поиску и изучению антраксолита в осадочных породах Крыма, что, возможно, связано с большим сходством его с угольным материалом, хотя во многих регионах мира известны его находки в метаморфических и осадочных породах. Наше обнаружение антраксолита на западе Южного берега Крыма в бухте Ласпи в терригенных породах таврической серии должно восполнить этот пробел.

Целью данной работы является изучение особенностей условий залегания жильной минерализации антраксолита в геологическом разрезе и его физико-химических свойств. При этом мы ставили перед собой задачу выяснения генезиса жильного антраксолита в породах таврической серии и его поисковых признаков.

### Методика работ

С целью изучения геологического строения, условий залегания и пространственного положения жил антраксолита было выполнено детальное геологическое картирование прибрежной части и склонов бухты Ласпи. Картирование выполнялось по отдельным профилям вдоль поверхности крутых склонов молодых оврагов. Первая находка жильного «антрацита» мощностью до 6 см была обнаружена в породах таврической серии студентом

Национального минерально-сырьевого университета «Горный» Д. Шмачковым при расчистке пляжной зоны от делювиальных и аллювиальных отложений. Поскольку жила приурочена к зоне разлома, то продолженные нами работы по очистке нарушения от рыхлых отложений позволили обнаружить еще пять прожилков толщиной от 1 до 3 см. Жильный характер залегания позволил высказать предложение, что мы имеем дело с антраксолитовой минерализацией. Из прожилков была отобрана проба антраксолита. Его физико-химические свойства были изучены в лаборатории филиала МГУ имени М.В. Ломоносова в г. Севастополе. Плотность антраксолита определялась с помощью набора эталонных тяжелых жидкостей, а результаты подтверждались путем замера объема и веса крупных образцов на электронных весах CAS CAUY. Образцы антраксолита подвергались нагреванию в муфельной печи с точной фиксацией температуры и визуальной оценкой общего вида образца.

Антраксолиты относятся к группе битумов, химическая характеристика которых не дает отчетливых различий. Обычно помимо углерода они содержат незначительное количество растворимых битумогенов. Углеродистое вещество антраксолитов весьма сложно для минералогического и геохимического изучения, так как оно аморфно (Успенский и др., 1961). При изучении веществ подобной структуры эффективно использование метода рамановской спектроскопии, который весьма чувствителен к ковалентным химическим связям «углерод — углерод» (Букалов и др., 2006; Силаев и др., 2013). Спектры комбинационного рассеяния (КР) применяются для интерпретации структур аморфного и нанокристаллического углеродистого вещества (Филиппов, 2014). Авторами были изучены спектры комбинационного рассеяния ласпинских антраксолитов в Институте минералогии УрО РАН, г. Миасс. Образцы для исследования отбирались из разных частей жил с учетом зон карбонатного прожилкования. Спектры комбинационного рассеяния антраксолита регистрировали в широком спектральном диапазоне  $100\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  с помощью лазерного КР спектрометра iHR 320 LabRAM фирмы Jobin Yvon, снабженного микроскопом Olympus BX41, TV камерой и охлаждаемым CCD детектором. Возбуждающим источником служила линия  $632,8\text{ нм}$  He–Ne лазера, а спектральная ширина щели составляла  $2\text{ см}^{-1}$ . Сбор рассеянного света производился по схеме на отражение ( $180^\circ$ ). Результирующие спектры были получены в результате сложения 20 промежуточных спектров с временем накопления 10 секунд. При этом выполнялись процедура вычитания фона и сглаживание. Для рамановских линий определены частоты, разность между частотами основных полос D и G, их интенсивность в относительных единицах, отношение интенсивностей этих полос ( $I_D/I_G$ ), а также их полуширины (таблица).

**Результаты изучения спектров комбинационного рассеяния Ласпинских антраксолитов  
и сравнение их с литературными данными**

Номер образца или источник	Краткая характеристика материала и места отбора	Рамановский пик	Волновое число (см <sup>-1</sup> )	Полуширина ( $\Delta\nu_{1/2}$ , см <sup>-1</sup> )	$I_D/I_G$
1	2	3	4	5	6
ЛВ-884-1	Антраксолит в 4 мм от контакта жилы с породой	D	1347	139	0,79
		G	1583	81	
ЛВ-884-2	Антраксолит в 20 мм от контакта жилы с породой	D	1348	131	0,70
		G	1583	81	
ЛВ-884-3	Антраксолит в 30 мм от контакта жилы с породой	D	1351	125	0,81
		G	1591	84	
ЛВ-884-5	Антраксолит в 4 мм от контакта жилы с породой над карбонатным прожилком	D	1354	125	0,70
		G	1581	83	
ЛВ-884-6	Антраксолит в 20 мм от контакта жилы с породой над карбонатным прожилком	D	1353	138	0,77
		G	1590	83	
ЛВ-884-7	Антраксолит в 30 мм от контакта жилы с породой над карбонатным прожилком	D	1339	120	0,76
		G	1590	81	
Интервалы основных полос D и G и отношения интенсивностей этих полос Ласпинского антраксолита из жильного материала		$D_{\min} - D_{\max}$	1339 – 1354	120 – 138	0,70–0,81
		$G_{\min} - G_{\max}$	1581 – 1591	81 – 84	
ЛВ-884-4	Линзы антраксолита вблизи контакта жилы	D	1343	122	0,69
		G	1583	85	
Л-400	Антраксолит после нагрева до температуры 450°	D	1357	139	0,87
		G	1598	75	
Букалов, 2006	Шунгит	D	1330	70–100	>1
		G	1595–1600	+5 – –70	
Букалов, 2006	Графит	D	1325	20	<1
		G	1570–1580	12–25	
Силаев и др., 2013	Карельский шунгит	D	1355–1360	н	>1
		G	1586–1605	н	
Силаев и др., 2013	Антраксолит с острова Вайгач	D	1349,3	н	>1
		G	1603,8	н	
	Антраксолит с архипелага Новая Земля	D	1324,2	н	>1
		G	1603,8	н	
	Карельский шунгит	D	1331,9	н	>1
		G	1602,8	н	
Филиппов, 2014	Высший антраксолит (Карелия)	D	1348	65	0,82
		G	1592	69	
	Высший антраксолит, Шуньга (Карелия)	D	1354	64	1,2
		G	1589	55	

Окончание табл.

Номер образца или источник	Краткая характеристика материала и места отбора	Рамановский пик	Волновое число (см <sup>-1</sup> )	Полуширина ( $\Delta\nu_{1/2}$ , см <sup>-1</sup> )	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
1	2	3	4	5	6
Jehlicka, Beny, 1999; Jehlicka et al., 2003	Низший антраксолит (Врхлаби, Чехия)	D	1368	91	0,23
		G	1593	66	
	Средний антраксолит на контакте с базальтом (Митов, Чехия)	D	1357	100	0,83
		G	1592	77	
	Высший антраксолит на контакте с базальтом (Митов, Чехия)	D	1347	44	2,4
		G	1593	27	
	Высший антраксолит (Митов, Чехия)	D	1341	35	2,6
		G	1589	27	

*Примечание.* Н — нет данных. Материал для анализов Ласпинских антраксолитов отобрал В.И. Лысенко; анализы выполнены в Институте минералогии УрО РАН (аналитик — канд. геол.-минерал. наук С.М. Лебедева).

### Особенности геологического строения района исследований

Район исследования относится к Южнобережному поднятию, в границах которого некоторые авторы выделяют Ласпинскую антиклиналь (Муратов, 1960). Места находок прожилковой и жильной минерализации антраксолита приурочены к центральной части тектонической зоны (рис. 1), по которой юго-западная часть Ласпинской антиклинали опущена в море (Муратов, 1960). Этот крупный региональный разлом, по которому сформирована современная береговая линия Ласпинской бухты, авторами статьи назван Береговым.

Породы таврической серии, слагающие ядро этой антиклинали, представлены глинисто-аргиллитовой толщей с линзовидными маломощными горизонтами песчаников, алевролитов и единичных прослоев песчанистых гравелитов. Залегание пород нарушено слабой складчатостью, но в целом они характеризуются северным, реже северо-восточным и северо-западным падением под углом 40–60°. Глинистые аргиллиты имеют серый и серовато-коричневый цвет и слагают более 80% объема таврической свиты. Породы тонкослоистые, а на поверхности напластования иногда отмечаются присыпки кварцевого песка и чешуек серицита. В них довольно часто встречаются конкреции серо-коричневых железистых карбонатов, длинная ось которых ориентирована по слоистости. Они имеют округлую, бочкообразную, караваеобразную и вытянутую линзообразную форму. В центральной части конкреции часто находятся различно ориентированные белые прожилки кальцита толщиной 1–5 мм.

Серые и темно-серые песчаники в глинистой толще имеют линзовидное строение. Их протяженность от 10 до 20 м, а мощность до 20 см. Обычно песчаники разделены глинистыми прослоями мощностью до 3 м и имеют с ними резкие контакты.

Слоистость самих песчаников подчеркивается тонкими прослоями, обогащенными углефицированным растительным детритом (рис. 2, А), которые имеют мощность менее 1 мм и повторяются обычно через 3–10 мм. На плоскостях слоистости отмечаются биоглифы (рис. 2) и в большом количестве отпечатки стеблей высших растений (Моисеев, 1932; Муратов, 1959) (рис. 2, А), а на одном образце просматривается трудноопределимый отпечаток вайи «папоротника» (рис. 2, Б). Фрагменты растительных остатков имеют черно-коричневый углистый цвет и смолянистый блеск. В нижней части оврага у берега встречена линза песчанистых гравелитов, в которой обнаружены плохо идентифицируемые мелкие фрагменты раковин моллюсков (рис. 2, В).

Геологическое строение Ласпинской антиклинали осложняется меридиональными и диагональными разломами (рис. 1), благодаря которым она представлена системой блоковых пластин, имеющих северо-восточное и северо-западное падение. Главным региональным нарушением территории является Ласпинский глубинный разлом, который имеет меридиональную ориентировку и делит ее на две части. Он нарушает породы от триаса до верхней юры. Береговая линия Ласпинской бухты контролируется Береговым разломом диагонального простирания, к которому приурочена антраксолитовая минерализация (рис. 1). В целом нарушение имеет северо-западное простирание и северо-восточное падение под углом 60–70°. Видимая мощность зоны тектонического нарушения более 20 м (рис. 1). Породы в ней интенсивно расланцованы под значительным углом к слоистости (рис. 3, А). Прослои песчаников и крупных железистых карбонатных конкреций разорваны на отдельные будины (рис. 3, Б). Будины песчаников с прослоями алевролитов представлены небольшими блоками призматической формы с заливообразными внешними контактами. На поверхности

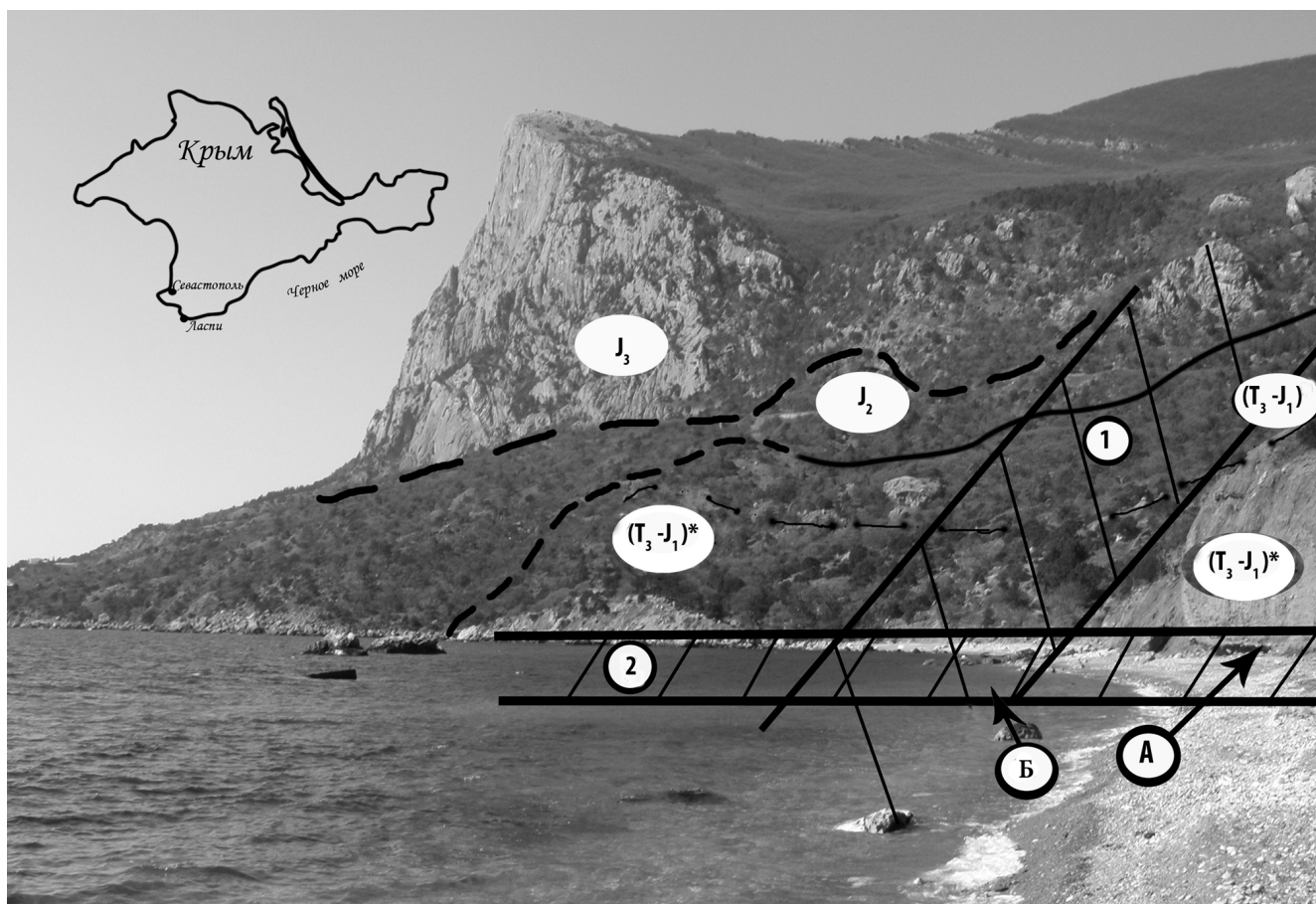


Рис. 1. Схема геологического строения Ласпинского амфитеатра. Условные обозначения:  $(T_3-J_1)^*$  — аргиллиты, алевролиты с прослоями песчаников, содержащие растительный детрит;  $(T_3-J_1)$  — аргиллиты с прослоями алевролитов и песчаников с биоглифами;  $J_2$  — песчаники, алевролиты, аргиллиты с редкими прослоями конгломератов средней юры;  $J_3$  — мраморовидные органогенные известняки верхней юры; 1 — Ласпинский разлом; 2 — Береговой разлом; А — места находок жильного антракосолита; Б — места струйных выходов газа в подводной части пляжной зоны

глинистых будин часто отмечают зеркала скольжения. По ориентировке расщепления глинистого материала можно высказать предположение о многократном повторении тектонических подвижек, которые происходили в вертикальной и горизонтальной плоскостях. Толща пород в зоне разлома подверглась процессам динамического метаморфизма. При этом песчаники, алевролиты и глины не испытывали воздействия высоких температур, что подтверждается их внешним видом, неизменным минеральным составом, структурами и текстурами пород, а также сохранением способности глин флиша размокать в морской воде (наблюдение авторов).

#### Строение жил с антракосолитовой минерализацией

Жилы и прожилки с антракосолитом встречены в обнажении берегового уступа (клифа) бухты Ласпи в зоне Берегового разлома. Антракосолит был обнаружен в сильно перемятых глинистых аргиллитах и будинах алевролитов и песчаников. В породах различного литологического состава жилы антракосолита характеризуются разной формой и размерами.

Самая крупная жила толщиной до 6 см была вскрыта поверхностной расчисткой в расщепленных глинистых аргиллитах (рис. 4). Ее протяженность по простиранию зоны разлома более 4 м. Жила состоит из плоских остроугольных будин размером 3–10 см (рис. 5, а), которые сдвинуты микроподвижками в горизонтальной и вертикальной плоскостях относительно друг друга на расстояние 0,5–3 см. Вертикальные и горизонтальные границы будин часто подчеркиваются прожилками карбоната мощностью от 0,1 до 2 мм (рис. 5, б). Они образуют во внутренней части жилы ячеистую сетку прожилковой карбонатной минерализации. Стенки таких ячеек ориентированы перпендикулярно простиранию и падению прожилков. Максимальная мощность карбонатных прожилков наблюдается около контактов жилы, а внутри происходит их выклинивание. На плоскостях микро- и макротрещиноватости в центральной части жилы отмечают многочисленные примазки карбонатов. Обычно отдельные крупные образцы антракосолита, вынутые из жилы на поверхность, через некоторый промежуток времени распадаются на более мелкие части. У наиболее крупных из них плоскость скола характеризуется выгнутой дугообразной блестящей поверхностью (рис. 5, в). При просмотре поверх-

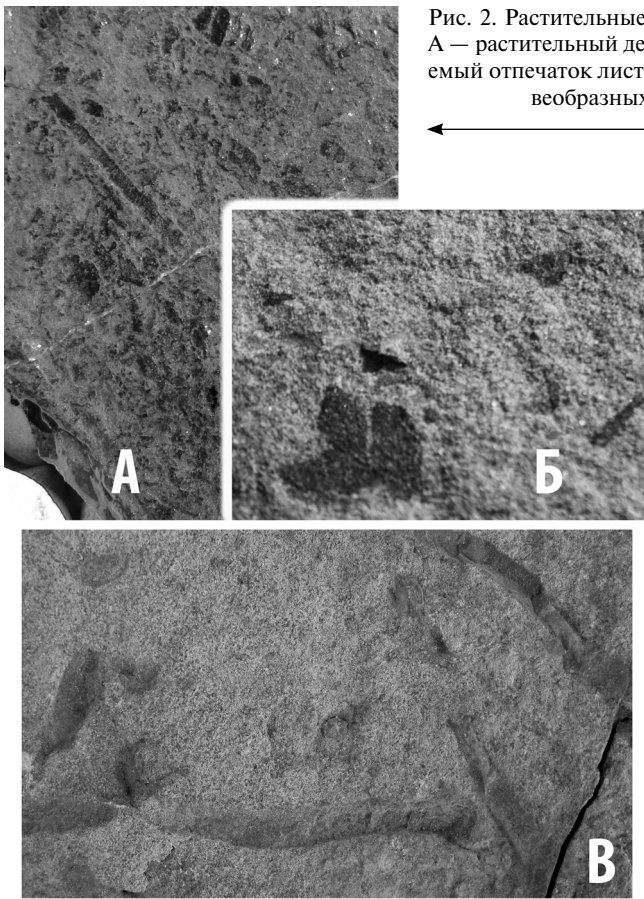


Рис. 2. Растительные остатки и биоглифы в породах, вмещающих жилу антраксолита: А — растительный детрит на поверхности напластования песчаников; Б — предполагаемый отпечаток листа растения. Размеры «листочков» 8×3 мм; В — следы ползания червеобразных организмов на поверхности напластования песчаников

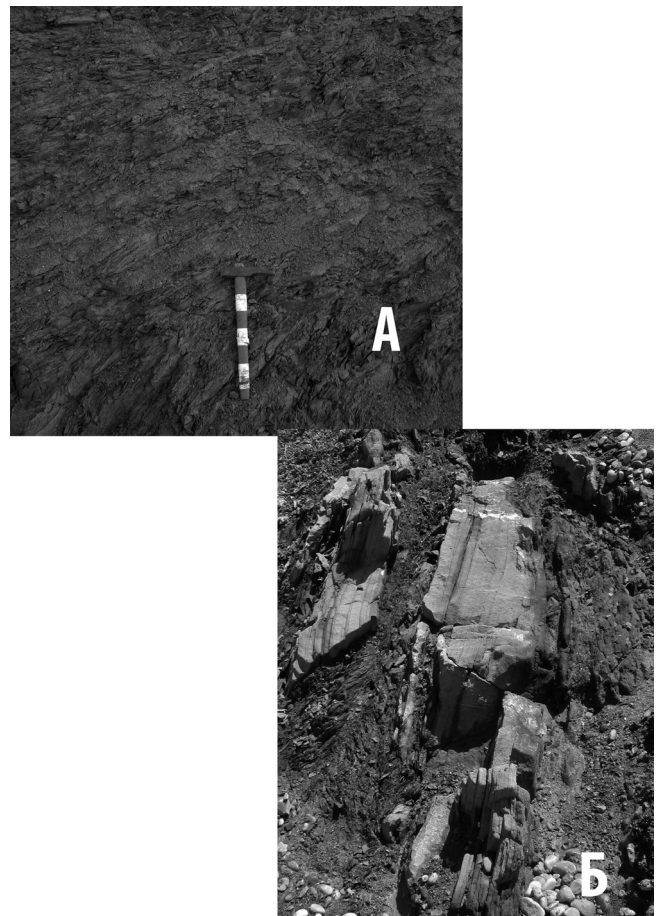


Рис. 3. А — рассланцованные глинистые аргиллиты в зоне Берегового разлома; Б — будины песчаников в зоне разлома

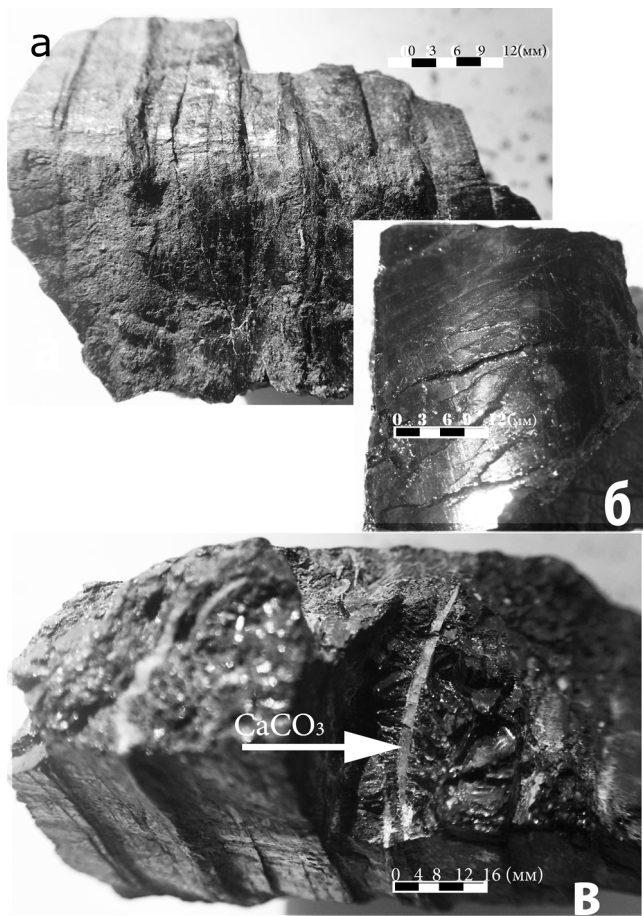


Рис. 4. Жила антраксолита с резкими контактами в аргиллитах. Толщина жилы 6 см

Рис. 5. Структура жилы антраксолита: а — блочное строение куска антраксолита из жилы; б — дугообразный скол антраксолита с сеткой трещиноватости на поверхности; в — будины антраксолита, разделенные карбонатными прожилками





Рис. 6. Прожилки антракосолита в будинах песчаников. Толщина прожилков от 2 до 25 мм

ности скола крупных обломков под бинокулярным микроскопом в некоторых местах наблюдаются углубления в виде микролинзочек, заполненных битумами. Если эту поверхность антракосолита протереть бумагой, то она приобретает коричневатый цвет впитанных ею битумов.

Границы жил антракосолита с вмещающими породами довольно резкие и характеризуются сложной конфигурацией внешних контуров. В приконтактной части жилы обнаружены каплевидные микролинзы черного твердого битума, которые ориентированы длинной осью параллельно плоскости жилы и встречаются только в полусантиметровом пространстве вокруг нее. Необходимо отметить, что у контакта жилы породы интенсивно рассланцованы до микролинз, а на удалении этот процесс затухает.

Другие проявления антракосолита представлены прожилками, которые расположены на расстоянии трех и пяти метров к юго-востоку от основной жилы. Они сохраняют ориентировку разлома и сопровождаются зонами интенсивного рассланцевания пород шириной до 30 см. Прожилки имеют прерывистое строение. Происходит чередование линз антракосолита длиной до 20 см и толщиной 2–25 мм и промежутков без минерализации шириной до 50 см. Антракосолитовый материал жил пронизан сетью микропрожилков кальцита и разделен ими на отдельные мелкие «зерна». В целом их строение не отличается от описанной жилы. Различие связано с нахождением на некоторых участках в приконтактной части пиритовой минерализации. Серые рассланцованные глинистые аргиллиты около зон прожилкования не содержат видимых следов органики и битумов, но в железистых карбонатных конкрециях, которые встречаются рядом, отмечаются прожилки темно-коричневого антраконита.

Песчаники с прослоями алевролитов в зоне разлома залегают в виде отдельных будин прямоугольной формы. Наибольшая трещиноватость приурочена к их краевым частям. Именно эта трещиноватость контролирует жильную и прожилковую минерализацию антракосолита в песчаниках. Прожилки толщиной от 1 до 20 мм имеют плоскую и линзовидную удлиненную форму, часто разделяясь по простиранию на серию мелких (рис. 6). Обычно они разнонаправлены и залегают в породе под некоторым углом к слоистости, и их пространственное положение контролирует тектоника. Необходимо отметить, что антракосолитовая минерализация не выходит за пределы будинированных блоков пород.

Нами установлены следующие особенности жильной антракосолитовой минерализации в терригенных породах таврической серии: приуроченность ее к центральным частям разлома и зонам рассланцевания; связь процессов динамометаморфизма с неотектонической активностью; будинаж жильного материала; отсутствие следов термального метаморфизма; резкие контакты с вмещающими породами; наложенная сетчатая прожилковая карбонатная минерализация; пиритовая и битумная микролинзовая вкрапленность в приконтактных частях жил; повышенная трещиноватость антракосолита.

#### Физико-химические свойства антракосолита и данные рамановской спектроскопии

Критерием отнесения наших находок к антракосолиту являются жильный характер залегания и физико-химические свойства (Пеньков, 1996). Жильный антракосолит из различных литологических разновидностей пород таврической серии бухты Ласпи обладает одинаковым внешним видом и физическими свойствами. Материал из жил имеет блестящую черную окраску с золотистым полуметаллическим блеском. В нем отсутствуют включения терригенного материала, но отмечаются мелкие прожилки кальцита. По внешнему виду крупные куски антракосолита имеют большое сходство с антрацитом или гагатом. Жильный материал не крошится и не пачкается, а его твердость, согласно нашим наблюдениям, несколько выше твердости кальцита (по шкале твердости Мооса больше трех). В больших кусках излом материала раковистый и ступенчатый, в мелких образцах — ступенчатый и остроугольный. Для антракосолита характерна сильная трещиноватость, которая часто зацементирована примазками кальцита. Плотность жильного материала составляет  $1,73 \text{ г/см}^3$ , а после обработки соляной кислотой (без карбонатов) —  $1,48 \text{ г/см}^3$ .

Испытания в органических растворителях показали, что ласпинский антракосолит не растворяется в четыреххлористом углероде, а в хлороформе раствор через сутки имел прозрачную желтую окраску. При этом сам образец распался на угловатые обломки, что доказывает наличие пленок битумов в его трещинах и пустотах. После этого материал

пробы промывался в воде и помещался второй раз в раствор хлороформа. На этот раз в растворе отсутствовали следы его растворения.

В отличие от гагата, образцы ласпинского антраксолита в муфельной печи при температуре 250° не плавилась. При температуре свыше 300° происходило выделение битумов с резким запахом и образец покрывался сетью трещин. При нагреве образца до 450° он вспенивался и разрушался на части по зонам кальцитовых прожилков. Эти фрагменты антраксолита после остывания приобретали угловатую, ступенчатую, раковистую и скорлупообразную форму. Редко наблюдались фрагменты со сферолитовой отдельностью в виде шариков размером до 3 мм.

Возгорание антраксолита происходило при высоких температурах. В пламени газовой горелки он вспыхивал коптящим пламенем, при этом образец обволакивался жидким шлакообразным материалом и горение прекращалось. Истертый пылевидный материал антраксолита в небольшом количестве сгорал с образованием белого зольного материала.

Таким образом, физико-химические свойства образцов из окрестностей бухты Ласпи подтвердили, что это именно антраксолит.

Антраксолиты — это природная система твердых битумов, химические характеристики которых варьируют в широких пределах в зависимости от минеральной фазы и степени метаморфизма (Успенский и др., 1961). Именно для изучения таких структур углеродистого вещества применима рамановская спектроскопия. Из куска жильного материала антраксолита нами были отобраны для анализов точечные пробы по двум линиям опробования, перпендикулярным плоскости контакта (таблица). Первая проба (ЛВ-884-1) отбиралась вблизи контакта, остальные две (ЛВ-884-2, ЛВ-884-3) отбирались через 10 и 20 мм. Вторая линия опробования (ЛВ-884-5, ЛВ-884-6, ЛВ-884-7) повторяла первую, но проходила ниже на 30 мм вблизи карбонатного прожилка в жильном материале. Для сравнения опробовался материал антраксолита (ЛВ-884-4) из микролинзы приконтактной зоны. Исследовался также материал вспучивания антраксолита (ЛВ-400) при нагревании его до 450°. Результаты анализов приведены в таблице.

Рамановский спектр ласпинских антраксолитов определяется интенсивными и значительно расширенными линиями D (1339,11–1353,97) и G (1580,5–1590,65). Эти результаты соответствуют разупорядоченным графитоидам (Силаев и др., 2013). Возможно, такой широкий спектр связан в первую очередь с неоднородностью материала, что можно объяснить молодым возрастом и слабым воздействием процессов метаморфизма. По интенсивности на всех спектрах (рис. 7) преобладают линии G ( $I_G/I_D = 0.6960–0.8114$ ). В спектрах линии второго порядка в областях 2600–3000 см<sup>-1</sup> выражены очень слабо. При сравнении полученных резуль-

татов рамановской спектроскопии с литературными данными изученный материал можно отнести к группе средних антраксолитов (Филиппов, 2014; Jehlicka et al., 2003).

### Обсуждение результатов

Найденные авторами жилы антраксолита залегают в терригенных породах таврической серии. Последние по большей части сложены серыми аргиллитами со сравнительно низким содержанием органического вещества (Муратов, 1959). Но в них встречаются маломощные прослои песчаников с растительным детритом, который преобразован в черно-коричневое углистое вещество. Возможно, именно этот органический материал являлся поставщиком углерода для образования жил антраксолита. Минеральный состав, структурные и текстурные признаки пород показывают, что процессы катагенеза вмещающей толщи происходили при невысоких температурах и давлении.

Проявления антраксолитовой минерализации контролируются зоной Берегового разлома и приурочены к его центральной части. В зоне разлома глинистые аргиллиты интенсивно рассланцованы, а более плотные песчаники встречаются в виде отдельных будин. Сейчас сложно установить время заложения этой региональной тектонической структуры. О ее современной (неотектонической) активизации свидетельствуют следующие факторы: контроль современной береговой линии бухты Ласпи; молодость форм рельефа прибрежной зоны;

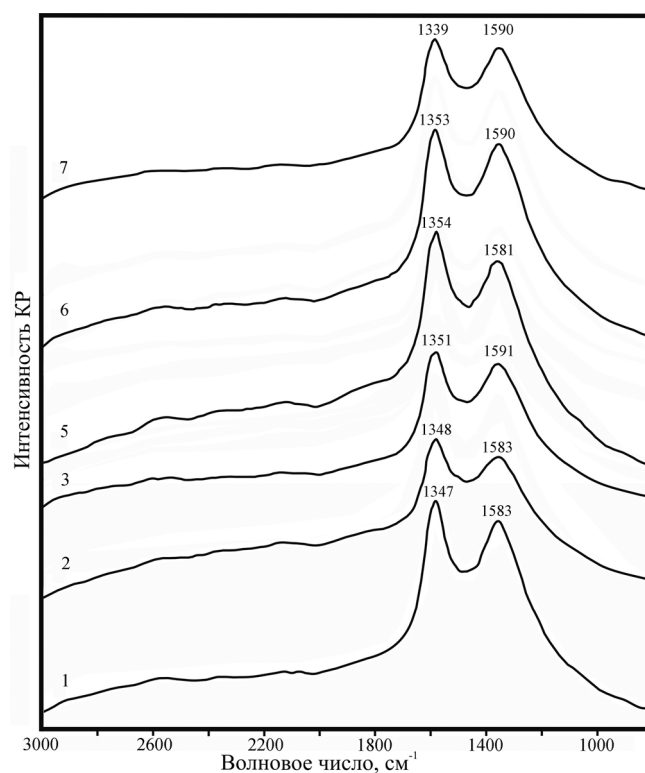


Рис. 7. Рамановские спектры ласпинского антраксолита. Номера спектров: 1 — обр. ЛВ-884-1; 2 — обр. ЛВ-884-2; 3 — обр. ЛВ-884-3; 5 — обр. ЛВ-884-5; 6 — ЛВ-обр. 884-6; 7 — ЛВ-обр. 884-7



незначительная мощность аллювиальных пляжных отложений; наличие абразионных уступов, сложенных глинистыми отложениями; отсутствие значительных следов химического и физического выветривания; современные процессы углеводородной дегазации в подводной части пляжа (Лысенко, Шик, 2013, 2015).

Наблюдения за выходами газов на дне моря в зоне пересечения Берегового и Ласпинского разломов авторы статьи ведут с 2004 г. В отдельные годы летнего периода на подводной части пляжной зоны площадью около 300 м насчитывалось от 10 до 20 точек струйных выходов газов (Лысенко, Шик, 2013, 2015). Возможно, дегазация происходит и на прилегающей суше. Косвенным признаком газовой эманации является угнетенное состояние растительного покрова в прибрежной части зон разломов. Газовые выходы носят пульсирующий характер. Газ из недр поступает под значительным давлением. Установлен факт увеличения размеров пузырьков и объемов выбросов в периоды новолуний и полнолуний. Общий дебит газовых струй в глубоководной пляжной зоне составляет 240–480 л/сут. (там же). По составу углеводородов газ бухты Ласпи сходен с флюидами глубоководных сипов Черного моря и характеризуется непостоянством состава отдельных его компонентов. Содержание метана во флюиде колеблется от 54,5 до 90,8%. В пробах обязательно присутствуют такие газы, как этан (от 1,24 до 2,87%) и пропан (от 0,006 до 0,018%) (там же). Кроме этого, в состав флюидов входят сероводород и предположительно углекислый газ, азот, водород и инертные газы (там же). По результатам анализов изотопный состав углерода в метане  $\delta^{13}\text{C} = -35,22\text{‰}$ , а в этане —  $35,33\text{‰}$  (Малахова и др., 2014). Современные флюиды Берегового разлома имеют глубинную природу, что подтверждается следующими признаками: линейностью выходов газовых струй; отсутствием мощного чехла аллювиальных и морских донных отложений; периодичностью и пульсирующим характером извержений; непостоянством объемов выбросов и состава газов; поликомпонентным составом флюидов с присутствием этана, пропана и сероводорода; тяжелым изотопным составом углерода в метане и этане (Малахова и др., 2014). Возможно, газовые флюиды сопровождаются «гидротермальными растворами» и являются растворителями и переносчиками битумогенов из вмещающих толщ (Успенский и др., 1961).

Жильная минерализация антраксолита занимает секущее положение относительно слоистости пород. Ее контроль осуществляется зонами интенсивного расланцевания и вторичной трещиноватостью в краевых частях будин песчаников и песчаных алевролитов. Жилы и прожилки имеют довольно резкие контакты с вмещающими породами. Не наблюдаются и отсутствуют следы термального воздействия на околожильное пространство. Крупные жилы антраксолита из-за своей

хрупкости разбиты на отдельные блочные будины с незначительным амплитудным перемещением. Их границами часто являются карбонатные прожилки линзовидного строения. Будинаж и сильная трещиноватость центральной части жил позволяют высказать предположение, что их образование происходило за счет энергии импульсов неотектонических подвижек в возрастном интервале от неогена до наших дней. Тектоническая активность разломов связана с современными неотектоническими движениями поднятия Горного Крыма. Тектоника являлась главным фактором (Успенский и др., 1961), который контролировал поступление углеводородных флюидов, участвующих в переносе и переотложении нафтоидов из материала растительного детрита. Следями переноса твердых нафтоидов являются линзочки твердых битумов в приконтактных частях жил. Кроме того, следы нафтоидов выявлены в центральных частях жильного материала опытами растворения в хлороформе и нагревания в муфельной печи.

Исследования ласпинского жильного материала методом рамановской спектроскопии подтвердили, что он имеет аморфный углеродистый состав и относится к группе средних антраксолитов (Филиппов, 2014). Незначительный разброс линий спектра D и G (таблица) и их расширенная полуширина связаны со слабой структурной упорядоченностью углерода в антраксолите, что объясняется его молодым кайнозойским возрастом и незначительным воздействием динамического и термального метаморфизма (Силаев и др., 2013). В некоторых пробах (ЛВ-884-1; ЛВ-884-2; ЛВ-884-5) линия G очень близка к интенсивной полосе спектра комбинационного рассеяния графита ( $G = 1580\text{--}1582$ ), что, возможно, связано с повышенным содержанием углерода и пониженным азота, водорода и кислорода. Отсутствуют значительные различия в результатах рамановской спектроскопии по антраксолиту из центральной части жилы (таблица) и материалу, взятому из микролинзочек (ЛВ-884-4) вблизи контакта во вмещающих породах. Это является доказательством их молодого возраста, а также структурного и генетического родства.

Для пробы антраксолита (ЛВ-400), нагретой до температуры  $450^\circ$ , рамановские линии спектра (таблица) несколько сдвинулись в высокочастотную часть к значениям высших антраксолитов. Также увеличилось отношение интенсивности полос. Это позволяет сделать предположение об изменении некоторых структурных особенностей углерода ласпинского антраксолита под воздействием температуры.

При сравнении результатов спектров КР рассеяния ласпинских антраксолитов с основными параметрами спектров графита и антраксолитов из научных работ (Букалов и др., 2006; Силаев и др., 2013; Филиппов, 2004; Jehlicka et al., 2003) (таблица) заметны незначительные различия в частотах линий основных полос D и G, в отношениях их интенсив-

ности и полуширины полос. Возможно, главная причина этих различий связана с возрастом и образованием нашего жильного материала за счет битуменов, образованных путем разложения остатков высших растений. Высшие антракосолиты (шунгиты) Карелии и Чехии созданы переработкой сапропелевого вещества процессами метаморфизма (Волкова, Богданова, 1985; Филиппов, 2004).

В наши дни интерес к изучению антракосолитов усилился в связи с нахождением в них фуллеренов (Бондарь и др., 1987; Волкова, Богданова, 1985; Зайденберг и др., 1996; Buseck, 2002; Kwiecinska et al., 2007). Как известно, фуллерены получили широкое применение в нанотехнологиях таких отраслей, как медицина, вычислительная техника и электроника (Зайденберг и др., 1996; Иванкин и др., 1987; Филиппов, 2004; Buseck, 2002).

К настоящему времени имеются описания находок антракосолита в породах, различных по генезису и возрасту (Волкова, Богданова, 1985; Клубов, 1983; Тищенко, 2015). В вулканических породах они встречаются редко, но в метаморфитах протерозоя имеются крупные и мелкие месторождения (Волкова, Богданова, 1985; Иванкин и др., 1987; Клубов, 1983; Крыжановский, 1931; Филиппов, 2004). В научных работах антракосолит этих проявлений обычно описывается под своим коммерческим названием «шунгит» (Клубов, 1983; Филиппов, 1994, 2004). По генезису шунгиты подразделяются на тектонафтоиды и пиронафтоиды, которые характеризуются некоторым различием физических свойств, геохимической специализацией и чистотой углеродного материала (Дымков и др., 2007; Пеньков, 1996; Филиппов, 1994). Жильный ласпинский антракосолит можно отнести к группе, для которой главным фактором образования является неотектоника. Из-за кайнозойского возраста и образования за счет органического вещества высших растений свойства ласпинских антракосолитов отличаются на микроуровне от карельских шунгитов. Поэтому необходимо продолжить исследование нашего жильного антракосолита более точными методами электронной микроскопии. При этом необходимо уделить особое внимание изучению его химического

состава. Возможно, его полезные качества будут выше, чем у шунгита из протерозойских метаморфических пород.

На сегодня в Горном Крыму известно более полусотни проявлений угля в породах средней юры и таврической серии. Возможно, часть из них, как и предполагал В.В. Аршинов, на самом деле жильная антракосолитовая минерализация (Аршинов, 1914). Поэтому необходимо провести ревизию этих проявлений.

### Выводы

Впервые в Горном Крыму обнаружена жильная антракосолитовая минерализация в терригенных породах таврической серии. Материалом для образования антракосолита, как можно предположить, является «углистое» вещество из песчаников таврической серии. Растворение и перенос углерода, возможно, осуществляется глубинными флюидами за счет энергии сейсмических подвижек в ходе неотектонических движений. Образование жил с антракосолитовой минерализацией происходило в неоген-четвертичное время. Наблюдается парагенетическая связь антракосолита с кальцитовым прожилкованием и сульфидной минерализацией. По генезису, содержанию углерода и физическим свойствам ласпинский антракосолит, возможно, относится к группе тектонафтоидов, которая в настоящее время пользуется повышенным спросом в нанотехнологии. Поэтому необходимо продолжить изучение минералогического состава и микропримесей антракосолита бухты Ласпи более точными методами. С целью поиска новых проявлений необходимо обратить особое внимание на точки минерализации, которые приурочены к неотектоническим региональным разломам в породах, обогащенных битумным веществом.

Авторы выражают благодарность директору Института минералогии УрО РАН, доктору геолого-минералогических наук, профессору В.В. Масленникову за помощь в проведении лабораторных исследований.

### ЛИТЕРАТУРА

- Аршинов В.В. О включениях антракосолитов в изверженных породах Крыма. М.: Изд. Петрогр. инст. Lithogaea, 1914. С. 1–15.
- Бондарь Е.Б., Кресмент И.Р., Кузик М.Г. Исследование структуры и генезиса шунгита // Горючие сланцы. 1987. № 4/4. С. 377–393.
- Букалов С.С., Михалицын Л.А., Зубавичус Я.В. и др. Исследование строения графитов и некоторых других  $sp^2$  углеродных материалов методами микро-спектро-скопии КР и рентгеновской дифрактометрии // Российский хим. журн. 2006. Т. 1, № 1. С. 83–91.
- Булкин Г.А. Об алуштите Крыма // Зап. Всес. минерал. о-ва. 1961. Сер. 2. Ч. 90, № 6. С. 740–747.
- Волкова И.Б., Богданова М.В. Шунгиты Карелии // Сов. геол. 1985. № 10. С. 93–100.
- Гигашивили Г.М., Ступка О.С., Плотников А.М. Условия миграции и эволюции углеводородных флюидов в гидротермальных минералах Горного Крыма // Тез. докл. республиканского совещания «Углерод и его соединения в эндогенных процессах минералообразования». Львов, 1975. С. 6–8.
- Головкинский Н.А. К геологии Крыма. Результаты геологических изысканий и разведок на ископаемый уголь в окрестностях Балаклавы // Зап. О-ва естествоисп. при Новороссийском ун-те. 1883. Т. 7, вып. 2. 42 с.

- Гринев В.Я.* Минералы горы Хыр на Южном берегу Крыма // Тр. Крымского НИИ. 1926. Т. 1, вып. 1. С. 21–26.
- Двойченко П.А.* Минералы Крыма // Зап. Крымского о-ва естествоисп. и люб. природы. 1914. Т. 4. 208 с.
- Дымков Ю.М., Юшкин Н.П., Зубов А.И.* и др. Сферолиты и сферолитовые тактоиды антраксолита // Геол. и геофизика. 2007. Т. 48, № 5. С. 14–26.
- Зайденберг А.З., Ковалевский В.В., Рожкова Н.Н., Туполев А.Г.* О фуллереноподобных структурах шунгитового углерода // Журн. физ. хим. 1996. Т. 70, № 1. С. 107–110.
- Иванкин П.Ф., Галдобина Л.П., Калинин Ю.К.* Шунгиты: проблемы генезиса и классификации нового вида углеродного сырья // Сов. геол. 1987. № 12. С. 40–47.
- Клубов Б.А.* Природные битумы Севера. М.: Наука, 1983. 205 с.
- Крыжановский В.И.* Геохимия месторождений шунгита // Минеральное сырье. 1931. № 10–11. С. 955–968.
- Лысенко В.И., Шик Н.В.* Современные процессы образования карбонатов, связанные с углеводородной дегазацией в бухте Ласпи (Южный берег Крыма) // Пространство и Время. 2013. № 2 (12). С. 151–158.
- Лысенко В.И., Шик Н.В.* Состав флюидов современной дегазации и процессы карбонатной цементации в пляжной зоне бухты Ласпи (Южный берег Крыма) // Бюл. МОИП. Отд. геол. 2015. Т. 90, вып. 1. С. 81–89.
- Макаров Н.Н., Сизова Р.Г.* О датолите из диабазового порфирита (Крым) // Зап. Всес. минерал. о-ва. 1967. Ч. 96, вып. 3. С. 336–339.
- Малахова Т.В., Малахова Л.В., Егоров В.Н.* и др. Струйные газовыделения Севастопольской акватории // Метан в морских экосистемах. Тез. Всерос. научно-практ. конф. (13–15 сентября 2014 г.). Севастополь, 2014. С. 90–91.
- Моисеев А.С.* О флоре и фауне триасовых отложений долины р. Салгир в Крыму // Изв. Всес. геолого-развед. объедин. 1932. Т. 51, вып. 39. С. 1–14.
- Муратов М.В.* О стратиграфии триасовых и нижнеюрских отложений Крыма // Изв. вузов. Геол. и разведка. 1959. № 11. С. 31–41.
- Муратов М.В.* Краткий очерк геологического строения Крымского полуострова. М.: ГОНТИ, 1960. 208 с.
- Пеньков В.Ф.* Генетическая минералогия углеродистых веществ. М.: Наука, 1996. 224 с.
- Попов С.П.* Минералогия Крыма. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1938. 352 с.
- Силаев В.И., Лютов В.П., Петровский В.А.* и др. Опыт исследований природных углеродистых веществ и некоторых их синтетических аналогов методом рамановской спектроскопии // Минералогичний журн. 2013. Т. 35, № 3. С. 33–47.
- Тищенко А.И.* Знаменитые минералогические объекты. Первомайский карьер (Крым, Украина) // В мире минералов. Минералогический альманах. 2012. Т. 17, вып. 3. С. 4–23.
- Тищенко А.И.* Минералы Крыма. Симферополь: Бизнес-Информ, 2015. 303 с.
- Успенский В.А., Радченко О.А., Глебовская Е.А.* и др. Основные пути преобразования битумов в природе и вопросы их классификации. Л.: Гостоптехиздат, 1961. 315 с.
- Филиппов М.М.* Геохимические признаки генезиса шунгитового вещества и его эволюции // Органическое вещество шунгитовых пород Карелии (генезис, эволюция, методы изучения). Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 1994. С. 57–78.
- Филиппов М.М.* Шунгитовые породы Карелии. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2004. 488 с.
- Филиппов М.М.* Рамановская спектроскопия как метод изучения глубоко углефицированного органического вещества. Часть 1. Основные направления использования // Тр. Карельского науч. центра РАН. 2014. № 1. С. 115–134.
- Buseck P.R.* Geological fullerenes: Review and analysis // Earth Planet. Sci. Lett. 2002. Vol. 203. P. 781–792.
- Jehlicka J., Beny C.* First and second Raman spectra of natural highly carbonified organic compounds from metamorphic rocks // J. Molecular Structure. 1999. Vol. 480–481. P. 541–545.
- Jehlicka J., Urban O., Pokorny J.* Raman spectroscopy of carbon and solid bitumens in sedimentary and metamorphic rocks // Spectrochim. Acta. A. 2003. Vol. 59. P. 2341–2352.
- Kwiecinska B., Pusz S., Krzesinska M., Pilawa B.* Physical properties of shungite // Int. J. Coal Geol. 2007. Vol. 71, N 4. P. 455–461.

**Сведения об авторах:** *Лысенко Виталий Иванович* — канд. геол. наук, доцент филиала МГУ имени М.В. Ломоносова в Севастополе, *e-mail:* niagara\_sev@mail.ru; *Шик Николай Васильевич* — специалист высш. кат. СЦТКСЭ, г. Севастополь, *e-mail:* shik.n@bk.ru; *Лебедева Светлана Михайловна* — канд. геол.-минерал. наук, науч. сотр. Ин-та минералогии УрО РАН, г. Миасс, *e-mail:* lebedeva@mineralogy.ru