



ВЫСШИЕ АНТРАКСОЛИТЫ

К. з.-м. н. **Н. К. Черевко** (ИГ Коми НЦ УрО РАН)

cherevko@geo.komisc.ru

Д. з.-м. н. **М. М. Филиппов** (ИГ Карельского НЦ РАН)

filippov@krc.karelia.ru

Высшие антраксолиты — это крайний предел изменения твердых битумов в семействе природных битумов. Интерес в науке к высшим антраксолитам объясняется рядом причин: они содержат мало минеральных примесей и потому удобны для изучения физико-химических свойств предельно измененных твердых битумов; их исследование необходимо для понимания закономерностей преобразования органического вещества при достаточно высоких температурах; в высших антраксолитах впервые были обнаружены природные фуллерены [16].

В России многие исследователи называют высшие антраксолиты шунгитами и обосновывают необходимость сохранения термина «шунгит» для твердых битумов нижнего протерозоя Карелии [7]. По их представлениям, шунгиты — самостоятельный класс природных углеродистых веществ, обладающих особыми физико-химическими свойствами, молекулярным и надмолекулярным строением, по сравнению с другими высшими антраксолитами.

Первое развернутое определение этого термина привел В. М. Тимофеев [14, с. 113–115]: «Шунгит в виде своей блестящей разности встречается как жильный минерал, парагенетически связанный с кальцитом, стронцианокальцитом, пиритом и другими вторичными минералами... Шунгит появляется, как продукт заполнения пустот, в одних случаях принимая участие в образовании жил, в других — миндалин... Шунгит должен быть отнесен генетически к группе вторичных минералов... Шунгит сближается с группой антраксолита и альбертита, встречающихся в аналогичных условиях и представляющих крайние продукты изменения битума». В. И. Крыжановский [8, с. 961] соглашаясь с В. М. Тимофеевым в том, что «шунгит первой разновидности является атраксолитом — продуктом возгона легких, летучих углеводородов, полимеризовавшихся затем в твердую черную блестящую разновидность...», сохраняет

и распространяет термин «шунгит» еще шире, называя шунгитом второй и третьей разновидности углеродсодержащие породы Шуньгского месторождения. Н. И. Рябов [12] справедливо критикует В. И. Крыжановского и говорит, что «шунгит-I — это разновидность, без сомнения, образовавшаяся в наиболее позднюю стадию формирования месторождения, т. е. (она) не должна называться первой», однако и он продолжает использование этих закрепившихся на практике терминов. Наиболее определенно о термине высказался Н. А. Орлов с соавторами [10, с. 618]: «Что касается места шунгита в общей классификации каустобиолитов, то здесь, по-видимому, следует в первую очередь провести резкую грань между отдельными «разностями» шунгита, так как это неудачное, но весьма прочно привившееся деление совершенно не соответствует действительному положению вещей. Первая блестящая разность, как типичный антраксолит, совершенно не нуждается в особом наименовании... Известен целый ряд случаев нахождения высококарбонизованных антраксолитов подобного же типа, которые и по общему характеру и по генезису вполне могут быть поставлены в один ряд с шуньгским антраксолитом... Хотя первоначальное название шунгит было дано А. А. Иностранцевым [4] именно блестящей малозольной разности, однако, все же едва ли целесообразно сохранять за ней это название». С тех пор, вероятно, для устранения возможной путаницы, при использовании термина «высшие антраксолиты» иногда (в скобках) добавляется синоним «шунгиты» [5, 11, 15].

Мы предлагаем в научных публикациях не использовать термин «шунгит» в качестве синонима предельно измененных твердых битумов — высших антраксолитов. Возможность исключения этого термина будет продемонстрирована путем доказательства того, что карельские высшие антраксолиты по ведущим признакам аналогич-

ны широко распространенным в других регионах твердым битумам.

Высшие антраксолиты могут принадлежать к ряду *нафтоидов* — битумов, образованных при контактовом воздействии интрузий на сапропелевое органическое вещество, либо *нафтидо-нафтоидов* — битумов, образованных в результате гидротермального изменения нафтидов. Среди нафтоидов выделяют текто- и пиронафтоиды [10]. Тектонафтоиды образованы в условиях относительно мягкого термального воздействия на органическое вещество пород, а пиронафтоиды, наоборот, — сильного и быстрого прогрева пород. В основе образования пиронафтоидов лежит явление крекинга керогена (пиролиз ОВ). При этом битум мигрирует на некоторое расстояние от источника, охлаждается и конденсируется¹. Тектонафтоиды — это битумы, выжатые в различные полости, трещины, газовые пустоты, находящиеся в непосредственной близости от материнских пород.

Среди антраксолитов нафтоидов наиболее известны нижнепротерозойские (людиковийские) высшие антраксолиты Шуньгского месторождения, расположенного на Заонежском полуострове Онежского озера в Карелии. Это линзовидные, быстро выклинивающиеся скопления, иногда субпластовые жилы мощностью до 0,4 м, приуроченные, как правило, к верхней части пород с содержанием $C_{орг}$ до 80 %, которые образуют своды антиклинальных складок. Они отнесены к тектонафтоидам [2, 9, 10, 17]. Менее известны карельские высшие антраксолиты Чеболакши, Максово, Загогино, острова Суйсарь, Шардонских островов, мыса Педра-Кара. По форме проявления и по ряду других признаков они являются пиронафтоидами.

¹ Термин «пиронафтоиды» не следует путать с термином «пиробитумы», который используется в химической классификации битумов и обозначает вещества нерастворимые в сероуглероде.



Поверхностные проявления высших антраксолитов нефтидо-нафтоидного ряда на европейском северо-востоке России в терригенно-карбонатных формациях палеозоя, связанные с различными типами гидротермальной минерализации, находятся на Приполярном Урале, Пай-Хое, Вайгаче, Новой Земле [18]. Источником для их образования было органическое вещество, которое находилось в отложениях, располагавшихся на пути мигрирующих гидротермальных растворов: рассеянные битуминозные вещества или генерированные ими нефтяные углеводороды. Вмещающие породы в местах локализации битумов обычно имеют низкое содержание органического вещества. Очевидно, битумы были перенесены на значительные расстояния от материнской породы и находились продолжительное время в жестких термальных условиях. Именно поэтому такие антраксолиты относят к нефтидо-нафтоидам, подчеркивая их первичную на-

Шпицбергене. По Б. А. Клубову [5], образование высших антраксолитов на отдельных участках Новосибирского архипелага (островов Бельковский и Котельный) в терригенно-карбонатных отложениях нижнего и среднего девона объясняется термальным воздействием на ранее существовавшую здесь залежь нефтидов на рубеже девона и карбона в ходе блоковых движений.

Источником для образования высших антраксолитов на Западном Шпицбергене в брекчированных строматолитовых доломитах с желваковой структурой рифейской карбонатной свиты Хоферпинтен были жидкие углеводороды, мигрировавшие в осадочную толщу до ее интенсивной гидротермальной переработки [6].

Образцы высших антраксолитов из вышеупомянутых проявлений имеют металлический блеск, раковистый излом, плотность 1.7—2.0 г/см³ и характерную особенность — электропроводность. Они не растворяются в орга-

солитах (табл. 2) отличаются шуньгские тектонафтоиды; к ним близки новоземельские антраксолиты, что вполне согласуется с их предполагаемым генезисом (первично-миграционные нефтидо-нафтоиды, слабо дифференцированные по составу). По величине отношения содержания ванадия к никелю антраксолиты также неоднородны. Среди нефтидо-нафтоидов есть примеры обратного соотношения концентраций этих элементов, что, вероятно, можно объяснить отличиями в первичном составе углеводородов и меньшей подвижностью (и стабильностью) органо-металлических соединений ванадия.

Большинство присутствующих в высших антраксолитах микроминеральных включений можно отнести к аутигенным (восстановительная среда и дефицит серы в битуме). Форма выделения микроминералов (округлая), малые размеры (5—20 мкм) и достаточно равномерное распределение в объеме можно объяснить диффузионным механизмом перемещения вещества, образованного при распаде органо-металлических комплексов, обычных для твердых битумов, к центрам кристаллизации.

Характерными микроминералами шуньгского антраксолита являются герсдорфит (NiAsS), миллерит (NiS), виоларит (Ni₂FeS₄), сфалерит, пирит, а также клаусталит (PbSe), представляющие основной ряд элементов, обычно входящих в тяжелые фракции нефтей. В пиронафтоидах эти минералы не обнаружены. Алумосиликаты в антраксолитах пиронафтоидах представлены преимущественно роскоэлитом и парагонитом или минералом более сложного (Al-Si-Mg-Fe-K-V) состава [3]. В пиронафтоидах (антраксолит Шардонских островов и аналогичные ему проявления) присутствуют барит и диадохит (Fe₂(OH)₈[PO₄/SO₄]). В пиронафтоидах также обычны микровыделения кварца и кальцита.

Антраксолит Нигозерского месторождения по микроминеральному составу отличается от других высших антраксолитов нафтоидов. Данные рент-

фтидную природу и термальные условия образования.

Среди высших антраксолитов нефтидо-нафтоидов известны также проявления высших антраксолитов на Новосибирских островах и на Западном

нических растворителях и растрескиваются при нагревании. Данные об их элементном составе представлены в табл. 1.

По содержанию элементов-примесей ванадия и никеля в высших антрак-

Таблица 1

Элементный состав высших антраксолитов, %

Местонахождение	C	H	N	S	O
<i>Нафтоиды</i>					
Шуньга	96.84	0.63	0.66	1.37	0.59
Зажигоно	92.80	1.00	0.82	2.47	0.36
Максово	97.64	0.41	0.60	0.55	0.78
Чеболакша	96.88	0.92	1.40		0.80
Суйсарь	97.78	0.40	0.58	0.42	0.82
Шардонские о-ва	97.77	0.25	0.15		0.83
Красная Горка	98.35	0.85	0.44	0.03	0.33
Нигозеро	96.55	1.10	2.35		
<i>Нафтидо-нафтоиды</i>					
Приполярный Урал: р. Балбанью	93.28	0.83	5.89		
Пай-Хой: Карское баритовое поле	95.80	0.90	3.3		
Новая Земля: о-в Берха	91.12	1.43	0.80	3.82	2.83
Новосибирский архипелаг: о-в Бельковский	98.74	0.29	1.03		
Шпицберген	95.52	0.99	3.49		

Содержание V и Ni в высших антраксолитах, г/т

Элементы-примеси	Суйсарь	Шуньга	Новая Земля	Пай-Хой, Вайгач	Приполярный Урал	Новосибирские острова	Шпицберген
V	19	561	50—380	14—25	0	13—95	0
Ni	21	980	15—110	3—7	2—20	15—26	2

Таблица 2



генографии показывают, что находящиеся в нем микровключения кварца, хлорита, кальцита и плагиоклаза заимствованы из вмещающих пород — туфопесчаников и алевролитов.

Среди микроминеральных включений в урало-новоземельских антраколитах обнаружены сера, доломит, кальцит, кварц, барит, флюорит, пирит, гипс, гематит. Микроминеральный состав антраколитов нафтидо-нафтоидов аналогичен гидротермальной минерализации жил, в которых они присутствуют.

В целом микроминеральные составы высших антраколитов пиронафтоидов и нафтидо-нафтоидов близки между собой. Это позволяет предполагать, что обнаруженные в них микроминералы отражают состав транспортной (гидротермальной) среды.

Шуньгский антраколит по разнообразию микровключений отличается от других проявлений высших антраколитов. Это обусловлено составом первичного органического вещества, отсутствием его дифференциации, а

также быстрой полимеризацией вещества, исключаяющей его рафинирование, которая обычна для миграционных форм битумов.

Дифрактограммы всех высших антраколитов по виду очень схожи между собой. Расчетные значения межплоскостных расстояний (d_{002}) находятся в пределах 0.342—0.350 нм; у генетически разных антраколитов также близки значения L_a и L_c . На рентгенограммах положение наиболее интенсивных пиков близко к максимумам рассеяния графита (001) и (hkl). Ширина основного максимума, находящегося при угле $2\theta=25\text{—}30^\circ$, доходит до 6° , максимум асимметричен. Большая ширина этого рефлекса объясняется дифракционными эффектами, возникающими из-за малых размеров областей когерентного рассеяния, искажениями в решетке и дефектами в структуре.

Высшие антраколиты относятся к неграфитируемым веществам — при нагревании без давления вплоть до 2800°C они не переходят в графит. Это

свойство характерно для многих твердых битумов и для продуктов термической переработки нефти — кокса и сажи. Вероятные причины неграфитируемости: высокая концентрация дефектов структуры, обусловленная особенностями полимеризации углеводородов; высокая концентрация гетероэлементов, особенно кислорода, создающих структурные дефекты и прочные мостиковые связи между графитоподобными сетками; присутствие некомпланарных структурных элементов, например искаженных плоскостей конденсированных ароматических колец за счет включенных гетероциклов, нефтяных и парафиновых структур [13]. Гофрированность графитоподобных сеток, наличие трудно графитируемой фазы и вакансий в структуре высших антраколитов можно увязать с присутствием в исходном веществе гетероатомов и металлоорганических соединений, например порфиринов V, Ni и др. То есть переход гетероэлементов в минеральную фазу обусловил образо-

Таблица 3

Сравнительная характеристика высших антраколитов

Местонахождение	Условия образования	Содержание элементов-примесей	Микроминеральные включения	Надмолекулярное строение
<i>Тектонафтоиды</i>				
Карелия: Шуньга, Чеболакша	Выжимание битумов при динамо-метаморфизме с заполнением межпластовых полостей и пустот	Высокое: V, Ni, Mo, As, Se, U, низкое – Tr, Th, Sc, Cr, Ba	Герсдорфит, кобальтин, роскоэлит, сфалерит, пирит, миллерит, клаусталит, включения ванадиевого состава, диоксид титана	Глобулярная структура
<i>Пиронафтоиды</i>				
Карелия: о-в Суйсарь, Шардонские о-ва, мыс Педра-Кара Кондопожской губы Онежского озера	Миграция битумов за пределы залежей в составе гидротерм	Низкое: V, Ni, Mo, As, Se, U, относительно высокое – Вг	Барит, алюмосиликаты, включения ванадиевого состава	То же
<i>Переотложенные нафтоиды</i>				
Карелия: Нигозеро	Высачивание углеводородов из коллекторов и перезахоронение с терригенным материалом	Высокое содержание Sc, Th, Cr, Ba, TR; Высокая зольность	Алюмосиликаты, игольчато-глобулярные частицы железа, диоксид титана	То же
<i>Нафтидо-нафтоиды</i>				
Приполярный Урал, Пай-Хой, о. Вайгач, о. Новая Земля, Новосибирские о-ва, Шпицберген	Образовались при высоких температурах гидротермального процесса	Низкое: V, Ni, Mo, As, Se, U	Доломит, кальцит, кварц, барит, флюорит, пирит, гипс, гематит	Волокнисто-глобулярная структура



вание дефектов графеновых слоев высшего антраксолита.

Максимумы экзотермических эффектов термограмм высших антраксолитов находятся в узком диапазоне (580—620 °С).

Нет принципиальных отличий и в инфракрасных спектрах антраксолитов нафтоидов и нафтидо-нафтоидов.

Исходные для высших антраксолитов вещества, очевидно, были гетеромолекулярными. Все твердые битумы являются высокомолекулярными соединениями, геополимерами. В этом смысле правомерно говорить о том, что структура тектонафтоидов ближе к сополимерам, а пиронафтоидов и нафтидо-нафтоидов — к монополимерам. Это отражено в надмолекулярной структуре высших антраксолитов: надмолекулярное строение высших антраксолитов нафтоидов является глобулярным, с размером глобул 10—100 нм [1, 19], а высших антраксолитов нафтидо-нафтоидов — глобулярно-волоконистым, с размером глобул и волокон 100—150 нм.

В обобщенном виде классификационные признаки высших антраксолитов приведены в табл. 3. Ее анализ и приведенные материалы позволяют сделать несколько принципиальных выводов:

1. Нафтоиды и нафтидо-нафтоиды на стадии преобразования, соответствующей высшим антраксолитам, сложно отличить даже по совокупности признаков. Среди них выделяются лишь тектонафтоиды: по содержанию элементов-примесей и по микроминеральному составу.

2. Для достоверного определения генезиса высших антраксолитов должны быть собраны сведения о форме их проявления, о составе элементов-примесей и о микроминеральных включениях, а также основные данные о молекулярной и надмолекулярной организации вещества.

3. Все сказанное не дает пока права выделять среди высших антраксолитов самостоятельную группу шунгитов, поскольку особые признаки шунгитового антраксолита уже закреплены термином — тектонафтоид, а другие проявления карельских высших антраксолитов по всем основным признакам вполне вписываются в единую группу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Голубев Е. А. Локальные надмолекулярные структуры шунгитового углерода // Углеродсодержащие формации в

геологической истории: Материалы Междунар. симпозиума. Петрозаводск, 2000. С. 106—110.

2. Горлов В. И. Онежские шунгиты (геология, генезис, прогнозная оценка): Автореф. дис. ... канд. геол.-минер. наук. Петрозаводск, 1984.

3. Зайденберг А. З., Рожкова Н. Н., Ковалевский В. В. и др. О микроэлементном составе шунгитов первой разновидности // Вопросы геологии, магматизма и рудогенеза Карелии. Петрозаводск, 1996. С. 39—42.

4. Иностранцев А. А. Новый крайний член в ряду аморфного углерода // Горн. журн. 1929. Т. 11, № 5—6. С. 314.

5. Клубов Б. А. Природные битумы Севера. М.: Наука, 1983.

6. Клубов Б. А., Красильщиков А. А., Черевко Н. К. О находке редких антраксолитов на Шницбергене // Геохимия. 2000. № 2. С. 205—209.

7. Ковалевский В. В. Шунгиты Карелии и их место в ряду минералоидов углерода // Некристаллическое состояние твердого минерального вещества: Материалы Междунар. минерал. семин. Сыктывкар, 2001. С. 189—191.

8. Крыжановский В. И. Геохимия месторождений шунгита // Минеральное сырье. 1931. № 10—11. С. 955—968.

9. Мишунина З. А., Корсакова А. Г. Геохимия керогена графитоидных и шунгитовых сланцев и карбонатов протерозоя Южной Карелии // Сов. геология. 1977. № 3. С. 40—54.

10. Орлов Н. А., Успенский В. А., Шаховцев И. Н. Опыт химического исследо-

вания шунгита // ХТТ. 1934. Т. 5. Вып. 7. С. 601—619.

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

12. Рябов Н. И. Шунгиты Карелии // Тр. 2-й Карельской геолого-развед. конф. Петрозаводск, 1933. С. 33.

13. Сюняев З. И. Нефтяной углерод. М., 1980. 269 с.

14. Тимофеев В. М. К генезису Прионежского шунгита // Тр. Ленингр. общества естествоисп. 1924. Т. 39. Вып. 4. С. 99—122.

15. Успенский В. А., Радченко О. А., Глебовская Е. А. Основы генетической классификации битумов. Л.: Недра, 1964. 266 с.

16. Филиппов М. М. Перспективы использования шунгитоносных пород для получения фуллеренов // Некристаллическое состояние твердого минерального вещества: Материалы Междунар. минерал. семин. Сыктывкар, 2001. С. 203—205.

17. Филиппов М. М., Горлов В. И., Кузьмин С. А. Геолого-геофизическое исследование нафтоидной природы шунгитов Карелии // Результаты геофизических исследований докембрийских образований Карелии. Петрозаводск, 1983. С. 71—87.

18. Черевко Н. К. Твердые битумы северо-востока России. Екатеринбург, 1999. 101 с.

19. Юшкин Н. П. Глобулярная надмолекулярная структура шунгита: данные растровой туннельной микроскопии // ДАН. 1994. Т. 337, № 6. С. 800—803.

ОБЪЯВЛЕНИЕ

Диссертационный совет Д 004.008.02 извещает, что 15 июня 2004 г. будет проходить его очередная сессия.

1. 15 июня в 10⁰⁰ состоится публичная защита кандидатской диссертации **Галиевой Альфии Равильевны** на тему «Геология и условия образования эклогитов и вмещающих их пород белорецкого метаморфического комплекса (Южный Урал)», представленной на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальностям 25.00.01 — общая и региональная геология и 25.00.04 — петрология, вулканология.

Официальные оппоненты: д. г.-м. н., профессор Л. В. Махлаев (Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар), к. г.-м. н. Л. И. Ефанова (ОО «Голд минералс», Сыктывкар); ведущая организация — ОАО «Башкиргеология» (Уфа).

2. 15 июня в 14⁰⁰ состоится публичная защита кандидатской диссертации **Лысовой Валентины Федоровны** на тему «Морфометрия и неотектоника Южного Тимана», представленной на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.01 — общая и региональная геология.

Официальные оппоненты: д. г.-м. н., профессор Ю. А. Ткачев (Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар), к. г.-м. н. В. А. Илларионов (ОО «Комигеология», Сыктывкар); ведущая организация — Министерство природных ресурсов и охраны окружающей среды РК (Сыктывкар).