

ДО УМОВ УТВОРЕННЯ АНТРАКСОЛІТУ с. НИЖНІ ВОРОТА (ЗАКАРПАТТЯ)

Наведено результати мінералогічних досліджень антраксоліту, який постійно супроводжує особливий тип кварцу, що отримав назву “мармароського діаманту”. Дані рентгенометричного і термометричного аналізу органічної речовини, газохроматографічного аналізу легких продуктів піролізу антраксоліту доповнені результатами дослідження включень у парагенетичному кварці. Це дало змогу реконструювати умови утворення вуглеводневого мінералоїду. Він утворився на метановій стадії еволюції нафтового флюїду, яка відбувалася за такою схемою: істотно нафтовий флюїд → метанонафтовий → нафтометановий → істотно метановий флюїд.

В Українських Карпатах відомі часті знахідки органічної речовини у різних за походженням і віком геологічних утвореннях [11]. Чорна вуглиста речовина (антраксоліт, елькерит (алькерит) [1] асоціює також з “мармароськими діамантами” (МД) і поширена на території Карпатської нафтогазоносної провінції [6]. Відповідно до численних класифікацій, напівтверді й тверді вуглеводні належать до класу твердих вуглецевих (доцільніше [11], до органічних (вуглеводневих)) мінералів і мінералоїдів. Антраксоліт за цією класифікацією потрапляє до підкласу піронафтоїдів, до якого належать керит, алькерит, антраксоліт.

Морфологія виділень. Антраксоліт з району с. Нижні Ворота (колекція В.В. Грицика) утворює плівки і кірки завтовшки до 1,5 мм на кристаликах кварцу і кальциту. За даними статті [2], антраксоліт у формі твердих включень і плівок найбільше розсіяний у ранньому кальциті з жил, менше — у “діамантах”, а з пізнім кальцитом асоціює керит. Поверхня плівок антраксоліту покрита кулькоподібними наростами (рис. 1, а) діаметром від 40—50—70 до 200, навіть 300 мкм. Їхня поверхня не така блискуча, як поверхня уламків. Поверхня кірок антраксоліту дуже подібна до кулястих, але дещо більших за розмірами (від 70—90 до 400—450 мкм) виділень піролітичного графіту (рис. 1, б), синтезованого з метану у високотемпературних умовах (1200—1400 °С) [13].

Антраксоліт трапляється також у кристаликах МД, де навколо них зазвичай є ореоли субмікроскопічних включень. Вони свідчать про розтріскування включень антраксоліту у кварці. Іноді з антраксолітом у включеннях фіксується фаза метану (рис. 2). Спостерігається також приуроченість включень антраксоліту до пірамід росту призм (рис. 3, а) або призм і ромбоєдрів (рис. 3, б). Як ксеногенна фаза антраксоліт

виявлений у включеннях метану. У непрозорій чорній масі антраксоліту нерідко трапляються кристалики кальциту та кварцу.

Рентгенівський аналіз. Рентгенофазовий аналіз антраксоліту виконаний на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2 із застосуванням мідного випромінювання ($\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 0,154178$ нм). Дифрактограми записували зі швидкістю $1^\circ/\text{хв}$. Для точного вимірювання міжплощинної відстані та аналізу форми рефлексів швидкість сканування рефлексів зменшували до $0,25^\circ/\text{хв}$. Досліджували розтерті зерна антраксоліту і окремі частинки (уламки) плівки, орієнтовані вздовж і нормально до поверхні. Для них застосовували внутрішній (германій) і зовнішній (монокристал кварцу) еталони відповідно. За результатами рентгенівського аналізу головною складовою частиною антраксоліту виявився, як повідомлялося [12], тонкодисперсний графітоподібний матеріал. Незначною, але постійною домішкою в антраксоліті є фаза з $d = 0,413$ нм, яка належить парафіну. Крім того, іноді спостерігається дуже широкий рефлекс (гало) з максимумом близько $0,96$ нм (нанокристалічний антрацен?).

На всіх рентгенограмах є надзвичайно високий фон на ділянках малих кутів відбиття ($<5^\circ$ (2θ)). Цей ефект спричинений розсіюванням рентгенівських променів аморфним вуглецевим матеріалом. Вміст аморфної фази визначити складно, але він істотний. На рентгенограмі антраксоліту наявні характерні рефлекси графіту — надзвичайно інтенсивний базальний рефлекс 002 і слабкий рефлекс 101. У порівнянні з еталонним графітом рентгенограма антраксоліту має певні особливості: а) базальний рефлекс асиметричний з боку малих кутів 2θ ; б) рефлекс 101 сильно розширений і асиметричний з боку великих кутів 2θ ; в) значення d (002) у максимумі рефлексу змінюються від $0,344$ нм (зовнішня по-

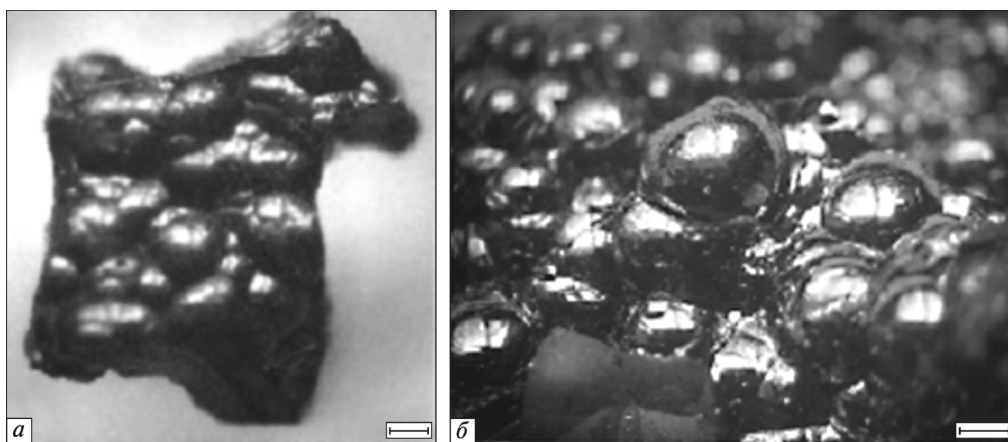


Рис. 1. Кулясті виділення на поверхні плівок антраксоліту (а) та піролітичного графіту (б). Мітка-мірило 100 мкм

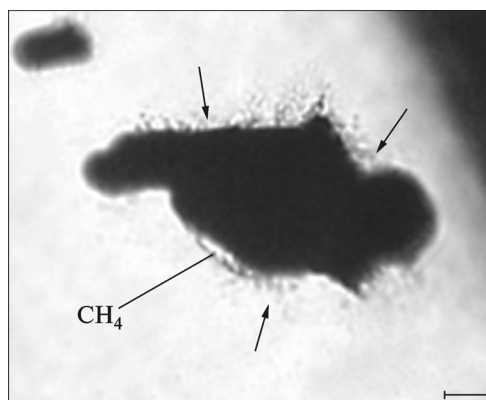


Рис. 2. Неправильна форма включення антраксоліту (чорні виділення) з ореолами субмікроскопічних включень (показано стрілками) навколо них у кварці. Мітка-мірило 20 мкм

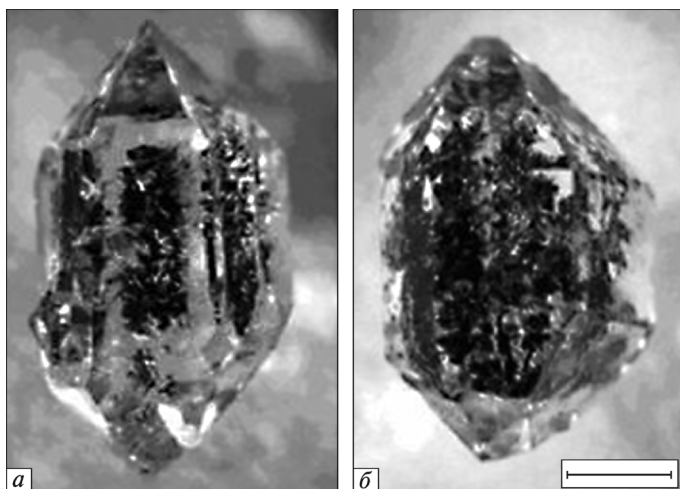


Рис. 3. Кристалики “мармароського діаманту”, що містять антраксоліт (темні виділення) у пірамідах росту призм (а) та пірамідах росту призм і головних ромбоєдрів (б). Мітка-мірило 0,5 мм

верхня плівка) до 0,349 нм (розтерті зерна); г) півширина (B) рефлексу 002 коливається в межах $0,9\text{--}1,1^\circ\theta$. Такі дифракційні особливості притаманні графіту, отриманому піролізом метану (рис. 4). За значенням B можна оцінити середній розмір (L) “кристалітів” графіту, застосувавши рівняння Шерера—Селякова [14].

Виявилося, що значення L по вісі c не перевищують 0,1 нм. Це засвідчує нанокристалічний стан графітоподібного матеріалу, який проявляється у розмірному ефекті — залежності параметрів кристалічної структури від розміру кристалітів [3]. Здавалося, що цим ефектом можна пояснити підвищення параметра c ($c = 2 \cdot d(002)$) дослідженого графіту. Проте цим не пояснюється форма рефлексу 002. Враховуючи асиметрію базального рефлексу, слід припустити, що в структурі графіту існують шари, товщина яких більша за відстань між суміжними атомними сітками вуглецю в графіті. Більше того, їхня товщина не є сталою, а самі шари розподілені неупорядковано між шарами чистого графіту. Склад таких інтеркальованих шарів може бути різним. У них можуть розміщуватись атоми лужних металів, прості і складні молекули (наприклад, Br_2 і FeCl_3), органічні молекули [15]. До гофрованої графітової сітки можуть бути приєднані атоми кисню або гідроксильні групи [15]. У будь-якому випадку міжплощинна відстань для 002 збільшиться. Асиметрія базального рефлексу 002 спричинена неупорядкованим чергуванням у структурі інтеркальованого графіту шарів різної товщини (подібний дифракційний ефект спостерігається на рентгенограмі частково гідратованої слюди).

Після ступінчастого нагрівання антраксоліту до 1050°C понад 1 год в атмосфері гелію асиметрія рефлексів і фон для малих кутів зберігаються, а величина d_{002} зростає до 0,3575 нм, що значно більше міжплощинної відстані 002 вихідного зразка. Цей результат надзвичайно цікавий, оскільки свідчить про стабільність за високої температури неупорядкованої структури графіту з антраксоліту. Зростання d_{002} після нагрівання, можливо, пов'язане зі збільшенням кількості і зміною структури інтеркальованих шарів за рахунок аморфного матеріалу. Зауважимо, що піролітичний графіт, який отримують піролізом чистого метану вище за 1000°C [4], теж проявляє ефект інтеркаляції. У цьому випадку між шарами графіту можуть бути атоми молібдену (випаровування нагрівача) або невідомі структурні форми вуглецю.

Надзвичайно широкий асиметричний рефлекс 101 є наслідком двовимірної неупорядкованості структури — зміщення шарів графіту паралельно площині (0001) структури. Водночас на лауєграмах, отриманих з рентгенівським променем, нор-

мальним до поверхні плівки, виявляється надзвичайно слабкий, але помітний ефект текстури. Це значить, що розміщення кристалітів графіту в антраксоліті не є хаотичним, а виявляє тенденцію до певної орієнтації відносно напрямку росту плівки.

Отже, антраксоліт є поліфазною нанокристалічною системою, яка складається з рентгеноаморфної, багатой на вуглець фази, невпорядкованого інтеркальованого графіту, парафіну і незначної кількості недиагностованих фаз.

Густина. Густина антраксоліту с. Нижні Ворота та піролітичного графіту відповідно дорівнює $1,35 \pm 0,01$ та $2,17 \pm 0,02$ г/см³. Її визначали у важкій рідині М-45 [16], об'єм якої становив близько 1–2 мл, під бінокляром у невеликій випуклій фарфоровій чашці. У разі досягнення рівноваги рідини з досліджуваною речовиною, її уламки зависають у ній. Оскільки досліджувані речовини пористі, то для замірів слід використовувати уламки розміром до 1 мм. Надалі за показниками заломлення рідини встановлюють їхні густини [17].

Нагрівання. В атмосфері інертного газу (He) антраксоліт з нагріванням до 1050 °С втрачає орієнтовно 10 % маси, проте ця втрата не позначається на зовнішньому вигляді зразків. Візуально зразки до і після нагрівання не відрізняються між собою. Нагрівання антраксоліту в атмосфері повітря супроводжується майже повним його згорянням вище за 500 °С. Досліди проводили у термокамері Калюжного з точністю вимірювання температури ± 1 – 2 °С. Температура згоряння антраксоліту залежить також від швидкості нагрівання. Якщо ця швидкість > 1 °/хв (в інтервалі >480 – 550 °С), то антраксоліт помітно зменшується в об'ємі близько 530 °С, а далі (540–545 °С) він швидко зникає. Безбарвний з білим відтінком залишок (~ 1 %) просвічує у прохідному світлі, не люмінесцює в ультрафіолетових променях. Зі зменшенням швидкості до $\cong 0,1$ °/хв дрібні уламки згоряють до 502 °С. В аналогічних умовах повільного нагрівання ($\cong 0,1$ °/хв) антраксоліт після нагрівання до 1050 °С в атмосфері гелію (зовні майже незмінені проби) помітно зменшує свій об'єм, проте за істотно вищої температури (близько 552 °С), а повне його зникнення відбувається до 558 °С.

Рис. 4. Дифрактограма піролітичного графіту (а) та антраксоліту (б)

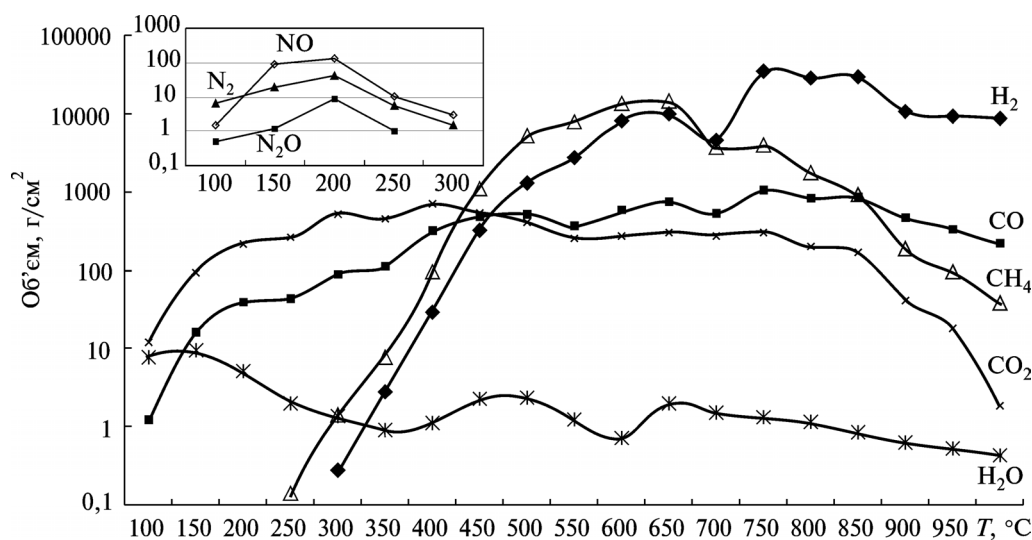


Рис. 5. Зміна складу летких сполук у процесі нагрівання антраксоліту від 50 до 1050 °С

Леткі продукти піролізу. Зразки антраксоліту досліджено методом піролітичної газової хроматографії. Особливість застосованої методики полягала у ступінчастому нагріванні від 50 до 1050 °С наважок антраксоліту і послідовному хроматографічному аналізу газоподібних продуктів піролізу через певні проміжки температури (200, 100 або 50 °С).

У продуктах піролізу антраксоліту виявлено широкий набір летких сполук у великих кількостях (табл. 1). Об'єм продуктів піролізу дещо коливається залежно від морфології виділень антраксоліту, залишаючись, однак, незрівнянно високим. Порівняно з силікатними мінералами антраксоліт як органічний мінерал вирізняється високою часткою метану в продуктах піролізу, що дорівнює частці оксидів вуглецю за об'ємом і масою або навіть більша за неї. Разом з метаном або

Таблиця 1. Склад летких продуктів піролізу антраксоліту (1) і піролітичного графіту (2), мкг/г

Компонент	Температура					
	50—250		250—450		450—650	
	1	2	1	2	1	2
H ₂	0	0	2	0	1196	2
H ₂ O	14414	2122	5451	1734	5143	1562
CO	109	3	989	7	2079	13
CO ₂	874	9	2972	48	1693	81
CH ₄	1	0	194	0	19217	0,4
C ₂ H ₄	0	0	56	0	560	0
C ₂ H ₆	0	0	136	0	1770	0
C ₃ H ₆	0	0	0	0	19	0
C ₃ H ₈	0	0	0	0	200	0
N ₂	315	11	0	0	0	3
NO	300	0	0	0	0	0
N ₂ O	48	0	0	0	0	0
H ₂ S	0	0	0	0	8	0
SO ₂	0	0	0	0	26	0
Усього	—	—	—	—	—	—

Примітка: Хроматограф ЛХМ-8МД, сорбент — полісорб-1, газ-носіє — гелій, наважка

дещо раніше у великій кількості виділяються важкі вуглеводні (ВВ) насиченого і ненасиченого ряду, які зазвичай у силікатах практично відсутні. Високий вміст водню відрізняє антраксоліт від піролітичного графіту, попри те що морфологічно зразки дуже подібні (див. рис. 1). Графіт сильно поступається антраксоліту за кількістю інших газоподібних сполук, у тому числі метану, в атмосфері якого він синтезований. За вмістом головних компонентів піролізу (CH_4 , H_2 , CO , CO_2 , H_2O і ВВ) органічна речовина із Закарпаття найближча до фіброкериту з камерних пегматитів Волині (табл. 2).

Криві виділення окремих сполук залежно від температури піролізу антраксоліту (наважка 200 мг) показують чітку кореляцію між воднем і метаном до 700 °С (рис. 5). Це засвідчує, що джерелом водню слугували ті самі вуглеводневі групи, внаслідок дисоціації й конденсації яких утворилися метан і ВВ. Вище за цю температуру домінує утворення водню, а об'єм метану зменшується. Очевидно, що висока температура сприяє зміщенню рівноваги у бік утворення водню і сажи-стого залишку.

Кореляція між воднем і водою для будь-якої температури відсутня, тому внесок ОН-груп як джерела водню навряд чи може бути значним. Швидше навпаки, частина води могла утворитися внаслідок окиснення атомів водню з органічних груп. Також з процесами окиснення поверхневих атомів карбону ми пов'язуємо утворення CO і CO_2 . Рівномірне, без чітких максимумів, виділення оксидів вуглецю впродовж усіх температурних відрізків вказує на відсутність карбоксильних чи карбонатних груп у складі антраксоліту. Майже сталі співвідношення $\text{CO}_2 : \text{CO}$ у низькотемпературній (≥ 1) і високотемпературній (≤ 1) зонах є типовим для твердих бітумів. Найімовірніше, утворення оксидів вуглецю пов'язане з рівномірною сорбцією поверхневими атомами вуглецю атмосферного кисню.

Помітною особливістю антраксоліту є його гідрофільність. Зразки містять до кількох відсотків води, більша її частина — адсорбована, тривалим продуванням її можна видалити до температури 100 °С. За умов методики піролізного аналізу цей процес затягується до 350 °С. З виділенням адсорбованої води пов'язаний перший максимум на кривій (рис. 5), на якій проявлено ще два максимуми — близько 450 і 650 °С. Останній максимум швидше за все спричинений конденсацією ОН-груп, наявність яких і зумовила гідрофільність антра-

піролізу, °С						% летких продуктів від маси проби	
650—850		850—1050		50—1050			
1	2	1	2	1	2	1	2
8540	11	4638	0	14376	13	1,44	0,0013
3796	963	2168	862	30972	7243	3,10	0,72
5968	8	2580	273	11725	304	1,17	0,03
8890	87	3083	1454	17512	1680	1,75	0,17
6430	0	155	0	25997	0,4	2,60	0,00004
0	0	0	0	616	0	0,06	—
0	0	0	0	1906	0	0,19	—
0	0	0	0	19	0	0,002	—
0	0	0	0	200	0	0,020	—
158	0	79	3	552	16	0,055	0,0016
0	0	0	0	300	0	0,030	—
0	0	0	0	48	0	0,005	—
0	0	0	0	8	0	0,001	—
26	0	0	0	52	0	0,005	—
—	—	—	—	—	—	10,4	0,92

20 мг. Конструктивні особливості установки та інші умови проведення аналізів подано у статті [7].

Таблиця 2. Склад легких продуктів піролізу кериту з камерних пегматитів Волині, мкг/г

Компонент	Температура					
	20—100		100—500		500—700	
	1	2	1	2	1	2
H ₂	0	0	548	205	7377	2124
H ₂ O	12318	1890	34623	30566	6178	2970
CO	0	0	9205	4410	9124	4725
CO ₂	169	83	43318	20668	1647	6387
CH ₄	0	0	16252	1744	6330	1082
C ₂ H ₄	0	0	4258	220	364	0
C ₂ H ₆	0	0	11161	471	1547	0
C ₃ H ₆	0	0	0	0	0	0
C ₃ H ₈	0	0	0	0	0	0
N ₂	228	350	320	16	652	465
NO	0	0	0	0	0	0
N ₂ O	0	0	0	0	0	0
H ₂ S	0	0	2549	3037	404	6940
SO ₂	0	0	11640	11020	0	0
COS	0	0	2067	2774	326	910
CS ₂	0	0	303	0	12883	260
У сь о г о	—	—	—	—	—	—

Примітка: 1 — фіброкерит; 2 — керит в асоціації з опалом. Хроматограф ЛХМ-8МД,

ксоліту. Хоча вміст води в антраксоліті досягає кількох відсотків, частка високотемпературної води не перевищує 1 %. Такою ж гідрофільністю характеризуються тверді бітуми з камерних пегматитів Волині.

Інша особливість антраксоліту — його азотофільність. У продуктах піролізу виявлено відносно багато азоту (див. табл. 1). Одна його частина міститься у порах, звідки він десорбується до 200 °С. Очевидно різна температура десорбції зумовлена величиною пор в антраксоліті, як це спостерігалось для тонкопористих опалів і силікагелів [8]. Синхронно з азотом виділяються оксиди нітрогену — NO і N₂O, зазвичай дуже рідкісні для продуктів піролізу неорганічних мінералів. Оксиди нітрогену так само адсорбовані у порах, оскільки виділяються за низької температури (рис. 5). Інша частина азоту утворилася вище 700 °С внаслідок дисоціації груп з нітрогеном, хемосорбованих на поверхні зразка. Імовірно це аміногрупи, на що вказує виражена кореляція між азотом і воднем. Фіброкерит з пегматитів Волині, за даними піролізної хроматографії, містить на порядок більше нітрогруп, однак оксиди азоту на його поверхні не утворюються.

У продуктах піролізу антраксоліту зафіксовані також сполуки сірки з киснем і воднем. У цьому антраксоліті дуже поступається твердим бітумам з пегматитів, під час нагрівання яких у значному об'ємі утворюється цілий ряд легких сполук: оксид сірки, сірководень, сіркооксид вуглецю та сірковуглець.

Перерахувавши на елементи склад газоподібних сполук, що утворилися в процесі піролізу антраксоліту, крім адсорбованих води та азоту, можна оцінити поширення легких елементів на поверхні твердої органічної речовини, в тому числі у порах, та ступінь окиснення поверхні (табл. 3). Антраксоліт вирізняється високим вмістом водню, і в абсолютних кількостях, і відносно кисню. За даними піролітичної газової хроматографії, антраксоліт є тонкопористою карбоною речовиною з розвиненою поверхнею, на якій розміщуються органічні групи, аміно- й ОН-групи, а також тіогрупи.

Умови утворення. Гідротермальні жили, що утворилися у нафтогазоносних районах та вугільних басейнах, не завжди містять органічну речовину, тому для її утворення, ймовірно, потрібні особливі умови [9].

До умов утворення антраксоліту с. Нижні Ворота (Закарпаття)

піролізу, °С						% летких продуктів від маси проби	
700–800		800–900		20–900			
1	2	1	2	1	2	1	2
6398	1685	1634	496	15957	4509	1,60	0,45
1763	120	390	15	55271	35561	5,53	3,56
3955	3675	2397	2012	24682	14822	2,47	1,48
215	237	96	61	45446	27437	4,54	2,74
172	25	14	28	22769	2878	2,28	0,29
0	0	0	0	4622	220	0,46	0,02
0	0	0	0	12708	471	1,27	0,05
0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0
2060	594	2793	348	6052	1773	0,61	0,18
0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0
199	765	48	36	3200	10777	0,32	1,08
0	0	0	0	11640	11020	1,16	1,10
0	111	0	0	2394	3795	0,24	0,38
9659	61	455	0	23300	322	2,33	0,03
—	—	—	—	—	—	22,81	11,36

сорбент — полісорб-1, газ-носіє — гелій, наважка 10 мг.

Кристалики МД з району с. Нижні Ворота (колекція В.В. Грицика) вміщують велику кількість первинних і вторинних флюїдних вуглеводневих включень (рис. 6), а також включення антраксоліту (див. рис. 2). Таке їх поєднання дає змогу обґрунтувати час появи антраксоліту на тлі зміни складу вуглеводневих флюїдів у процесі кристалізації МД. Ця реконструкція має певні особливості. Суть у тому, що переважна більшість кристаліків МД зафіксувала включення не весь процес еволюції вуглеводнів, а лише окремі його частини. Згідно з розміщенням первинних включень вуглеводнів у кристалах, а також за явищами перенаповнення включень можна стверджувати, що хімічний склад вуглеводневого флюїду, що брав участь у рості МД, змінювався у такий спосіб: істотно нафтовий → метанонафтовий, нафтометановий → істотно метановий.

Об'ємної форми істотно нафтові включення у прохідному світлі в процесі охолодження до $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ стають непрозорими. У метанонафтових і нафтометанових включеннях у результаті охолодження з'являється фаза метанового розчину (газ, рідина або критичної густини). Повна гомогенізація таких включень у нафтову фазу (L_1) відповідає метанонафтовому складу (для включення, пред-

Таблиця 3. Елементний склад продуктів піролізу твердих карбонових речовин та формульні коефіцієнти відносно кисню

Елемент	Відносна атомна кількість				Формульні коефіцієнти			
	Антраксоліт	Фіброкерит	Керит	Піролітичний графіт	Антраксоліт	Фіброкерит	Керит	Піролітичний графіт
C	2500–3000	4900	1600	6	1,2–2,2	1,3	0,7	0,03
H	14000–28000	24000	5800	400	6–19	6,5	2,6	2,0
O	1600–2100	3700	2300	200	1	1	1	1
S	5–50	900	560	0	0,003–0,020	0,24	0,24	0
N	20–40	230	100	1	0,01–0,03	0,06	0,05	0,005

Примітка. За даними піролізу до температури $850\text{ }^{\circ}\text{C}$. Склад антраксоліту визначено за даними 7 аналізів.

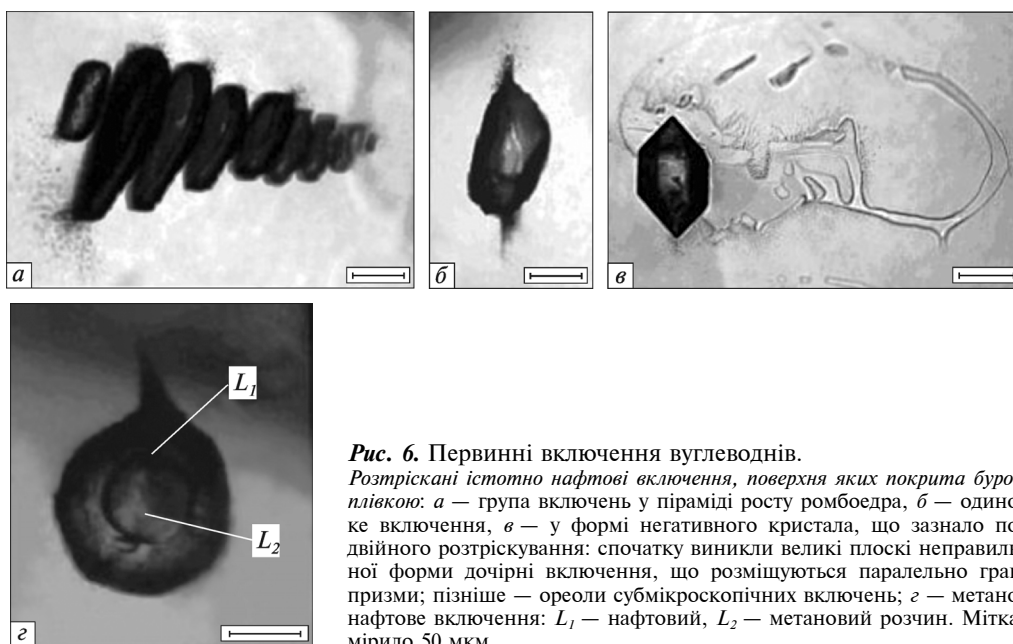


Рис. 6. Первинні включення вуглеводнів.

Розтріскані істотно нафтові включення, поверхня яких покрита бурою плівкою: а — група включень у піраміді росту ромбоедра, б — одинокі включення, в — у формі негативного кристала, що зазнало подвійного розтріскування: спочатку виникли великі плоскі неправильної форми дочірні включення, що розміщуються паралельно грані призми; пізніше — ореоли субмікроскопічних включень; г — метано-нафтове включення: L_1 — нафтовий, L_2 — метановий розчин. Мітка-мірало 50 мкм

ставленого на рис. 6, г, вона дорівнює $+26,2$ °С); у випадку гомогенізації у метанову фазу — нафтометановому вмісту. Всі вуглеводневі включення, крім метанових, в ультрафіолетовому промінні мають блакитне забарвлення. Бура плівка поверхні включень індиферентна до ультрафіолетового світла.

Отже, еволюція флюїду спрямована у бік зростання в ньому вмісту метану. На “метановій” стадії з’являється антраксоліт. Його протогенетичні або сингенетичні включення трапляються у периферійній частині кристаліків МД. Крім того, включення антраксоліту іноді пов’язані із залікованими тріщинами, і тоді вони фіксуються у центральній частині кристалів. Примітно, що ці включення у кварці зберігають ниркоподібну форму своєї поверхні. Разом із включеннями антраксоліту виявлено і фазу метану (див. рис. 2), густину якої не вдалося визначити, проте за температурою потрійної точки, що дорівнює $-182,3 \pm 0,2$ °С, ця фаза відповідає метану ($T_{п.т} \text{CH}_4 = -182,5$ °С). Оскільки навколо антраксоліту спостерігаються ореоли субмікроскопічних включень, що вказують на його розтріскування, метан, найімовірніше, представлений рідиною.

Підвищення температури мінералоутворювального флюїду супроводжувалося не лише зміною його хімічного складу, а й розтріскуванням усіх вуглеводневих включень, крім вторинних метанових і пізніх первинних метанових. Поверхня включень покрита бурою плівкою, яка містить Mg, Cu, Co, Ni [5]. Спектральним аналізом в антраксоліті с. Нижні Ворота встановлено Cu (0,01), Ni (0,02), Y (0,01), La (0,01), Yb (0,03) та ін.[12]. Склад мікроелементів у бурій речовині включень та в антраксоліті вказує на їх можливий зв’язок із нафтою [10]. Нерідко трапляються випадки перенаповнення включень, унаслідок чого утворюються метанові включення з бурою плівкою на поверхні. Нагадаємо, що бура плівка відсутня на поверхні первинних і вторинних перенаповнених метанових включень.

Наявність в антраксоліті графіту, який не є характерною фазою бітумів і твердих органічних сполук, зокрема озокериту, можна пояснити процесами піролізу нафтових вуглеводнів і, можливо, метану під дією високої температури. Метан і парафіни надходили у гідротермальну систему у вигляді флюїдних по-

токів з високими *PT*-параметрами. Вторинні метанові включення мають більшу густину, ніж первинні (0,400 проти 0,367–0,383 г/см³) та відзначаються високим тиском консервації (420 МПа, 230 °С) [5, 6]. Джерелом тепла, що зумовило різку зміну *PT*-параметрів і хімічного складу вуглеводневого флюїду, з якого кристалізувалися МД з антраксолітом, була, напевно, інтрузія магми.

Температура розтріскування вуглеводневих включень і синтезу антраксоліту, найімовірніше, перевищувала температуру захоплення включень водного розчину, що був сингенетичний до метанового флюїду. Найбільші значення відповідають 240 °С, але вона, напевно, не була вищою за 500 °С, що відповідає температурі згоряння природного антраксоліту на повітрі.

Отже, можна стверджувати, що антраксоліт з кварц-кальцитових жил с. Нижні Ворота також має піролітичний механізм формування, але, на відміну від піролітичного графіту, не з чистого метану, а з метанового розчину. Несподівано є значно нижчою температура піролізу метанового розчину порівняно з технічним процесом отримання графіту (нижча за 500 і вища за 1000 °С відповідно). Цей феномен, імовірно, пояснюють такі факти. Піролізу зазнавали не лише метан, а й інші органічні сполуки, які були у складі вуглеводневого флюїду. У цьому разі температура синтезу графіту може бути суттєво нижчою.

Температура реакції піролізу органічних сполук істотно залежить від наявності каталізаторів [13]. Каталітичні властивості мають деякі перехідні метали (Ni, Co, Cr) та їх сполуки. Як згадувалося вище, ці елементи наявні в органічній речовині включень. Активним каталізатором може бути поверхня кристалів, що росли.

Тиск значно прискорює піроліз, незалежно від складу вихідного органічного матеріалу [13]. І нарешті, треба враховувати, що в природній системі остаточний результат хімічної реакції залежить не стільки від її швидкості, скільки від часу її перебігу. На щастя, геологічний час настільки тривалий, що реалізація малоімовірних процесів є можливою.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Архипова Л.Д.* К минералогии Кобылецкой Поляны в Закарпатье // Минерал. сб. Львов. геол. об-ва. — 1951. — № 5. — С. 243–252.
2. *Братусь М.Д., Ломов С.Б.* Умови мінералоутворення та ізотопна природа компонентів флюїдів у жилах серед осадових порід складчастих Карпат // Геологія і геохімія горючих копалин. — 1996. — **94/95**, № 1/2. — С. 85–95.
3. *Воронов О.В., Кашеварова Л.С.* Карбонизация каменноугольного пека под давлением // Неорган. материалы. — 1993. — **29**, вып. 2. — С. 291–293.
4. *Гусев А.И., Ремпель А.А.* Нанокристаллические материалы. — М.: Физматлит, 2001. — 222 с.
5. *Калюжний В.А., Ломов С.Б.* Флюїдні включення і середовище кристалізації кварцу (“мармароського діаманту”) з району Воловець—Нижні Ворота (Закарпаття) // Мінерал. зб. — 1992. — **45**, вип. 2. — С. 76–81.
6. *Колодій В.В., Бойко Г.Ю., Бойчевська Л.Т. та ін.* Карпатська нафтогазоносна провінція. — Львів; Київ: Укр. видавн. центр, 2004. — 388 с.
7. *Кульчицкая А.А., Возняк Д.К., Галабурда Ю.А. Павлишин В.И.* Некоторые результаты высокотемпературной пиролитической газовой хроматографии минералов пегматитов // Минерал. журн. — 1992. — **14**, № 6. — С. 88–99.
8. *Кульчицкая Г.О., Возняк Д.К., Єгорова Л.М. та ін.* Про природу сполук вуглецю в опалі // Минерал. журн. — 1997. — **19**, № 1. — С. 18–37.
9. *Ладыженский Н.Р.* Выступление в обсуждении докладов по минералогии и геохимии // Материалы Комиссии минералогии и геохимии Карпато-Балкан. геол. ассоциации. — 1961. — № 1. — С. 193–196.
10. *Маракушев А.А., Писоцкий Б.И., Панеях Н.А.* Геохимическая специфика нефти и происхождение ее месторождений // Докл. РАН. — 2004. — **398**, № 6. — С. 795–799.
11. *Матковський О.І., Білоніжка П.М., Бойко Г.Ю. та ін.* Мінерали Українських Карпат. — Львів: Видавн. центр Львів. нац. ун-ту ім. І. Франка, 2003. — С. 262–300.

12. Мельников В., Возняк Д., Кульчицька Г. Про походження антраксоліту із Закарпаття // Проблеми геології та нафтогазоносності Карпат: Міжнар. наук. конф. до 100-річчя від дня народження чл.-кор. НАН України Миколи Романовича Ладиженського та 55-річчя Ін-ту геології і геохімії горюч. копалин НАН України: Тези доп. — Львів, 2006. — С. 148—150.
13. Пальмер Г., Кюллис Ч.Ф. Получение углерода из газов // Химические и физические свойства углерода. — М.: Мир, 1969. — 364 с.
14. Русаков А.А. Рентгенография металлов. — М.: Атомиздат, 1977. — 479 с.
15. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. — М.: Мир, 1987. — Т. 3. — 563 с.
16. Шабалева Е.А. Применение новых безвредных и тяжелых жидкостей для разделения минералов по удельному весу // Исследование и использование глин: Материалы совещ. во Львове в мае—июне 1957 г. — Львов: Изд-во Львов. ун-та, 1958. — С. 740—744.
17. Шабо З.В. К практике определения удельных весов углистого вещества // Геология и геохимия Львовско-Волынского бассейна. — Киев: Наук. думка, 1967. — С. 57—64.

Results of mineralogical investigations of anthraxolite, which frequently occurred in the hydrothermal veins of the Carpathians. Anthraxolite also forms the inclusions in the Marmarosh "diamond" — a unique variety of quartz. The results of X-ray and thermal analyses are given here. The composition of the volatile products of pyrolysis has been studied by the gas chromatography method. It is established that crystalline phases — graphite and paraffin occur in the amorphous material. The precipitation of anthraxolite occurred in the process of the evolution of fluid according to the scheme: oil fluid → (methane/oil) fluid → (oil /methane) fluid → essentially methane fluid.

Надійшла 04.06.2007