

А. В. Иванова

Основные стадии эволюции углеродистых веществ от ископаемых смол до антраксолитов

(Представлено академиком НАН Украины И. И. Чебаненко)

Розглядається питання про перетворення викопних (буритиноподібних) смол, вугілля та антраксолітів у процесі їх еволюції. Для уточнення їх генезису та результатів впливу на них постдіагенетичних процесів пропонується використовувати атомні відношення трьох основних елементів вуглецевих речовин — вуглецю, водню та кисню.

Для решения вопроса о природе углеродистых веществ и занимаемом ими месте в эволюционном развитии необходимы данные, полученные в процессе их изучения, а также инструмент анализа этих данных. С этой целью рассматривались углеродистые вещества от ископаемых (янтареподобных) смол до антраксолитов. По литературным данным был собран значительный фактический материал по ископаемым смолам (по 253 образцам, из них 142 с результатами элементного анализа) [1, 2 и др.], углям [3, 4] и антраксолитам (30 образцов) [5–7 и др.], выявленным в месторождениях и проявлениях разных стран мира. Большое количество данных по смолам и антраксолитам взято из монографии Н. А. Орлова, В. А. Успенского (1936), представляющей собой наиболее полную сводку по минералогии каустобиолитов. Возраст проявлений янтареподобных смол от карбона до современного, углей — от карбона до неогена, антраксолитов — от нижнего протерозоя до миоцен-плиоцена.

Эволюция углеродистых веществ связана в первую очередь с изменением их структуры. Ископаемые смолы аморфны. В бурых углях (см. рис. 4, I в работе [8]) упаковка структурных единиц определяется концевыми группами и гидроароматическими структурами с незначительным количеством небольших экранированных ароматических ядер, создающих в целом рентгеноаморфную структуру. В каменных углях, начиная с газовых, наряду с аморфной структурой присутствуют пакеты ароматических слоев “кристаллической” фазы (см. рис. 4, II (жирный уголь), III (коксовый) в [8]). Тощий уголь (см. рис. 4, IV) состоит из пакетов “кристаллической” фазы и отдельных неупорядоченных слоев с концевыми заместителями, а в антрацитах (V и VI соответственно регионального и термального метаморфизма) пакеты слоев срastaются между собой с образованием дефектных искривленных слоев — прообраза структуры графита. Антраксолит (жильный шунгит), по мнению В. И. Вернадского, занимает промежуточное положение в ряду антрацит — графит. После обнаружения на рентгенограмме шунгита линий графита было обосновано подобие их молекулярной структуры [9].

Для сравнения рассматриваемых веществ и построения схемы их эволюции в истории Земли использовались атомные отношения трех основных элементов: углерода (С), водорода (Н) и кислорода (О). Параметры Н/С и О/С были изначально положены в основу диаграммы Д. ван Кревелена (D. van Krevelen) [10] для характеристики углей и процессов, происходящих при углефикации органического вещества (ОВ), а затем для изучения керогенов нефтегазоматеринских пород [11]. На диаграмме показаны эволюционные кривые главных типов керогена и групп мацералов в углях:

Кероген I типа содержит большое количество алифатических цепочек при небольшом количестве ароматических ядер, имеет высокие значения атомных отношений Н/С и низкие О/С, состоит из липидов, образовавшихся из водорослевого материала, или из ОВ, подвергшегося далеко зашедшему биологическому разложению. Соответствует на диаграмме ван Кревелена микрокомпоненту углей альгиниту.

Кероген II типа содержит больше ароматических и нафтеновых циклических структур, отличается относительно высокими значениями атомных отношений Н/С и низкими О/С. Обычно связан с ОВ морского происхождения (фито- и зоопланктон, бактерии), отложившегося в восстановительной обстановке, и характеризуется средним или высоким содержанием серы. Соответствует микрокомпоненту углей экзиниту. В отличие от ОВ морского происхождения этот компонент, по-видимому, не претерпел биохимических превращений.

Кероген III типа содержит конденсированные полиароматические структуры и кислородсодержащие функциональные группы. Алифатические звенья играют незначительную роль. Характеризуется низкими значениями атомных отношений Н/С и высокими исходными О/С. ОВ ведет свое происхождение от высших наземных растений. Соответствует микрокомпоненту углей витриниту.

Начальные точки эволюционных кривых (рис. 1) определяются различными значениями атомных отношений Н/С и О/С, обусловленными природой исходного ОВ и условиями седиментации. Кривые сходятся в нижней части диаграммы, которая отвечает образцам углеродистых веществ, приближающихся по составу к чистому углероду.

На диаграмме показаны три последовательные стадии разложения и преобразования ОВ по мере его погружения:

Диагенез (по Н. Б. Вассоевичу (1957) протокатагенез) характеризуется уменьшением содержания кислорода и увеличением — углерода. Параметр атомных отношений Н/С уменьшается незначительно, О/С — более интенсивно. Показатель отражения изменчив в зависимости от типа органических осадков и составляет для витринита не более 0,5%.

Катагенез (мезокатагенез) характеризуется значительным уменьшением содержания водорода и параметра Н/С вследствие образования и выделения углеводородов. Уменьшается количество алифатических цепей и увеличивается ароматизация. Взаимное расположение ароматических слоев остается хаотичным. Показатель отражения витринита изменяется от 0,5 до 2,0%.

Метагенез (апокатагенез). На этой стадии удаление водорода замедляется, увеличивается упорядоченность структуры. Пакеты ароматических слоев, ранее расположенных беспорядочно, образуют агрегаты с преобладанием определенной ориентировки, увеличивается степень конденсации ОВ. Показатель отражения витринита больше 2,0%.

На диаграмме эволюции керогенов палеозойские ископаемые смолы, отмеченные в каменных углях среднего карбона, ложатся в зону катагенеза, в область I и II эволюционных кривых. Мезозойские ископаемые смолы, встреченные в основном в бурых углях и лигнитах верхнемеловых отложений, занимают область графика выше кривой I типа, главным образом в зоне диагенеза. Проявления смол эоцен-миоценового возраста занимают ту же область, что и мезозойские смолы. Это свидетельствует, во-первых, о большей степени преобразования палеозойских ископаемых смол по сравнению с мезокайнозойскими и, во-вторых, о разной смолопроизводящей растительности палеозоя и мезокайнозоя [12].

Положение точек на диаграмме в зависимости от соотношения данных параметров показывает, под действием каких постдиагенетических процессов шло преобразование некоторых ископаемых смол. Расположение образцов окисленных смол смещается в сторону

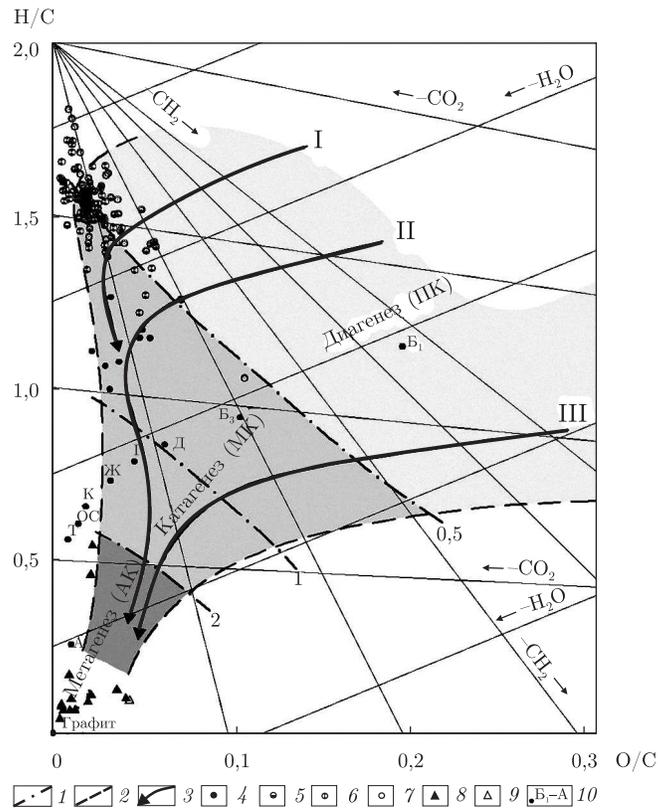


Рис. 1. Диаграмма эволюции углеродистых веществ: 1 — изолинии приблизительных значений показателя отражения витринита (0,5, 1, 2%); 2 — границы поля керогена; 3 — эволюционные кривые (I–III); 4... 7 — ископаемые смолы соответственно палеозойского, мезозойского, палеоген-неогенового и четвертичного возраста; 8 — антраксолиты; 9 — антраксолит Донбасса [6]; 10 — угли от бурых до антрацитов (здесь и на рис. 3, 4): Б — бурые; Д — длиннопламенные; *каменные* — Г — газовые, Ж — жирные, К — коксовые, ОС — отощенно-спекающиеся, Т — тощие; А — антрациты

увеличения параметра О/С. К зоне катагенеза тяготеют смолы из областей, подвергшихся тектономагматической деятельности. По расположению точек на графике можно уточнить возраст некоторых проявлений ископаемых смол. При обнаружении янтаря в четвертичных отложениях данные параметры в ряде случаев предлагается использовать в качестве поискового признака, уточняющего возраст и местонахождение размываемых коренных янтареносных пород.

Ряд углей от бурых до антрацитов расположен на диаграмме в зонах от диагенеза (лигниты) до метагенеза (антрациты и метаантрациты) вдоль эволюционной кривой, соответствующей наземной растительности. Размещение углей на диаграмме (см. рис. 1, 10) соответствует изменению их структуры от аморфной до упорядоченной.

Антраксолиты расположены в зоне метагенеза. По степени метаморфизма их принято расчленять на низшие (С 90–93%, Н 3–5%), средние (С 93–97%, Н 1–3%) и высшие (С 96–99%, Н < 1%) [13] (рис. 2). Как видно на диаграмме рис. 1, низшие антраксолиты развиты в верхней части зоны метагенеза, средние и высшие — в ее нижней части.

Для достоверного отнесения исследуемых антраксолитов к определенному типу по стадии метаморфизма предлагаются дополнительные критерии, а именно, соотношения С + Н, Н и коэффициентов cA , cO [7].

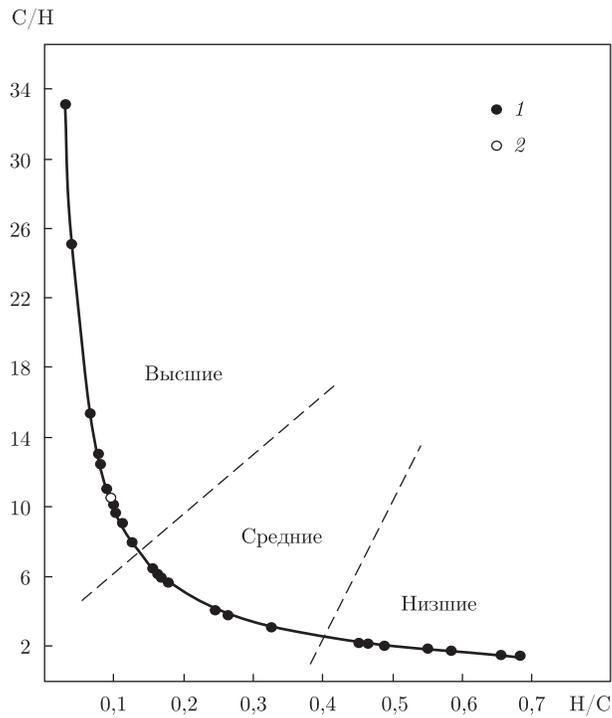


Рис. 2. Типы антраколитов по степени метаморфизма: 1 — антраколиты; 2 — высший антраколит Донбасса

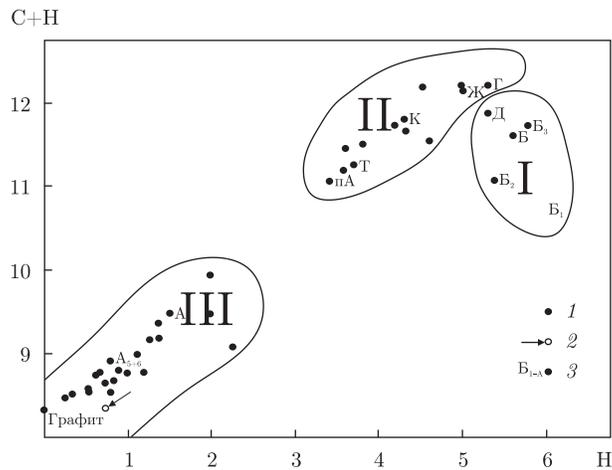


Рис. 3. Распределение антраколитов, углей и графита: 1 — антраколиты; 2 — антраколит Донбасса; 3 — угли от бурых до антрацитов.
 Области развития: I — Б—Б₃ и Д углей; II — каменных углей Г—Т, полуантрацитов (пА) и низших антраколитов; III — А, А₅₊₆, графита, средних и высших антраколитов

На диаграмме с координатами $C + N$ и H (рис. 3) показаны соотношения разных типов антраколитов с бурыми и каменными углями, антрацитами и графитом. Область развития низших антраколитов (II) совпадает с областью распространения каменных углей от газового до полуантрацитов. Средние и высшие антраколиты развиты вместе с антрацитами, метаантрацитами и графитом (область III).

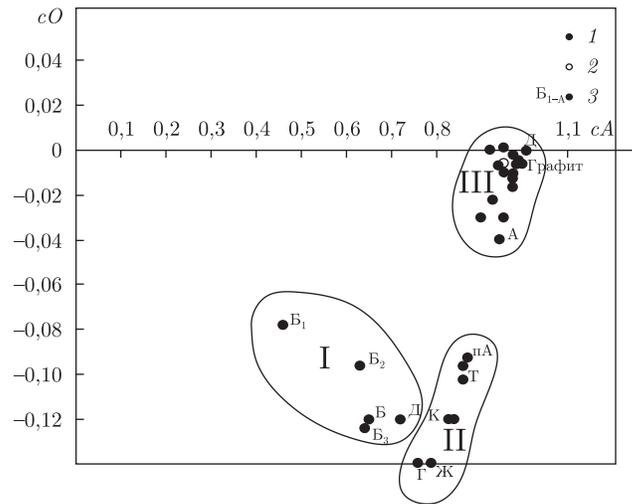


Рис. 4. Распределение антраксолитов, углей и графита на классификационной диаграмме: 1 — антраксолиты; 2 — антраксолит Донбасса; 3 — угли от бурых до антрацитов.
Области развития: I — Б—Б₃ и Д углей; II — Г—Т, пА и низших антраксолитов; III — А, графита, средних и высших антраксолитов

Коэффициенты cA и cO , по В. С. Веселовскому [14], соответственно указывают на степень уплотненности молекулярной структуры OB и на степень его окисленности. Они выражаются в виде формул

$$cA = (4C/12 - H - 2O/16 - 3N/14 - 2S/32)/4C/12,$$

$$cO = (2O/16 - H + 3N/14 + 2S/32)/4C/12.$$

Диаграмма, построенная по коэффициентам cA и cO (рис. 4), в основном повторяет распределение всех проанализированных нами компонентов, приведенных на рис. 3. Средние и высшие антраксолиты, расположенные между антрацитом и графитом, органично объединяются в одну область (III).

Следовательно, по показателям атомных отношений $C + H - H$, $H/C - O/C$, коэффициентам $cO - cA$ четко выделяются не три, а две области развития антраксолитов: низших и высших (средних + высших). Распределение антраксолитов на диаграммах свидетельствует о том, что подразделение их на три типа по степени метаморфизма недостаточно обоснованно. Низшие антраксолиты обособляются в четко ограниченной области. К одной области по большинству своих параметров тяготеют средние и высшие антраксолиты, поэтому их целесообразно объединить в один тип высших антраксолитов.

Автором настоящего сообщения выполнен анализ эволюционного развития ряда углеродистых веществ, который свидетельствует о переходе их из аморфного состояния к упорядоченной структуре атомов углерода. Независимо от условий их образования и исходной растительности с глубиной погружения или под воздействием термального метаморфизма происходят определенные структурные изменения в направлении большей устойчивости OB . На диаграмме эволюции керогенов палеозойские и мезокайнозойские ископаемые смолы занимают разные области, что указывает на большую степень преобразования смол из палеозойских отложений и на разную смолопроизводящую растительность палеозоя и мезокайнозоя. Положение точек на графике свидетельствует о том, под действием каких пост-

диагенетических процессов (магматизма, выветривания) происходит преобразование некоторых ископаемых смол. Проведенный анализ антраксолитов позволил достаточно обоснованно выделять по степени метаморфизма два типа (низшие и высшие антраксолиты).

1. *Сребродольский Б. И.* Янтарь Украины. – Киев: Наук. думка, 1980. – 122 с.
2. *Майданович И. А., Макаренко Д. Е.* Геология и генезис янтареносных отложений Украинского Полесья. – Киев: Наук. думка, 1988. – 84 с.
3. *Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР. Т. 1.* – Москва: Госгеолтехиздат, 1963. – 1210 с.
4. *Богданова М. В.* Закономерности изменения бурых углей Украины в процессе углефикации // Вопросы метаморфизма углей и эпигенеза вмещающих пород. – Ленинград: Наука, 1968. – С. 25–36.
5. *Филиппов М. М., Голубев А. И., Медведев П. В. и др.* Органическое вещество шунгитоносных пород Карелии (генезис, эволюция, методы изучения). – Петрозаводск: Карел. науч. центр РАН, 1994. – 208 с.
6. *Мачулина С. О., Квасниця В. М., Мельников В. С., Галабурда Ю. А.* Нова знахідка антраксоліту на півдні Донбасу // Геолог України. – 2007. – № 3. – С. 35–50.
7. *Мачулина С. А., Иванова А. В., Зайцева Л. Б.* О типизации антраксолитов // Геол. журн. – 2008. – № 3. – С. 43–49.
8. *Кизильштейн Л. Я., Шницглуз А. Л.* Атлас микрокомпонентов и петрогенетических типов антрацитов. – Ростов н/Д: Изд-во Сев.-Кавказ. науч. центра высш. шк., 1998. – 254 с.
9. *Филиппов М. М.* Шунгитоносные породы Карелии. – Петрозаводск: Карел. науч. центр РАН, 2004. – 488 с.
10. *Van Krevelen D. W.* Coal: Typology – Chemistry – Physics – Constitution. – Amsterdam; London; New York; Princeton, 1961. – 514 p.
11. *Тиссо Б., Вельте Д.* Образование и распространение нефти. – Москва: Мир, 1981. – 501 с.
12. *Иванова А. В., Мачулина С. А., Зайцева Л. Б.* Эпохи образования и закономерности распространения янтаря в природе // Український бурштиновий світ: Тези доп. Другої міжнар. практ. конф. (Київ, 16–17 жовт. 2008 р.). – Київ: Ін-т геол. наук НАН України, 2008. – С. 7–8.
13. *Баженова О. К., Бурлин Ю. К., Соколов Б. А., Хаин В. Е.* Геология и геохимия нефти и газа / Под ред. Б. А. Соколова. – Москва: Изд-во Моск. ун-та, 2000. – 384 с.
14. *Веселовский В. С.* Испытание горючих ископаемых. – Москва: Госгеолтехиздат, 1963. – 411 с.

Институт геологических наук НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 26.02.2009

A. V. Ivanova

Main stages of the evolution of carbonaceous matter from fossil resins up to anthraxolites

The transformation of fossil (amber-like) resins, coals, and anthraxolites during their evolution is discussed. To understand their genesis and the influence of post-diagenetic processes, the atomic ratios of three main elements of the carbonaceous matter, carbon, hydrogen, and oxygen, should be considered.