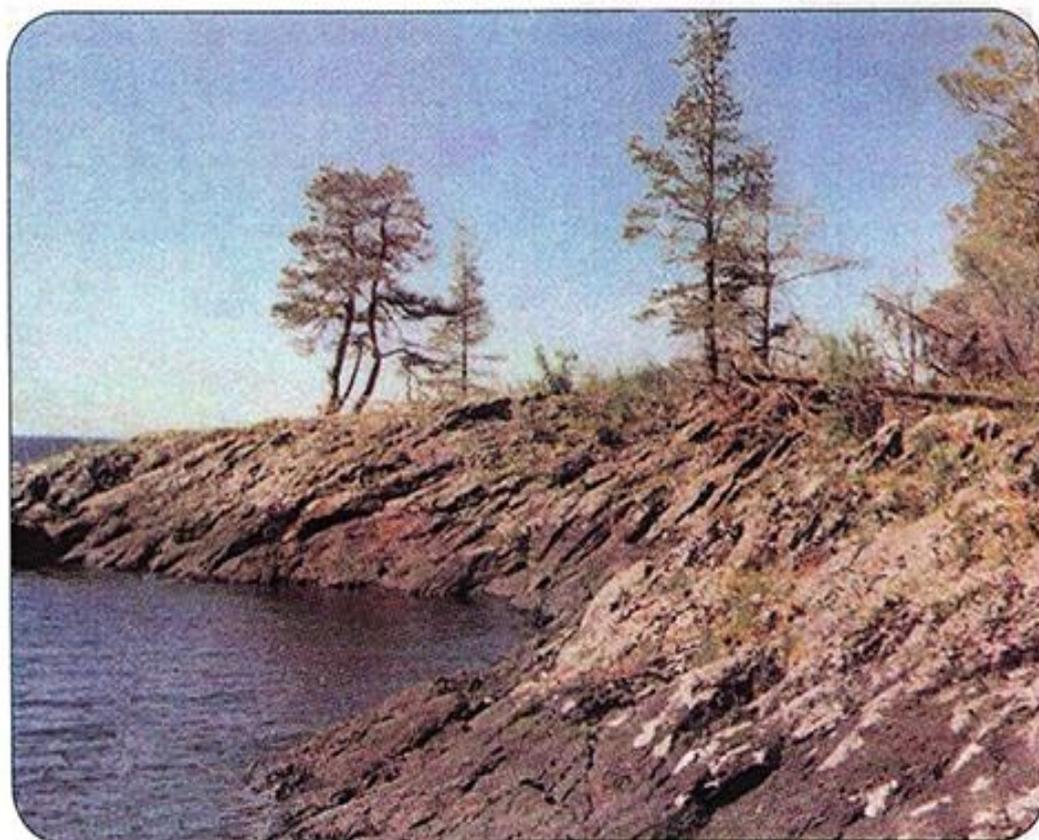


М. М. Филиппов

**ШУНГИТОНОСНЫЕ ПОРОДЫ
ОНЕЖСКОЙ СТРУКТУРЫ**



Введение

Докембрийские осадочные и вулканогенно-осадочные породы, содержащие метаморфизованное органическое вещество, широко представлены в различных структурах на территории Карелии. Из них наиболее изучена Онежская синклиниорная структура, в пределах которой органическое вещество встречается в отложениях нижнего протерозоя общей мощностью до 1000 м и на площади около 10 тыс. км². Суммарное количество углерода, накопленное в этой структуре, оценивается в 25×10^{10} тонн. Органическое вещество по уровню углефикации соответствует метаантрацитовый стадии и традиционно называется шунгитовым веществом (ШВ). Формы проявления ШВ в породах самые разнообразные. Большая его часть представлена в рассеянном виде, однако существуют и концентрированные формы: породы с содержанием ШВ до 80 %, а также древние твердые битумы (миграционные формы ОВ), по уровню углефикации соответствующие высшим антраксолитам.

В Онежской структуре шунгитоносные породы приурочены к двум надгоризонтам – к людиковию и калевию. Необычная по масштабам накопления ОВ эпоха, фиксируемая в Онежской структуре, коррелирует с аналогичными по возрасту отложениями других регионов и знаменует наиболее благоприятные условия в истории Земли для высокой биопродуктивности морских водоемов и для последующей сохранности ОВ. К этим факторам можно отнести активную вулканическую деятельность, теплый климат, широкое проявление гидротерм, относительно высокие скорости седиментации, низкое содержание кислорода в атмосфере, отсутствие развитых трофических цепочек.

Органическое вещество в осадках является важным фактором, определяющим специфику процессов литификации на любых ее стадиях. В диагенезе оно создает особые окислительно-восстановительные условия, способствующие накоплению биофильных элементов; в результате химического взаимодействия ОВ с водными алюмосиликатами и с водным кремнеземом существенно замедляется скорость литификации минерального вещества и обеспечивается защита ОВ от биодеградации. В катагенезе ОВ генерирует в больших объемах газы (СО₂, СН₄ и др.), способствующие созданию вторичной пористости, а также жидкие углеводороды, которые мигрируют и накапливаются как в пределах материнских горизонтов, так и на значительное расстояние от места своего образования.

Генезис ОВ, его источники, этапы развития, специфика условий накопления, взаимодействие с минеральным веществом, образование концентрированных форм – это проблемы, интересные в первую очередь для науки.

Шунгитовое вещество в структурном отношении относится к мезофазному органическому веществу с гетерогенной молекулярной и надмолекулярной структурой. Особенности структурного состояния ШВ и разнообразие минерального состава шунгитоносных пород определяют их необычные физико-химические свойства и ценные качества как полезного ископаемого. Практическое использование пород возможно в металлургии, в химической промышленности, в строительстве специальных сооружений, способных экранировать высокочастотное излучение, в процессах водоочистки, в том числе от органических и неорганических веществ, патогенных бактерий и тяжелых металлов. История практического использования шунгитоносных пород насчитывает почти три столетия, поскольку в первые годы строительства Санкт-Петербурга нигозерские сланцы применялись для изготовления декоративных ваз Летнего сада. К сожалению, практический интерес к шунгитоносным породам носил спорадический характер; наиболее мощные всплески интереса относятся к периодам с 1877 по 1880 гг., с 1914 по 1916 гг., с 1928 по 1933 гг, т.е. к времени, когда Россия либо воевала, либо переживала последствия войны. В указанное время наблюдался дефицит топлива и потому взоры обращались к «олонецкому антрациту», найденному в 1842 г. в окрестностях с. Шуньга. Наиболее продуктивный период изучения полезных свойств шунгитоносных пород после 1933 г. приходится на 70-е 80-е гг. прошлого столетия. Постоянная промышленная разработка Нигозерского месторождения шунгитоносных пород для производства пористого материала – шунгизита, началась в 1972 г.; рядом с карьером было создано дробильно-сортировочное производство – «Кондопожский шунгитовый завод». Выпуск шунгизита был организован на 12 заводах Северо-Запада России и в Прибалтике, общий объем добываемой горной массы до конца 80-х годов составлял около 300 000 м³ в год. В последние годы выпуск щебня для производства шунгизита резко снизился, часть его идет не по прямому назначению, а для строительства дорог. Разработка Зажогинского месторождения пород с высоким содержанием ШВ по заказу заводов черной металлургии началась в 1991 г. и осуществляется специализированной организацией ООО «Карбон-Шунгит»; объемы добычи составляют около 50 000 тонн в год.

На фоне этих скромных показателей востребованности шунгитоносных пород весьма многообещающей является программа создания новых материалов и изделий на основе шунгитоносных пород для городского хозяйства и промышленности г. Москвы, созданная в 1999 г. московскими научно-исследовательскими и производственными организациями и поддержанная Правительством Республики Карелия. Программа нацелена на улучшение экологической ситуации в Москве и создание принципиально новых конструкционных материалов: резинопластов, электропроводящих и антистатических пластмасс и резин, электропроводных красок.

Можно надеяться, что судьба этого начинания окажется более благоприятной по сравнению со всеми предыдущими, в том числе и с «фуллереновым» бумом, который до настоящего времени еще не завершился. Ажиотажный всплеск интереса к шунгитоносным породам в последние 10 лет был вызван открытием природных фуллеренов в антраксолите Шунгского месторождения (Buseck et al., 1992). Это событие послужило мощным толчком к углубленному изучению структуры ШВ, ряда физико-химических свойств в зависимости от воздействия как низких, так и высоких температур.

Поток публикаций специалистов – физиков, химиков, минералогов, медиков, технологов, а также журналистов ярко высветил несколько проблем, накопившихся за длительную историю изучения шунгитоносных пород. Главная из них – это проблема научного общения на одном языке. Оказалось, что до сих пор, несмотря на длительную историю исследования пород, не выработан строгий терминологический аппарат, исключающий многозначные термины. В результате создаются ситуации, когда, в принципе, невозможно понять какого типа исследуется или применяется порода. Это тем более недопустимо для публикаций медицинской направленности, в которых рекламируется тот или иной оздоровительный эффект. Наиболее широко используется термин «шунгит»; однако объем термина в настоящее время настолько большой (любые породы с любым содержанием ШВ, любые антраксолиты), и он так часто используется не по назначению, т.е. не в качестве синонима высших антраксолитов, как это было предложено в 1884 г. А.А. Иностранцевым, что ситуация далее становится вовсе нетерпимой. По этой причине одна из главных целей предлагаемой работы – обновление терминологического аппарата, используемого для описания шунгитоносных пород. Это сделано путем детального анализа публикаций, в которых в той или иной мере затрагивались проблемы классификации и терминологии, детального описания основных разновидностей шунгитоносных пород, которые востребованы практикой, которые активно изучают и с которыми связаны перспективные направления технологической переработки. Этому служат также материалы, определяющие место шунгитоносных пород среди известных геологических образований с органическим веществом. В данном издании предлагаемый терминологический ряд иллюстрируется цветными фотографиями, которые должны создать зрительный образ основных типов шунгитоносных пород.

Предлагаемое издание содержит справочную информацию о минеральном и химическом составе пород, о геохимических особенностях, о физико-химических свойствах, о наиболее перспективных направлениях использования. Большой по объему материал содержится о месторождениях шунгитоносных пород, приводятся сведения о генезисе ШВ, пород и месторождений, о запасах и ресурсах; приведены данные об естественных обнажениях пород, которые могут быть объектами для научного туризма. Самостоятельная цель издания – опубликование наиболее полной библиографии по проблемам изучения шунгитоносных пород. В целом справочное издание нацелено на осознание степени изученности шунгитоносных пород, а также на выявление реальной уникальности пород и месторождений в научном, и в практическом смыслах.

Наконец, еще одна цель издания справочной монографии – опубликование неоправданно забытых материалов по геологии Шунгского месторождения и весьма ценных наблюдений и выводов Н.И. Рябова, сделанных в 1932 г.; знакомство широкого круга читателей с практически неизвестной классификацией шунгитоносных пород В.И. Горлова 1984 г., а также представление российскому читателю безукоризненно сделанных В.А. Мележином цветных фотографий шунгитоносных пород и антраксолитов, которые опубликованы лишь в зарубежных изданиях.

В справочном издании использованы материалы производственных организаций, прежде всего Карельской геолого-съемочной экспедиции – в основном отчеты о разведочных работах на месторождениях шунгитоносных пород С.В. Купрякова, В.П. Михайлова и Р.Х. Мутыгуллина. В нем приведены также геологические схемы разных участков и описание текстур шунгитоносных пород, выполненные сотрудниками Института геологии КарНЦ РАН Д.В. Рычанчиком и А.Е. Ромашкиным. В данном издании помещены многочисленные фотографии микроструктур шунгитоносных пород, полученные на электронных микронзондах П.В. Медведевым и А.Р. Нестеровым. Всем названным коллегам автор искренне благодарен. При подготовке книги неоценимую помощь в оформлении рукописи оказала Р.С. Моторина.

ЭКСКУРС В РАНнюю ИСТОРИЮ ОТКРЫТИЯ, ИЗУЧЕНИЯ И ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ШУНГИТОНОСНЫХ ПОРОД

Мягкая «черная Олонецкая земля» и «земля Челмужан», вероятно, уже с половины XIV века использовалась местным населением для приготовления черной краски. Наиболее ранние документальные сведения об этом содержатся в архивах Санкт-Петербургской Берг-Директориум (Горном Департаменте), куда в 1739 г. обратился «вольный торговый человек» Иван Глухов с заявкой на разработку «черняди кряжа Барыженцы» (Архив..., 1740). Подробное описание одного из проявлений «черной» земли содержится в рапорте землемера Казновского (Рапорт..., 1842): «В исполнение предписания палаты от 05.12.1841 г. за № 9963-м составленный мною план прииска черной олонецкой глины ископаемой Повенецкого уезда Кяпселельской волости в полях деревни Цилополья, при сем на благоусмотрение палаты представить честь имею пояснить, что черная земля или глина так называемая олонецкою с давнего уже времени добывалась – по правую сторону ручья Пирика в пустопорожном горбуне земли, – в 80 саженях от деревни Цилополья, по истощении же там оной отыскан прииск такой же земли в горбуне земли по левую сторону того же ручья в полях той же деревни в 150 саженях от оной: шириною в пять, а длиною в 25 сажень, где добывалась до 500 пудов в год, а в настоящем году исчезла уже и на сем месте сей прииск в пудном добывании до 200 пудов. Земля сия состоит под почвою земли в двух аршинах глубиною между ломким хрящем, кусками разной величины – после толкут оные куски на мельницах в мелкую пыль и отдают оную закупоренную уже в бочки вольным промышленникам по 20 копеек серебром за пуд, которые отправляют оную в С-Петербург, а оттуда в Москву и другие места на фабрике, где употребляется за немалую цену для смазки осей у машин и особо в деле черной краски».

Первое известное применение шунгитоносных пород связано со строительством Санкт-Петербурга. Так, чаши для фонтанов Летнего сада в 1706 г. изготавливались из белого мрамора и аспидного сланца, доставляемого из Карелии (Булах, Абакумова, 1987). При строительстве Казанского собора (1803-1811 гг.) использовался «аспидный сланец» Нигозерского месторождения для мозаичных полов наряду с мрамором Белогорского месторождения и шокшинским малиновым кварцитом. В более позднее время сланцы использовались при отделке Исаакиевского собора (1818-1858 гг.) и Нового Эрмитажа (1839-1852 гг.) (Зискинд, 1989). Арсеньев К.И. еще в 1819 г. докладывал на заседании Российского минералогического общества о нигозерских сланцах: «Здесь такое множество шиферу, что кажется, целая Россия могла бы снабжаться отсюда аспидными досками» (Булах, Абакумова, 1987, с. 60).

Первые литературные сведения об «углистых сланцах» Карелии содержатся в работе Н.Я. Озерецковского, вышедшей в 1792 г. А.А. Нартов в 1798 г упоминает «карандашные гнезда» Олонецкого края (Нартов, 1798). Академик Г.П. Гельмерсен в 1860 г. описывает древние «глинистые» черные сланцы «Олонии», «изобилующие графитом» (Гельмерсен, 1860). Шунгское месторождение пород с высоким содержанием углерода открыто Н.И. Комаровым в 1842 г. В примечаниях к геологической карте (Комаров, 1842) он указывает на «...месторождения землистого антрацита: одно близ деревни Шунги, другое у залива Святухи, известного в торговле под именем черной олонецкой земли». Упоминание о торговле свидетельствует о том, что это полезное ископаемое задолго до открытия месторождения использовалось местными жителями. Есть сведения о том, что некоторые капитаны судов, плавающих между Петербургом и Петрозаводском, брали породы в качестве топлива (Новые месторождения..., 1877, с. 117).

В 1875 г. московский купец А.И. Попов, узнав об «антраците» от жителя с. Шуньга Щетинина, произвел раскопку выхода «угольного пласта». К сожалению, сведения о дальнейшей судьбе этого начинания найти не удалось. Через Рейхенбаха сведения о «шунгском антраците» доходят и до Великого Князя Константина Николаевича Романова, который посчитал их очень важными, поскольку в России уже шла подготовка к Крымской войне (1877-1878 гг.). Англия была на стороне Турции, а значит, существовала реальная угроза лишиться поставок английского кардифа, на котором в основном работала промышленность Петербурга и военный флот Балтики. Для сбора более полных сведений о месторождении в Шуньгу был командирован горный инженер Н.Ф. Мещерин на пароходе Морского ведомства «Ладога». Он проводит первые разведочные работы по двум «разрезам» (вероятно, канавам), заложенным на расстоянии 120 м друг от друга, делает заключение о благоприятных условиях разработки месторождения и отгрузки «угля» и оценивает его запасы в «100 миллионов пудов до глубины 100 сажень*» (Новые месторождения, 1877). В письме Олонецкому

* Один сажень равен 3 аршинам, 7 футам, 2,1336 метрам.

губернатору Н.Ф. Мещерин сообщает: «Разведочные работы в Шунге на уголь привели к довольно удовлетворительным результатам. Пласт угля имеет правильное залегание и хорошую толщину. Сделано испытание его качества на пароходе «Ладога». Уголь горит хорошо и им были разведены пары, так что можно рассчитывать на употребление этого угля, а следовательно, и на промышленное значение самого месторождения» (Архивный фонд., 1877, л. 5).

В том же 1875 г. начальник гидрографических работ полковник Андреев и секретарь статистического комитета Олонецкой губернии А.И. Иванов по просьбе профессора Санкт-Петербургского университета А.А. Иностранцева через станового пристава Рейхенбаха присылают ему образцы шуньгского «угля». Среди них были две разновидности: «землистая, сильно марающая» и «плотная, разбитая массой трещин, из которых некоторые выполнены асбестом; трещины сообщают этой разновидности параллелепipedальную отдельность и поверхности кусков, распавшихся при ударе, обнаруживают местами графитовый блеск. Местами в этой плотной разновидности наблюдаются включения землистой разновидности...» (Иностранцев, 1877, с. 722). Зольность первой разновидности 64,51%, второй – 32,68%. В 1876 г. А.А. Иностранцев на заседании отделения геологии и минералогии Петербургского общества естествоиспытателей указывает: «...как по своим физическим качествам, так и по составу эту породу мы не имеем права называть каменным углем, характер же золы прямо указывает на то, что мы имеем дело здесь с глинистым сланцем богатым углеродом, который, судя по трудной сгораемости его, находится здесь в виде графита».

Образцы Н.Ф. Мещерина через Г.Д. Романовского были также переданы профессору Горного института К.И. Лисенко, известному специалисту по химии углей. В 1877 г. он публикует сведения о двух разновидностях шуньгского «антрацита»: о первой – «смолисто-черного цвета и блестящей, с раковистым изломом» и о второй – «плотного, черного матового цвета, ломающегося на прямоугольные отдельности, по направлению трещин, заполненных кварцем», они не «марают» бумагу и не дают явственной черты, т.е. «не могут быть отнесены к графиту» (Лисенко, 1877). Зольность разновидностей 2,03 и 32,24%, содержание углерода «в коксе» 84,91 и 59,68%, влаги, летучих веществ, определен удельный вес (1,84 и 2,09 г/см³). «Обе разновидности, при накаливании в закрытом тигле, пламени не дают, но первая из них замечательна способностью растрескиваться при нагревании с большою силою, так что при нагревании даже больших кусков они все разлетаются на мелкие пластинки. Разность вторая растрескивается также от жара, хотя в меньшей степени» (Лисенко, 1877, с. 392). В обеих разновидностях было определено содержание углерода, водорода и кислорода в расчете на исходный состав и на «органическую массу». На основании этих данных сделаны следующие выводы: «...за исключением значительного уд. веса и малого содержания водорода, уголь этот близко подходит к антрациту. ... Что касается до технического значения этого угля, то разность первую нужно пока исключить из подобных соображений, так как она встречается только в виде включений и весьма сильно растрескивается в жару, так что сжигание ее на колосниковой топке вряд ли возможно. Разность же 2-я представляет, несомненно, тот же недостаток, а кроме того (имеет) довольно значительное содержание золы» (Лисенко, 1877, с.393). Полемизируя с А.А. Иностранцевым, К. Лисенко призывает к осторожности в выводах о плохих перспективах нового горючего ископаемого, поскольку он надеялся, что «...тщательная разведка и разработка... месторождения может принести пользу, так как в глубине пласта содержание золы в угле может уменьшиться» (Лисенко, 1877, с.394).

На основании сведений Н.Ф. Мещерина Горное ведомство России оформляет заявку на месторождение и для проведения разведочных работ в августе 1877 г. командирует в с. Шуньгу горных инженеров Таскина* и С. Конткевича. Данные о проведенных в 1877 г. работах опубликованы С. Конткевичем в 1878 и 1879 гг. (Конткевич, 1879). В работах сразу оговаривается, что «...этот, так называемый шунгинский антрацит не вполне заслуживает данного ему названия и представляет собою, по-видимому, новый, до сих пор неизвестный, вид ископаемого угля. Однако для краткости, я позволю себе при описании употреблять для него название антрацита» (Конткевич, 1879, с. 190). Далее приводится детальное описание топографии окрестностей с. Шуньга, план местности, геологическая карта и разрезы месторождения. Сведения о нем были получены на основании описания 19 канав («разрезов») и расчисток, пройденных перпендикулярно берегу оз. Путкозеро, и двух штолен. Первая штольня длиной более 10 сажень пройдена по «антрациту»; в штольне № 5 - до 18 сажень (рис. 1), пройдено два штрека общей длиной более 30 сажень. В месте их пересечения дополнительно была заложена «шахта» для определения мощности круто падающего пласта, а из шахты – еще одна горизонтальная выработка. «Шунгинский антрацит... представляет, по большей части, породу темно-серого цвета, с неровным изломом, твердостью немного меньше известкового шпата, со слабым металлическим блеском, и дающую серовато-черную, блестящую черту. Удельный вес его больше всех известных видоизменений ископаемого угля. Описанные качества, однако, непостоянны и наружный вид этого антрацита часто меняется. Из других его разновидностей ...одна имеет меньшую твердость, так что даже марает пальцы, более светлый серый цвет, и довольно сильный металлический блеск; другая представляет переход первой, обыкновенной разновидности в глинистый сланец, и отличается более значительным удельным весом и твердостью, серым цветом и слабым блеском. антрацита, особенно в его обыкновенной разновидности, замечается довольно ясно выраженная, тонкая, но неровная, сланцеватость, параллельная напластованию, и два перпендикулярных к ней и между собою направления отдельности; более явственная и более мелкая отдельность идет по направлению,

* К сожалению, инициалы Таскина не удалось обнаружить, поскольку в приказах по Горному ведомству указывались только фамилии.

перпендикулярному к выходу пласта, а другая – менее явственная и более грубая – параллельно к этому последнему» (Конткевич, 1879, с. 196). В пласте отмечается много включений – пропластков сланца и доломита, прожилков, конкреций и вкраплений. «Но самое интересное включение составляет блестящий антрацитовидный минерал, найденный в штольне № 1... не больше 5-ти дюймов толщины, часто суживается и следует за всеми изгибами пласта антрацита. Найденный в штольне № 5 прослойка этого ископаемого раздувается в одном месте до 3½ футов толщины. Цвет этого минерала черный, со слабым бронзовым отливом, блеск смолистый, весьма сильный, излом плоско-раковистый, твердость немного более известкового шпата, удельный вес меньше, чем окружающего антрацита» (Конткевич, 1879, с. 196, 197). «Подобный же блестящий антрацит встречается иногда в виде тонких прожилков в глинистом сланце и доломите... а в одном месте в этом последнем было найдено весьма интересное включение, состоящее из серного колчедана, внутри которого находится неправильная пустота, стенки которой усеяны мелкими кристалликами этого минерала, а сама она выполнена отчасти таким же блестящим антрацитом» (Конткевич, 1879, с. 197). Запасы «антрацита» С. Конткевич оценивает в 37½ миллионов пудов. В статье приводятся данные лаборатории министерства финансов о химическом составе «антрацита»: в наиболее чистых от примесей образцах содержание углерода 68,34%, влаги и летучих веществ 7,41%, золы – 24,25%; «нагревательная способность, определенная по способу Бертье, 5387 единиц теплоты» (Конткевич, 1879, с.202). Приводятся также данные анализа блестящей разности, полученные в 1875 г. К. Лисенко.

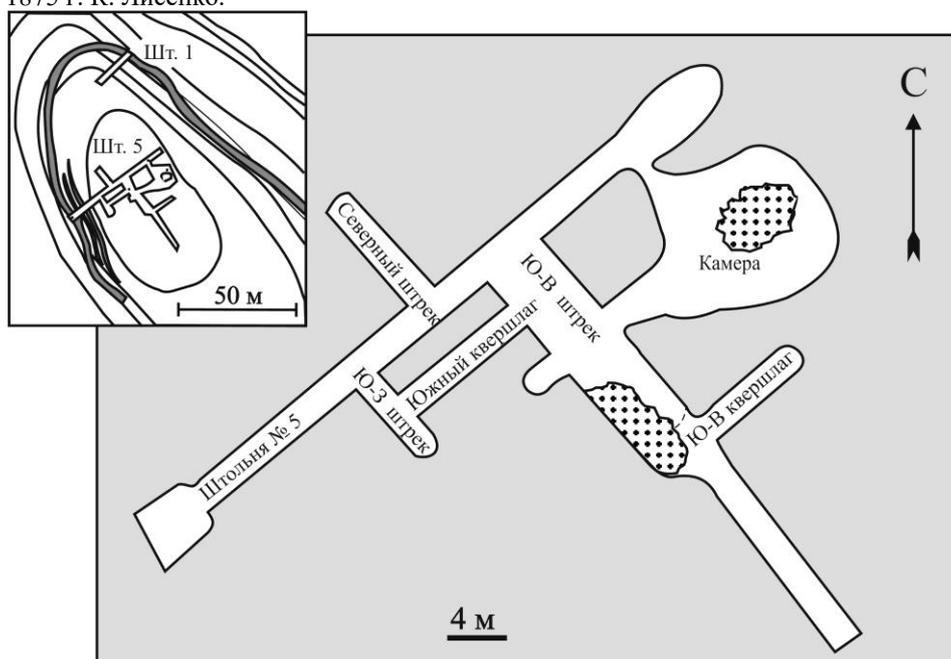


Рис. 1. Штольня № 5 1877 г. С. Конткевича, задокументированная В.И. Крыжановским в 1928 г. (Крыжановский, 1931а); на врезке - местоположение штолен № 1 и № 5 на «холме Конткевича». Темное (на врезке) - пласт «антрацита»

Привезенные из Шунги пробы «обыкновенной разности» были испытаны в топках паровых котлов, результаты оцениваются как неудовлетворительные. «Антрацит этот отличается весьма трудною сгораемостью, при слабой тяге он не горит вовсе, при более сильной загорается с трудом, и горит, или лучше сказать калится, почти без пламени, а при весьма сильной тяге, или при искусственном дутье, посторонние вещества, входящие в его состав, сплавляются в шлак, облепляют несгоревшие куски и тем затрудняют дальнейшее горение. При этом получается однако весьма высокая температура, масса накаливается до бела и на ней можно весьма хорошо сваривать железо, даже со сталью» (Конткевич, 1879, с. 202). В заключительной части статьи С. Конткевич указывает на то, что в нескольких местах вероятно нахождение подобных Шуньгскому месторождений «антрацита»: на берегу залива Святухи и около селения «Толвуй».

К концу 1877 г. на Александровском заводе г. Петрозаводска горным инженером В.В. Перловским проведено три этапа производственных испытаний «шунгинского угля, добытого из шурфов Мещерным Н.Ф. в количестве 200 пудов (Новые месторождения..., 1877, с. 121). Получены следующие результаты. «1. Разгораясь в приборах с дутьем с сильным растрескиванием и обильным выделением сернистой кислоты, уголь тотчас же размягчается и, сплавляясь в компактную массу, залепляет фурмы и тухнет, обволакиваясь шлаком; 2. Трудно разгораясь в самодувных приборах, он горит сопровождаясь теми же явлениями, причем однако уголь не плавится, а обгорая с поверхности, скоро тухнет, оставляя мало измененные по объему и очертанию куски сланцевой породы; 3. На колосниках и в печах, раскаляясь от подтопки, он самостоятельно вовсе не загорался». Общий вывод – результаты неблагоприятные. Дополнительные испытания в том же году были выполнены на двух паровых яхтах. В газете «Олонекские губернские ведомости» за 8 октября 1877 г. есть много

интересных подробностей проведения испытаний: 29 сентября «...в половине десятого часа утра на яхту («Стрельна») изволил прибыть Его Императорское Высочество Великий Князь Генерал-Адмирал, пожелавший положить начало первому крупному испытанию Олонецкого антрацита, которому предстоит, по всей вероятности, внести много перемен в экономический быт русского севера. ...По приказанию Его Высочества, для присутствия при опыте были приглашены свободные от службы командиры и старшие механики всех судов флота. С тою же целью из Петербурга прибыли горные инженеры: вице-директор горного департамента статский советник Гразгоф., профессор химии в горном институте статский советник Лисенко. ...Всего в 6 топков обоих котлов было положено 12 вершков сосновых дров и 48 пудов антрацита». От Кронштадта до Николаевского моста яхта пришла «вдвое тише, чем она ходит обыкновенно», т.е. употребила на этот переход 3½ часа (обыкновенно пароходы идут 1½ часа) и притом, как сообщает газета, к антрациту подмешивали английский уголь. Всего в течение 10 часов было потрачено 207 пудов «антрацита»; после топки вынута мелких кусков растрескавшегося «антрацита» 5 пудов, 18 пудов золы и 70 пудов «мусора» В заключении отмечено, что все опыты проведены в топках без всяких особых приспособлений, поэтому необходимо продолжить испытания до получения определенного результата.

В обзорном докладе Горного ведомства (Новые месторождения..., 1877) подводятся первые результаты геологоразведочных и опытных работ за 1877 г., которые по своему объему и оперативности, объясняемой ситуацией подготовки к русско-турецкой войне, весьма впечатляют.

Высокая оперативность разведочных работ была обусловлена не только военной ситуацией, но прежде всего высокой квалификацией горных инженеров, их умением организовать работу. Это было возможно, благодаря принятой в России системе образования. В «Правилах для практических занятий горных инженеров в первое время по выпуску их из института» (1877) указывается, что в течение одного – двух лет горный инженер должен близко познакомиться с различными видами горнозаводского производства. Этот период делился на три этапа. «В первый – занятия практикующихся инженеров ограничиваются одним каким-либо заводом или горным округом, по назначению главного местного начальства и роду специальности их, т.е. горной или заводской. Во второй – осматриваются ими более значительные, по своей технике, заводы и рудники других округов, в том числе и частные, представляющие, в горнозаводском отношении, особый интерес. В третий – они допускаются, вместе с другими должностными, более опытными, чиновниками, к непосредственному участию в различных делах по горной или заводской части, к производству опытов, составлению некоторых, менее важных, проектов, исполнению их и т.п. По прибытии в назначенное для занятий место, практикующиеся инженеры делают, прежде всего, общий обзор производимых в нем операций или работ и, затем, приступают к изучению каждой из них в частности. В программу их занятий, по какой-либо избранной части, должны входить следующие, более важные или существенные предметы...». Далее подробно описываются требования к знаниям «по заводской части», «по горной части», «по административно-хозяйственной части». Для примера, укажем лишь основные требования и без их подробного описания. «1) Состав местного заводского управления, обязанности заведующих отдельными частями лиц... 2) Способы заготовления главных припасов и материалов; наем рабочих, порядок заключения в том и другом случае договоров... 3) Порядок приема и расходования материалов... 4) Ассигнование денежных сумм на заводское действие... 5) Порядок заводского счетоводства...». «О ходе своих занятий они доносят главному местному начальству каждые три месяца, и по окончании их обязаны представить описание какого-либо производства или целого завода... Практикующиеся инженеры, не ограничиваясь одним объяснением существующей работы или производства, обязаны сделать полную, сколь возможно, оценку завода, как в техническом так и в экономическом отношении; выяснить, в какой мере устройство завода и принятые в нем методы соответствуют требованиям науки... вообще те главные факторы заводского действия, по которым они могли бы составить себе понятие о выгодности или невыгодности его...»

Несмотря на достаточно полные данные о скромных запасах и невысоком качестве шуньгских пород как топлива, в 1877 и 78 гг. появляются газетные материалы об огромных запасах «угля» в 100 и даже 300 млн. тонн. «Антрацит» преподносится как горючее ископаемое, которое лучше донецкого антрацита и даже английского кардифа; утверждается, что на его основе можно организовать олонечскую черную и цветную металлургию. А.А. Иностранцев в 1878 г. в газете «Новое время» публикует открытое письмо авторам различных статей о шуньгском «антраците», в котором предостерегает от излишних увлечений этим видом топлива и призывает к его детальным исследованиям. В 1879 г. он публикует обстоятельную работу, в которой сопоставляет химические и физические свойства шуньгских пород с графитом и антрацитом (Иностранцев, 1879).

Все образцы, привезенные из Шуньги, по внешним признакам он разделил на 4 группы: 1 – «черный, блестящий, алмазно-металлический углерод, легко чертящий исландский шпат и довольно трудно дающий черту от плакивого шпата, следовательно, по твердости стоящий между 3½–4; цвет черты черный, слабо-блестящий. Отдельные куски его представляют две ровных и параллельных друг другу поверхности с сильным блеском; местами, сравнительно редко, на таких поверхностях наблюдаются небольшие возвышенья, от которых лучеобразно расходятся тонкие трещинки. В других кусках на этих поверхностях наблюдаются веерообразно-расходящиеся и дугообразные трещинки, пересекаемые иногда, в свою очередь, перпендикулярно новой и параллельною системою трещинок; ... в тех же кусках наблюдаются еще две (поверхности) также параллельные друг другу и перпендикулярные двум предыдущим..., они представляют или слабо волнистую поверхность раковистого излома, или покрыты штрихами» (Иностранцев, 1879, с. 17). Трещины, перпендикулярные к поверхности «прослая» имеют ровную и блестящую поверхность; трещины параллельные плоскости «наслоения» обуславливают волнистые поверхности или со штрихами. Трещины заполнены кварцем, кальцитом и окислами железа. Кварц и кальцит кристаллизуются в виде волокон, вытянутых

перпендикулярно стенкам трещин. 2 – «более тяжелый с большим содержанием золы углерод, представляющий собою черную массу также с призматической отдельностью и слабым графитовым блеском. Некоторые куски его на плоскостях отдельности представляют побежалость и в большинстве случаев покрыты окисью железа, а иногда и тонкими отложениями кварца; местами наблюдаются тонкие вкрапления пирита. Излом слабо-раковистый, на нем более сильный графитовый блеск. Наблюдается в тонких прослоях «асбест». Цвет черты от черно-серого до серо-черного. В группу вошли четыре образца под номерами II-У. 3 -землистая разность. Раньше именно эти породы называли черной Олонецкой землей. Порода имеет черный цвет, мягкая, «на воздухе твердеет». Другая ее разность, черно-серого цвета, еще более тяжелая за счет большего содержания золы. Черта серая. 4 - черный толстослоистый сланец», некоторые из его разновидностей напоминают лидит.

В работе детально описывается процедура определения состава пород и некоторых физических и физико-химических свойств. Зольность первых трех разновидностей оказалась равной соответственно 1,01; 23,95–32,17; 59,6–77,92%. Показано, что состав органического вещества пород 2–4 разностей очень близок (в анализах, правда, не учтена сера). «По химическому составу изученный мною углерод представляет значительное различие со всеми известными нам антрацитами» (Иностранцев, 1879, с. 332). По содержанию углерода оно сопоставимо с лучшим цейлонским графитом. Правда, при обработке смесью азотной и серной кислоты не дает ни графитовой кислоты, ни графита Броди, а ведет себя как аморфный уголь. Среднее значение электропроводности, измеренной И.И. Боргманом для первой разновидности, 74 Sim/m (у графита 22,14, у антрацита 5400 Sim/m). Теплоемкость этой же разновидности 0,1922 ккал/(кг К) близка к теплоемкости графита и аморфного угля (измерения Р.Э. Ленца). В заключение сделаны следующие выводы: «первая разность обладает твердостью, несколько превосходящей твердость антрацита, содержит, хотя и ничтожное, количество водорода и азота, не дает графитовой кислоты, графита Броди и относится к окислительным реакциям как и другие аморфные разности» (аморфных углей), поэтому он является «новым крайним членом аморфного углерода». Свое название «шунгит» первая разновидность получила в 1884 г. (Иностранцев, 1886). Запасы первой разновидности «...настолько ничтожны, что рассчитывать на эксплуатацию его не представляется никаких данных» (Иностранцев, 1879, с. 341). Вторая разновидность «...образующая собой толщу от 10 до 14 футов, содержит в себе почти третью часть золы, серу, в массе многочисленные посторонние включения... и крепко связанную с углеродом воду, способствующую сильному растрескиванию его при горении. Все это, вместе с особенным характером углерода, едва ли дает какую-нибудь возможность применять это минеральное вещество как топливо» (Иностранцев, 1879, с. 341). В более поздних работах А.А. Иностранцева (Иностранцев, 1886, 1914) содержатся сведения о том, что «чистая разность шунгита» пропитывает мощные толщи «глинистого сланца», а ее содержание колеблется в пределах от 5 до 76%.

О шунгском «антраците» говорится и в работах В.Н. Алексеева (Алексеев, 1886, 1898), в которых он оценивает качество «угля» весьма высоко. Наиболее богатая углеродом разность сгорает не только не труднее грушевого антрацита, но даже несколько скорее и без растрескивания; уголь в струе кислорода горит ровно, ослепительно белым светом. Даже для «матового угля» предполагалось выгодное применение, например, при выплавке руды.

Помимо исследований специалистов и ученых есть указания на работы, основанные на частной инициативе: в 1878 г. Мещерину Н.Ф. и купцу Николаеву выдано разрешение для частной разработки месторождения (два отвода в 1 км²) и в этом же году было добыто 8000 пудов «чистой разновидности шунгита». Правда, судно, на котором топливо было отправлено в Петербург потерпело аварию, и груз был оставлен на о. Бруско у западного берега Онежского озера (Пацевич, 1931)». Повенецкий уездный исправник в 1880 г. сообщает Олонецкому губернатору: «наиболее значительные по размерам производительности каменоломни по добыванию антрацита находятся в Шунгском Погосте. Разработка антрацита производится на полях деревни Большого Двора... какового добыто до 200 000 пудов» (Архивный фонд..., 1880, л. 8). Н.Ф. Мещерин организует опыты по брикетированию «шунгинского антрацита» с английским углем и газовой смолой. Разработка «Шунгской копи» проводилась в течение 4 лет и по официальной отчетности Горного департамента за это время было добыто антрацита: в 1878 г. – 65 000 пудов («казною», т.е. государством), в 1879 г. – 100 000 (частная добыча), в 1880 – 200 000 пудов (частная добыча) (Горнозаводская производительность..., 1881). «24 февраля 1881 г. Петрозаводское Уездное Полицейское Управление донесло Управлению Госимущества о том, что крестьянин Петрозаводского уезда Толвуйской волости, села Онежан Иван Фомич Карманов сообщил, что он, произведя поиски полезных ископаемых на основании дозволенного свидетельства, открыл месторождение антрацита на казенных свободных землях в Толвуйской волости в следующих местах: 1. В 200 саж. к северу от деревни Кошкиной Кузаранского общества, в урочище «в углу на бору» против колодца. 2. В 5-ти вер. к западу от деревни Римской, Вырозерского общества, в урочище «Кабочих». 3. В 200 саж. на запад от деревни Зажогинской, Толвуйского общества в урочище на «Баранщине». 4. В ¾ вер. к северу от дер. Корбы, Толвуйского общества, в урочище на «Эскиной щелье». 5. В ¼ вер. на восток от деревни Типиниц, Типиницкого общества, в урочище на Ильиной Горе. 6. В Великогубской волости, в ¼ вер. от дер. Ольхинской к западу, рядом с часовой. 7. В ¼ вер. от дер. Сергичевской к западу» (Архивный фонд..., 1880, л. 17). «В 1886 г. гражданину Красильникову, одновременно с отводом медных рудников, был произведен также отвод заявленного им антрацитового рудника, названного Кочкамским и расположенного в Тихвиноборской казенной даче по течению реки Пажи» (Архивный фонд..., 1877). Вплоть до 1897 г. Красильников рекламирует месторождение, вероятно, надеясь на организацию его

разработки (Борисов, 1956, с. 20). Есть упоминание также о работах горного инженера Н. Горлецкого в 1896 г. (Едемский, 1916).

Вторая волна интереса к шунгскому «антрациту» возникает опять из-за трудностей, с которыми Россия столкнулась уже в первую мировую войну (1914-1918 гг.). С началом войны поставки угля из-за границы прекратились, стало невозможно эксплуатировать месторождения Домбровского бассейна в Польше, были трудности в доставке донецкого угля и бакинской нефти; Петербург к середине 1916 г. стал ощущать топливный голод. Особое Совещание по топливу при Российском правительстве приступило к немедленной организации заготовок древесного топлива, торфа и к оценке возможности использования «шунгинского угля» и прибалтийских горючих сланцев. Весной 1916 г. по поручению Центрального Военно-Промышленного Комитета комиссия под руководством горного инженера С.Ф. Малявкина выехала в с. Шуньга, провела ревизию подземных горных выработок, сохранившихся от прошлых работ, организовала добычу небольшой партии «угля» и доставку ее в Петербург. Испытания пробы выполнены в том же году в инженерной лаборатории Технологического института под руководством профессора Г.Ф. Делпа, результаты испытаний признаны неудовлетворительными. «Матовый уголь» добытый из штольни № 5 в 1916 г. имел влажность 2,01%, зольность от 40 до 44%, теплотворную способность 4100 кал. Зола угля содержала SiO_2 – 61,75%, $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ – 30,35, CaO – 2,30, MgO – 4,15%; при горении «она обычно шлакует несгоревшие куски; при усиленном дутье возможно, однако, получение довольно высокой температуры» (Мефферт, 1919, с. 285). Геологические материалы работы комиссии на месторождении опубликованы в статье Б.Ф. Мефферта (Мефферт, 1919). В них коротко анализируются данные изучения месторождения за все прошлые годы. Основной промышленный пласт называется «твердым матовым углем». Выделяется две разновидности. «Слабо блестящий матовый уголь, составляющий главную массу угольного пласта; ...характеризуется своей твердостью, плотным сложением плоско-криволинейными поверхностями излома, имеет темно-серый цвет со слабым тусклым блеском. Матовый уголь отличается лишь «меньшим содержанием кварцевого шлама, рассеянного в угольной массе в виде неправильных пятен и обильных отдельных частиц... Рыхлые землистые видоизменения матового угля... не представляют сами по себе какой-либо особой разновидности угля, а являются результатом разложения породы под действием минеральных растворов...» (Мефферт, 1919, с. 282). Отмечается повсеместное присутствие «тонких и быстро выклинивающихся прослоек твердого, весьма чистого, и сильно блестящего антрацита» ...распределение их в пласте матового угля совершенно спорадическое; ...большой частью они наблюдаются в верхней ее части, и в одной из выработок можно наблюдать слой (1,5 верш.) блестящего антрацита, залегающий непосредственно под доломитом и над матовым углем» (Мефферт, 1919, с. 279) и « названного проф. Иностранцевым «шунгитом». Этот антрацит, обычно распадающийся на кусочки, ограниченные плоскораковистыми поверхностями излома и ровными зеркальными плоскостями кливажа, ничем не отличается в сущности от многих других чистых и малозольных антрацитов и не представляет какого-либо особого антрацитовидного минерала, а тем более похожей на смолу особой разновидности углистого вещества...» (Мефферт, 1919, с. 282). «...Все эти образования, постоянно переслаивающиеся между собой, начиная с матового угля и кончая сланцами и углистыми доломитами, представляют водные осадки, отложившиеся при более или менее сходных условиях» (Мефферт, 1919, с. 283). Доломиты, кремнистые сланцы и матовый уголь отнесены к морским осадкам. «Незначительные мощность и размеры прослоек блестящего антрацита, связанных как с матовым углем, так и со сланцами и доломитами, подтверждают предположение о приносе углистого вещества течениями, благодаря которым совершалась местами тщательная сортировка шлама по удельному весу и выделение весьма чистого углистого осадка... При приносе углистого вещества, входящего в различной мере составной частью во все эти осадки, состав его должен быть одинаковым, что... подтверждается сравнением состава органической массы этих углистых образований» (Мефферт, 1919, с. 283). «Возраст Шунгинской свиты, заключающей в себе доломиты, глинисто-кремнистые сланцы и слои антрацита, генетически связанные с этими породами... правильнее признать палеозойским, уже по одному тому, что в докембрийских образованиях неизвестны ископаемые угли, и углеродистое вещество обычно представлено только графитом, к которому шунгинские угли во всех своих разновидностях ни в какой степени не приближаются» (Мефферт, 1919, с. 284).

В 1914 г. В.В. Аршинов по внешним признакам провел аналогию между антраколитами в изверженных породах Крыма и «блестящей» разновидностью шунгских жильных образований (Аршинов, 1914).

В работе В.М. Тимофеева (Тимофеев, 1924) приведены результаты детального исследования, «чистой разности шунгита» из месторождения Шуньга. «Шунгит, известный в практике под названием первой разности, встречается также как продукт выполнения миндалинов в диабазовых породах. Ясно, что вещество, давшее впоследствии шунгит, могло проникнуть в пустоты плотной магматической породы только в газообразном или жидком состоянии... Можно считать достаточно твердо установленным, что блестящая разность шунгита представляет собой типичный жильный минерал и не может быть признана за образование типа обычного угля, просто механически отложенное в том или другом месте» (Тимофеев, 1935, с. 175). «Аналогия в условиях развития шунгита с антраколитами и близость к ним его химического состава склоняют к мысли, что источником для образования шунгита являлись битумы, и что черные шунгитовые сланцы и доломиты представляют метаморфизованную толщу битуминозных пород» (Тимофеев, 1935, с. 176). «...Шунгит должен быть отнесен генетически к... группе вторичных минералов. ... Не исключена возможность существования и двух или нескольких фракций этого вещества, обладающих различной способностью фильтрации» (Тимофеев, 1924, с. 114). «Зональное строение черных агатов с чередующимися зонами шунгита и халцедона указывает на

одновременность образования обоих минералов и, притом, при невысокой сравнительно температуре; ...очевидно в водной среде и вообще в условиях, свойственных жильным секреторным процессам... прионежский шунгит не имеет ничего общего с обычными углями, а сближается... с группой антраксолита и альбертита, встречающихся в аналогичных условиях и представляющих крайние продукты изменения битумов. Решить вопрос, какого типа углеводород, путем полимеризации и ряда других сложных изменений, дал... шунгит – едва ли является возможным. Подходом к этому могло бы, быть может, служить тщательное сравнительное химическое исследование шунгита и его золы, в отношении содержания редких элементов. ... Процесс окончательного превращения в шунгит протекал с довольно сильным сокращением объема, повидимому, проходя через стадию коллоидального состояния, о чем свидетельствует своеобразная трещиноватость шунгита из месторождения Шунги» (Тимофеев, 1924, с. 115). «В этом же явлении находит себе объяснение и своеобразная точечная структура, наблюдающаяся в шунгите, покрывающем грани кварца в миндалинах из Педра-Кары, получившаяся очевидно так же, как результат сжатия тонкой пленки... Весьма возможно, что эти первичные углеводородные соединения... представляли углеводороды типа нефтей или близких к ним соединений. ...Шунгит, по своему составу, должен быть поставлен ближе всего к антраксолиту, имея с ним много общего и генетически» (Тимофеев, 1924, с. 116). Обоснование этой аналогии В.М. Тимофеев проводит на примерах антраксолитов Крыма и Сибири. Переходя к анализу «многозольного матового угля», «углистых сланцев» и «черных доломитов» месторождения Шунга, В.М. Тимофеев повторяет известный тезис А.А. Иностранцева: «углеродистая составная часть всех пород Шунгской свиты принадлежит одному и тому же веществу... Анализы... перечисленные на свободное от минеральных примесей углистое вещество, указывают на один и тот же состав последнего для всех разновидностей, отличаясь лишь количеством минеральных примесей... Или... все они в своем составе содержали первоначально одно и то же исходное первичное углеводородное соединение, перешедшее затем в шунгит, или что вещество различного исходного состава путем ряда превращений дало один и тот же конечный продукт» (Тимофеев, 1924, с. 117). Вопрос требует дальнейших исследований. В.М. Тимофеев считает, что более вероятно одинаковое происхождение «шунгита в породах и жилах». То есть при подтверждении этого предположения можно будет рассматривать всю «Шунгскую свиту» не как «толщу обычных углей, а ряд изменившихся за столь продолжительный период времени битуминозных пород» (Тимофеев, 1924, с. 118).

В 1928 г. Управление треста «Карелгранит» решает провести ревизию месторождения Шунга, поскольку намечается возможность использования «блестящей разновидности шунгита» в качестве наполнителя для микрофонов. В августе 1928 г. на месторождении работает полевая «партия» под руководством В.И. Крыжановского. В статье (Крыжановский, 1931а), приводятся результаты обследования месторождения и подробные данные о составе основных разновидностей пород. «...Промышленным сортом нужно считать серую, цвета графита, разновидность шунгита – шунгит 2-й, «антрацит» инж. Конткевича (Крыжановский, 1931а, с. 958)... Даже в тех забоях, где шунгит 1-й встречен сравнительно в большом количестве, его масса не превышает 1-2 % от площади забоя. Его расположение в массе шунгита 2-го и особенно в... трещинах доломита совершенно убеждает нас в его антраксолитовом характере, как продукте возгона легких, летучих углеводородов, полимеризовавшихся затем в твердую черную блестящую разновидность – шунгит 1-й, что уже впрочем блестяще доказано работой В. Тимофеева» (Крыжановский, 1931а, с. 961). Анализ золы «шунгита-2» позволил сделать В.И. Крыжановскому несколько важных выводов. «Нахождение в золе шунгита 2-го окиси ванадия (V_2O_5) в количестве от 0,89 до 1,54% совершенно меняет всю картину месторождения, отодвигая на второй план необходимость рассматривать шунгит 2-й как «горючее» и на первое место ставя проблему шунгита, как ванадиевой руды... В высшей степени интересно присутствие в шунгите CuO , NiO , MoO_3 , также чрезвычайно любопытно содержание в золе шунгита 2-го 4,08-4,78% K_2O » (Крыжановский, 1931а, с. 964). «Рассматривая весь комплекс углеводородных тел Шунгского месторождения – шунгит I, II, III, сопровождающие их минералы гюмбелит, пирит, и строящие их характерные элементы C, Fe, K, Na, S, V, Cu и даже Zr, нельзя отказать от мысли видеть в них в большинстве характернейшую и типичную группу, собранную воедино жизнедеятельностью живой клетки» (Крыжановский, 1931а, с. 967). В.И. Крыжановский связывает происхождение «шунгита 2-го и 3-го» с «весьма древними и сложными по своему первичному составу органогенными осадками, подвергавшихся затем воздействию покрывших их диабазов... Особенно интересным моментом в истории воздействия диабазовой магмы на первоначальный шунгит является наличие в самом шунгском диабазе углистых веществ, близких шунгиту 1-му, несомненно под горячим воздействием магмы, летевших и частично захваченных еще достаточно жидкой магмой» (Крыжановский, 1931а, с. 967).

Сообщение В.И. Крыжановского о возможности использования «шунгитов» в качестве комплексного полезного ископаемого (ванадий, топливо) стимулировало начало разведочных работ на месторождении Шунга. Они велись с февраля 1932 по январь 1934 гг. Ленинградским Геолого-Гидро-Геодезическим Трестом по договору со специализированным трестом «Шунгит». Использовались методы геологического картирования, бурение 42 скважин со средним расстоянием между ними 146 м, проходка шурфов и канав, опробование пород на углерод, V, Mo. Ведущий разведочные работы Н.И. Рябов в отчете (Рябов, 1933а) рассматривает породы как древнейшие органогенные образования – сапропелиты, а первую разновидность (по В.И. Крыжановскому) – как продукт глубокой переработки углеводородной составляющей пород. Он пишет: «Вероятнее всего предполагать, что исходным материалом для образования шунгитового вещества явились остатки примитивных организмов смешанного растительного и животного происхождения» (Рябов, 1933а, с. 22). Н.И. Рябов детально описывает взаимоотношение пород разреза (доломитов, лидитов, «глинистых сланцев», «шунгитов»), структуру

месторождения (сложную складчатость, «перематость и осложненность мелкими, но многочисленными складчатыми формами как по простиранию, так и по падению» основного промышленного пласта, «куполовидные формы, по своим размерам значительно превосходящие мелкие вторичные складки»), впервые высказывает гипотезу о происхождении Шуньгского месторождения путем миграции ОВ. Он так описывает основные разновидности «шунгитов. «2-я разность обладает мелкой параллелепипедальной отдельностью и серым графитовым блеском. Величина отдельности колеблется от 0,4x0,5x0,4 см, иногда несколько больше – до 1x0,5x5 см. Такое сложение... в особенности при очень мелкой отдельности, напоминает, в известной степени, внешнее сходство его с антрацитом. Зольность 2-й разности колеблется от 30 до 50%. 3-я разность лишена блеска, не обладает какой бы то ни было правильной формы отдельностью и представляется серовато-черной плотной породой, в некоторых случаях с ощущением очень тонкой зернистостью. Зольность ее высока, обычно выше 50%... В образцах с зольностью выше 60% появляется сланцеватое сложение... 60% золы и было принято нами за предельное содержание ее в шунгите... 2-я и 3-я разность шунгита не отграничиваются резко одна от другой ни в вертикальном, ни в горизонтальном направлениях. 3-я разность представляет собой разнообразные по величине и форме включения в наиболее развитом шунгите 2-м. ... Линзы, гнезда и пропластки шунгита 3-го самым различным образом, не укладывающимся в рамки какой бы то ни было закономерности, сочетаются с шунгитом 2-м... В совершенно аналогичных по форме, но несколько меньшей величины и также незакономерно распределяющихся по пласту включениях, наблюдается серый кристаллический доломит, в литологическом отношении совершенно тождественный с подстилающими и перекрывающими шунгит доломитами... Блестящая разность шунгита является, по-видимому, пестрым в отношении золы материалом (доли % и до 20%)... В данный момент можно выделить два типа... 1 – сплошную с тонким раковистым изломом и 2 – с тонкопараллелепипедальной отдельностью, совершенно такой же как и во 2-й разности» (Рябов, 1933б, с. 33, 34). «...Состав органической массы 2-й и 3-й разностей шунгита, а также сланцев, более или менее одинаков и постоянен. Обращает на себя внимание особенно малое содержание Н в органической массе всех их, для шунгитов же в среднем около 1%... Постоянное содержание Н в них (в шунгитах – 2, 3) дает больше оснований рассматривать органическую массу обоих, наиболее распространенных, разностей шунгита, как сложное органическое соединение, а не как аморфный углерод. По степени полимеризации органической массы шунгита они должны занимать, по-видимому, промежуточное положение в ряду антрацит-графит... Что же касается золы шунгита (2-го), то ее влияние на топливные свойства обуславливается, по-видимому, не столько количеством золы, сколько главным образом равномерным мелкодисперсным характером распределения ее в органической массе» (Рябов, 1933а, с. 13, 14). Это и объясняет «очень слабую эффективность различных методов обогащения». Далее Н.И. Рябов пишет: «В связи с намечающимся в настоящий момент использованием шунгита в металлургии, необходимо отметить, что помимо высокой зернистости – в среднем 4,5-5% - шунгит включает в себе и другие вредные компоненты, как, например, Р и As» (Рябов, 1933а, с. 16). Содержание V₂O₅ в золе «шунгита 2-го и 3-го» непостоянно и колеблется соответственно в пределах 0,21-1,15 и 0,27-0,64%, а в золе «глинистого сланца» от 0,20 до 1,15%.

В 1932 г. уже было ясно, что разведочные работы должны были опираться на некую модель формирования месторождений. «Очень важно подойти к вопросу генезиса второй разновидности шунгита для направления поисковых работ, т.к. есть основание рассматривать ее как материал, образованный тем же путем, что и первая, т.е. путем метаморфизма бывших когда-то жидких битумов. Т.е. возможна методика поисков, аналогичная методике поисков нефтяных месторождений. В этом случае особое внимание будет обращено на выявление антиклинальных структур в шунгитоносных породах с последующим их разбуриванием» (Тимофеев и др., 1934, с. 345).

В 1948 г. Н.И. Рябов (Рябов, 1948) возвращается к анализу материалов разведки 1932-33 гг. Обращается внимание на некоторые характерные особенности строения Шуньгского месторождения: на локальное утолщение и пережимы, ветвление, непараллельное залегание верхнего и нижнего пласта; на многочисленные будины доломитизированных известняков, располагающиеся на разных гипсометрических уровнях; на наличие мелкой складчатости, создающей волнисто-гофрированную поверхность пласта; на отсутствие в ряде мест какой-либо закономерности в переходах от высокоуглеродистых пород к менее углеродистым; на следы течения вещества; на резкие границы между «шунгитами», доломитами и лидитами. Уточняется, что ОВ, накопленное одновременно с глинистым материалом на дне мелководного водоема, вероятно, в прибрежной части моря, постепенно преобразовывалось в жидкие, легко подвижные и вязкие ОВ. При увеличении давления вышележащих пород наиболее подвижные ОВ «выдавливались и поднимались из более уплотненных нижних слоев в менее уплотненные – верхние» (Рябов, 1948, с. 6), т.е. переходили из слоя в слой. Следовательно, уже в диагенезе шло разделение ОВ по его миграционной способности. В период складчатости миграция ОВ по вертикали была затруднена из-за уплотнения пород, поэтому жидкие ОВ перемещаются внутри одного слоя и устремляются в наиболее высокие части возникающих складчатых структур, к сводам антиклинальных складок за счет давления между апикальными и краевыми частями антиклинальных складок. И в том, и в другом случае предполагается *обособление* ОВ от минеральной части пород. «При воздействии диабазов часть дистиллятов, и, вероятно, большая, были газами, часть же – жидкостями» (Рябов, 1948, с. 8). «...Равномерное распределение и тесное смешение с минеральными частицами органического вещества как в шунгите (2-ом и 3-ем), так и в глинистых сланцах и отсутствие в них каких-либо структурных элементов, какие наблюдаются, например, в углях, являются достаточно убедительными доводами в пользу предположения о жидкой консистенции

органического вещества шунгита и глинистых сланцев в дометаморфическую фазу формирования месторождения» (Рябов, 1948, с. 9).

Одновременно с разведкой Шунгского месторождения Л.Я. Харитоновым в 1932 г. проводятся поисково-съемочные работы на «шунгит» в районе Спасской губы, на о. Лычном (оз. Сандал), в районе Кондостроя (г. Кондопога) (Харитонов, 1932); В. Сеченовым - на восточном берегу Онежского озера (Сеченов, 1933); в районе д. Фоймо-губа и в Туломозерском районе. На 1933 г. помимо разведочных работ на месторождении Шуньга планируются поисковые работы в районах: с. Кузаранда - Толвуя, Шуньга – Кяппесельга, Кяппесельга – Кондопога (Резолюция., 1933, с. 48). В 1933 г. проведены полномасштабные работы по гидрогеологии Шунгского месторождения (Ткаченко, 1933), завершены горные и буровые работы, подсчитаны запасы.

Появившиеся в конце 1932 г. данные о невозможности использования «шунгита-2 и 3» в качестве минерального топлива без разработки топков специальной конструкции явились причиной резкого сокращения разведочных работ, а в 1933 г. - их полного прекращения. Подсчитанные по категории A_2 запасы месторождения составили 2 384 225 тонн, из них 2-ой разности 1 680 108 и 3-ей разности 704 116 тонн; запасы V_2O_5 в золе 2-ой разности составляют 3869 и в золе 3-ей разности 1 369 т тонн (Рябов, 1933а, с. 45, 46)

Разведочные работы в условиях плохой обнаженности могли быть более эффективными, если бы использовались геофизические методы. В 1932 г. В. М. Тимофеевым ставился вопрос о необходимости применения электроразведки (Теннер, 1933), однако из-за отсутствия средств это предложение не было реализовано.

Почти одновременно с организацией разведочных работ на месторождении закладывается карьер для его промышленной отработки («Шунгский рудник»). По договору с трестом «Шунгит» научно-исследовательские институты в период с 1931 по 1935 гг. проводят активные технологические испытания «шунгитов», причем основной объем добычи и последующих испытаний приходится на 1932 г. Так, за год было добыто из старых выработок (штолен) 5949 тонн второй разновидности и 34,3 тонны первой разновидности «шунгита»; для работ на месторождении были привлечены 207 человек, из них 68 специалистов из Америки (Фейгин, 1932).

Поражает размах исследований по энергетическому использованию «шунгита-2». Эксперименты проведены на «чистом шунгите» и на смесях «шунгита» с донецким углем марки «Г» и «ПЖ», в топках различных конструкций на ленинградском заводе «Красный путиловец», «Ижорский завод, на ленинградской мусоросжигательной станции, в топках Северной судостроительной верфи, в котельной второй ГЭС и Кировского завода. Признано нерациональным сжигание «шунгита» в антрацитовых топках вследствие трудностей его разжигания и растрескивания, шлакования золы (Рембашевский, 1958, с. 123). Достаточно устойчивое горение в антрацитовых топках получалось только при добавлении 30-50% донецкого угля, правда, при этом паропроизводительность была несколько понижена, а обслуживание топков очень трудоемкое. Экономические расчеты по использованию «шунгского топлива» показали, что сжигание его будет рентабельным, если отпускная цена составит 3–5 рублей за тонну, в то время как реальная стоимость его в 1932 г. была 30 рублей за тонну. Такое топливо можно рассматривать только как местное (Потулов 1933). Обнадеживающие результаты были получены лишь в порошковой топке на заводе «Красный путиловец» и в установке с жидким шлакоудалением, специально разработанной на фабрике «Красный ткач». Это направление технического использования не было закончено, поскольку, как стало известно из разведочных данных, запасы 2-ой разновидности «шунгитов» оказались скромными, а потери при разработке месторождения прогнозировались большие.

Н.А. Орлов в 1934 г. пишет: «трудно объяснить, почему до сих пор так упорно держались мнения о шунгите, как о новом заманчивом виде топлива: и история его образования, и те данные, правда немногочисленные и несистематические, которые дают химические исследования, не могут служить предлогом для утверждения названного взгляда» (Орлов и др., 1934). На первой Карельской геологоразведочной конференции, открывшейся 29 ноября 1932 г. С. Галкин (Галкин, 1933, с. 37, 38) говорит: «Может ли трест Шунгит сейчас настаивать перед ленинградской промышленностью на употреблении шунгита, как топлива? Я бы сказал, что ни в коем случае; мы даже не имеем права это сделать, потому, что при ничтожных запасах шунгита в 1 146 000 т по кат. А+В мы предлагать его Ленинграду, конечно не можем.... По постановлению Союзного совнаркома надо было дать 10 новых месторождений... При большой сложности и серьезности задачи поисков шунгита, во всех поисковых отрядах поиски ведутся работниками, не соответствующими своему назначению вследствие малой квалификации и ответственности». На этой же конференции в докладе Т.Н. Пономарева говорится, что «шунгит для сжигания требует специальной конструкции топочных устройств, а между тем имеющиеся запасы не могут оправдать передельку существующих топков...Высокая зольность ограничивает радиус транспортировки шунгита, который можно расценивать лишь как топливо с местным применением...» (Теннер, 1933, с. 44). На конференции прения заканчиваются выступлением секретаря Ленинградского Облисполкома и Карело-Мурманского Комитета. Он «категорически заявляет, что шунгит как топливо нужен Ленинграду, который не остановится и перед реконструкцией топочного хозяйства, если получит достаточные запасы шунгита... Ленинград делает заказ не на 1 млн. т шунгита, а на десятки миллионов. Тов. Мильнер обращается с просьбой к разведчикам в скорейшее время дать этот социалистический подарок Союзу...» (Теннер, 1933, с. 46).

Главным результатом работ 1933 г. явилось осознание того, что «шунгит 2-ой», с которым в основном связывали решение топливной проблемы Ленинграда, достаточно редко встречается среди углеродистых сланцев Карелии. Это явилось основной причиной ликвидации в 1935 г. треста «Шунгит».

Положительно оценивались результаты экспериментов 1932 г. на ленинградских заводах «Электросила», «Салонин», на «Ижорском заводе» и на «Трубном заводе» по воздушной и воздушно-паровой газификации «шунгита» в промышленных генераторах и в лабораторных установках. При воздушной газификации в составе газа присутствовал CO_2 , CO , H_2 , CH_4 , N_2 (Сиверцев, 1957, с. 36); теплотворная способность газа 810–925 ккал/м³; при воздушно-паровой газификации доля CO составляла около 32%, H_2 27,9–33,2%, теплотворная способность до 2000 ккал/м³. Качество газа не уступает газу, получаемому из высокосортных углей; при газификации не образуются жидкие продукты; газ имеет калорийность, достаточную для отопления коротко-пламенных печей; углерод используется лишь на 47–50%. Для промышленного использования «шунгита» необходимо реконструировать существующие газогенераторы и создать приспособления для более мощного золоудаления, желательного в жидком состоянии.

В этот же период предложено использовать «шунгиты» в качестве противопригарных красок в металлургии. Испытания проведены на заводах «Ленстанколите» и «Трудовые резервы» г. Ленинграда. Показано, что «шунгитовая краска», состоящая из размолотой породы до крупности не более 100 меш, небольшого количества бентонита и связующих – кормовой патоки или сульфитной барды, позволяет получать чугунное литье с чистой поверхностью, соответствующей краске, изготовленной на графите. В ряде случаев отливки были даже более чистыми (Сиверцев, 1957, с. 36).

Институтом прикладной химии (г. Ленинград) в 1932 г. проведены опыты по извлечению ванадия и алюминия из золы «шунгита-2» (Докладные записки..., 1935; Сиверцев, 1957). Зола из обычных топок оказалась непригодной для экспериментов, поскольку содержала большое количество остаточного углерода (12–30%), поэтому необходимо было дополнительно выжигать углерод, доводя его содержание до 0,1–0,2%. В золе содержание V_2O_5 составляло 0,26–0,55% и от 9,5 до 13,69 Al_2O_3 , для лучшей из трех методик их выход соответственно составил 78% и Al_2O_3 75%.

В институте «Механобр» в 1932 г. проводились работы по механическому обогащению «шунгитов» с целью получения малозольного сырья для извлечения ванадия (Докладные записки..., 1935; Сиверцев, 1957). Использовались методы ручной разборки «рядового шунгита» и «блестящего шунгита», дробление с последующим рассевом на фракции, и с использованием отсадочных машин, а также обогащение методом флотации и в тяжелых жидкостях. В результате констатируется, что процесс обогащения затруднен из-за «весьма тонко вкрапленных минеральных примесей; следует проводить обогащение только «рядового шунгита» и без дробления породы перед обогащением; не удается получить концентрат из «рядового шунгита» с зольностью ниже 29% (выход всего 6–7%); ванадий концентрируется в «углеродном веществе шунгита». В экспериментах использовано 12,4 тонны «шунгита».

На Онежском заводе в 1932 г. проводились успешные опыты по использованию «шунгита-2» в качестве топлива для вагранок при чугунном литье (Борисов, 1956), т.е. в качестве заменителя кокса. В более поздний период (1954 г.) А.Г. Рембашевским на этом же заводе были специально организованы опытно-промышленные плавки уже на строго научной основе (Рембашевский, 1958). «Шунгит» предварительно проходил тепловую обработку для перевода его в термически устойчивую форму. Для плавки использовались смеси из «термошунгита» и литейного кокса. Получен легированный ванадием чугун с более высокими механическими свойствами по сравнению с чугуном, выплавленным на одном коксе. Реакционная способность кокса «шунгита» изучена в лабораторных условиях во Всесоюзном научно-исследовательском институте по переработке сланцев в 1957 г. (Сиверцев, 1957). Кокс, полученный при прокаливании «шунгита» с зольностью 36,7–38,7% в токе азота, обладал достаточно хорошей реакционной способностью по отношению к углекислому газу» и к парам воды.

В Институте прикладной химии г. Ленинграда по договору с трестом «Шунгит» в 1932 г. проведены также работы по выяснению возможности использования порошков из «шунгита» с зольностью 11,63% («блестящая разновидность») в качестве наполнителя для микрофонов (Сиверцев, 1957). В качестве подготовительных операций использовалось дробление и обжиг при температуре от 800 до 1480 °С и дополнительное хлорирование для уменьшения зольности. Сделан вывод о пригодности материала для приготовления микрофонных порошков любого сорта.

Графитирование «шунгита 2-ой разности» в институте проводились в лабораторных условиях (Бакашева, 1933). Графит обладал скрытокристаллической структурой большой дисперсностью и по внешнему виду напоминал природный графит Курейского месторождения. В процессе графитирования происходило и удаление золы. Полученный графит использовался для экспериментов по созданию элементов питания (батарей) и щелочных аккумуляторов. Результаты оцениваются как весьма положительные.

В этом же институте в 1933 г. выполнены испытания графитированного «шунгита» с зольностью 0,43% для получения коллоидной смазки. Технология ее получения включала: измельчение в водной среде и в присутствии органического стабилизатора, классификацию в отстойниках, обезвоживание и сушку, растирание в шаровой мельнице с маслом и в присутствии стабилизатора, центрифугирование. Получен высокодисперсный препарат по стоимости, «по-видимому, будет не выше обычных расходов по изготовлению смазки на основе графита» (Сиверцев, 1957).

Таким образом, в 1931–32 гг. наметились два основных направления (табл. 1) возможного практического применения «шунгитов» – топливное и сырьевое: производство желтого фосфора, ферросилиция, чугуна, электродов, карманных батарей, графита, микрофонных порошков, цемента, кислотоупорных материалов для

химической промышленности, абразивных и строительных материалов, черного пигмента; использование в качестве пробирного камня (лидиты), удобрения (Бакашева, 1933; Борисов, 1956; Сиверцев, 1957).

В работе Н.А. Орлова и др. (Орлов и др., 1934) приведены результаты первых детальных геохимических исследований состава «шунгитов» I–III разновидностей. Установлена связь Mo, Ni с шунгитовым веществом, высказано предположение о прижизненном накоплении V и Ni «морскими растениями и животными». Фиксируется характерная особенность «шунгитов-1» - большее содержание Ni в расчете на органическое вещество по сравнению с «шунгитами-2 и 3», объясняемая большей подвижностью никеля при возгонке углеводородов. Отмечается большое сходство «шунгита –1» с антраксолитами по внешнему виду, по характеру залегания и химическому составу. По мнению авторов, доказательством жидкой консистенции органического вещества сланцев в дометаморфическую фазу формирования месторождения может служить «обогащение шунгитовым веществом верхних частей крыльев складок и равномерное смешение с минеральной частью пород». В более поздних работах В.А. Успенского с соавторами все проявления «шунгитов-1» называются антраксолитами (Успенский и др., 1964) и включаются в единую систематику природных битумов.

Таблица 1. Основные направления исследований 1931–1960 гг. по практическому использованию шунгитоносных пород

Направление исследований	Условия испытаний	Оцениваемый результат
1. Использование в качестве топлива	а) Ручные колосники	–
	б) Механические цепные решетки	–
	в) Переталкивающие механические решетки	–
	г) Сжигание в виде пыли	+
	д) Сжигание в лотковой топке	+
	е) Сжигание в специально сконструированной топке с жидким шлакоудалением	++
2. Газификация	ж) Сжигание в вагранке	+
	а) Получение генераторного газа в генераторе с плоской решеткой	–
	б) То же – в генераторе «Гильгера»	+
	в) То же – в генераторе «Корпели»	–
	г) То же - в генераторе «Пинча»	–
	д) Получение водяного газа в генераторе с плоской решеткой завода «Электросила»	+
3. Использование в качестве сырья для производства	е) То же - завода «Салолин»	+
	а) желтого фосфора	++
	б) искусственного графита	+
	в) коллоидных смазок	+
	г) электродов	+
	д) батарей электропитания	+
	е) микрофонных порошков («шунгит-1»)	+
	ж) чугуна	++
	з) ферросилиция	++
	и) извлечения из золы ванадия, молибдена, силикогеля	+
	к) добавок к цементу	+
л) удобрения	+	
м) кровельных материалов	+	
4. Обогащение	Механическое обогащение «шунгита-2 и 1	–
5. Хлорирование		–
6. Строительств	Облицовочный материал	++

Примечание. Таблица составлена по данным работ: Труды..., 1933; Докладные записки..., 1935; Борисов, 1956; Сиверцев, 1957. Минус – отрицательный результат, плюс - положительный, два плюса - весьма положительный результат.

Первая дебаграмма «шунгита» получена С. Конобеевским в 1929 г. В переводе А.К. Болдырева и др. (Болдырев и др., 1937, с. 18) основные результаты этих исследований заключаются в следующем: «...рентгенограмма обладает многими линиями, из которых некоторые совпадают с линиями графита. Характеристична первая сильная линия снимка шунгита, которая вполне аналогична интенсивной линии (002) графита. Она представляет отражение второго порядка на плоскости базиса решетки графита. Большинство других линий графита (111), (004), (310), (312) или слабо выражены, или совершенно отсутствуют. Однако они появляются после того, как шунгит обработан концентрированной H₂SO₄... что говорит за родство решеток шунгита и графита». В 1933 г. П. Боровский в связи с изучением возможности обогащения «шунгита» в институте «Механобр» исследует структуру основных его разновидностей. Полученные дебаграммы порошков и пластинок позволили сделать следующие выводы: «Наиболее характерные линии графита совпадают с большой точностью с наиболее интенсивными линиями шунгита. Часть графитовых линий отсутствует на рентгенограммах шунгита, две графитовые линии (110) и (111) слиты в одну». По формулам Шерера и Лауэ-Брилли определен размер кристаллитов (среднее $1,2 \cdot 10^{-6}$ см). Отмечается близость структуры

шунгита первой разновидности со структурой шунгитов второй и третьей разновидности обработанных плавиковой и азотной кислотой. Получено «резко неоднородное по толщине диффузионное кольцо, относящееся к кристаллографическим плоскостям (001) ... что указывает на наличие некоторой действовавшей в определенном направлении силы, давления при растяжении» (Боровский, 1933, с. 7). В этом же исследовании определены основные минералы-примеси в шунгитах: β -кварц, пирит, доломит, линейные размеры кварца – 1-5 мкм, во второй разновидности выявлены 3 диффузных ореола, близкие к аморфному кварцу.

В 1935 г. А.К. Болдырев и Г.А. Ковалев (Болдырев, Ковалев, 1937) выполняют более тщательное исследование структуры «шунгита» наряду со структурой графита, антрацита и каменного угля. Отмечается, что более слабые линии графита у антрацита и шунгита (первой разновидности) отсутствуют, а «близко стоящие пары более сильных линий сливаются в одну с максимумом в промежутке» (Болдырев, Ковалев, 1937, с. 21). Рассчитанный средний размер кристаллитов составил 22,5 Å (по формуле Шерера) и 15,3 Å (по формуле Лауэ). Введено понятие коэффициента графитации углей и шунгита (относительное содержание кристаллического графита), для последнего он равен 62%. Выявлена связь степени графитации и размеров кристаллитов углей с химическими свойствами и с уровнем метаморфизма углей и их генезисом.

В 1951 г. В.И. Касаточкин и др. (Касаточкин, 1951) провели уже электронно-микроскопическое и рентгенографическое исследование основных петрографических составляющих углей, находящихся на разных стадиях катагенеза и метаморфизма, одновременно изучен также «шунгит» Шуньгского месторождения. Установлено, что шунгит, как и антрацит, дает интерференционные полосы, близкие к линиям графита (002), (100), (004) и (110). Первый и третий максимумы обусловлены межмолекулярной интерференцией и свидетельствуют об образовании пакетов параллельных атомных сеток углерода, отличающихся от графита углом поворота вокруг направления, перпендикулярного к плоскости сеток; второй и четвертый максимумы – результатом внутримолекулярной интерференции на плоских атомных сетках углерода. Рентгенограмма «шунгита» ближе всего совпадает с витреном гумусовых углей. Преобразование молекулярной структуры витрена при метаморфизме представлено как переход пространственного полимера органического вещества в плоский полимер углерода.

В сообщении Ф.Ю. Левинсона-Лессинга еще в 1885 г. приводились сведения о своеобразных черных почвах Олонецкого края, на которых местные жители получали хорошие урожаи зерновых; он называет почвы «quasi-черноземом». В конце 30-х годов прошлого века и в более позднее время М.А. Тойкка (1946) провел специальные агрономические опыты. Выяснилось, что при выветривании шунгитоносных пород освобождаются калий, фосфор, ванадий, медь, никель, молибден, кобальт, которые усваиваются растениями. Помимо этого отмечается, что черный цвет почв, определяемый шунгитовым веществом, способствует раннему снеготаянию и создает равномерный, в течение суток, тепловой режим; в почве, формируемой из разрушенных шунгитоносных пород, мало глинистого материала, поэтому структура почв хорошо проницаема для воздуха. По мнению В.И. Волковой, самостоятельную ценность представляют шунгитоносные доломиты, которые можно использовать в качестве местного удобрения (Шунгиты Карелии., 1975, с. 216).

В 1941 г. Б.Ф. Мэрфи, а затем К. Ранкама (Rankama, 1948) в своих работах приводят первые определения изотопного состава «углерода жильного» из месторождения Шуньга. Эти данные К. Ранкама сопоставил с результатами анализа углерода метеоритов, изверженных пород, карбонатов, горючих сланцев, нефти и сделал вывод о том, что шунгитовое вещество образовано при участии организмов и что его миграционные формы являются продуктом преобразования пелитовых сланцев с ОВ.

Помимо упоминавшейся уже работы Н.И. Рябова 1948 г., следует отметить отечественные и зарубежные публикации, в которых либо имеются сведения о шунгитоносных породах, либо они полностью посвящены этой проблеме: Судовиков Н.Г. (1937), Л. Локка (Lokka, 1943), В. Мармо (Marmo, 1953).

Первая монографическая работа, посвященная «шунгитам» Карелии, вышла в 1956 г. (Борисов, 1956). В ней П.А. Борисов привел краткие сведения по истории их исследования, области возможного практического использования и высказал свое представление о генезисе пород. Накопление ОВ проходило «в обстановке стоячих мелководных водоемов», где интенсивно развивалась примитивная жизнь, преимущественно водоросли. ОВ и минеральный осадок накапливались в «форме песчано-глинистых масс», «донные осадки постоянно обогащались растительными остатками богатой флоры». В дальнейшем эти осадки превращались в «сапропели» и «битуминозные» породы, а ОВ преобразовывалось в «чисто углеродистый материал шунгит». В пользу такой трактовки приводятся геохимические данные более ранних исследований, изотопные данные К. Ранкама. «Из шунгитсодержащих сланцев углеродистое вещество в форме вторичного минерала шунгита выносилось горячими растворами» вместе с кальцитом, пиритом, гюмбелитом – это шунгит I (первой разновидности). Шунгитсодержащие породы названы осадочно-метаморфическими, отнесены к нижнему протерозою, их формирование шло на фоне напряженной вулканической деятельности. П.А. Борисов создает первую классификацию «шунгитов» (см. раздел). В монографии сделано очень важное заключение «...шунгиты Карелии по своей природе являются комплексным минеральным сырьем» (Борисов, 1956, с. 83). Эта работа П.А. Борисова, имеющая своей основной целью привлечь внимание на потенциально ценное, но невостребованное полезное ископаемое, относится к жанру изданий для широкого круга читателей. Одновременно ее можно считать работой, в которой подведена некоторая черта под первым, условно, столетним периодом изучения «шунгитов» Карелии. К этому же виду можно отнести и работу А.П. Сиверцева (Сиверцев, 1957).

Систематическое изучение шунгитонесущих пород началось в 1962 г, когда в Институте геологии (ИГ) Карельского филиала АН СССР была образована специализированная «лаборатория шунгитов» (Ю.К. Калинин). Наиболее значимые публикации специалистов Института геологии и других научных и производственных организаций России и зарубежных стран проанализированы в соответствующих разделах.

ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Термин *шунгиты* в настоящее время является многозначным, географическим (местным) и не научным термином: так называют все породы, содержащие любую концентрацию *шунгитового вещества*; одновременно им обозначают разнообразные проявления твердых битумов (антраксолитов). Термин, к сожалению, излишне широко используется в научных публикациях по геологии, геохимии, физике, геофизике, технологии.

В «Советском энциклопедическом словаре» 1986 г. можно прочитать: «*Шунгит – минеральное вещество, состоящее из аморфного углерода и сильно диспергированного графита, с примесью неорганических веществ. Продукт воздействия интрузивных пород на битуминозные осадки. Черный, блестящий, твердость около 4, плотность 1848-1980 кг/м³. Заполнитель для легкого бетона (так называемый шунгизит)*». Очевидно, что определение, исключая последнее предложение, относится к шунгиту-1 (по классификации П.А. Борисова, 1956) или к миграционному метаморфизованному битуму, к антраксолиту. Правда, здесь не видно разницы между шунгитом и шунгизитом.

В. Рык и А. Малишевская пишут в «Петрографическом словаре» (1986, с. 550): «*Шунгиты, шунгитовые породы – горные породы, слабометаморфизованные, состоят из плотного угля (96-99%) водорода и других элементов (O, 5-1%); характеризуются более высокой степенью упорядочения структуры угля, чем антрацит, и менее высокой, чем. Здесь шунгит и шунгитовая порода – это одно и то же, т.е. малозольный уголь.*

В «Геологическом словаре» (1973) дано сразу два определения: 1. «*Шунгит (по поселку Шуньга, Карелия) – минерал (?), содержащий 93-98% С и до 3-4% соединений Н, N, O, S, H₂O; в золе содержатся V, Ni, Mo, W, Se, As. Промежуточный продукт между аморфным углеродом и графитом. Содержит кристаллическую фазу в виде тонкодисперсного графита. Черный. Блеск сильный полуметаллический. Тв. 3,5-4. Уд. в. 1,84-1,98. Продукт метаморфического воздействия интрузивных пород на битуминозные осадки*». 2. «*Шунгиты (по пос. Шуньга, близ Онежского оз.) – богатые высокометаморфическим органическим веществом породы протерозойского возраста. Содержат включения антраксолита, явно генетически связанного с органическим веществом вмещающих пород. Своеобразие этих древнейших представителей высокометаморфизованных каустобиолитов послужило основанием для присвоения им особого названия. Антраксолитовые включения получили название I разности шунгитов, вмещающие антраксолит горные породы типа высокометаморфизованных углей и горючих сланцев называют II (и III) разностью III. В применении к антраксолитам высшей степени метаморфизма термин III. приобрел общеклассификационное значение: III. Именуются антраксолиты, содержащие С 91-99%, Н – менее 1% (обычно до 0,5). Цвет черный, излом раковистый, блестящий, тв. 3--4. Уд. Вес 1,8-2,0. Обладают значительной электропроводностью*».

Не ясно, почему после слова «минерал» стоит вопросительный знак (?); в чем принципиальная разница между *шунгитом* в п. 1 и *антраксолитом* в п. 2. Если предположить, что первое определение характеризует *шунгитовое вещество* пород, тогда почему в п. 2 упоминаются породы «богатые высокометаморфизованным органическим веществом» и одновременно антраксолиты. Наконец, почему обязательно вмещающими для антраксолитов породами названы *угли и горючие сланцы* (шунгиты II и III)?

В этом же словаре есть определение антраксолитов: «*Антраксолиты – групповое классификационное название антрацитоподобных битумов высшей степени метаморфизма. Термин введен канадским исследователем Э. Чэпменом в 1871 г. Нерастворимы в хлороформе и др. аналогичных растворителях, при нагревании не плавятся и не дают жидких продуктов разложения; выход беззольного кокса выше 90%. Излом раковистый, блестящий; уд. в. 1,30-2,00; тв. от 2-3 до 4,5. Содержит Н от десятых долей процента до 4-5%, С выше 90%. Встречаются в виде мелких жильных включений и гнезд обычно в сочетании с магматическими породами и минералами гидротерм. генезиса. Различают А. низшие и высшие (шунгиты)*».

К антраксолитам отнесены твердые битумы, завершающие естественный ряд метаморфического преобразования нафтидов или нафтоидов. Следовательно, термин *шунгит* в такой трактовке – это лишний термин. Добавим, что хронологически термин *антраксолит* предложен раньше термина *шунгит*.

В справочнике С.Г. Глебашева «Шунгит» 1998 г. содержащем, сведения и термины *рекомендательного* характера, можно прочесть следующее: «*Шунгит – элементарный углерод с метастабильной глобулярной надмолекулярной структурой*». Во-первых, в состав шунгитового вещества постоянно входят Н, О, N, S, V, Ni и др. элементы. Во-вторых, метастабильность прежде всего характеристика молекулярной структуры. Далее: «*Основной компонент шунгита – углеродное вещество (УВ)...рентгенографически УВ гетерогенно. Установлено не менее пяти структурных модификаций УВ – от битумоидов до графита – среди которых преобладает шунгитовая модификация (30-98% состава УВ для разных руд)*». Здесь уже очевидна серьезная путаница. Получается, что битумоиды являются шунгитом (?!), шунгит одновременно и углеродное вещество и элементарный углерод. «*Известны два промышленных типа месторождений шунгитового сырья: благороднометалльно-шунгитовый... Зажогинская группа месторождений в Карелии... и шунгит-платиноидно-золотосульфидная... месторождения Восточного Казахстана*». «*Подземным способом обрабатываются*

глубокозалегающие пологие залежи (Карелия)...». И в других местах справочника содержатся подобные абсурдные, неправильные или неточные данные.

Определение *шунгита* и *шунгитоносных пород* содержится и в работе Шванова В.Н. и др. (Шванов и др., 1998, с. 264): «*Шунгит – групповое географическое название высокоуглеродистых пород, относящихся к разным надклассам углеродных некарбонатных пород: 1) Шунгит жильный – черная твердая блестящая порода, представленная наиболее высокоуглеродистой разностью минерала антраксолита (C = 96-99%), H = 0,2-0,5%), относится к классу неуглеводородных пород надкласса битумолитов; 2) шунгит пластовый – осадочная порода, более чем на 50 об. % состоящая из углеродистых минералов, вероятно группы альгинита, утратившая биоморфную структуру и обладающая скрытокристаллитовой структурой; относится к классу сапропелитов надкласса карболитов*». В определении сделано важное уточнение через дополнительную характеристику (жильный, пластовый); принимается, что в породе содержится не миграционное ОВ, т.е. не антраксолит (не шунгит) в трактовке (1), а сапропелитовое органическое вещество; многозначность термина *шунгит* сохраняется; здесь минералоид (не минерал!) шунгит назван породой

В некоторых научных публикациях сохраняется также термин *антрацит* по отношению к высокоуглеродистым разновидностям пород и даже по отношению к антраксолиту месторождения Шуньга. Так, в работах И.Б. Волковой и М.В. Богдановой (1983, 1985), приводятся научные доводы в пользу принадлежности пород к гумолитам. Одновременно с этим используются термины *шунгит-II разности*, *шунгит-I разности*, *блестящая разность шунгита*, *полуматовые*, *полублестящие*, *тусклоблестящие угли* (Волкова, Богданова, 1985, с. 94).

Зарубежные авторы (Khavari-Khorosani et al., 1979), вводят собственные термины для обозначения антраксолита и высокоуглеродистой породы - *bright shungite* и *dull shungite*.

Хронология становления терминов в исследовании шунгитоносных пород

Первые классификационные определения «шунгитов» даны С. Конткевичем в 1878 г. при изучении месторождения Шуньга (Конткевич, 1878). Углеродистые образования, которые предположительно могли служить заменителем каменного угля, подразделялись на 3 разновидности: 1) черная порода с интенсивным алмазным блеском; 2) серая порода с графитовым блеском и параллелепипедальной отдельностью; 3) матовая порода.

Термин *шунгит* введен А.А. Иностранцевым в 1884 г. (Иностранцев, 1884) для обозначения только блестящей разновидности (первой по С. Конткевичу), выделенной в особый минеральный вид, трактуемый как «новый крайний член в ряду аморфного углерода».

В.М. Тимофеев в 1924 г. приводит развернутое определение *шунгита* «...шунгит в виде своей блестящей разности встречается как жильный минерал, парагенетически связанный с кальцитом, стронциано-кальцитом, пиритом и другими вторичными минералами...» (Тимофеев, 1924, с. 113). Он «...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 не имеет ничего общего с обычными углями, а сближается в этом отношении с группой антраксолита и альбертита, встречающихся в аналогичных условиях и представляющих крайние продукты изменения битума» (Там же, с. 115); «шунгит... самостоятельная разность аморфного углерода, как это было предложено проф. А.А. Иностранцевым и позднее более широко развито акад. Вернадским» (Там же, с. 116).

Несмотря на эти исчерпывающие определения миграционного *шунгита*, условное деление полезного ископаемого месторождения Шуньга на три разновидности закреплено В.И. Крыжановским в 1931 г. (Крыжановский, 1931а). Первая из них названа шунгитом-1 (Ш-I), вторая – шунгитом-2 (Ш-II) и т.д. При этом автор соглашается с В.В. Аршиновым (1914) и с В.М. Тимофеевым (1924) в том, что Ш-I является антраксолитом – «продуктом возгона легких, летучих углеводородов, полимеризовавшихся затем в твердую черную блестящую разновидность...» (Крыжановский, 1931а, с. 961). Шунгит-II и Ш III В.И. Крыжановский считал полными аналогами шунгита-I, имеющими лишь более высокую зольность. Предполагалось, что в качестве источника миграционного ОВ при образовании шунгита-II и Ш III служили подстилающие их битуминозные отложения.

Н.И. Рябов справедливо критикует принятое деление, поскольку находит признаки, указывающие на то, что блестящая разность (Ш-I) – «это без сомнения образовавшаяся в наиболее позднюю стадию формирования месторождения, т. е. (она) не должна называться первой» (Рябов, 1933б, с. 33). Отмечается, что состав углеродистого вещества шунгитов-II, Ш III и других пород (сланцев) близок к постоянному. Присутствие водорода, по мнению Н.И. Рябова, дает право рассматривать вещество как *сложное органическое соединение*. Найдены многочисленные признаки формирования пород (Ш-II, Ш III) при участии миграции (выдавливании) ОВ из нижележащих горизонтов в выше лежащие и накапливании в сводах антиклинальных складок. Таким образом, Н.И. Рябов считал, что «блестящая разность шунгита... не должна быть обозначена 1-й разностью, а для обозначения номерами остальных двух разностей – просто нет достаточных геологических обоснованных данных». Тем не менее, «предложенная В.И. Крыжановским классификация шунгита в силу своей простоты укоренилась и стала общеизвестной, поэтому мы сохранили ее в описаниях буровых скважин, сохраняем ее и в тексте настоящего отчета» (Там же, с. 33).

П.А. Борисов (Борисов, 1956), не анализируя сомнения Н.И. Рябова, расширил объем термина *шунгит*. В его классификации шунгитоносные образования делятся уже на 5 разновидностей (шунгит-I, II,...V) в зависимости от содержания $C_{нк}$: I – природные битумы, находящиеся на стадии метаморфизма, соответствующей высшим антраксолитам и содержащие $C_{нк} > 95\%$; II–V – это метаморфические горные породы разного генезиса (осадочные, вулканогенно-осадочные, хемогенные): шунгиты-II – 35–70%, шунгиты-III – 20–35%, шунгиты-IV – 10–20% и шунгиты-V – <10% $C_{нк}$.

В «химико-генетической классификации» 1975 г. Л.П. Галдобиною и др. кроме содержания $C_{нк}$ в качестве ведущего признака используется химический состав пород. Выделены «шунгиты нестратифицированные», т.е. шунгиты-I (по П.А. Борисову) и «стратифицированные» – «шунгитовые породы, образующие стратифицированные пласты в осадочных и вулканогенно-осадочных породах» (Галдобина и др. 1975а, с. 21). Каждая разновидность (I–V по классификации П.А. Борисова) в зависимости от содержания свободного кремнезема делится на группы: А – высоко-, Б – средне-, В – малокремнистые. Группа В дополнительно делится на калиевые ($K_2O/Na_2O > 1$) и натровые ($Na_2O/K_2O < 1$). Введены новые термины: «шунгитовые породы группы IIА» или «IIА(К)» и т.п. Миграционные шунгиты соответственно обозначались как «III-IA», «III-IB», «III-IV», причем авторы классификации отмечают, что такое деление «условное», т.е., что для этого нет никакого генетического или другого основания.

Следующая классификация была предложена в 1984 г. Ю.К. Калининым. Здесь сохраняется традиционное деление пород на разновидности в зависимости от содержания $C_{нк}$ (II–V). Породы II–III разновидностей в основном имеют хемогенный состав минеральной основы, III–IV – хемогенно-терригенный, IV–V – терригенный за исключением лидитов, которые отнесены к пятой разновидности с хемогенной минеральной основой. Соответственно потребовалось ввести новые термины: «III-II-X-K», «III-III-X-K» (III-III-X-T-Na), «III-V-X», «III-V-T», «III-IV-X-T», «III-IV-T»; за породами группы III-II, III закреплен дополнительный термин – «высокоуглеродистые породы, или собственно шунгитовые» (Калинин, 1984, с. 13); III-IV – «среднеуглеродистые, или шунгитистые», III-V – «малоуглеродистые, или шунгитсодержащие».

Первая геолого-генетическая классификация шунгитоносных пород и битумов разработана В.И. Горловым в 1984 г. (Горлов, 1984). В ней также сохранен принцип деления образований на разновидности (I–V) по содержанию $C_{нк}$. Высокоуглеродистые образования I–III разновидностей с $C_{нк}$ от 25 до 99% называются *шунгитовыми породами*; среднеуглеродистые IV разновидности ($C_{нк}$ от 6 до 25%) – *шунгитистыми*, малоуглеродистые V разновидности ($C_{нк}$ до 5%) – *шунгитсодержащими*. Впервые использован признак, учитывающий тип ОБ или его способ накопления: *первично-осадочное, миграционное и переотложенное*. Как видно и в этой классификации сохраняется многозначность терминов *шунгит*, *шунгитоносная порода* и др.

Можно констатировать, что в основе приведенных классификаций и терминов лежит сразу несколько признаков – содержание углерода, состав минерального вещества и его генезис, генезис и форма проявления шунгитового вещества. По этой причине накопились многочисленные термины, часто не имеющие однозначного смысла.

Способы упорядочивания терминологии

В принципе, можно было бы отказаться как от термина *шунгит*, так и от производных терминов, например, *шунгитовое вещество*, *шунгитоносные породы* и т.п. Действительно, более понятны и достаточны синонимы этих терминов: *антраксолит*, *углеродистое вещество*, *углеродсодержащие породы*. В ряде случаев можно использовать более широкий термин – *черные сланцы*. Зачем, например, *лидит* или углеродсодержащие вулканогенно-осадочные сланцы, алевролиты, песчаники называть *шунгитом-V-м*, когда они уже имеют принятое название? Однако в этом подходе есть существенные изъяны. Например, в термине *углеродистое вещество* отсутствует всякая специфика ОБ и по составу, и по генезису.

В настоящее время имеются веские основания для выделения в *шунгитоносных породах* по крайней мере *двух типов* метаморфизованного ОБ: первичного, имеющего сапропелевую природу, т.е. вещества, исчерпавшего свой нефтегенерационный потенциал (это *истоценный и метаморфизованный кероген*); и вторичного, выделившегося из керогена во время катагенеза. Оно может оставаться в материнской породе, либо мигрирует на дальние расстояния, накапливаясь в породах-коллекторах. В составе и в физических характеристиках остаточного керогена и миграционного ОБ на *шунгитовой (метаантрацитовой) стадии углефикации* сохраняются генетические признаки: остаточный кероген в одинаковых условиях структурно более упорядочен; в его составе меньше водорода и азота, заметно меньше отношения Н/С, N/C, более тяжелый изотопный состав углерода (см. гл. 2).

Учитывая это, все шунгитоносные породы можно разделить на 4 группы в зависимости от типа ОБ, входящего в их состав (табл. 2).

1 - породы с **первично-осадочным** ОБ; по времени накопления оно сингенетичное, а по ряду признаков – сапропелевое.

2 - породы со **смешанным** ОБ: оно может быть частично первично-осадочным, частично - экструзивным – выжатым вместе с некоторыми компонентами осадка из первичного слоя в процессе развития складок нагнетания, и миграционным. Первично-осадочное – это и реликты первичного ОБ, и само экструзивное ОБ, перераспределенное в пределах слоя, дифференцированное по плотности. Миграционное ОБ может быть

привнесено как из самого слоя, так и за счет миграции УВ из других горизонтов. Породы обычно имеют о высокое содержание $C_{нк}$, пелитовую структуру.

3 – породы с **миграционным ОВ**. Это породы бывших нефтяных ловушек (коллекторов), в них ШВ заполняет межзерновое пространство.

4 - породы с **переотложенным ОВ**, которое входит в состав терригенных частиц вулканогенно-осадочных пород или присутствует в них в виде редких послойных включений антраколита.

При изменении содержания ШВ меняется облик пород, т.е. появляются дополнительные признаки, поэтому в третьей подгруппе второй группы выделены 2 разновидности пород. Менее углеродистая из них – это плотная, без блеска, не обладающая отдельностью, серовато-черная порода с едва ощутимой тонкой зернистостью; при снижении $C_{нк}$ до 20% в ней начинает проявляться сланцеватость и визуально фиксируется флюидальная текстура. Такие породы в основном встречаются в пределах купольных структур, аналогичных Максовскому, по этой причине их предложено называть *максовитами* (Филиппов, 2000).

Таблица 2. Классификация шунгитоносных пород

Группа	Характеристика первичного ОВ	Под-группа	Содержание $C_{нк}$, %	Название
1. Сапропелитовые породы	ОВ сапропелевого типа, сингенетичное Умеренно рассеянное	1	0,1-0,5	Субдоманикоиды
		2	0,5-5	Доманикоиды
		3	5-10	Доманикиты
2. Сапробитумолитовые породы	ОВ смешанного происхождения: сапропелевое сингенетичное, миграционное в виде УВ, оставшихся в материнской породе, миграционное (перемещенное, выжатое) в составе органо-минеральных соединений Слабokonцентрированное	1	До 5	Сапробитумолитовая порода
		2	5-10	То же
		3	10-80 в т.ч. 10-45 45-80	Экструзивные сапробитумолиты Максовиты Шунгиты
3. Битумолитовые породы	ОВ миграционное (нафтоиды, нафтиды) Слабokonцентрированное	1	До 5	Битумолитовые породы
		2	5-10	То же
4. Переотложенные сапробитумолитовые породы	ОВ переотложенное Умеренно рассеянное	1	0,5-2,5 редко до 5	Песчаники, алевролиты, сланцы, в т.ч. нигозериты, мягрозериты (грубое и тонкое переслаивание алевролитов и сланцев)

Более углеродистая разновидность сапробитумолитов обладает мелкой параллелепипедальной отдельностью и серым графитовым блеском; размеры отдельности около 1 x 0,5 x 0,5 см; внешне порода напоминает антрацит и потому не случайно до 1916 г. такую породу называли *олонецким антрацитом*. Этот тип пород хорошо исследован на Шуньгском месторождении, где они слагают маломощные субпластовые тала. По современным представлениям (Филиппов, 2000) порода образована в процессе формирования складок нагнетания, сопровождаемом дифференциацией органо-минерального вещества и миграционного ОВ по плотности. В классификационной схеме оба типа пород включены в одну подгруппу – *экструзивных*

сапробитумолитов. Особый генезис пород, наличие четких визуальных диагностических признаков позволяют, как и в первом случае, присвоить этой породе самостоятельное название - *шунгит**.

Высокоуглеродистые метаморфизованные породы Я.Э. Юдович и М.П. Кетрис (1988, с. 25) предлагают называть *былыми кахитолитами* (термин *кахит* предложен Н.Б. Вассовичем взамен термина *органическое вещество*, это аббревиатура слов: *carbon – ка* и *hydrogen – хи*). Поскольку шунгитовое вещество постоянно содержит в своем составе водород, азот, серу, т.е. имеет признаки исходного ОВ, *максовиты* и *шунгиты* можно называть *кахитолитами* без добавления слов *былые, бывшие*. *Максовиты* и *шунгиты* с полным правом могут быть также названы *твердыми каустобиолитами* (углями, горючими сланцами), при этом необходимо добавление – *метаморфизованные, бывшие*. Для экструзивных сапробитумолитов не найдено полного аналога среди каустобиолитов.

Породы IV группы, используемые для производства шунгизита, традиционно называются мягрозеритами и нигозеритами. Эти термины также связаны с месторождениями (Нигозеро, Мягрозеро), они приняты многими исследователями и поэтому они используются в настоящем издании.

Исключен термин *шунгит первой разновидности*, вместо него используется термин - *высший антраксолит*. Вполне возможны синонимы: *антраксолит нефтоидного ряда (по тектонафтоидам, по пиронафтоидам)*. Тем самым подчеркивается их специфика (исходный состав, катагенез керогена в жестких температурных условиях и при малых давлениях, высокая стадия углефикации битумов).

Эта классификация открывает возможность исключения других терминов: *шунгитсодержащие, шунгитистые, шунгитовые, шунгит-II – V*. Действительно, например, термин *шунгитсодержащий сланец* становятся неопределенным: это порода, содержащая сингенетичное ОВ (*остаточный кероген*), или это древний коллектор с миграционным ОВ? Порода можно отнести к первично-сапропелитовой или битумолитовой, а, возможно, и к породе со смешанным ОВ только после определения типа (типов) ШВ.

Термином *шунгитовое вещество* ранее обозначали органическое вещество и пород, и антраксолитов Карелии, находящиеся на метаантрацитовой стадии углефикации (стадия метакатагенеза). Предлагается использовать термин *лишь для обозначения ОВ пород*. При достаточном объеме информации о ШВ можно использовать более точное название: *сингенетичное, древнее сапропелитовое ОВ, остаточный кероген, истощенный кероген, миграционное ОВ, смешанное ОВ*.

Предлагаемая классификация создана с учетом принципов известной классификации осадочных пород, содержащих ОВ (Шванов и др., 1998) (табл. 3). В отличие от нее включен новый надкласс сапробитумолитов – пород со смешанным ОВ (гр. 2, табл. 2). Надкласс битумолитов и сапробитумолитов со временем может быть разделен на подгруппы, если будет достаточно оснований для деления миграционного ШВ, например, на α - и β -нафтоиды.

Таблица 3. Место шунгитоносных пород в классификации углеродных некарбонатных пород

Разряд	Надкласс	Класс, группа
Углеродные некарбонатные породы	Карболиты	Гумолиты
		Сапропелиты – из остатков водорослей и бактерий
	Битумолиты	Углеводородные
		Полууглеводородные
		Неуглеводородные
	Сапробитумолиты (сингенетичные и экструзивные)	
	Графитолиты	

Примечание. Заштрихованы области, куда попадают шунгитоносные породы.

Отнесение пород к различным надклассам карболитов, битумолитов или графитолитов осуществляется в случае, когда содержание ОВ составляет более 50% объема породы. Учитывая потери ОВ в катагенезе, для определения нижней границы $S_{нк}$, превышение которой позволит отнести породу к этим надклассам, примем обоснование Я.Э. Юдовича и М.А. Кетрис (1988, с. 24, 25). В нем для такого рода расчетов принята плотность ОВ, равная 1,45 г/см³ (торфяная стадия преобразования ОВ), а плотность минеральной составляющей 2,72 г/см³ (промежуточное значение между средними плотностями силикатов 2,65 и карбонатов 2,80 г/см³). В начале

* Термины *максовит* и *шунгит* предложены по аналогии с такими, например, терминами как *кукерсит* (Прибалтийский горючий сланец), *тасманит* (Австралийский горючий сланец), *богхед* (сапропелевый уголь Англии) и т.д. и т.п. Предлагаемые термины имеют общее географическое основание (д. Максово, д. Шуньга), их объединяет особый генезис (дифференциация органоминеральных веществ по плотности в процессе формирования складок нагнетания), они являются результатом разных стадий одного процесса, для них пока не найдены аналоги.

Автор отдает себе отчет в том, что изменить сложившийся за многие годы терминологический аппарат весьма непросто. Необходимость этого продиктована прежде всего тем, что уже во многих научных публикациях невозможно (или трудно) понять — что исследуется, т.е. теряется смысл работы. Это очевидное свидетельство существования некоторого кризиса в области изучения «шунгитов Карелии».

катагенеза 50% по объему ОБ составляет 26,6% по массе. При содержании $C_{нк}$ в ОБ, равном 60%, нижняя граница содержания будет равна 16%. С учетом приближенных коэффициентов для аквагенного ОБ пород разной степени катагенеза-метаморфизма, (Там же, с. 15), граничное значение $C_{нк}$ для шунгитоносных пород составит 7,2%. Поскольку в таких расчетах трудно учесть все факторы, влияющие на потерю ОБ, то при составлении табл. 2 принято значение $C_{нк} = 10\%$ вес.

Для сапропелитов можно указать основную группу *мацералов* – это альгинит, продукт конечного разложения исходного ОБ, представленный бесструктурным гелеобразным веществом (коллоальгинитом), т.е. в шунгитоносных породах основной является *абиоморфная структура* (колломорфная и скрытокристаллитовая – частично кристаллитовая). По степени углефикации шунгитоносные породы включены в группу метаантрацитов.

В *наккласс битумолитов* входят породы, в которых ОБ не имеет биоморфной структуры и более чем на 50% состоит из углеводородов (УВ) и их производных, либо из *продуктов их преобразования*. Включают в себя газы, нефти, маальты и *твердые битумы*. Более старое название – *каустобиолиты нефтяного ряда* (Шванов и др., 1998).

Антраксолиты нижнего протерозоя Карелии, являются представителями нафтоидного ряда. Их можно классифицировать отдельно по ряду ведущих признаков, например, по форме проявления, по степени структурной упорядоченности (Фирсова, Якименко, 1985), по содержанию примесей (Филиппов и др., 1983).

Шунгитоносные породы вне залежей и месторождений купольного типа преимущественно представлены малоуглеродистыми разновидностями, в которых ШВ не составляет 50% объема пород, поэтому они не могут иметь название, идущее от ШВ. Часто это породы смешанного типа, т.е. представлены сочетанием сапропелитовых или битумолитовых пород с карбонатолитами, силицитами, первично-глинистыми породами. Поскольку концентрация ОБ менее 0,1% слабо отражается на свойствах пород (цвет и пр.), среди них выделены 3 подгруппы: $C_{нк} = 0,1 \div 0,5\%$ – *субдоманикоиды*; $C_{нк} = 0,5\% \div 5,0\%$ – *доманикоиды*, $C_{н} > 5,0\%$ – *доманикиты*. Эти названия могут иметь лишь породы заонежской свиты, в которых ШВ является сингенетичным. Малоуглеродистые породы кондопожской свиты в своем названии должны содержать слово *переотложенные*. В классификации В.Н. Шванова и др. (1998) для субдоманикоидных разновидностей присутствие ОБ в названии отражать *не рекомендуется*; в случае доманикоидов и доманикитов рекомендуется добавлять соответствующее прилагательное, например, *доманикоидный доломит*. Для смешанных с битумолитами пород рекомендуется использовать названия, например, *песчаник кварцевый антраксолитистый*.

В тех случаях, когда природа ШВ не очевидна (метаальгинит или миграционное ОБ), используется общий термин - *шунгитоносный*, например, в сочетании *песчаник кварцевый шунгитоносный с умеренно рассеянным содержанием углерода (шунгитового вещества)*.

Итак, в настоящем издании используются следующие основные термины:

– **антраксолит (высший антраксолит)** – природный битум нафтоидного ряда, находящийся на метаантрацитовой стадии углефикации, минералоид; встречается в жилах, жеодах, пустотах, порах в качестве самостоятельной фазы и в породах совместно с сингенетичным ОБ сапропелевого типа;

– **шунгитовое вещество** – органическое вещество, входящее в состав осадочных, вулканогенно-осадочных пород, которое может быть сингенетичным (сапропелевое ОБ, истощенный кероген), миграционным (бывшие углеводороды) или смешанным; находится на метаантрацитовой стадии углефикации, является минералоидом; синоним – углеродистое вещество;

– **шунгитоносные породы** – осадочные, вулканогенно-осадочные породы, в которых присутствует шунгитовое вещество;

– **максовиты** – шунгитоносные породы, содержащие от 10 до 45% ШВ смешанного типа, серовато-черные, матовые, плотные, пелитоморфные, относятся к группе экструзивных сапробитумолитовых пород; стратиграфически приурочены к верхней подсвите заонежской свиты людиковийского надгоризонта нижнего протерозоя; слагают куполообразные залежи;

– **шунгиты** - шунгитоносные породы, содержащие от 45 до 80% ШВ смешанного типа с преобладанием миграционного вещества, имеют серый графитовый блеск, параллелепipedальную отдельность, пелитоморфные, относятся к группе экструзивных сапробитумолитовых пород, внешне напоминают антрацит; стратиграфически приурочены к верхней подсвите заонежской свиты людиковийского надгоризонта нижнего протерозоя; слагают субпластовые тела или обособленные участки среди куполовидных залежей;

– **мягрозериты** - вулканогенно-осадочные породы, сложенные невыдержанными по мощности тонкими прослоями серицит-альбит-хлоритовых или кварц-альбит-хлоритовых сланцев и алевролитов того же состава, содержат от 0,5 до 2,5% ШВ; черные, тонкозернистые, матовые, имеют раковистый излом; относятся к IV группе переотложенных сапробитумолитовых пород; стратиграфически приурочены к средней части кондопожской свиты калевийского надгоризонта нижнего протерозоя; разновидность мягрозеритов – **нигрозериты** сложены более грубыми невыдержанными по мощности прослоями альбит-хлоритовых или кварц-альбит-хлоритовых сланцев и алевролитов того же состава.

Другие термины, использованные в справочнике и рекомендуемые для применения, приведены в словаре.

СТРАТИГРАФИЧЕСКАЯ ПРИУРОЧЕННОСТЬ ШУНГИТОНОСНЫХ ПОРОД

Шунгитоносные породы в разрезах нижнего протерозоя Онежской структуры встречаются в людиковийском и калевийском надгоризонтах нижнего протерозоя (рис. 2, 3) с возрастом $2100 \pm 20 - 1950 \pm 10$ млн. лет (Хейсканен, 1996). Детальное описание разрезов людиковия и калевия приведено в монографической работе Л.П. Галдобинной, А.П. Светова, В.И. Горлова (Геология шунгитоносных..., 1982), в диссертационной работе В.И. Горлова (1984), в отчетах Карельской поисково-съёмочной экспедиции СЗТГУ (Купряков и др., 1974; Купряков, Михайлов, 1980; Михайлов, Купряков, 1985; Купряков, 1988). Ниже приведены лишь некоторые особенности проявления шунгитоносных пород в разрезах людиковия и калевия.

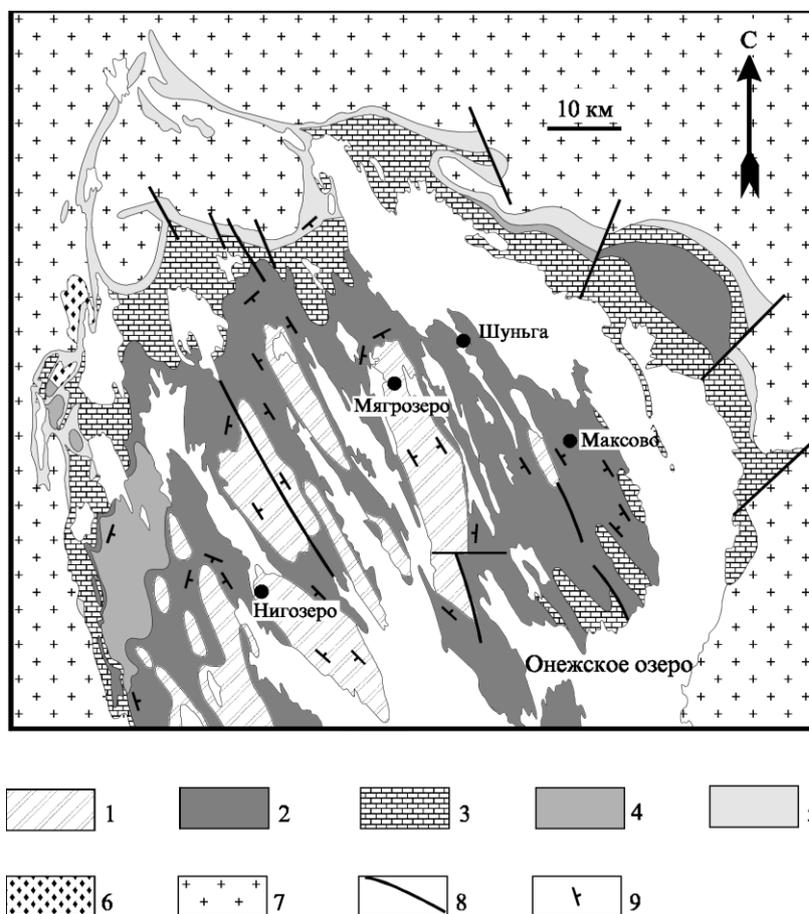


Рис. 2. Геологическая карта северной части Онежской структуры (по: Горлов, 1984, Ахмедов, 1993):

свиты (1–6): 1 – вашозерская, 2 – кондопожская, суйсарская и заонежская, 3 – туломозерская, 4 – медвежьегорская, 5 – янгозерская, 6 – пальозерская; 7 – дюталийские образования; 8 – разломы; 9 – элементы залегания

Людиковий, заонежская свита. На этом стратиграфическом уровне встречаются разнообразные по составу и мощности горизонты шунгитоносных пород. Только в этой свите присутствуют породы с содержанием $S_{св} > 20\%$. В нижней части свиты они появляются спорадически, к средней части приурочены основные объемы таких пород, верхняя часть свиты почти не содержит породы с ШВ. Свита разделена на две подсвиты: нижнюю и верхнюю.

Нижняя подсвита сложена первично-глинистыми (кварц-серицит-хлоритовыми) и карбонатно-глинистыми сланцами, песчаниками, доломитами. В сланцах присутствует ШВ ($S_{св}$ до 5%), эти проявления локальны и приурочены к антиклинальным складкам. Для отложений нижнего протерозоя это первый уровень накопления ОВ с его надкларковым содержанием по сравнению с обычными осадочными породами. В сланцах ШВ присутствует в виде тонких слоёв и линзочек. Переслаивание пород характеризует трансгрессивно-регрессивные циклы разной длительности. Мощность отдельных слоёв терригенных пород от 2–3 см до 30–40 м, а карбонатных – до 30 м. Общая мощность подсвиты – до 200 м.

Верхняя подсвита. Состав отложений подсвиты меняется по латерали Онежской структуры. Обычно по соотношению вулканогенных и осадочных пород рассматривают три типа разрезов: вулканогенный, осадочно-вулканогенный и вулканогенно-осадочный. Для центральной, наиболее изученной части структуры, основным является осадочно-вулканогенный тип разрезов. В подсвите выделяются три пачки, из них две первые являются крупными циклами массового накопления ОВ. Каждый цикл начинается с туфов и высокоуглеродистых пород

(подпачка А), а завершается типичными осадочными породами – доломитами, алевролитами, первично-глинистыми сланцами (подпачка Б). Подпачки, в свою очередь, имеют закономерное строение: в подпачках А низы сложены туфами, кровля – горизонтами шунгитоносных пород; в подпачках Б – доломиты в подошве, алевролиты в кровле. В подпачках А переслаивание пород крупноритмичное, в Б – мелкоритмичное; мощность подпачек 1А, 1Б, 2Б – до 20 м, 2А – около 50 м, общая мощность первой пачки 160-210 м, второй 210-240 м. В первой пачке выявлено 3 цикла накопления ОВ, во второй пачке – 6.

Горизонты шунгитоносных пород (I–IX на рис. 3 а) не выдержаны по мощности. Они могут замещаться туфоалевролитами или, наоборот, разделяться потоками базальтов на два горизонта. По содержанию ШВ ($C_{св}$) это породы малоуглеродистые (единицы %) и высокоуглеродистые (до 75–80%). По составу породы – кремнистые, слюдяные, карбонатные, смешанные; нередко с большим количеством сингенетического пирита. Горизонты V-IX, особенно VII-VIII, между собой разделены вмещающими породами малой мощности, исключая участки, где присутствуют основные породы. В ряде структур второго порядка горизонты III, IV сливаются в единый слой. В горизонтах II и VI выявлены куполовидные антиклинальные складки с размерами до 700–800 м и мощностью шунгитоносных пород в центре до 120 м; не исключено, что и в пределах других горизонтов сформированы аналогичные структуры. Самые крупные складки выявлены в VI горизонте. Только в таких куполовидных структурах встречаются породы с $C_{св} > 10\%$ (максовиты), на периферии складок породы замещаются шунгитоносными туфоалевролитами, в которых $C_{св} < 10\%$. Менее изучены тела максовитов первой пачки. В других горизонтах породы с $C_{св} > 10\%$ встречены на участках, где мощность горизонтов увеличивается. Над купольными структурами, развитыми по II и VI горизонтам, встречаются лидиты и субпластовые тела шунгитов ($C_{св} > 45\%$). Наиболее полно подобные разрезы изучены вблизи пос. Кяппесельга и Шуньга.

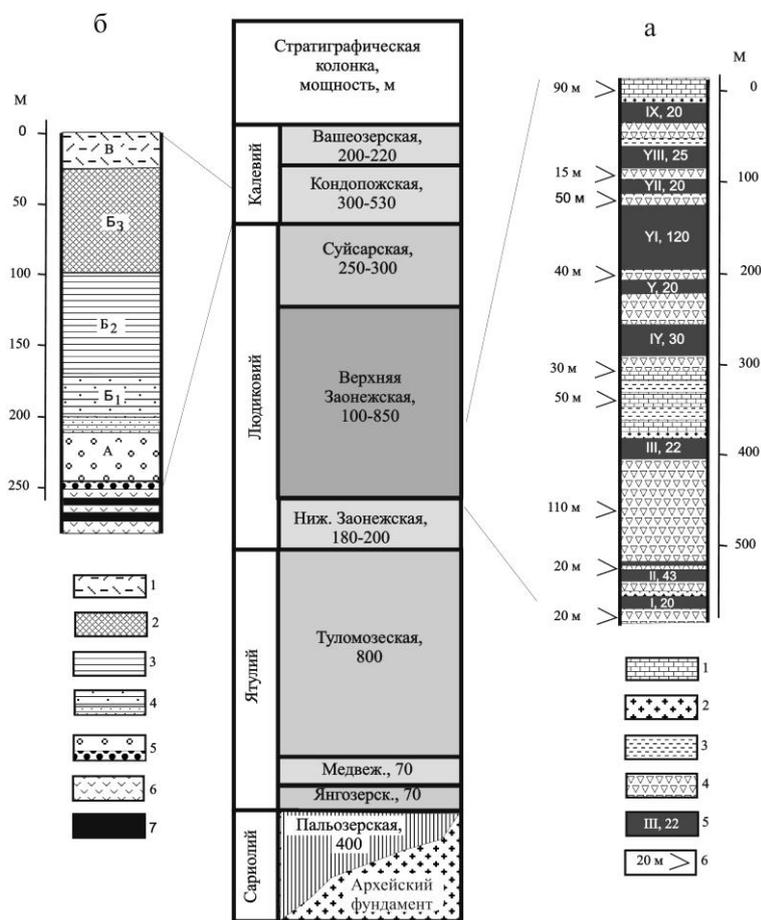


Рис. 3. Общая стратиграфическая колонка для Онежской структуры и колонки первой и второй пачек верхней подсвиты заонежской свиты (а) и нижней подсвиты кондопожской свиты (б):

а) 1 – доломиты; 2 – кремнистые породы; 3 – алевролиты; 4 – базальтовые туфы; 5 – горизонты шунгитоносных пород, их номер и мощность; 6 – положение в разрезе и мощность базальтовых покровов и силлов габбро-долеритов; б) 1 – туфоалевролиты; 2 – тонкое по мощности прослоев переслаивание кварц-альбит-серицитовых сланцев и кварц-альбит-хлоритовых алевролитов (мягрозериты); 3 – то же, но среднее по мощности переслаивание; 4 – переслаивание туфоалевролитов, туфопесчаников и карбонатсодержащих пород; 5 – туфопесчаники и туфоконгломераты с галькой максовитов; 6 – габбро-долериты заонежской свиты; 7 – породы третьей пачки верхней подсвиты заонежской свиты

Третья пачка не содержит горизонтов высокоуглеродистых пород. В ней выделено два цикла осадконакопления. В основании циклов крупно ритмичное переслаивание туфов, сменяющееся на мелко ритмичное; затем идут туфогенно-терригенные породы, в том числе шунгитоносные алевролиты и

туфоалевролиты с прослоями шунгитоносных доломитов. В разрезах присутствуют базальты (до 5 потоков) мощностью от 2 до 40 м и силлы габбродолеритов (от 50 до 90 м). В некоторых участках Онежской структуры встречены туфоконгломераты с галькой шунгитоносных сланцев, а также с обломками шунгитоносных туфоалевролитов, алевролитов, имеющих «рваные», причудливые края. ШВ встречается в рассеянном виде в цементе туфоконгломератов. Общая мощность пачки от 100 до 850 м (Хейсканен, 1996). Максимальная мощность определена с учетом базальтовых покровов и силлов габбродолеритов.

На рис. 3а показаны места проявлений заонежского вулканизма - лав основного состава, подчеркивающих цикличность строения свиты. Магматические породы помимо покровов могут быть представлены силлами и реже дайками. Количество силлов, их мощность, как и покровов, на разных участках сильно меняется. Так, на крыльях Толвуйской структуры их мощность больше (150–200 м.), в центральной части 10–80 м. В ряде случаев в пределах второй пачки силлы могут отсутствовать. Для этих участков отмечается максимальный объем туфовых пород в отложениях выше VI горизонта. Контакты силлов с вмещающими породами обычно согласные, реже - секущие с малыми углами. В шунгитоносных породах под влиянием контактового метаморфизма уменьшается содержание ШВ, меняется изотопный состав углерода, появляется миграционное ШВ и эпигенетичный пирит.

Суйсарская свита завершает людиковийский надгоризонт. В полном объеме она представлена лишь в западной и северо-западной части Онежской структуры. По данным А.М. Ахмедова и др. (1990) в центральной области структуры заонежские образования непосредственно перекрыты туфопесчаниками кондопожской свиты (Мягрозерская структура). В суйсарскую свиту включают плагиоклазовые, плагиоклаз-пироксеновые, пикритовые базальты и туфы с прослоями конгломератов, туфоконгломератов, туфопесчаников, туфоалевролитов и силицитов. Осадочные породы имеют резко подчиненное значение. В составе конгломератов отмечены редкие обломки шунгитоносных пород, ШВ также присутствует в миндалинах и трещинах основных пород. Максимальная мощность свиты составляет 389 м (Куликов и др., 1999).

Калевий, кондопожская свита. Отложения свиты развиты преимущественно в юго-западной части Онежской структуры. Свита (рис. 3б) подразделяется на две подсвиты: нижнюю и верхнюю, каждая из них - на три пачки. Мощность свиты до 530 м. Породы кондопожской свиты залегают с небольшим угловым несогласием на вулканитах суйсарской свиты, имея в основании элювиальную брекчию и (или) маломощные базальные конгломераты, содержащие обломки базальтов суйсарской свиты, которые цементируются крупнозернистыми вулканическими песчаниками (Ахмедов, 1997). В районах, где суйсарские лавы отсутствуют, отложения свиты залегают непосредственно на породах заонежской свиты

В строении кондопожской свиты принимают участие разнообразные терригенные породы (конгломераты, гравелиты, песчаники, алевролиты и аргиллиты), которые, переслаиваясь, образуют ритмы различной мощности: от первых сантиметров до десяти метров. Иногда среди этих пород встречаются карбонатные прослои небольшой мощности. Ритмы начинаются обычно более грубым материалом (мелкогалечниковыми и гравийными конгломератами, песчаниками), постепенно сменяются (часто через взаимное переслаивание) более тонкими алевролитовыми и аргиллитовыми осадками. Границы между разностями пород внутри ритма не всегда отчетливы, а границы между ритмами резкие.

Нижняя подсвита детально изучена при разведке Нигозерского и Мягрозерского месторождений шунгитового сырья. Она делится на три пачки: А, Б и В (рис. 3б). В подошве пачки А лежат конгломераты, затем идет ритмичное переслаивание туфогенных песчаников и туфоалевролитов с мощностью ритмов от 0,5 до 4–5 м. Мощность пачки в разных структурах различна и варьирует от 40 до 100 м. Пачка Б по составу и литологическим признакам может быть подразделена на три подпачки. Нижняя подпачка (Б₁) – крупное и среднее неравномерное переслаивание (0,1–1 м) шунгитоносных – туфоалевролитов и кварц-альбит-хлоритовых, альбит-хлоритовых сланцев, ее мощность 40–80 м. Средняя подпачка (Б₂, нигозериты) представляет собой среднее неравномерное переслаивание шунгитоносных кварц-альбит-хлоритовых и альбит-хлоритовых сланцев с прослоями известняков и известковистых алевролитов (0,01–0,03 м). Мощность подпачки 50–70 м. Верхняя подпачка (Б₃, мягрозериты) – это тонкое равномерное переслаивание шунгитоносных альбит-хлоритовых сланцев и кварц-альбит-хлоритовых алевролитов. Мощность подпачки в разных структурах от 10 до 80 м. Прослои карбонатных пород здесь, единичны и в плане локальны. Третья пачка (В) – бесшунгитовые альбит-хлоритовые сланцы и алевролиты, нередко карбонатсодержащие.

На территории центральной и юго-западной части Онежской мульды вулканогенно-осадочные породы кондопожской свиты слагают шесть синклинальных структур второго порядка: Мягрозерскую, Вакнаволоцкую, Кондопожскую, Илемсельгско-Мянсельгскую, Викшозерскую и Задельскую. Формы проявления шунгитового вещества в кондопожских вулканогенно-осадочных породах связаны с общими закономерностями строения разрезов всех структур. В основании разреза присутствует галька конгломератов, часто представляемая шунгитоносными породами заонежской свиты. В туфогенных песчаниках присутствуют обломки шунгитоносных пород и ШВ в составе цемента. В шунгитоносных туфогенных алевролитах и сланцах слоистость обусловлена чередованием прослоев, в разной степени обогащенных ШВ. Важной особенностью разрезов кондопожской свиты являются включения антракосолитов в туфогенных песчаниках и алевролитах пачки А. Детальная петрографическая характеристика пород свиты и проявлений ШВ в породах приведена в главе 3.

КЛАССИФИКАЦИИ ШУНГИТОНОСНЫХ ПОРОД И АНТРАКСОЛИТОВ

До начала исследований А.А. Иностранцева шунгитоносные породы, называли углистыми сланцами, черными глинистыми сланцами, углистым веществом, северным антрацитом, чернядью, олонейской черной землей и даже графитом. О первых попытках деления пород на разновидности говорится в разделе 1.1. Ниже приводятся все известные классификации шунгитоносных пород и антраксолитов.

Классификация шунгитоносных пород и твердых битумов
П.А. Борисова (Борисов, 1956)

Классификация П.А. Борисова предельно проста. Несмотря на достаточно хорошо известные уже к 1932 г. данные о различии пород по составу и техническим свойствам, которые зависят от соотношения шунгитового вещества и минеральных (зольных) примесей, все они делятся лишь по содержанию углерода (табл. 4). Названия пород, как пишет П.А. Борисов, сохранено «по традиции»: «шунгит-I – «минерал» шунгит; шунгиты II и III – шунгитовые сланцы, наиболее богатые углеродом» (Борисов, 1956, с. 25), и т.д. Предполагается, что все породы произошли от сапропелевых морских осадков. Фактически, это промышленная классификация. Очевидные недостатки ее состоят в том, что в одну группу по формальному признаку включаются самые разные по генезису и составу породы. Например, в группу «шунгиты-V» входят лидиты, доломиты, вулканогенно-осадочные сланцы, алевролиты и даже базальты. Авторитет П.А. Борисова и предельная простота классификации, несмотря на ее формальную и упрощенную основу, и явились причиной того, что она просуществовала до 1975 г., а в ряде исследований используется до настоящего времени.

Таблица 4. Классификационная таблица П.А. Борисова

	Разности шунгитов				
	I	II	III	IV	V
Содержание углерода, %	98	60	35	20	5-10
Зола, %	2	40	65	80	90-95

Классификация шунгитоносных пород и твердых битумов Л.П. Галдобинной, В.И. Горлова, Ю.К. Калинина и В.А. Соколова (Галдобина и др., 1975а)

Все шунгитоносные образования делятся (табл. 5) на 2 класса: 1) шунгиты нестратифицированные, слагающие жилы, гнезда; 2) шунгитовые породы, образующие стратифицированные пласты в осадочных и вулканогенно-осадочных породах.

В класс «нестратифицированные шунгиты» включены все проявления миграционных битумов, т.е. шунгиты-I по П.А. Борисову. Они условно разделены на 3 группы: IA, IB, IB. В группу IA включены битумы из пластовых и секущих жил, например, Шуньгского месторождения. «Эти породы совершенно черного цвета со смоляным, а иногда алмазным блеском. Цвет черты черный, объемный вес колеблется в пределах 1,84-1,98 г/см³. Твердость невысокая – 3-3,5 (по шкале Мооса). Для них характерен раковистый излом и параллелепипедальная отдельность с размерами от 0,5 x 0,3 x 0,3 до 1,0 x 0,5 x 0,5 см, реже – это сплошные выделения с плоскораковистым изломом, иногда с веерообразно расходящимися трещинами и с концентрической штриховкой, напоминающей годичные слои древесины. В группу IB включены своеобразные «лепешковидные» выделения природных битумов, встречающиеся среди вулканогенно-осадочных пород кондопожской свиты калевия, например, в породах Нигозерского месторождения сланцев (г. Кондопога). Форма включений вытянутая или округлая, линзовидная в сечении; толщина от 0,3 до 1,5 см, размеры от 0,5 до 25 см в диаметре. Для них также характерна параллелепипедальная отдельность, при этом трещины заполнены кальцитами кварцем. В туфопесчаниках такие битумы встречаются в виде мелких округлых, вытянутых и угловатых частиц. По основным физическим свойствам (цвету, блеску, твердости и черте) шунгиты IB близки к группе IA. В группу IB включен антраксолит, редко встречаемый в миндалинах мандельштейнов и в составе минералов, выполняющих газовые пустоты шаровых лав порфиритов (мыс Педра-Кара Кондопожской губы Онежского озера). Размеры пустот достигают 0,4-0,5 м в длину, они заполнены кварцем, халцедоном, хлоритом и антраксолитом. Антраксолит находится в мелкораспыленном виде и чередуется с зонами кварца и халцедона (по В.М. Тимофееву до 90-95 зон на интервале 0,5 мм).

Классификация стратифицированных шунгитоносных пород разработана с учетом геологических, минерально-петрографических, геохимических и физико-химических свойств. Выявлены ряды постепенного изменения состава пород, находящихся в парагенетических ассоциациях. В качестве основной характеристики сохраняется принцип деления пород на разновидности по содержанию шунгитового вещества: II (от 35 до 80%), III (от 20 до 35%), IV (10-20%), V (менее 10%). Вторым классификационным признаком служит состав

Таблица 5. Классификация шунгитоносных пород по Л.П. Галдобинои и др. (1975 г.)

Тип	Группа	Содержание $S_{нк}$, % (средн.)	Цвет/черта	Блеск	Излом	Уд. вес, г/см ³	Твердость	Текстура (структура)	Форма проявления	Места проявления, другие особенности
А	ПА	36-55 (43)	Черный/черная	Графитоидный	Неровный, раковистый	1,90-2,10	3,5	Массивная	Мощные пласты 10-25 м	Оз. Яндомозеро
	ША	20-35 (27)	Черный	Матовый	Раковистый	2,0-2,4	4-4,5	Массивные, псевдобрекчиевидные	Мощные горизонты до 37-70 м	Толвуйская структура, д. Чеболакша, о. Березовец, д. Мунозеро
	IVA	10-15 (14,3)	Сероватый	Матовый	Раковистый	2,3-2,6	5-6		Слои 1-2 м	
	VA (лидиты)	3-3,5	Черный	Матовый		2,64-2,65	~7	Микрогранобластовая	Слои, линзы	Д. Шульга, д. Тетюгино, Шеломки, Гахкозеро, д. Кяппесельга, оз. В.Падозеро
Б	ПБ	35-56 (44,7)	Черный/черная	Графитоидный	Ровный, ступенчатый, иногда параллелепipedальная отдельность	1,9-2,1	3-3,5	Массивная, комковатая	Прослои 4-10 м	В составе ритмов с породами групп ПА, IVA, IVБ, ПБ. Средняя часть 2-й пачки
	ПБ	20-35 (24)	Черный/черная (сажистые)	Матовый, шелковистый	Ровный, плитчатая отдельность		3-3,5	Неяснослоистая	Слои, прослои	Верхняя часть крупных ритмов средней части 2-й пачки совместно с породами групп IVБ, ПБ, ПА, IVA
	IVБ	10-20 (14,6)	Темносерый с зеленоватым оттенком	Матовый, землистый	Зернистый, плитчатая отдельность	2,1-2,55	3-4	Горизонтальнослоистая, микроритмичная	Прослои	Туфопелиты с ПБ, туфалевролиты, алевролиты. Нижние части разрезов 2-й пачки. Нередко несут богатую сульфидную минерализацию
В	ПВ(Na)	35-75 (52,1)	Черный/черная	Графитоидный	Неровный, раковистый	1,9-2,1	3,5	Массивная, псевдобрекчиевидная	Пласты до 15 м	Основание разреза 1-й пачки Оз. Яндомозеро, оз. Керацкое Верхние части ритмов
	ПВ(Na)	20-35 (31,1)	Черный/черная	Матовый	Раковистый	2,1-2,4	4-4,5	Массивная, псевдобрекчиевидная, нечеткая микрослоистая		

IVB(Na)	10-20 (15,7)	Темно-серый с зеленоватым оттенком / черная с зеленоватым оттенком	Землистый, матовый	Неровный, зернистый	2,1-2,55	4,5-5	Слоистая	Слои малой мощности	В ритмах верхней половины 1-й пачки
VB(Na)	0,1-2	Черный, темно-серый	Землистый, шелковистый и др.	Неровный	2,6-2,8	4,5-5	Слоистая	Слои в составе ритмов	Переслаивание алевритов и нигозеритов, туфопесчаники
ШВ(К)	40-75 (58,4)	Черный	Полуметаллический, реже графитовидный	Ступенчатый, правильная параллелепипедальная отдельность		3-3,5		Слои мощностью 2-5 м	Верхняя часть 2-й пачки; Шуньга
ШВ(К)	20-28 (23,85)	Черный	Матовый, шелковистый			4	Неясная микро-слоистая	Прослои	Совместно с породами ШВ(К) и с доломитами; Шуньга, Максово
IVB(К)	До 20	Черный	Матовый			До 5	Неясная микро-слоистая	Прослои	Краевые части (или приконтактовые) пласта пород гр. ШВ(К)

Вне классификации рассмотрены шунгитоносные доломиты

	До 10	Темно-серый					Неясная микро-слоистая; структура гранобластовая, гетеробластовая, порфиробластовая	Пласты мощностью 0,3-5 м	Среднезернистые породы. ШВ в доломитовых зернах, в виде цемента базального типа, выполнение пор
	Более 10	Черный							

минеральной основы пород. Минеральная составляющая пород может быть хемогенной (кремнезем, карбонатное и глинистое вещество), терригенной (первично-глинистая, алевритовая) и вулканогенной (пирокластик, пепел). Классификация была нацелена на обслуживание перспективных в то время технологических направлений использования нового полезного ископаемого и потому не объясняла все разнообразие пород с ОВ. В частности, в нее не включены карбонатные породы, нередко содержащие $C_{нк} > 30\%$. В основе классификации лежит представление о сорбции ОВ хемогенной алюмосиликатной составляющей.

По данным «частичной» реставрации* первичного состава минеральной основы, выполненной на основе предположения об изохимическом типе метаморфизма пород, выделены основные компоненты: кремнистая, первично-глинистая, пирокластическая, карбонатная. Предполагается, что эти компоненты (за исключением

* Принципы реставрации не опубликованы.

карбонатной) могут образовывать смеси, создавая все разнообразие шунгитоносных пород. Деление пород на разновидности, типы и группы проведено по содержанию углерода (шунгитового вещества), свободного кремнезема и «сложных» силикатов (алюмосиликатов). Расчет свободного кремнезема и алюмосиликатов (L) проведен, исходя из того что CaO целиком связан в анортите (в породах, где термографически не фиксировались карбонаты); Na₂O – в альбите; K₂O и Al₂O₃ в микроклине, биотите и мусковите; FeO, Fe₂O₃ и VgO целиком или частично – в биотите; при наличии хлорита (по данным термоанализа) часть MgO, FeO, и Fe₂O₃ на него, свободный кремнезем рассчитывался как разность между общим содержанием SiO₂ и связанным в указанных силикатах.

На диаграмме (рис. 4) разновидности пород выделены по содержанию углерода (II-V), типы пород – по содержанию свободного кварца (А – высоко-, Б – средне-, В – малокремнистые). В породах типа А содержание свободного кремнезема более 80%, в Б – 67-71%, В – менее 65%. Всего выделено 12 групп шунгитоносных пород (в расчете на минеральное вещество). Поскольку, по данным авторов классификации, в породах типа А и Б калиевые силикаты преобладают над натриевыми, а тип пород В может иметь преобладающее содержание натрия или калия, поэтому в нем выделены подтипы В-На и В-К. Диаграмма (рис. 4) указывает на существование пород с максимальным содержанием ШВ (78%) и без свободного кремнезема. Породы с минимальным содержанием силикатов отнесены к хемогенным.

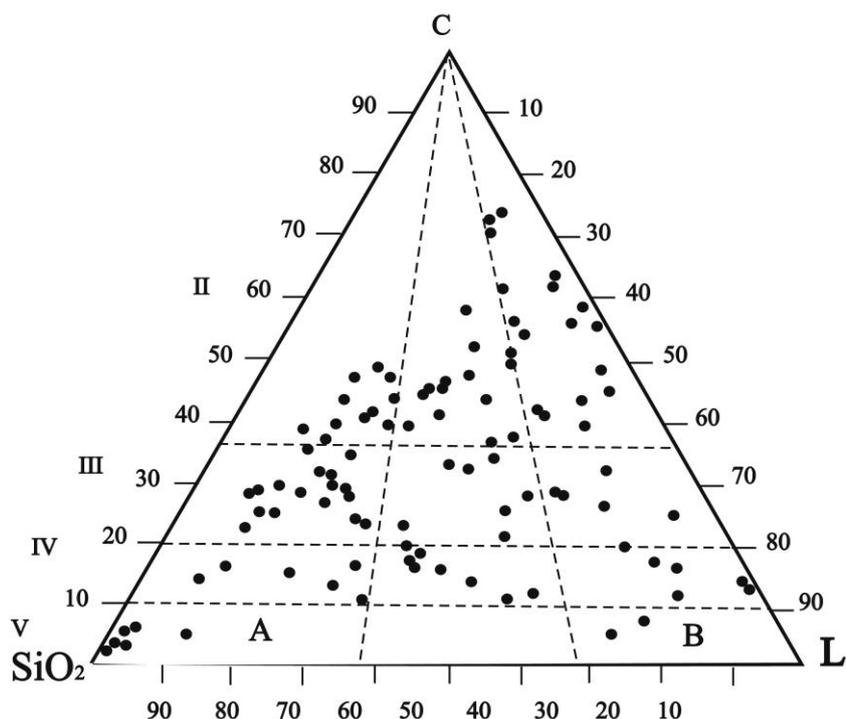


Рис. 4. Химико-генетическая классификация шунгитоносных пород (Галдобина и др., 1975 а):

C – содержание углерода; SiO₂ – содержание кварца; L – содержание сложных силикатов

Авторы классификации рассматривают процесс накопления ШВ как адсорбционный, в котором активным адсорбентом выступают лишь алюмосиликаты. Более подробные сведения о шунгитоносных породах сведены в табл. 5.

В классификации Ю.К. Калинина 1984 г. выделены хемогенные породы, терригенные и смешанные – хемогенно-терригенные. В отличие от предыдущей классификации, несколько изменились пределы содержания C_{нк} для разных групп пород: III-II – 55-80%, III-III – 25-55%, III-IV – 5-25%. Классификация представлена в виде четверной диаграммы (C, свободный кремнезем, алюмосиликаты, хлорит), построенной по данным пересчета химического состава пород на минеральный состав. Все оксиды железа и магния вводились в хлорит, а оксиды щелочных металлов, кальция и алюминия – в алюмосиликаты (серицит, плагиоклаз).

Классификация создана на основе представлений о накоплении протошунгитового вещества в осадке в составе силикатно-органического комплекса, образованного в эндогенных условиях в результате химического взаимодействия силикатов с углеводородами. Свободный кремнезем и терригенный материал при этом рассматриваются как пассивные участники процесса накопления ОВ.

На основе этой классификации строится геолого-промышленная классификация, в которой в качестве ведущих признаков используется содержание C_{нк}, сложных силикатов, общего и свободного кремнезема и некоторые модульные характеристики (см. раздел «Основные направления практического использования максовитов и шунгитов» в гл. 2).

Классификация шунгитоносных пород и твердых битумов В.И. Горлова (Горлов, 1984)

В классификации сохранен принцип деления на разновидности по содержанию углерода, предложенный П.А. Борисовым. Породы представлены в виде непрерывного ряда по содержанию шунгитового вещества от долей % до 99%. Предложено делить шунгитоносные породы на три типа (табл. 6): высокоуглеродистые или шунгитовые, среднеуглеродистые или шунгитистые и малоуглеродистые или шунгитсодержащие. В 1-ю группу вошли разновидности I, II и III (по П.А. Борисову), во 2-ю – IV-я разновидность, 3-я группа включает в себя большое разнообразие пород разного генезиса и минерального состава, которые П.А. Борисов включает в V-ю разновидность. На вербальном уровне «шунгиты» «условно» разделены на нестратифицированные (шунгиты-I) и стратифицированные (шунгиты-II–V).

Помимо содержания шунгитового вещества в классификации используется генетический признак – способ накопления шунгитового вещества. Породы с первично-осадочным ОВ образовывались в морских мелководных бассейнах из сапропелевых осадков. Миграционное ОВ, по В.И. Горлову, может быть только предельно концентрированным – жильные проявления битумов (антраксолитов), либо проявления битумов в миндалинах и пустотах в изверженных горных породах, а также антраксолиты, встречающиеся в средней части кондопожской свиты в виде стратифицированных «лепешек» – переотложенных битумов. Переотложенное ОВ входит также и в состав терригенных частиц – продуктов разрушения горных пород с ОВ, например, в породы кондопожской, вазозерской и других свит, т.е. более молодых по отношению к породам заонежской свиты, в которых содержится первично-осадочное ОВ. Дополнительные классификационные характеристики включают данные о литологических ассоциациях, о характерных фитолитах и условиях образования пород. Для шунгитсодержащих пород используется отношение $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$, указывающее, по мнению автора, на влияние синхронного платформенного базальтового вулканизма: значение $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} > 1$ указывает на присутствие вулканогенного, чаще пирокластического материала, а при $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} \leq 1$ минеральную основу можно считать терригенной или преимущественно терригенной.

Классификационная таблица содержит также основные физические свойства, позволяющие диагностировать породы в полевых условиях.

Классификация шунгитоносных пород М.М. Филиппова (Филиппов, 2000)

Основные положения классификации обсуждались в разделе 1.2. Ниже приводится ее развернутая характеристика – классификационная таблица 7, позволяющая проследить преемственность основных положений с классификацией В.И. Горлова. Принципиальное отличие заключается в том, что содержание шунгитового вещества не является главным признаком, классифицируются только породы, введены новые группы сапробитолимитовых и битумолимитовых пород.

Группы характеризуют определенную *стадию развития* ОВ: 1) начало развития (накопление в осадке); 2) перераспределение в пределах слоя, в основном в составе органо-минерального вещества, дифференциация по плотности и вязкости, создающая вертикальную зональность пород в пределах крупных купольных структур как по составу минерального компонента, так и по содержанию ШВ; 3) дальняя (за пределы материнского пласта) миграция углеводородов; 4) регрессивный этап – размыв отложений с ОВ и переотложение ОВ в составе терригенного материала различной размерности.

Шунгитоносные породы по составу минерального компонента чрезвычайно разнообразны: это кремнистые породы – лидиты, кремнистые сланцы; карбонатные – известняки, доломиты; первично-глинистые породы разного состава; вулканогенно-осадочные породы, например, туфопесчаники, туфоалевролиты. В первой группе состав пород зависит от фациальных условий накопления осадков и жизнедеятельности синезеленых и других водорослей, давших ОВ; во второй группе разнообразие состава обусловлено степенью дифференцирования органо-минеральных соединений (органоглин) при формировании складок нагнетания; в третьей группе состав пород также может быть самым различным, а содержание ШВ зависит от трещиноватости, пористости и проницаемости пород и от условий, способствовавших удержанию УВ в «ловушках». В четвертой группе литологические разновидности формируются в зависимости от состава разрушаемых пород, от фациальных условий накопления осадков и от состава вулканогенного материала.

Классификация высших антраксолитов

Ведущим признаком деления природных твердых битумов на классы является растворимость в хлороформе: предшественником антраксолита (практически нерастворимого) является керит (частично растворим). Дополнительными признаками могут быть: электропроводность (появляется у средних и высших антраксолитов), поведение при нагревании, удельный вес, коксовое число, твердость, элементный состав. Антраксолиты могут завершать битумологический ряд либо нафтидов: нефти, мальты, асфальты, асфальтиты, озокериты, элатериты, альгариты, оксикериты, гуминокериты, кериты; либо нафтоидов – разнообразных природных битумов, образованных при воздействии на ОВ пород магматических и гидротермальных процессов, т.е. при быстром повышении температуры (Успенский и др., 1964).

Таблица 6. Классификация шунгитоносных пород и твердых битумов по В.И. Горлову (1984 г.)

Разновидность по П.А. Борисову	Содержание углерода, %	Способ накопления протосунгитового вещества	Название горной породы	Состав минеральной основы	Форма проявления	
Шунгитовые породы						
I	80-99	Миграционный	Шунгит I (аморфная форма природного углерода)	Аксессуарный кварц, альбит	Пластовые секущие жилы	
				Единичные зерна кварца, кальцита	Выполнение миндалинов и пустот в магматических горных породах, жеоды	
		Переотложенный миграционный		Туфогенный и терригенный материал вмещающих горных пород	«Лепешки» в вулканогенных осадках	
II	46-80	Первично-осадочный	Шунгит II	Биотит-серицит-шунгитовая горная порода	Пласты до 3 м	
				Альбит-хлорит-шунгитовая горная порода	Пласты до 1 м	
III	26-45	Первично-осадочный	Шунгит	Биотит-серицит-шунгитовая горная порода	Линзы, пласты	
				Биотит-хлорит-шунгитовая, альбитовая, альбит-шунгитовая горная порода	Пласты	
Шунгитистые породы						
IV	6-25	Первично-осадочный	Шунгитистый биотит-серицитовый сланец, серицит-кварцевый алевролит	Серицит, биотит, кварц	Пласты, прослои	
				Шунгитистый известняк, доломит	Кальцит, доломит, биотит, кварц	Пласты, линзы, будины
				Шунгитистый туфоалевролит, туфопесчаник	Альбит, кварц, хлорит, пирокластика	Пласты
				Шунгитистый кремнистый сланец-лидид	Кварц, шунгит 13%	Пласты, линзы
Шунгитсодержащие породы						
V	От долей % до 5 %	Первично-осадочный	Шунгитсодержащий биотит-серицитовый сланец	Серицит, биотит, хлорит, альбит, кварц	Пласты	
				Шунгитсодержащий известняк, доломит	Кальцит, доломит	Пласты, линзы, будины
				Шунгитсодержащий кремнистый сланец-лидид	Кварц	Линзы, пласты
		Переотложенный		Шунгитсодержащий серицит-альбит-хлоритовый сланец (мягрозерит)	Серицит, хлорит, альбит	Пласты, прослои
				Шунгитсодержащий альбит-хлоритовый сланец, алевролит (нигозерит)	Хлорит, альбит	
				Шунгитсодержащие альбит-хлоритовые, кварц-альбит-хлоритовые алевролиты	Хлорит, альбит, кварц	
				Шунгитсодержащие туфопесчаники	Вулканическое стекло, диабаз, порфирит, кварц, альбит, хлорит	

Продолжение табл. 6

Разновидность по П.А. Борису	Содержание углерода, %	Способ накопления протосунгитового вещества	Название горной породы	Физические свойства				Ведущие микроэлементы
				Цвет черта	Блеск	Излом	Тверд./уд. вес г/см ³	
Шунгитовые породы								
I	80-99	Миграционный	Шунгит I (аморфная форма природного углерода)	<u>Черный</u> черная	Смоляной, алмазный, иногда матовый	Раковистый	3,5/1,98	Ni, V, Zn, As, Mo, Ag
					Алмазный, жирный		3,5/1,90	Ni, V, Zn
		Переотложенный миграционный		Жирный	Неровный	4/2,10	Ni, Co, V, Mo, Sc, Cr, Br, Zn, Ce	
II	46-80	Первично-осадочный	Шунгит II	<u>Черный</u> черная	Металлоидный, графитовый	Раковистый	3,5/2,10	Ni, V, Co, As, Mo, Ba, U
			Альбит-хлорит-шунгитовая горная порода		Графитовый		Неровный	4/2,10
III	26-45	Первично-осадочный	Шунгит III	<u>Черный</u> черная	Матовый	Неровный	4,5/2,40	Ni, V, Cu, Mo, U
			Биотит-хлорит-шунгитовая, альбитовая, альбит-шунгитовая горная порода		Матовый, иногда шелковистый		4/2,40	Ni, Cr, V, Mn, P, Ba, Sr
Шунгитистые породы								
IV	6-25	Первично-осадочный	Шунгитистый биотит-серицитовый сланец, серицит-кварцевый алевролит	<u>Черный</u> темно-серая	Матовый	Неровный	3,5/2,5	V, Zn, P, Ba, Sr
			Шунгитистый известняк, доломит	<u>Черный</u> серая			3,5/2,9	Cr, V, Mn, Sr
			Шунгитистый туфоалевролит, туфопесчаник	<u>Черный</u> темно-серая			4,5/2,6	V, Zn, Mo, Mn, As, P, Ba, Sr
			Шунгитистый кремнистый сланец-лидит	<u>Черный</u> нет			7/2,7	Ni, Zn, Zr, Sc, Sb, Ba
Шунгитсодержащие породы								
V	От долей % до 5 %	Первично-осадочный	Шунгитсодержащий биотит-серицитовый сланец	<u>Черный</u> серая	Матовый	Неровный	4/2,8	Ni, Zn, Zr, Ba
			Шунгитсодержащий известняк, доломит	<u>Темно-сер.</u> св.-серая			Матовый сахаровидный	3/3,2
			Шунгитсодержащий кремнистый сланец-лидит	<u>Черный</u> нет	Матовый	Раковистый	7,5/2,6	As, Mo
		Переотложенный	Шунгитсодержащий серицит-альбит-хлоритовый сланец (мягрозерит)	<u>Черный</u> зел.-серая	Матовый	Неровный	3/2,9	Cr, Sc, Co, Ni, Rb, Ba
			Шунгитсодержащий альбит-хлоритовый сланец, алевролит (нигозерит)	<u>Черный</u> зел.-серая	Бархатистый		3/2,9	Cr, Sc, Co, Ni
			Шунгитсодержащие альбит-хлоритовые, кварц-альбит-хлоритовые алевролиты	<u>Темно-сер.</u> серая	Матовый	Неровный	4/3,0	Не изучены
			Шунгитсодержащие туфопесчаники	<u>Темно-сер.</u> серая			4/3,2	Не изучены

Продолжение табл. 6

Разновидность по П.А. Борисову	Содержание углерода, %	Способ накопления протосунгитового вещества	Название горной породы	Na ₂ O/K ₂ O	Литогенетические ассоциации	
Шунгитовые породы						
I	80-99	Миграционный	Шунгит I (аморфная форма природного углерода)	Не характерно	Шунгиты II	
		Переотложенный миграционный			Диабазы, шаровые лавы, шунгиты III, жильный кварц	
					Туфопесчаники, туфоалевролиты, тефroidы	
II	46-80	Первично-осадочный	Шунгит II	Биотит-серицит-шунгитовая горная порода	<1	Лидиты, доломиты
				Альбит-хлорит-шунгитовая горная порода	>1	Шунгитсодержащие сланцы, алевролиты, шунгитистые сланцы, доломиты
III	26-45	Первично-осадочный	Шунгит	Биотит-серицит-шунгитовая горная порода	<1	Доломиты, шунгитистые сланцы, туфо-алевролиты
				Биотит-хлорит-шунгитовая, альбитовая, альбит-шунгитовая горная порода	>1	Шунгитистые сланцы, известняки, шунгитсодержащие доломиты, туфопесчаники
Шунгитистые породы						
IV	6-25	Первично-осадочный		Шунгитистый биотит-серицитовый сланец, серицит-кварцевый алевролит	<1	Шунгиты III, шунгитистые известняки, доломиты, шунгитсодержащие горные породы
				Шунгитистый известняк, доломит	~1	Доломиты, шунгитистые сланцы, шунгиты III
				Шунгитистый туфоалевролит, туфопесчаник	>1	Шунгитсодержащие туфоалевролиты, известняки, доломиты
				Шунгитистый кремнистый сланец-лидит	~1	Шунгитсодержащие доломиты
Шунгитсодержащие породы						
V	От долей % до 5 %	Первично-осадочный		Шунгитсодержащий биотит-серицитовый сланец	<1	Шунгитистые доломиты, бесшунгитовые серицит-хлоритовые сланцы
				Шунгитсодержащий известняк, доломит	≤1	Лидиты, шунгиты II
				Шунгитсодержащий кремнистый сланец-лидит	≤1	Доломиты, шунгиты II
		Переотложенный		Шунгитсодержащий серицит-альбит-хлоритовый сланец (мягрозерит)	>1	Шунгитсодержащие алевролиты
				Шунгитсодержащий альбит-хлоритовый сланец, алевролит (нигозерит)	>1	Шунгитсодержащие туфоалевролиты, мягрозериты
				Шунгитсодержащие альбит-хлоритовые, кварц-альбит-хлоритовые алевролиты	>1	Шунгитсодержащие туфопесчаники, нигозериты
				Шунгитсодержащие туфопесчаники	>1	Туфоконгломераты, туфоалевролиты шунгитсодержащие

Продолжение табл. 6

Разновидность по П.А. Борисову	Содержание углерода, %	Способ накопления протосунгитового вещества	Название горной породы	Характерные фитоциты	Положение в разрезе	
Шунгитовые породы						
I	80-99	Миграционный	Шунгит I (аморфная форма природного углерода)	Отсутствуют	PR ₁ -заонежская свита	
		Переотложенный миграционный			PR ₁ -заонежская и суйсарская свиты*	
II	46-80	Первично-осадочный	Шунгит II	Бiotит-серицит-шунгитовая горная порода	Сфероморфиды: <i>Protoleisphaeridium conglutinatum</i> Tim. и др. (Тимофеев, 1966)	PR ₁ -верхняя заонежская подсвита, 2-я пачка
			Шунгит II	Альбит-хлорит-шунгитовая горная порода	Не изучены	PR ₁ -верхняя заонежская подсвита, 1-я пачка
III	26-45	Первично-осадочный	Шунгит III	Бiotит-серицит-шунгитовая горная порода	Многочисленные реликты растительной ткани (Калмыков, 1974)	PR ₁ -верхняя заонежская подсвита, 2-я пачка
			Шунгит III	Бiotит-хлорит-шунгитовая, альбитовая, альбит-шунгитовая горная порода	Не изучены	PR ₁ -верхняя заонежская подсвита, 1-я пачка
Шунгитистые породы						
IV	6-25	Первично-осадочный	Шунгитистый биотит-серицитовый сланец, серицит-кварцевый алевролит	Сфероморфиды (Тимофеев, 1966)	PR ₁ -верхняя заонежская подсвита, 1-3 пачка	
			Шунгитистый известняк, доломит	Не изучены	PR ₁ -верхняя заонежская подсвита, 2-я пачка	
			Шунгитистый туфоалевролит, туфопесчаник	Не изучены	PR ₁ -верхняя заонежская подсвита, 1-я пачка	
			Шунгитистый кремнистый сланец-лидит	Водоросли: <i>Agamus shungiticus</i> Vol. <i>Gorlovella obvoluta</i> Vol. (Вологдин, 1970)	PR ₁ -верхняя заонежская подсвита, 2-я пачка	
Шунгитосодержащие породы						
V	От долей % до 5 %	Первично-осадочный	Шунгитосодержащий биотит-серицитовый сланец	Не изучены	PR ₁ -верхняя заонежская подсвита, 1 и 2 пачки	
			Шунгитосодержащий известняк, доломит	Микрофитоциты (Макарихин, Кононова, 1983)	PR ₁ -верхняя заонежская подсвита, 2 пачка	
			Шунгитосодержащий кремнистый сланец-лидит	Водоросли <i>Crenularia borisovi</i> Vol. <i>Agamus shungiticus</i> Vol. <i>Gorlovella obvoluta</i> Vol. (Вологдин, 1970)		
		Переотложенный	Шунгитосодержащий серицит-альбит-хлоритовый сланец (мягрозерит)	Не изучены	PR ₁ -нижне-суйсарская подсвита	
			Шунгитосодержащий альбит-хлоритовый сланец, алевролит (нигозерит)	Фитоциты: <i>Cyathotes nigoserica</i> Mak. (Макарихин, 1981)		
			Шунгитосодержащие альбит-хлоритовые, кварц-альбит-хлоритовые алевролиты	Не изучены		
			Шунгитосодержащие туфопесчаники	Не изучены		

* В современной стратиграфии – кондопожская свита.

Окончание табл. 6

Разновидность по П.А. Борису	Содержание углерода, %	Способ накопления протосунгитового вещества	Название горной породы	Условия образования	Опорные участки развития	
Шунгитовые породы						
I	80-99	Миграционный	Шунгит I (аморфная форма природного углерода)	Выжимание битумов в трещины и газовые пустоты	Шуныга, Чеболакша	
				Термальный и гидротермальный взгон	Максово, о-в Суйсарь	
		Переотложенный миграционный		Захоронение сгустков битума в прибрежной зоне	Нигозерское месторождение	
II	46-80	Первично-осадочный	Шунги	Биотит-серицит-шунгитовая горная порода	Лагунные отложения	Шуныга
III	26-45			Шунгит	Альбит-хлорит-шунгитовая горная порода	Яндомозеро, р. Пажа
			Биотит-серицит-шунгитовая горная порода		Максово, Загоино	
Биотит-хлорит-шунгитовая, альбитовая, альбит-шунгитовая горная порода	Максово, Загоино (в скваж.)					
Шунгитистые породы						
IV	6-25	Первично-осадочный	Шунгитистый биотит-серицитовый сланец, серицит-кварцевый алевролит	Континентальный мелководный морской бассейн	Шуныга	
					Загоино (в скваж.)	
					Загоино (в скваж.)	
				Шунгитистый известняк, доломит	Лагунные отложения	Кяппесельга
Шунгитистый туфоалевролит, туфопесчаник						
Шунгитистый кремнистый сланец-лидит						
Шунгитосодержащие породы						
V	От долей % до 5 %	Первично-осадочный	Шунгитосодержащий биотит-серицитовый сланец	Мелководные морские осадки	PR ₁ -верхняя заонежская подsvита, 1и 2 пачки	
			Шунгитосодержащий известняк, доломит	Лагунные отложения		PR ₁ -верхняя заонежская подsvита, 2 пачка
			Шунгитосодержащий кремнистый сланец-лидит			
		Переотложенный	Шунгитосодержащий серицит-альбит-хлоритовый сланец (мягрозерит)	Континентальный мелководный морской бассейн	Нигозерское, Мягрозерское, Викшезерское месторождения	
			Шунгитосодержащий альбит-хлоритовый сланец, алевролит (нигозерит)			
			Шунгитосодержащие альбит-хлоритовые, кварц-альбит-хлоритовые алевролиты			
			Шунгитосодержащие туфопесчаники			

Таблица 7. Геолого-генетическая классификация шунгитоносных образований нижнего протерозоя Онежской структуры, по М.М. Филиппову, 2000 г.

Группа	Название, содержание $C_{св}$, %	Характер распределения ШВ	Минеральный состав	Структура, текстура, внешний облик	Форма проявления	Условия образования	Стратиграфич. положение	Примеры проявлений													
I. Сапропелитовые породы	Биотит-серицитовые сланцы	Рассеянное, подчеркивает микрослоистую текстуру; тонкие слойки, линзы, глобулярное на поверхности кристаллов кварца, тонкодисп.	Серицит, биотит, хлорит, альбит, кварц	Микрослоистая, пелитовая, бластопелит. Лидиты афанитового сложения, структура микрогранобластовая или мелкокомковатая; ШВ микрочаеистое	Пласты, линзы, будины	Мелководный бассейн	Sn^2 , Sn^2	Шуньга, р. Пажа													
	Известняки, доломиты		Кальцит, доломит					Шуньга													
	Лидиты, кремнистые сланцы, до 5%		Кварц					Толвуя													
	Биотит-серицитовые сланцы		То же					Серицит, биотит, кварц	То же	Пласты, прослойки, линзы, будины	Континентальный мелководный бассейн	Sn^2 , Sn^3	Шуньга								
II. Сапробитумолиговые породы	Серицит-кварцевые алевролиты	То же	Кальцит, доломит, кварц	Плотные, неясно-слоистые со следами течения	Линзы	Локальное обогащение пород УВ	Sn^2 , Sn^3	Загогино													
	Туфоалевролиты	Альбит, кварц, хлорит, пирокластик	Пласты, линзы, будины					Пласты	То же	Sn^2 , Sn^3	Загогино										
	Кремнистые сланцы, до 5-15%	Кварц									Пласты	То же	Sn^2 , Sn^3	Кяппесельга							
	Лидиты	Миграционное ОВ распределено по тонким трещинам, сгустки ШВ												Кварц	Тонкослоистые, с элементами сползания, трещинами микродвига	Нижние части купольных структур	Локализованы при формировании купольных структур	Sn^2 , Sn^3	Кяппесельга		
Туфоалевролиты	Неоднородное распределение	Кальцит, доломит		То же	То же	Sn^2 , Sn^3	Кяппесельга														
Сланцы разного состава, до 5%		Хлорит, биотит, пирокластик	Пласты					То же	Sn^2 , Sn^3	Кяппесельга											
Кремнистые сланцы, лидиты, 5-20%		Кварц									Тонкослоистые, с элементами сползания, трещинами микродвига	То же	Sn^2 , Sn^3	Кяппесельга							
Биотит-серицит-кварцевые сланцы		Биотит, серицит, кварц													Нижние части купольных структур	Локализованы при формировании купольных структур	Sn^2 , Sn^3	Кяппесельга			
Максовиты	Тонкая однородная смесь ШВ с криптокристаллическим минеральным веществом	Серицит, биотит, альбит, кварц, кальцит, доломит		Массивная, брекчиевидная. Структура пелитоморфная, матовый или шелковистый оттенок	Нижние части купольных структур	Локализованы при формировании купольных структур	Sn^2 , Sn^3												Максово, Загогино, Шуньга, р. Кочкома, Пажа, Яндомозеро		
Биотит-хлоритовые;	Тонкая однородная смесь ШВ с криптокристаллическим минеральным веществом	Серицит, биотит, альбит, кварц, кальцит, доломит	Массивная, брекчиевидная. Структура пелитоморфная, матовый или шелковистый оттенок					Нижние части купольных структур	Локализованы при формировании купольных структур	Sn^2 , Sn^3									Максово, Загогино, Шуньга, р. Кочкома, Пажа, Яндомозеро		
хлорит-альбитовые											Тонкая однородная смесь ШВ с криптокристаллическим минеральным веществом	Серицит, биотит, альбит, кварц, кальцит, доломит	Массивная, брекчиевидная. Структура пелитоморфная, матовый или шелковистый оттенок	Нижние части купольных структур						Локализованы при формировании купольных структур	Sn^2 , Sn^3
Карбонатные, 20-45%															Тонкая однородная смесь ШВ с криптокристаллическим минеральным веществом	Серицит, биотит, альбит, кварц, кальцит, доломит	Массивная, брекчиевидная. Структура пелитоморфная, матовый или шелковистый оттенок	Нижние части купольных структур			

	<p>Шунгиты Биотит-серицитовые</p> <p>Серицит-кварцевые</p> <p>Альбит-хлоритовые</p> <p>Карбонатные, 45-80%</p>	Миграционное ОВ: пленки ШВ в трещинах	То же	Массивная, характерна параллелепипедальная отдельность. Структура пелитоморфная, блеск металлоидный или графитоидный (антрацитоподобный)	Верхние части купольных структур, отдельные области внутри куполов, субсогласные тела малой мощности	То же	<p>2 Sn²</p> <p>2 Sn²</p> <p>1 Sn¹</p> <p>2 Sn²</p>	Шуньга, Максово, Яндомозеро
III. Битумолигитовые породы	<p>Туфопесчаники, песчаники, алевролиты, туфолевролиты</p> <p>Базальты, габбро-долериты в зоне контактов с ШП</p> <p>Лидиты, доломиты, известняки, до 5%</p>	ШВ в межзерновом пространстве	Кварц, альбит, пирокластик	Слоистая, раковистый излом	Пласты, прослон	Миграция УВ (жидких и газообразных) в поруду-коллектор	<p>1-2 Sn², Sn³, Kп, Pt</p> <p>Людииковый, калевий</p>	Шуньга, Максово, Загогино и др.
	<p>Песчаники, туфопесчаники, 5-15%</p>	ШВ в цементе	То же	То же	То же	То же	То же	То же
IV. Переотложенные сапробитумолигитовые и битумолигитовые породы	<p>Мягрозериты (серицит-альбит-хлоритовые сланцы)</p> <p>Нигозериты (альбит-хлоритовые сланцы и алевролиты)</p> <p>Альбит-хлоритовые, кварц-альбит-хлоритовые алевролиты</p> <p>Туфопесчаники</p> <p>Конгломераты до 5%</p>	<p>Равномерно рассеянное, иногда послойное концентрированное, приурочено к гранулам прослоев; в виде тонкой пыли.</p> <p>Обломки ШП.</p>	<p>Серицит, альбит, хлорит</p> <p>Хлорит, альбит</p> <p>Хлорит, кварц, альбит, вулканическое стекло, порфирит</p> <p>Галька максовитов, габбро-долеритов</p>	<p>Бархатистый оттенок, структура тонкокристаллическая, частое чередование тонких прослоев сланцев и алевролитов с преобладанием сланцев.</p> <p>Более грубое переслаивание сланцев, алевролитов и карбонатных пород</p> <p>Массивная текстура</p>	Пласты, прослои	Континентальный морской бассейн, условия подводных течений, оползней	Калевий Kп, Pt	Нигозеро, Мягрозеро и др.

Примечание. Sn – заонежская свита, Kп – кондопожская свита, Pt – петрозаводская свита; затушеваны области, куда попадают востребованные промышленностью породы.

В классификационную таблицу 7 не вошли широко известные для нижнего протерозоя Онежской структуры твердые битумы, которые в более ранних классификациях занимали первое место (шунгиты-1, шунгиты первой разновидности). Антракосолиты не образуют промышленных скоплений, то есть не имеют практического значения. Даже на Шунгском месторождении шунгитов и максовитов, где они наиболее хорошо изучены, их доля в общих запасах пород не превышает 0,2% {по: Рябов, 1933а). Тем не менее, интерес в науке к этому классу природных битумов до настоящего времени очень высокий. Это объясняется тем, что многие из них являются удобным объектом для изучения физико-химических свойств ШВ: они содержат мало зольных примесей, их исследование позволяет оценивать геологические условия формирования шунгитоносных пород, поскольку они сохранили многие генетические признаки. На некоторых этапах исследования шунгитоносных пород антракосолитам придавалось неоправданно повышенное внимание по сравнению с шунгитоносными породами, которые собственно и являются полезным ископаемым. Из последующих разделов справочника будет видно, что ШВ пород всегда более сложное по структуре, более разнообразное по составу, а значит и по физико-химическим свойствам. По этой причине не следует отождествлять свойства антракосолитов со свойствами ШВ пород даже если они находятся в непосредственной близости, а тем более на сами породы. На апоантрацитовой стадии углефикации ОВ стираются различия состава, структуры и физико-химических свойств антракосолитов и ШВ пород, которое является сингенетичным. Только по этой причине в работах А.А. Иностранцева, В.М. Тимофеева и многих других авторов, в том числе нашего времени, не усматривается различие между высокоуглеродистыми породами (максовитами, шунгитами) и антракосолитами, исключая лишь один признак – разную их зольность.

Миграционное вещество шунгитоносных пород онежской свиты, образовывалось в жестких термальных условиях. Процесс катагенеза пород с первичным ОВ шел ускоренно, по сравнению с медленным созреванием ОВ, характерным для типичных нефтеносных бассейнов. В этих условиях, выделялись углеводороды, представляющие самостоятельный генетический ряд нафтоидов, не являющийся полным аналогом ряда, идущего от типичных нефтей (нафтидов). Термин *нафтоиды* введен Н.А. Орловым и В.А. Успенским в 1936 г. (Орлов, Успенский, 1936). Считалось, что местами аккумуляции нафтоидов являются трещины, любые полости или пустоты во вмещающих осадочных и изверженных породах. Нафтоиды, в своем составе имеют много непредельных углеводородов и потому склонны к быстрой и глубокой полимеризации с переходом в твердые (или вязкие) продукты. Именно благодаря этому свойству, нафтоиды в большей своей части остаются в материнской породе, или мигрируют на короткие расстояния.

В исследованиях В.М. Тимофеева, Н.И. Рябова, Н.А. Орлова, В.А. Успенского, И.Н. Шаховцева, Е.И. Глебовской, П.А. Борисова, О.А. Радченко, З.А. Мишуниной, А.Г. Корсакова, Г.С. Калмыкова, В.И. Горлова карельские антракосолиты отнесены к нафтоидам, а по степени их углефикации – к высшим антракосолитам. Среди них выделяют пиро- и тектонафтоиды. Тектонафтоиды образуются в условиях мягкого термального воздействия, а пиро- нафтоиды – при сильном и быстром прогреве пород. В основе образования пиро- нафтоидов лежит явление крекинга керогена, отгон (миграция) битума на некоторое расстояние от источника, его охлаждение и конденсация. Способ перемещения тектонафтоидов заключается в выжимании битумов в различные полости, трещины, газовые пустоты.

Пиро- и тектонафтоиды со временем претерпевают существенные преобразования. Так, при сжатии трещин, заполненных битумом, происходит отделение жидких и газообразных компонентов, такие же эффекты наблюдаются и при воздействии на битумы гидротермальных растворов. На определенных этапах своего развития пиро- и тектонафтоиды могут сближаться по углеводородному составу, образуя недифференцированные битумы или α -нафтоиды, близкие по составу битумам асфальтовой серии нафтидов. Своеобразие состава продуктов дифференциации в различных условиях сохраняют лишь продукты, имеющие ярко выраженный метановый характер. Такие битумы называют β -нафтоидами. Недифференцированные битумы имеют более сложную молекулярную и надмолекулярную структуру, содержат значительно больше биофильных элементов, имеют большие вариации физико-химических свойств.

Антракосолиты в классификациях природных битумов выделяют в отдельный класс, в нем высшие антракосолиты завершают ряд углефикации природных битумов. Как правило, они имеют металлический или алмазный блеск, раковистый излом, плотность 1,7-2,0 г/см³, они электропроводны, содержат углерод до 96-99%, водород – около 1%, азот, серу, кислород, не растворяются в органических растворителях, растрескиваются при нагревании. Молекулярная структура антракосолитов и состав не постоянны, поэтому их относят к минералоидам.

Основные генетические характеристики антракосолитов Онежской структуры приведены в табл. 8.

Таблица 8. Классификация твердых битумов (высших антраксолитов) нижнего протерозоя Онежской структуры (по материалам работ В.А. Успенского, В.И. Горлова, В.М. Тимофеева)

Генетический тип	Группа	Подгруппа	Исходный материал	Основной процесс	Формы проявления	Геохимические признаки	Примеры
Текто-нафтоиды			Богатые органическим веществом породы	Выжимание в трещины битумоидов ОВ при динамометаморфизме	Межпластовые полости, крупные пустоты, жилы в люликовитах и максовитах верхней заонежской подсвиты людиковия	Высокое содержание Ni, V, Mo, As, Se, U, Zn, в сумме до 2500 г/т; низкое содержание редкоземельных элементов, Th, Sc, Cr, Ba	Шуньга, Чеболакша
Пиро-нафтоиды	Низкотемпературные недифференцированные по составу (α -нафтоиды)		Доманикоиды, богатые органическим веществом	Деструкция органического вещества, миграция углеводородов в пределах залежей максовитов	Мелкие жилы, прожилки	Повышенное содержание Ni, V, Mo, As, Se, U, Zn; низкое содержание редкоземельных элементов, Th, Sc, Cr, Ba	Шуньга, Чеболакша
				Миграция в пределах залежей максовитов	Жилы, гнезда совместно с кварцем		Максово, Зажигоно
				Миграция за пределы залежей, в т.ч. в составе гидротерм	Гнезда, прожилки (1-3 см), включения в цементе песчаника, миндалины, жеоды в эффузивных породах суйсарской свиты людиковия		Низкое содержание Ni, V, Mo, As, Se, U, в сумме до 50 г/т; относительно высокое содержание Br; низкая зольность
Переотложенные текто- и пиро-нафтоиды				Разрушение древних коллекторов, высачивание нафтоидов и перезахоронение совместно с терригенным материалом	Послойные линзовидные выделения, «лепешки» среди вулканогенно-осадочных пород средней части кондопожской свиты калевия	Относительно высокое содержание Sc, Th, Cr, Ba, редкоземельных элементов; высокая зольность	Нигозеро

Глава 2

ШУНГИТОНОСНЫЕ ПОРОДЫ ЗАОНЕЖСКОЙ СВИТЫ – МАКСОВИТЫ И ШУНГИТЫ

Среди шунгитоносных пород заонежской свиты в настоящее время практическое применение нашли высокоуглеродистые породы – максовиты и шунгиты. Установлено, что максовиты в Онежской структуре распространены более широко по сравнению с шунгитами. Текстурные особенности шунгитов уже были подробно описаны в разделе «Экскурс в раннюю историю открытия, изучения и практического использования шунгитоносных пород» гл. 1, где они фигурировали у разных авторов под названием «антрацит» (Лисенко, 1877; Конткевич, 1878; Алексеев, 1893), а чаще – «шунгит второй разновидности» (Иностранцев, 1977; Крыжановский, 1931а; Борисов, 1956; Галдобина и др., 1975а; Горлов, 1984; Калинин, 1984). Главные макропризнаки шунгитов, отличающие их от максовитов – параллелепипедальная отдельность и графитоидный блеск, внешняя схожесть с антрацитами (фото 1а). Среди шунгитов можно выделить разновидности с явной и с намечающейся отдельностью. Последние приближаются к максовитам с массивной текстурой и обладают матовой поверхностью. Разновидности в пределах одного пласта могут переходить друг в друга (фото 1б). Среди шунгитов есть две разновидности: с калиевой и натриевой специализацией; в первых, алюмосиликаты в основном представлены серицитом, во вторых – альбитом и хлоритом; они на макроуровне отличаются твердостью (см. табл. 6), типом излома, плотностью. Типичные шунгиты с калиевой специализацией слагают промышленные пласты Шунгского месторождения, они также выявлены в пределах отдельных локальных зон на Максовском месторождении; шунгиты с натриевой специализацией - в первой пачке верхней подсвиты заонежской свиты (участок Яндомозеро).





Фото 1. Шунгит (сапробитумолит), месторождение Шуньга (фото В.А. Мележика):

а – «полублестящая» разновидность, $C_{св} = 64,1\%$, хорошо выражена отдельность, диаметр монеты 2 см; б – «полуматовая» разновидность, $C_{св} = 56,7\%$, на отдельных участках видны переходы от породы с массивной текстурой к породе с явно выраженной отдельностью, ширина поля фотографии 2 м

ТЕКСТУРА МАКСОВИТОВ

По текстурным признакам выделены: слоистые, массивные, трещиноватые и брекчированные максовиты (Фирсова, Шатский, 1988; Рычанчик, Ромашкин, 2000).

Слоистые максовиты встречаются только на участках выклинивания купольных тел и в их подошве. Визуально слоистость проявляется при снижении содержания $C_{св}$ ниже 20%. Слоистость максовитов тонкая и неотчетливая, материал обычно алевроитовой размерности.

Массивные максовиты - это пелитоморфные породы от темно-серого до черного цвета с тонкой рассеянной вкрапленностью пирита (фото 2). Встречаются участки, густо насыщенные изометричными и линзовидными выделениями перекристаллизованного пирита. Величина этих выделений 2–3 мм, иногда до 0,5–1,5 см. В полированных срезах при небольшом увеличении порода представляет собой смесь разностей, которые отличаются по содержанию углерода: серая разность менее насыщена ШВ, бурая - содержит относительно больше ШВ, Серая разность отличается чуть более грубозернистым материалом в пределах пелитовой размерности. Их взаимоотношение в пределах одного образца очень сложное. Наличие пламевидных фрагментов обеих разностей свидетельствует об их пластичном состоянии на момент образования смесей. Соотношение разностей может меняться в широких пределах, участки с преобладанием бурой разности часто имеют флюидальную текстуру.

В шлифах наблюдается комковатая структура породы. Однородные непросвечивающие изометричные ступки ШВ отделяются друг от друга цепочками микрозернистых выделений кварца. Участки с флюидальной текстурой несут признаки пластичных деформаций: ступки сплюснены, часто вдавлены друг в друга; появляется неотчетливая микрослоистость, образованная тонкими удлиненными агрегатами кварцевого и кварц-серицитового состава.

Трещиноватые породы отличаются от массивных наличием систем тонких трещин с размерами 1–3, реже до 5 мм (рис. 5а). Система трещин в основном субпараллельная, реже – ортогональная или неправильно ветвящаяся. Трещины выполнены шестоватыми агрегатами кварца, направленными перпендикулярно стенкам, часто с серицитом и мелкими линзовидными обломками породы. Обычно в прожилках содержатся отдельные кристаллы пирита величиной до 1 мм, изредка встречаются участки породы, где прожилки почти нацело заполнены пиритом. Иногда по краям прожилков наблюдаются тонкие оторочки миграционного ШВ. В

трещиноватых породах преобладает бурая разность, по которой и развиваются трещины, быстро затухая в серой разности.

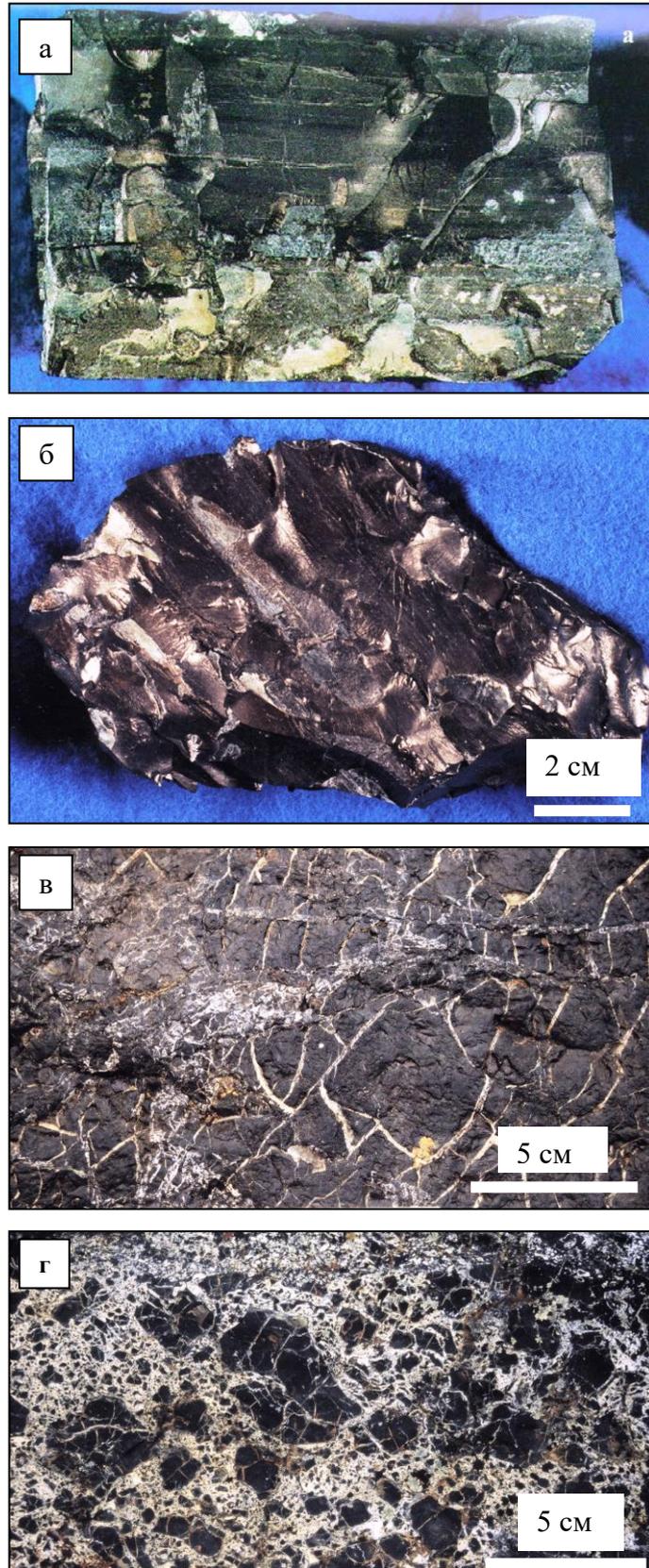


Фото 2. Максовит (сапробитумолит) (фото В.А. Мележика):

а - с намечающейся отдельностью (длина образца 13 см); б - с массивной текстурой (месторождение Шуньга); в, г - слабо- и сильно брекчированный с кварцевым цементом (месторождение Максово)

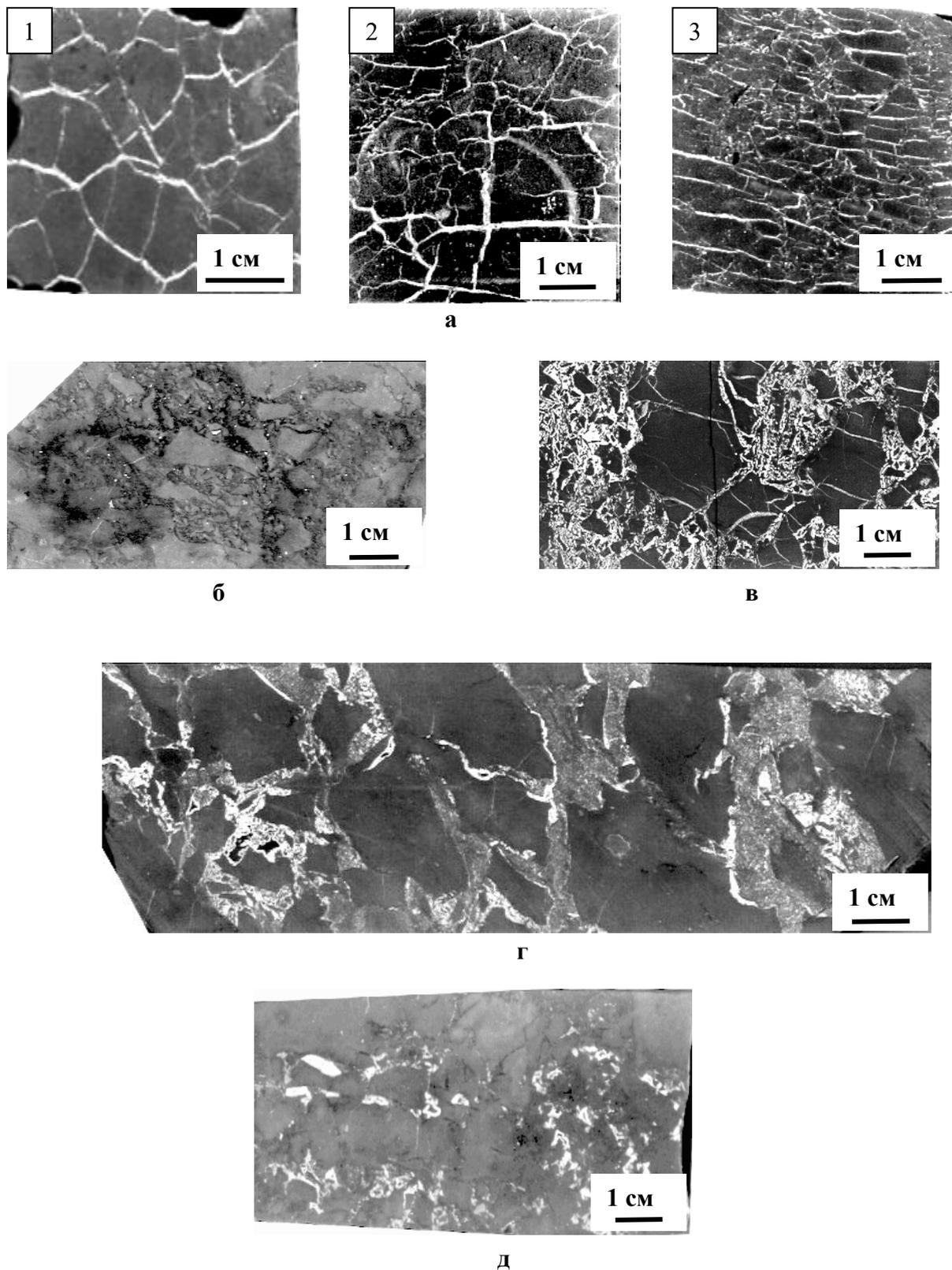


Рис. 5. Текстура максовитов. Полированные срезы (по: Рычанчик, Ромашкин, 2000):

а – трещиноватые максовиты: 1 – полигональная система трещин, 2 – комбинация концентрических и радиальных систем трещин, 3 – ортогональная система; б – скрытая брекчия; в - кварц-шунгитовая брекчия; г – «краевая» брекчия; д – максовит с миндалевидными включениями

Брекчированные породы по количественному соотношению обломков и цемента подразделяются на сильно брекчированные (50-60% обломков), средне брекчированные (60-70%) и слабо брекчированные (80-90%). По составу цемента среди них выделено две разновидности. *Скрытая брекчия* (по С.О. Фирсовой - «псевдобрекчия») (Фирсова, Шатский, 1988) отличается тем, что обломки цементируются близким по составу веществом, в составе которого присутствует также миграционное ШВ (рис. 5б). Скрытая брекчия заметна

невооруженным глазом в спиле штуфа или в керне. Характер взаимоотношений серой и бурой разности такой же, как в массивных породах.

Кварц-шунгитовая брекчия состоит из угловатых обломков величиной до 3–5 см, (рис. 5в), цементированных мелкозернистым, реже среднезернистым, кварцем и, в подчиненном количестве, слюдой, карбонатом и ШВ. Обломки представлены как массивными, так и трещиноватыми породами, в которых преобладает бурая разность. На границах участков развития кварц-шунгитовых брекчий видно, что в начале процесс брекчирования проявляется в виде окварцевания серой разности в массивных и скрыто брекчированных породах. На границах разностей образуются маломощные кварцевые оторочки. Затем отдельные кварцевые прожилки и окварцованные участки сливаются, обособляя обломки и образуя фазу кварцевого цемента. По этой причине обломки не всегда остроугольные, их границы часто расплывчаты или имеют характерные перистые очертания за счет тонких трещин. Вокруг некоторых обломков наблюдаются ореолы рассеянного ШВ. Степень раскristализации кварцевого цемента растет по мере удаления от больших обломков. Нередко в цементе присутствуют жеоды кварца с пиритом, сфалеритом, халькопиритом, ШВ. С увеличением степени брекчированности размеры обломков уменьшаются, а количество кварцевого цемента увеличивается, достигая 1/3 объема породы. В некоторых случаях цемент брекчий представлен пиритом.

«Краевые», с участием вмещающих пород, брекчии (рис. 5г) – специфичные маломощные (менее 10 м) зоны, вдоль крыльев купольных структур - залежей максовитов. Со стороны вмещающих пород брекчия состоит из фрагментов максовита и цемента, представленного веществом, по составу аналогичным вмещающим породам. По направлению к центру залежи текстура быстро меняется за счет увеличения количества фрагментов максовита, которые постепенно замещаются на вмещающие породы, а роль цемента начинает выполнять максовит с большой долей миграционного ШВ. Постепенно величина и количество обломков уменьшаются и брекчия постепенно переходит в ту или иную разновидность максовитов. Обломки любого состава представляют собой изометричные обособления со скругленными краями, либо деформированные фрагменты пород. В местах, где проявляется окварцевание, как и в «скрытой» брекчии, породы постепенно переходят в кварц-шунгитовую брекчию.

Брекчированные породы в залежах максовитов преобладают, например, на Максовском месторождении они составляют около 54% объема.

Породы с миндалевидными включениями (рис. 5д) отличаются наличием округлых, иногда вытянутых или неправильных по форме зональных выделений. Они заполнены кварцем и антраксолитом. Размер включений до 3–5 мм. В полированных срезах видно, что антраксолит стального (графитовидного) оттенка занимает обычно центральную часть включений, мелкие включения могут состоять из него целиком. Часто антраксолит имеет концентрическую зональность, иногда образует оторочку включений (см. об этом подробнее в следующем разделе). Кварц в миндалевидных включениях, обычно, более крупнозернистый, чем в прожилках и в цементе брекчий. Ядра миндалины сложены еще более крупнозернистым черным кварцем, на гранях которого имеются пленки ШВ и оторочки из белого кварца. Изредка встречаются участки, где миндалевидные выделения целиком заполнены пиритом с оторочкой ШВ. Миндалевидные выделения встречаются в породах практически всех типов, в массивных они хорошо заметны, а в насыщенных кварцем брекчиях – плохо различимы.

Мелкие миндалевидные включения зачастую трудно отличить от структур распада органоминеральных комплексов. Это линейные, реже изометричные и неправильной формы сгустки серой разности, преобразованные полностью или частично в однородную черную или темно-серую массу, в которой «плавают» мелкие округлые включения черного кварца и неправильные выделения антраксолита. Мелкие фрагменты серой разности часто целиком превращены в зональные образования колломорфного вида, в которых чередуется черная кварц-шунгитовая и серебристая кварц-шунгитовая смеси, антраксолит и светлый кварц. В относительно больших фрагментах серой разности серебристые и черные, иногда чуть голубоватые, колломорфные структуры могут чередоваться неоднократно.

Другой тип структур распада представлен изометричными, реже линзовидно-овальными, зонами в серой разности. Они состоят из мелких округлых выделений, «капель», черного кварца, «плавающих» в сплошной массе ярко-золотистой бурой разности, содержащей большую долю миграционного ШВ. Иногда черные кварцевые выделения сплюснены в линзы и ориентированы, что указывает на воздействие стресса на эту область. Тонкие извилистые прожилки черного кварца пронизывают фрагменты бурой разности, образуя неправильно-сетчатую структуру. Вещество бурой разности за счет распада органоминеральных комплексов и появления миграционного ШВ приобретает более яркие, золотистые оттенки. В участках интенсивного развития процесса распада комплексов миграционное ШВ образует массу тончайших ветвисто-перистых прожилков, местами сгущающихся, проникающих в обломки, что особенно хорошо видно в наименее углеродистых максовитах. Местами процесс образования структур распада захватывает и бурую разность породы.

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ШУНГИТОВ И МАКСОВИТОВ, ИХ МИКРОСТРУКТУРА

Петрографические исследования структуры максовитов традиционными методами не эффективны, поскольку шлифы прозрачны только при толщине 0,01 мм и менее. Л.А. Богдановой впервые использованы методы углпетрографии - наблюдения в поляризованном отраженном свете с масляной иммерсией (Богданова, 1966). В массивных породах были установлены основные формы ШВ: точечные вкрапления в минеральной массе, бесформенные примазки (пленки), линзообразные включения. Выявлена отчетливая анизотропия ШВ, аналогичная гелефицированному веществу антрацитов. При больших концентрациях $C_{св}$ (~ 70%) минеральные примеси представлены мелкими рассеянными вкраплениями кварцевых, слюдистых частиц и пирита. При использовании масляной иммерсии и большом увеличении (x665) Г.С. Калмыков обнаружил в шунгите них отдельные полосы ШВ, линзы с размерами от нескольких мкм до 10-20 мкм, волокна (Калмыков, 1974). Волокна создают картину микроструйчатости, схожую с некоторыми сапропелевыми и гумусовыми углями. И.Б. Волковой и М.В. Богдановой (1983, 1985) при травлении аншлифов выявлены линзовидные и ячеистые выделения ШВ, сходные с растительными структурами палеозойских гумусовых углей. Породы часто имеют флюидальную макро- и микроструктуру.

В полированных срезах при небольшом увеличении максовиты состоят из разностей, различающихся содержанием углерода и зернистостью минерального вещества. Более богатые ШВ пелитовые разности имеют буроватые оттенки, иногда бронзово-золотистые или чуть серебристые. Максовиты с относительно меньшим содержанием ШВ обычно более крупнозернистые, для них характерны серые, иногда чуть голубоватые оттенки.

Шунгиты в отраженном свете представляют собой нечеткое локальное переслаивание минерального вещества и ШВ (рис. 6). Отдельные микропрослои имеют мощность от нескольких микрометров до 30-50 мкм. Микрослоистость трассируется цепочками, линзами, вытянутыми в одном направлении скоплениями

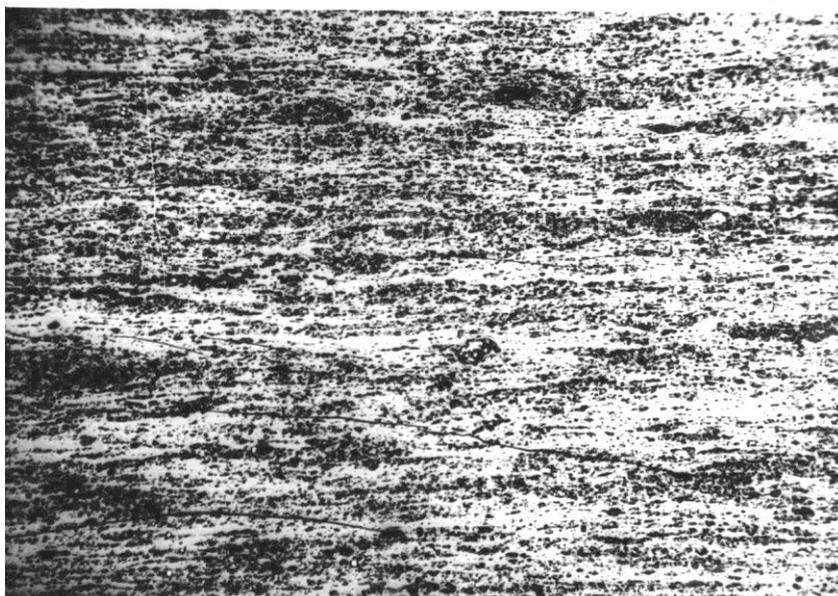


Рис. 6. Шунгит (месторождение Шуньга). Отраженный свет, масляная иммерсия, без анализатора; ув. x50. Фото В.И. Горлова, 1984 г.:

белое – ШВ, черное – минеральное вещество

минеральной фазы. ШВ пропитывает (заполняет) основное пространство, местами как бы обтекает отдельные зерна и скопления минералов. В воздушной среде ШВ кажется однородным даже при большом увеличении; в масляной среде видны отдельные более темные полосы, волокна или линзы длиной до 10-20 мкм, они вытянуты в том же направлении, что и минеральные включения. Г.С. Калмыков (1974) предполагал, что присутствие светлого и темного ШВ является, вероятно, следствием неоднородности в составе исходного органического вещества. При скрещенных николях выявляется сильная анизотропия ШВ. Минеральная составляющая шунгитов, исключая пирит, имеет низкую отражательную способность.

При исследовании шунгитов с использованием сканирующего электронного микроскопа в работе (Khavari-Khorosani, Murchison, 1979; Михайлов, Купряков, 1985) показано, что области повышенного содержания калия и магния в основном совпадают, а кремния – перекрывают их и занимают большую часть наблюдаемого поля. При этом поля повышенных концентраций железа хорошо совпадают только с полями серы. Это указывает на то, что в состав минерального вещества шунгитов входят слюды, кремнезем и пирит. Действительно, по данным дифрактометрии основными минералами шунгитов и максовитов являются кварц, серицит, хлорит, пирит, реже присутствуют кальцит, ярозит (рис. 7).

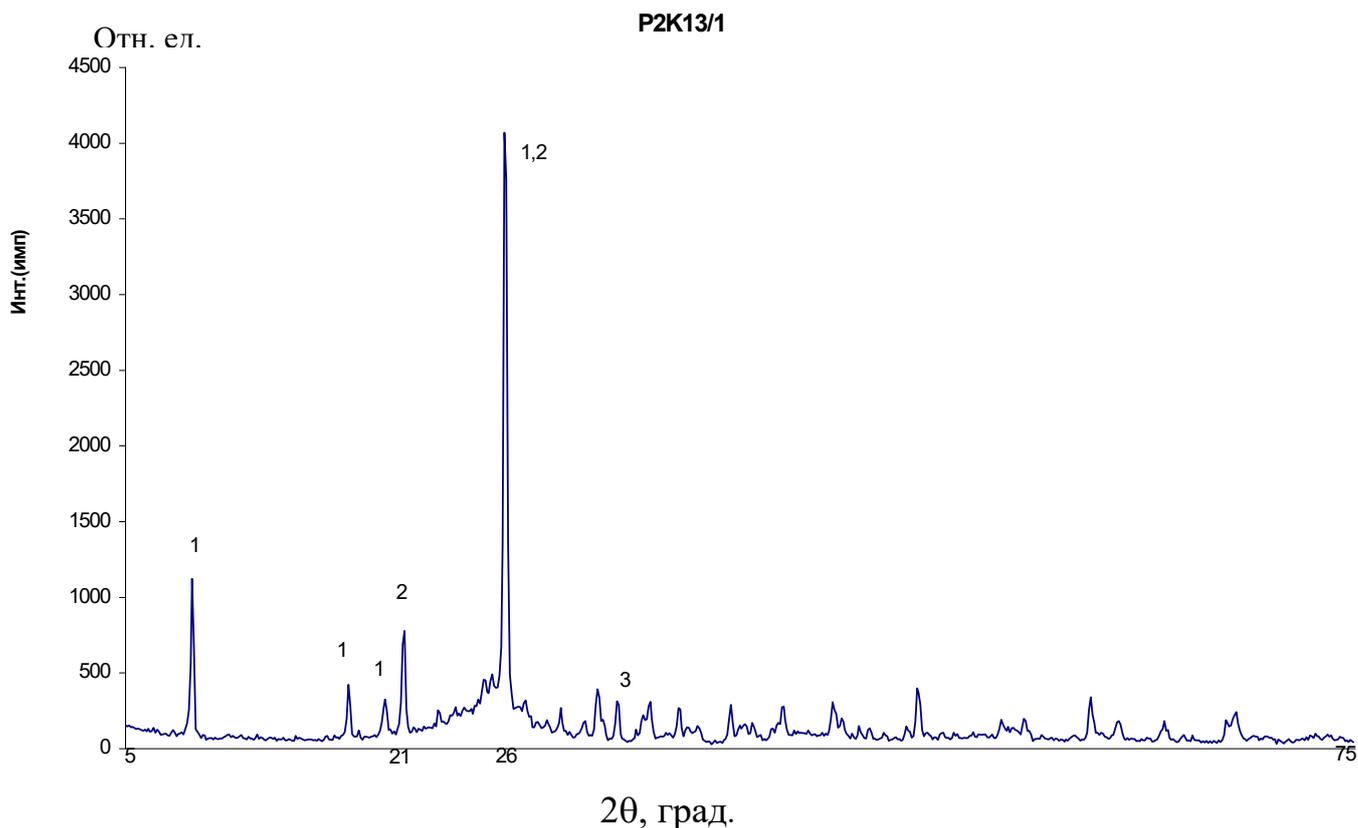


Рис. 7. Рентгеновская дифрактограмма шунгита месторождения Шуньга. Условия съемки: ДРОН-3, Cu K α , 40 кВ, 25 мА, шаг 0,1 град., экспозиция 5 с. Аналитик И.К. Инина.

Цифрами отмечены основные рефлекссы: 1- мусковита (серицита), 2- кварца, 3- пирита. Подъем фона в диапазоне 22-30 градусов обусловлен шунгитовым веществом

Детальное изучение минерального состава шунгитов и маковитов с помощью растрового электронного микроскопа выполнено в ИГ КНЦ РАН. На снимке (рис. 8) представлен наиболее типичный характер взаимоотношения в шунгите минеральной фазы и ШВ. Плотность минеральных включений, их распределение и состав может резко меняться. Присутствуют области, в которых наблюдается микрослоистость, проявленная в разной степени. На участках с явной микрослоистостью (рис. 8а) преобладает слюда (гидрослюда), здесь больше пирита и ШВ. Рентгеновский спектр ШВ (рис. 8в) более сложный с четкими линиями Fe, Si, K, V, что может указывать либо на присутствие тонких минеральных включений в ШВ, либо на малую толщину ШВ, под которым находятся такие же минеральные включения. В данной области помимо гидрослюды присутствует также (рис. 8д) кварц, полевой шпат (альбит), пирит, который нередко частично или полностью замещен ярозитом. Микротрещины (рис. 8е) заполнены гидрослюдой, кристаллы которой расположены перпендикулярно стенкам трещины, и рутилом.

Ярозит представлен не только как псевдоморфоза по пириту (рис. 8д), но и в виде самостоятельной фазы (рис. 8ж). Из сульфидов помимо пирита иногда присутствует сфалерит, представленный аморфными выделениями, вероятно, коллоидной природы (рис. 8б).

Во второй области (рис. 8а), условно не микрослоистой, минеральное вещество представлено преимущественно кремнеземом. Рентгеновский спектр ШВ (рис. 8б) не содержит отдельных пиков Si, Al, K, V, т.е. оно здесь относительно более чистое. Кремнезем присутствует в виде плохо ограненных кристаллов кварца, в виде бесформенной массы, напоминающей пену, в отдельных случаях образует близкие к изометричным глобулярные выделения (рис. 9а, б), состоящие из тонких, изогнутых, связанных между собой пластинок. Спектр рентгеновского излучения, полученный путем сканирования по поверхности глобулы (рис. 9в), подтверждает их преимущественно кремнистый состав. Слабые линии S, K, Fe спектра обусловлены присутствием небольшого количества ШВ и других минералов. На спектре, полученном при сканировании вне глобулы (рис. 9г), хорошо выражен диффузионный максимум (много ШВ), а также линии S, Si, Cl, K, Fe и др. Расчетное содержание элементов на этом участке: C = 99,33%; S = 0,20; Cl = 0,14; O = 0,12; Fe = 0,07; Si = 0,07; Na = 0,06%.

Глобулярная форма аморфного кремнезема характерна для опок и трепелов. Поверхность таких глобул никогда не бывает гладкой – это система ребристых образований, представленных низкотемпературным кристобалитом (Муравьев, 1975). Сферолиты α -кристобалита образуются при кристаллизации из аморфного кремнезема (из структурированного геля). Обычно α -кристобалит образует изометричные пирамидальные

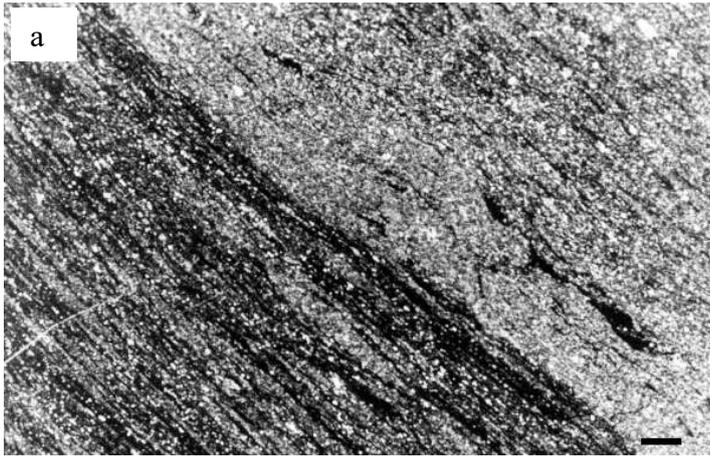
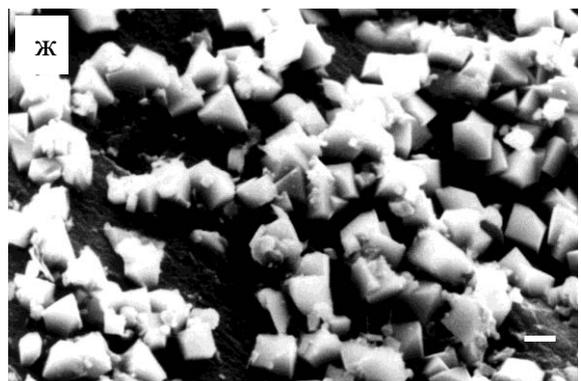
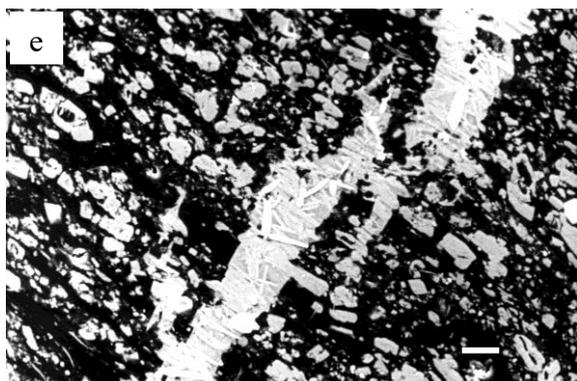
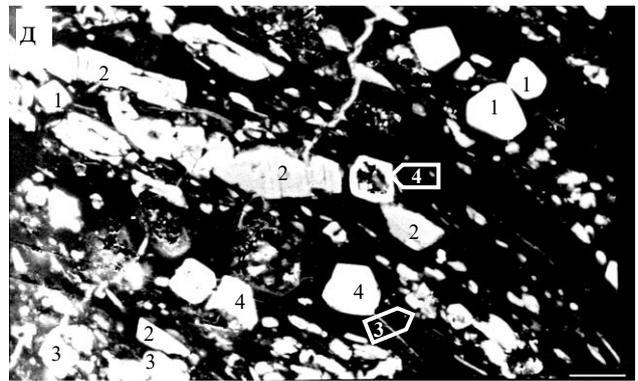
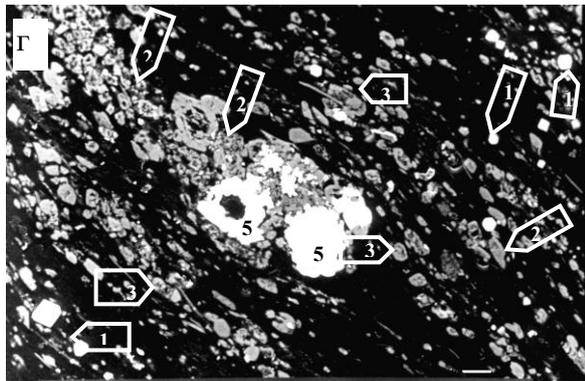
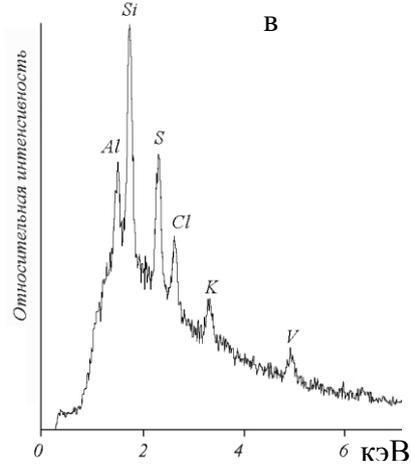
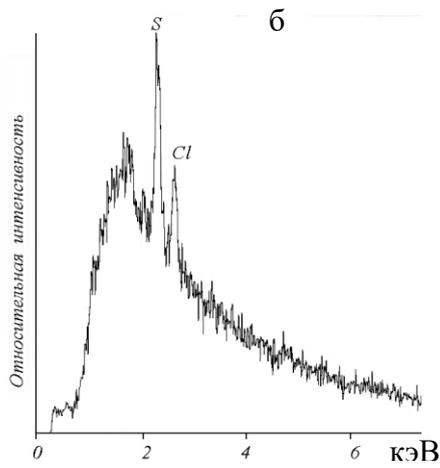


Рис. 8. Микроструктура шунгита и рентгеновские спектры ШВ. Растровый электронный микроскоп SEM-501В (Pfilips), детектор отраженных электронов (фото А.Р. Нестерова):

а – общий вид распределения минеральных включений: черное – ШВ, серое – кварц, слюды; белое – пирит; ШВ присутствует в виде относительно обособленной фазы и в тонкой смеси с минеральными фазами (длина масштабного отрезка 100 мкм); б, в – спектры рентгеновского излучения ШВ соответственно в точке «А» и «В» на снимке «а»; г, д – условно «не микрослоистая» (г) и «микрослоистая» (д) области: 1 – пирит, 2 – гидрослюда, 3 – кварц, 4 – ярозит (псевдоморфоза по пириту), 5 – сфалерит (длина масштабных отрезков 10 мкм); е – секущий прожилок гидрослюды в шунгите. Черное – ШВ, серое – серицит (гидрослюда) и кварц, белое – рутил (длина масштабного отрезка 10 мкм).



кристаллы, однако в условиях пересыщения появляются гексагональные пластины тридимита с различной степенью упорядоченности структуры. Это так называемые структуры КТ-опалов (Мицюк, Горогоцкая, 1980).

Можно констатировать, что исходный кремнезем шунгитов имел коллоидную природу, а его кристаллизация была замедленной. По рентгеноструктурным данным, несмотря на зеленосланцевую стадию метаморфизма шунгитов и максовитов, индекс кристалличности кварца в них равен 4,7 и 4,3, а для сопутствующих лидитов - 4,5, в то время как для идеоморфного кварца он достигает 5,9 (по определению И.К. Ининой). Методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения в максовите фиксируется структура кремнезема, похожая на структуру синтетических силикатных материалов, получаемых из коллоидных суспензий с фрактальной поверхностью частиц (Кривандин и др., 2000). В шунгите можно найти и другие экзотичные формы кремнезема (рис. 9д, е), являющиеся следствием выщелачивания сингенетичных форм пирита.

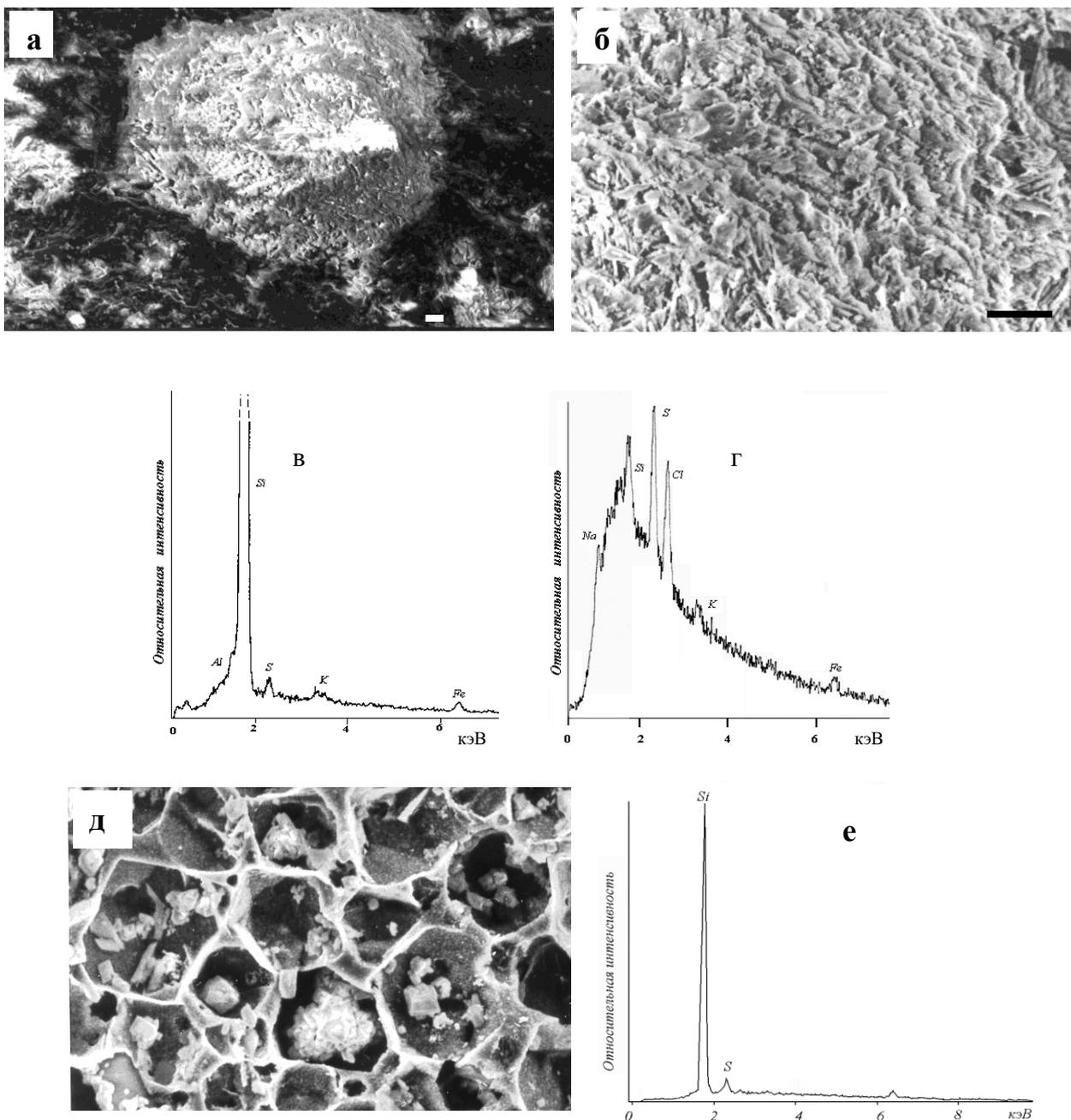


Рис. 9. Микроструктура шунгита. Электронный микронд, детектор рассеянных электронов:

а – глобулярное выделение кремнезема (длина масштабного отрезка 10 мкм); б – фрагмент глобулярного выделения кремнезема; в, г – рентгеновский спектр в пределах глобулярного выделения кремнезема (в) и вне его (г); д, е – электроннозондовый снимок (д) и рентгеновский спектр (е) стенки ячеистых участков шунгита

Выделено три основных структурных мотива максовитов: брекчированный, пламевидный и флюидальный. В поляризованном свете в светло-серой основной массе проявляется также трещиноватая микроструктура. Кливаж развивается под различными углами на участках с флюидальной структурой и с

удлиненными фрагментами, что указывает на то, что флюидальные текстуры закладывались не под влиянием тектоники, а являются особенностью диагенетического развития первичного осадочного вещества.

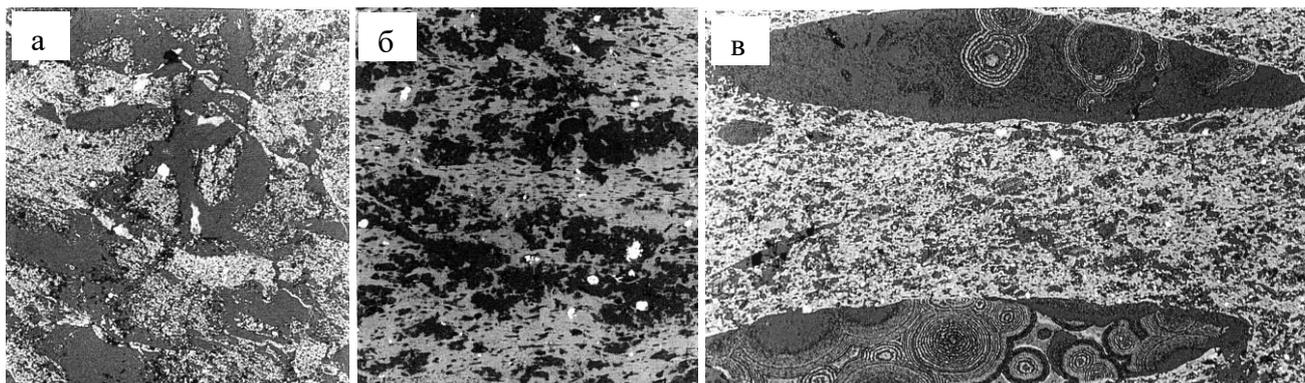


Рис. 10. Структурная организация массивных и скрытобрекчированных пород. Максовское месторождение. Отраженный свет (фото В.А.Мележика):

а – хаотическое расположение темных участков на фоне серой основной массы, подчеркивающее флюидальную микроструктуру (ширина фото 8 мм); б – шунгит с линзовидной (чечевицеобразной) микротекстурой и скоплением идиоморфного пирита (светлое), линзовидные черные включения – агрегаты биотита и хлорита, серое – ШВ (ширина фото – 2 мм); в – концентрически зональные выделения кварц-шунгитового состава (высота фото – 0,5 мм).

В максовитах с массивной и скрыто-брекчированной текстурой при небольшом увеличении выявляется структурная гетерогенность (рис. 10а) - хаотическое расположение областей, имеющих угловатую или пламевидную форму, трещиноватых, темно-серых на фоне светло-серой гетерогенной массы. Эти области, в свою очередь, состоят из более мелких удлиненных, закругленных или неправильной формы фрагментов темно-серого цвета среди светло-серой основной массы (рис. 10б).

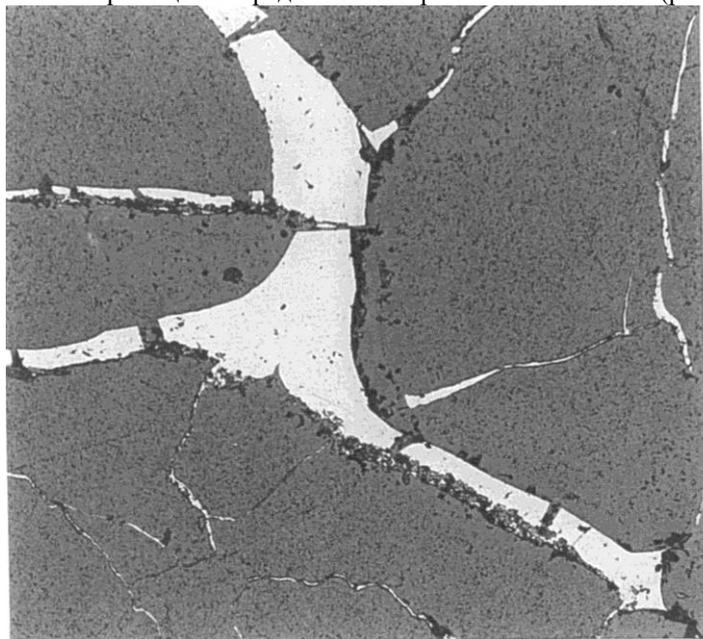


Рис. 11. Глобулярное шунгитовое вещество (черное) на стенках трещин синерезиса, заполненных кварцем (белое). Отраженный свет. Ширина фото 4 мм (фото В.А. Мележика)

В крупных темно-серых фрагментах довольно часто встречаются концентрически зональные или другой формы эффектные включения, заполненные глобулярным шунгитовым веществом (рис. 10в). Образование самих фрагментов, вероятно, связано с явлениями синерезиса, а включения могли быть сформированы за счет газообразных продуктов катагенеза органического вещества (газовые пустоты). Удлиненные фрагменты всегда ориентированы по преобладающему направлению флюидальной структуры. Структурно-текстурные особенности «скрытой» брекчии, объясняются процессами многократного вязкого перемещения. Наличие трещин синерезиса (рис. 11) и многочисленных пор свидетельствуют о том, что органо-минеральное вещество на ранней стадии было в виде геля.

Массивные породы, имеющие «скрытую» структурную неоднородность, часто содержат многочисленные жеоды (рис. 12). Сфероидальные жеоды имеют размеры 3-5 мм в диаметре, жеоды неправильной формы обычно больше по размерам. Первые из них подобны сферическим включениям вторые имеют сходство с жеодами (рис. 10в), образованными за счет выделения газов. Небольшие жеоды заполнены шунгитовым веществом, более крупные обычно имеют зональное строение (ШВ заполняет пространство возле стенок, кварц – в центре). ШВ в жеодах обычно имеет глобулярную структуру и концентрические слои, которые хорошо видны в отраженном свете – светло-серые и серые тона подчеркивают особенности строения и развития жеод (рис. 12б). ШВ в жеодах имеет глобулярную форму, особенно заметную на стенках трещины синерезиса (рис. 12а), что может указывать на то, что оно на ранней стадии было в виде гелей.

И в шунгитах, и в максовитах сохранились другие признаки коллоидной природы кремнезема и алюмосиликатов (рис. 13, 14). На рис.13а представлена метаколлоидная структура кремнезема. Порода почти целиком состоит из «палочек» размерами около 1 x 0,3 мкм и их агрегатов. «Палочки» являются, по-видимому, реликтами кристаллов α -кristобалита. Некоторые «палочки» покрыты неравномерной углеродистой пленкой.

Соединяясь, «палочки» образуют агрегаты, разделенные канавками. Соединение агрегатов в одной плоскости приводит к появлению характерных для коллоидных структур кремнезема ступенчатых образований, в которых различимы реликты «палочек» и цепочек. Такая микроструктура напоминает структуру некоторых опок и молодых фтанитоидов (Хворова, Дмитрик, 1972).

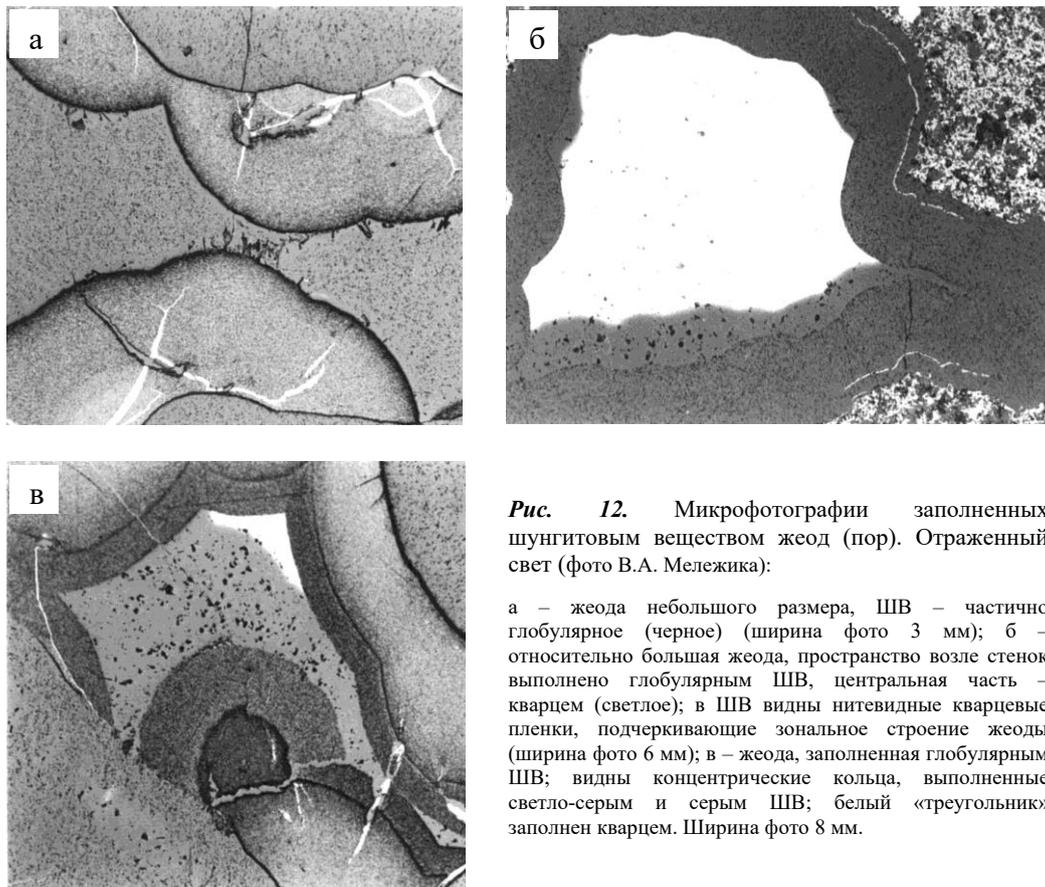


Рис. 12. Микрофотографии заполненных шунгитовым веществом жеод (пор). Отраженный свет (фото В.А. Мележика):

а – жеода небольшого размера, ШВ – частично глобулярное (черное) (ширина фото 3 мм); б – относительно большая жеода, пространство возле стенок выполнено глобулярным ШВ, центральная часть – кварцем (светлое); в ШВ видны нитевидные кварцевые пленки, подчеркивающие зональное строение жеоды (ширина фото 6 мм); в – жеода, заполненная глобулярным ШВ; видны концентрические кольца, выполненные светло-серым и серым ШВ; белый «треугольник» заполнен кварцем. Ширина фото 8 мм.

Метаколлоидно-глобулярная структура (рис. 13б) – округлые или удлинённые частицы кремнезема. В этой массе наблюдаются глобулы с размерами от 5 до 10 мкм, имеющие оторочки ШВ. Оторочки многослойные, часто незамкнутые и размытые. Их толщина от 0,3 до 2-3, редко до 5 мкм. Поры имеют размеры 3-5 мкм изометричны или вытянуты с такими же, как у глобул, оторочками углерода. Видно начало процесса зарождения парных глобул, их агрегатов – зародышей ступеней, образование общей оторочки ОВ для агрегата – отделение ОВ и перемещение к границам формирующегося агрегата. Заметны трещины дегидратации.

Рис. 13в иллюстрирует метаколлоидную структуру с трещинами дегидратации геля. Видны глобулы на разных стадиях образования толщиной до 1,5-2 мкм, система извилистых трещин дегидратации геля шириной до 2 мкм. Присутствие оторочек ШВ толщиной около 0,3 мкм на стенках некоторых трещин свидетельствует о том, что процесс разделения органо-силикатной смеси продолжался после усадки геля.

Рис. 13г, д отражает метасубколлоидную структуру кремнезема. В левой части снимка структура относится к блоковому типу. Блоки кремнезема размерами около 2-4 мкм нечетко выражены, имеют шагреньевую поверхность. Оторочки ШВ фрагментарны. Блоки обособляются друг от друга цепочками пор, иногда сливающихся в канавки. Структура правой и верхней части снимка ближе к коллоидной. Блоки кремнезема здесь почти не выражены, это только их зародыши размерами около 1 мкм и меньше. Пористость этой части образца выше, местами видны глобулы кремнезема с размерами 0,3-0,1 мкм, иногда в «рубашке» ШВ. В центре рисунка – ступенчатый агрегат кремнезема, натечного облика, характерного для коллоидной структуры. Он состоит из зародышей блоков, развивающихся в ступенчатых слоях аморфного кремнезема. ШВ образует фрагментарные оболочки вокруг зародышей блоков и по краям слоев агрегата. В процессе роста блоков ОВ вытесняется за их пределы и обособляется в виде самостоятельных глобул. На рис. 13д блоки кремнезема хорошо обособлены.

На рис. 13е видны метасубколлоидная и кристаллоидная структуры. В центре – прожилковидное выделение кварца, сложенное изометричными, хорошо ограниченными кристаллами, размерами от 20 до 30 мкм. На поверхностях граней редкие глобулы ШВ и округлые ямки, возможно, отпечатки глобул с размерами до 1 мкм. Трещины между кристаллами заполнены миграционным ШВ. На границах зоны развития кристаллоидной структуры есть признаки повышенной упорядоченности матрицы в виде крупных плоских блоков кремнезема, образующих, по-видимому, переходную зону. Снимок отражает этап полного отделения ОВ из органо-кремнистого геля, образование идиоморфных кристаллов кварца и миграцию ОВ в трещины.

Микроструктуры слюдяистой составляющей максовитов представлены на рис. 14. На них видны реликты характерной для глин ламинарной микроструктуры и микроагрегатов. Глинистый микроагрегат, его реликт

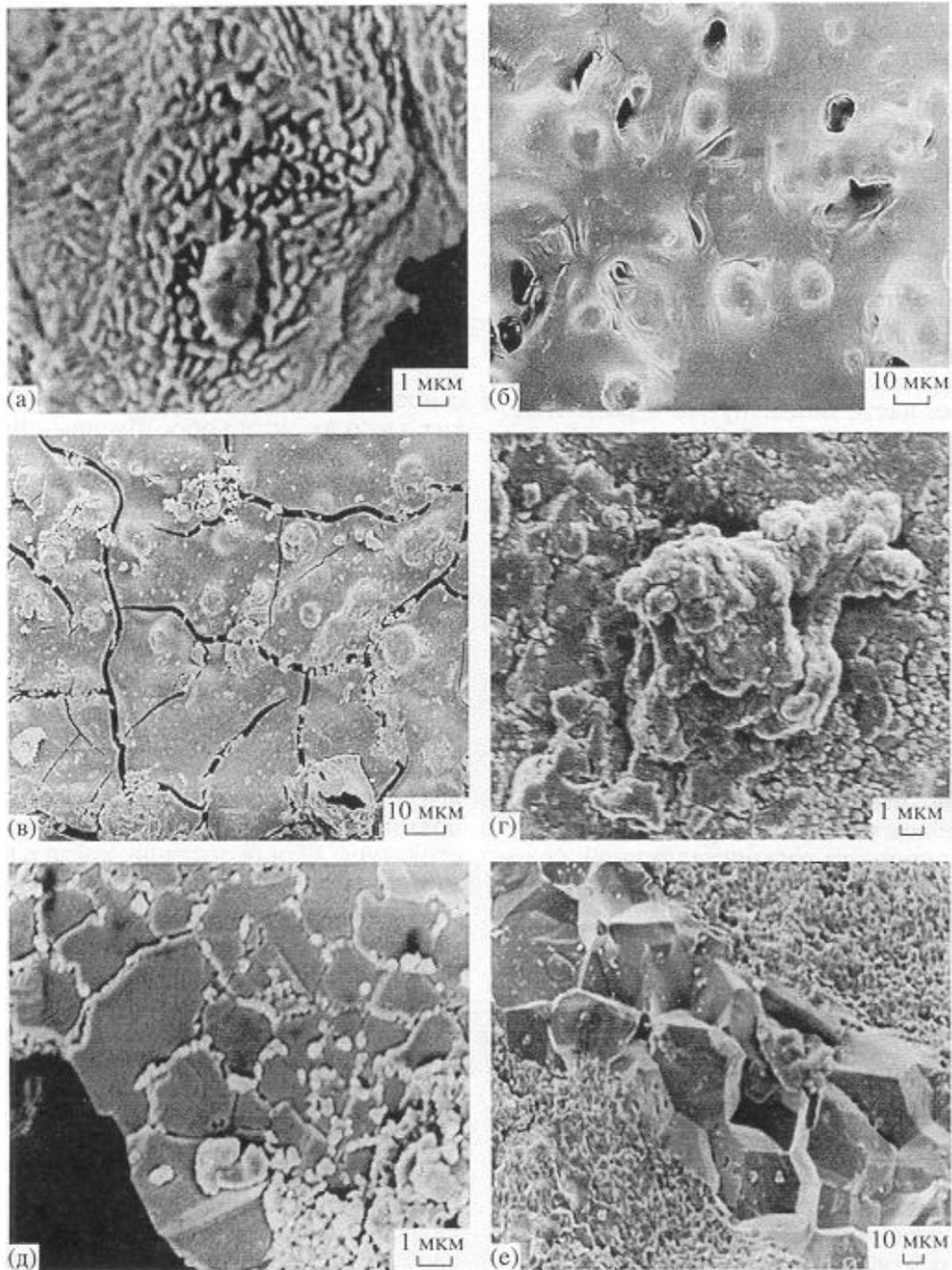


Рис. 13. Микроструктур кремнезема (белое – углерод, черное – поры и трещины, серое – кремнезем). Сканирующий электронный микроскоп VSM 6400, сколы образцов с напылением золота, Институт палеонтологии Венского университета (снимки П.В. Медведева):

а – метаколлоидная структура с реликтами кристаллов кристобалита, Шуньга; б – метаколлоидно-глобулярная структура, Шуньга; в – метаколлоидная структура с трещинами дегидратации кремнеорганического геля, Шуньга; г – метасубколлоидная структура, Тетюгино; д – метасубколлоидная структура блокового типа, Кяппесельга; е – метасубколлоидная и кристаллоидная структуры, Шуньга

серицитового состава (рис. 14а), имеет чешуйчато-слоистое строение. Листоватые частицы контактируют друг с другом по типу базис-базис, иногда базис-скол под небольшим углом. Оторочки ШВ видны на боковых сколах икроагрегата и его слоев. На поверхности – редкие глобулы ШВ до 0,5 мкм в диаметре и микропоры до 0,25 мкм. Заметны реликты коллоидного строения – глобуловидные в плане чешуйки с размытыми оторочками ШВ и характерные для глин ультрамикроагрегаты. Рис. 14б показывает органоглинистое включение ламинарной структуры в органокремнистом веществе. На рис. 14в крупные слоистые агрегаты серицита, развившиеся по органоглинам, имеют изометричный либо дощатый облик. Видно пакетобразное строение агрегатов, их базальные поверхности неровные за счет овальных зародышей с размерам около 0,3 мкм, разделенных канавками. На базальных поверхностях пакетов находятся глобулы ШВ до 0,5 мкм в диаметре.

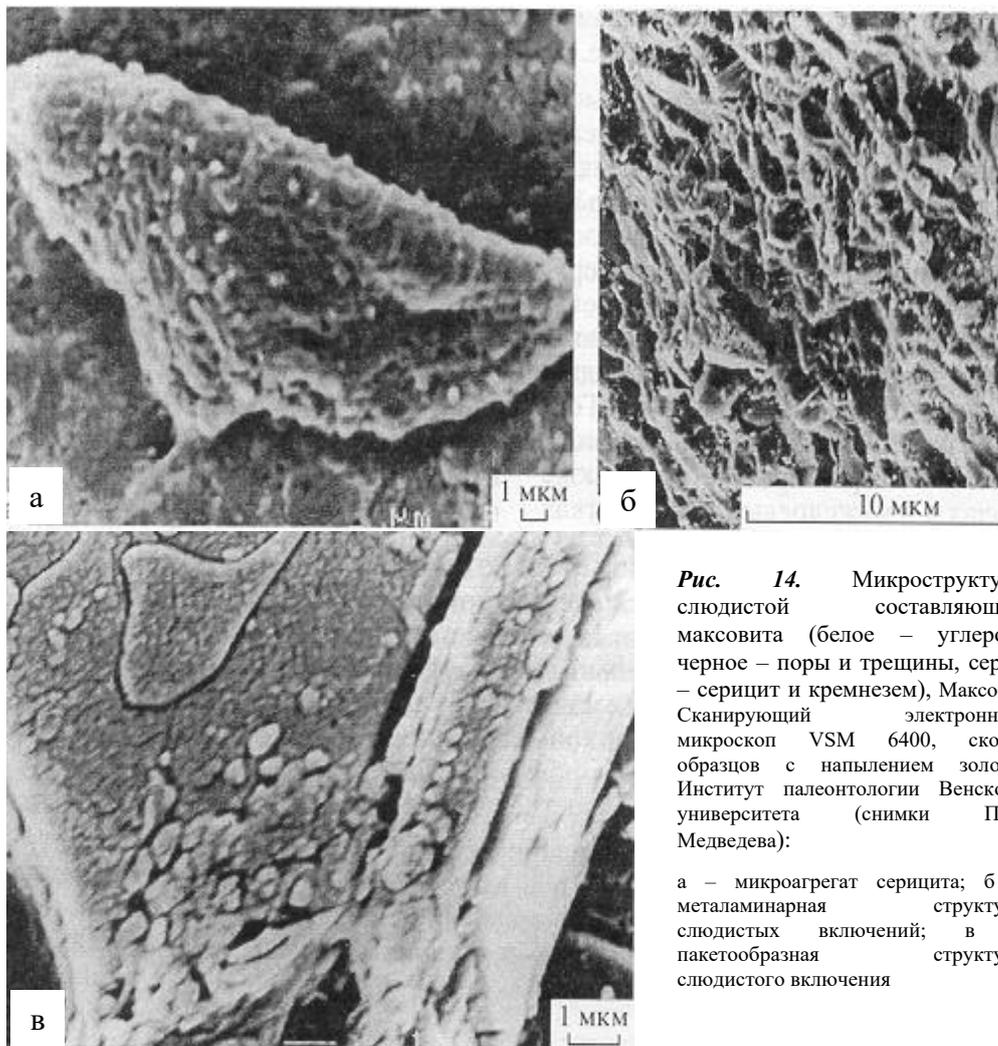


Рис. 14. Микроструктура слюдистой составляющей максовита (белое – углерод, черное – поры и трещины, серое – серицит и кремнезем), Максово. Сканирующий электронный микроскоп VSM 6400, сколы образцов с напылением золота, Институт палеонтологии Венского университета (снимки П.В. Медведева):

а – микроагрегат серицита; б – металаминарная структура слюдистых включений; в – пакетобразная структура слюдистого включения

ШВ присутствует также на боковых сколах и в межслоевых промежутках пакетов. Отдельные слои пакета имеют зональное строение. Видны щели, разделяющие слои пакета, шириной от 0,1 до 0,3 мкм и более, т.е. пакет не является единым кристаллом. Это единичные слои серицита, разделенные углеродом, который одновременно связывает пакет. Таким образом, слюдистая составляющая наследует структуры органоглин, развитие которых в процессе метаморфизма и создает дополнительную микрослоистость, хорошо проявленную на рис. 8а.

Детали строения мелкого миндалевидного выделения в максовите показаны на рис. 15а. Оно имеет зональное, зонально-колломорфное строение. Зоны сложены мелкозернистым кварцем и тончайшими смесями кварц-шунгитового состава с различным содержанием ШВ. Внешняя оторочка имеет кремнистый состав; во внутренних областях видны трещины синерезиса и большое количество глобул ШВ. На рис. 15б приведен фрагмент внешней кварцевой оторочки и растрескавшихся блоков внутренней зоны миндалины. Здесь два вида ШВ – миграционное, имеющее глобулярную форму, и ШВ, связанное с кремнистой матрицей (пленки). Наблюдается чередование зон кремнезема, имеющих разную степень кристаллизации и разное содержание ШВ; видны структуры старения геля в виде шагреновой поверхности блоков, извилисто-ветвистые прожилки, местами переходящие в поры.

Основные отличия минерального состава максовитов и шунгитов заключаются в большем содержании минеральной фазы в максовитах и в большей доле кремнезема по отношению к серициту (табл. 9).

Таблица 9. Содержание минералов в максовитах Максовского месторождения (по: Михайлов, Купряков, 1985)

Минерал	Слоистые	Массивные	Брекчированные		
			Слабо	Средне	Сильно
Кварц	до 4	3-5	3-10	8-25	20-45
Серицит	до 6	1-2	0,5-3	0,5-3	0,5-3
Хлорит	1-2	до 0,1	0-0,5	0-0,5	0-0,5
Кальцит	0-0,6	0,6	0-0,6	0-0,6	0-0,6
Пирит	1-6	0,5-2	0,5-2	0,5-2	0,5-2
Аксессуарные	сл., сфен	сл.	сл.	сл.	сл.

В массивных разновидностях максовитов кварц визуально не диагностируется, в брекчированных он выступает в роли цемента. Содержание серицита (гидромусковита) повышается до 20% возле контактов с интрузивными породами. Сингенетичный пирит в массивных и брекчированных разновидностях присутствует в виде тонкой вкрапленности, иногда наблюдается в виде изогнутых нитеобразных выделений идиоморфных кристаллов (рис.16), в слоистых – в виде линз и гнезд. Вторичные проявления пирита присутствуют в виде прожилков, просечек, гнезд, выделений неправильной формы в прожилках с карбонатом, серицитом и кварцем. Совместно с поздним пиритом ассоциирует халькопирит, сфалерит, пирротин, пентландит и арсенопирит.

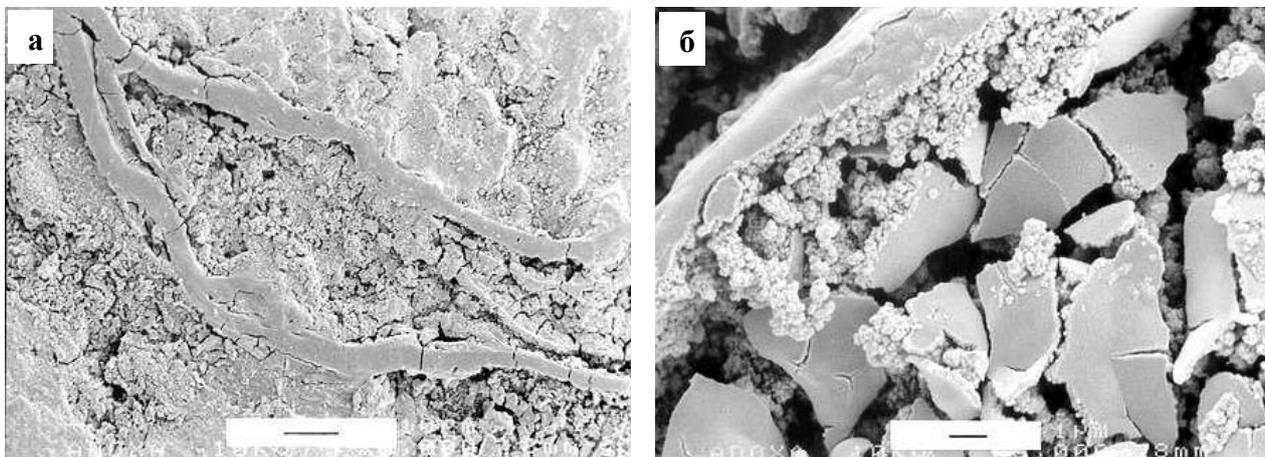


Рис. 15. Миндалевидное выделение в максовите (светлое – шунгитовое вещество, серое – кремнезем, черное – поры, трещины). Сканирующий электронный микроскоп VSM 6400, сколы образцов с напылением золота, Институт палеонтологии Венского университета (снимки П.В. Медведева):

а – общий вид (длина масштабного отрезка –10 мкм); б – деталь строения внешней оболочки и внутренней области (длина масштабного отрезка – 1 мкм)

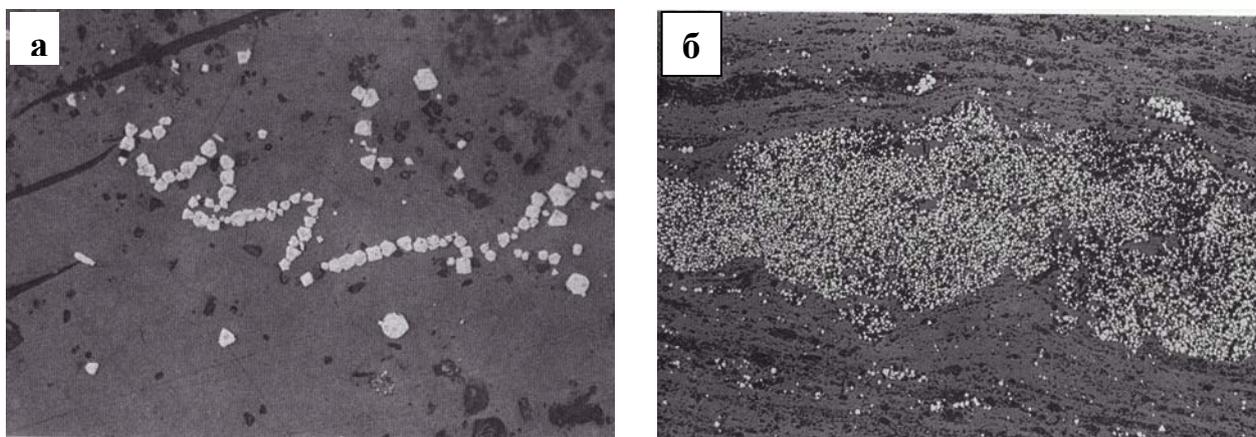


Рис. 16. Формы проявления сингенетичного пирита (фото В.А. Мележика):

а – нитевидные включения (белое) в гомогенной массе шунгитового вещества (максовита); трещины (черное) заполнены гюмбелитом; Максовское месторождение. Отраженный свет (ширина фотографии 0,2 мм); б – скопление эвгедральных кристаллов пирита (белое) в гомогенной массе шунгитового вещества (серое), линзовидные включения (черное) состоят из биотита и хлорита; Месторождение Шуньга. Отраженный свет (ширина фотографии 2 мм).

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ МАКСОВИТОВ И ШУНГИТОВ, ПРИРОДА МИНЕРАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА

Среднее содержание основных породообразующих компонентов приведено в табл. 10 Максовиты второй пачки преимущественно являются кремнистыми разновидностями. Максимальные вариации содержания характерны для CaO, Na₂O, MgO, FeO.

Таблица 10. Средний химический состав максовитов, %

Компоненты	I пачка (34)	II пачка (135)	Компоненты	I пачка (34)	II пачка (135)
SiO ₂	32,3	51,6	MgO	2,8	1,92
TiO ₂	0,6	0,36	Na ₂ O	2,2	0,18
Al ₂ O ₃	8,5	4,27	K ₂ O	1,0	1,44
Fe ₂ O ₃	2,7	3,01	S	1,9	1,18
FeO	4,2	0,44	C _{св}	37,0	29,2
CaO	3,1	1,45			

Примечание. Химический анализ выполнен в Институте геологии КарНЦ РАН и в ПГО «Севзапгеология». В скобках – количество образцов.

Тектурные разновидности максовитов имеют статистически значимые различия в химическом составе (табл.11). Содержание ШВ уменьшается от массивных к брекчированным породам, т.е. более слюдястые разновидности содержат больше ШВ. Содержание Fe и S (пирита) ведет себя аналогичным образом. В брекчированных максовитах меньше содержание Al₂O₃, P и больше – SiO₂. Очевидно, что кварц-шунгитовая брекчия развивается в процессе окварцевания скрытой брекчии за счет перераспределения кремнезема. Массивные разновидности характеризуется самой большой величиной дисперсии основных химических компонентов. Особенно контрастны по составу трещиноватые породы. Они наименее кремнистые и самые обогащенные ШВ, в них меньше всего пирита. Вариации состава пород в залежах определяется уровнем их эрозионного среза. Следует отметить разницу между брекчированными и брекчированными с миндалинами максовитами. Они практически идентичны по содержанию углерода, соотношению кремнистой и глинистой составляющих (SiO₂, Al₂O₃, K₂O), но различаются по содержанию пирита, поскольку в состав миндалевидных выделений входит эпигенетичный пирит, а некоторые выделения могут состоять из него целиком.

Таблица 11. Химический состав максовитов с различной текстурой

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	C _{св}	Собщ.
Трещиноватые (11)											
Среднее	47,04	0,25	4,16	1,13	0,42	0,57	0,08	0,117	1,225	44,57	0,38
Мин.	38,62	0,19	3,11	0,35	0,27	0,43	0,01	0,03	0,94	31,9	0,13
Макс.	61,02	0,38	5,6	2,06	0,52	0,88	0,14	0,52	1,56	53,32	0,93
Массивные (21)											
Среднее	54,42	0,23	3,74	1,49	0,55	0,59	0,17	0,062	1,342	36,57	0,9
Мин.	41,82	0,14	2,1	0,37	0,14	0,21	0,07	0,03	0,58	22,17	0,11
Макс.	71,04	0,3	5,09	2,96	1,72	1,67	0,56	0,12	2,24	50,4	1,9
Кварц-шунгитовые брекчии с миндалинами (10)											
Среднее	60,58	0,201	3,16	1,17	1,06	0,54	0,13	0,048	0,964	31,42	0,73
Мин.	44,57	0,14	2,27	0,21	0,45	0,26	0,01	0,02	0,6	22,8	0,2
Макс.	70,07	0,32	4	4,12	4,04	1,65	0,43	0,1	1,74	44,31	2,65
Кварц-шунгитовые брекчии (23)											
Среднее	62,44	0,182	2,96	1,07	0,42	0,44	0,09	0,039	0,789	31,04	0,38
Мин.	47,72	0,1	2,04	0,3	0,14	0,21	0,01	0,01	0,48	15,63	0,1
Макс.	76,8	0,26	4,14	3,14	0,87	0,87	0,29	0,08	1,51	46,84	1,32

Примечание. В скобках – количество анализов.

Состав максовитов меняется и под влиянием контактового метаморфизма (табл. 12): повышается содержание серицита (мощность зон до 10 м) и пирита. Породы в зоне контакта часто имеют «пропеченный» вид и повышенную пористость. По мере приближения к контакту в породе увеличивается количество кальцитовых, кальцит-шунгит-пиритовых прожилков. Порода на контакте хлоритизирована, частично превращена в брекчию с пирит-карбонатным цементом. Габбро-долериты в приконтактной зоне часто насыщены миндалинами (до 30 об. %), которые заполнены пиритом, иногда ШВ. В эндоконтактах встречены ксенолиты шунгитоносных пород. Из зоны контактов идет вынос ОВ, здесь возрастает содержание Al₂O₃, SiO₂, S

и, конечно, уменьшается концентрация Hg. При метасоматозе максовитов уменьшается содержание Si, K, H₂O, C_{св} и, наоборот, повышается - Na, Ti, Fe, Al, P.

Таблица 12. Изменения состава максовитов под влиянием контактового метаморфизма и метасоматоза

Компоненты	Массивные (n = 672)	Сильно брек- чированные (n = 68)	Из зон контактов с габбро- долеритами (n = 26)	Метасоматиты (n = 17)
C _{св} , %	32,9 (6,6)	24,7 (5,9)	17,2 (10,0)	2,1
SiO ₂	48,6 (20,5)	57,7 (11,4)	55,8 (11,4)	44,9
Al ₂ O ₃	4,4 (0,9)	3,9 (1,3)	6,6 (2,9)	10,3
CaO	0,5	–	–	7,6
S	1,4 (0,9)	1,6 (1,9)	1,8 (0,8)	1,8
P	0,06	0,04 (0,02)	Не опр.	0,33
Hg (x10 ⁻⁶)	36,6	29,7 (14,6)	25,8 (20,0)	–
C _{св} -SiO ₂	-0,76	-0,85	-0,65	
C _{св} -Al ₂ O ₃	0,37	0,27	0,23	

Примечание. В скобках – стандартное отклонение; C_{св} – SiO₂, C_{св} – Al₂O₃ - коэффициенты линейной корреляции.

Минеральную составляющую максовитов второй пачки по модульным характеристикам Дж. Петтиджона (1981), можно отнести к глинистым сланцам, например, по преобладанию K₂O над Na₂O, MgO над CaO, Fe₂O₃ над FeO; по соотношению Al₂O₃/(CaO + K₂O + Na₂O) > 1. Модульная диаграмма, построенная по методике Я.Э. Юдовича и М.П. Кетрис (Юдович и др., 1987) в координатах железистого, титанового, щелочного и алюминиевого модулей: ЖМ = (Fe₂O₃ + FeO + MnO)/(TiO₂ + Al₂O₃); ТМ = TiO₂/Al₂O₃; НМ + КМ = Na₂O/(Al₂O₃ + K₂O); АМ = Al₂O₃/SiO₂, свидетельствует о том, что максовиты, не содержащие больших концентраций серы и не затронутые метасоматическими изменениями, соответствуют кремнистым породам нормального состава. Методика пересчета состава А.А. Предовского позволяет отнести максовиты к высокоглиноземистым и глинистым породам, которые являются производными перемытой и переотложенной пирокластике, т.е. к классу субграувакк, граувакк и мелановакк (Голубев и др., 1984).

Свободный кремнезем в докембрийских осадочных породах, как правило, связывают по происхождению с глубоко преобразованным вулканическим пеплом или с деятельностью гидротерм; глинистое вещество – с накоплением хемогенных и терригенных пелитовых осадков; органическое вещество – с жизнедеятельностью микроорганизмов (сине-зеленых или других водорослей) полностью или частично, или с продуктами абиогенного синтеза углеводов.

Представление о первичном минеральном составе максовитов дают пересчеты химического состава по методике О.М. Розена (1970), которая основана на предположении о сохранности основных элементов первичного состава пород на зеленосланцевой стадии метаморфизма (табл. 13). Между ШВ и составляющими минерального вещества отсутствуют значимые коэффициенты линейной корреляции. Это может свидетельствовать либо о действительном отсутствии генетической зависимости накопления ОВ от какого-либо компонента осадка, либо о влиянии процессов, нарушающих возможные первичные закономерности распределения ОВ, например, о миграции углеводов. Проявления этого процесса на месторождениях широко представлены: это жильные формы антраксолита, пленки, примазки ШВ в брекчированных породах; ШВ в ассоциации с жильными минералами в зонах гидротермальной деятельности.

Таблица 13. Результаты пересчета состава максовитов

Порода (число анализов)	C _{св} , %	Компоненты осадка (расчет на минеральную составляющую), %				
		Кварц	Глинистые минералы	Иллит+ монт- мориллонит	Полевые шпаты	Карбонаты
Максовиты первой и второй пачек						
Первая пачка (34)	37	18,95	22,71	16,86	32,13	13,39
Вторая пачка (135)	31	66,82	19,49	17,17	3,49	4,81
Максовиты с высоким содержанием ШВ						
Кремнистые (26)	43,9	45,0/-0,11	31,0/0,14	27,1/0,13	12,0/0,30	3,3/0,11
Натриевые (6)	50,6	19,5	18,2	13,4	48,3	3,3
Калиевые (11)	58,1	20,9	43,7	32,2	24,7	2,8
Максовиты с относительно низким содержанием ШВ						
Калиевые (91)	26,3	58,9/0,23	26,5/-0,10	18,7/-0,24	5,3/-0,25	2,6/-0,22
Натриевые (10)	27,5	21,5/-0,19	25,8/-0,11	14,3/-0,19	41,6/0,25	2,0/-0,57
Карбонатные (67)	28,3	30,4/-0,20	22,3/0,17	17,7/0,06	6,0/0,20	33,7/-0,11

Примечание. Приведены средние значения; в знаменателе – коэффициенты линейной корреляции с C_{св}.

ШУНГИТОВОЕ ВЕЩЕСТВО

Древнее, метаморфизованное до метаантрацитово́й стадии органическое вещество (ОВ) шунгитоносных пород в научной литературе традиционно называют шунгитовым веществом (ШВ). Оно входит в состав силицитов, доломитов, туфоалевролитов, туффитов, максовитов, шунгитов и т.д.; его концентрация в породах может быть от долей процента до 80%, в породах нередко проявления миграционных форм ОВ – природных битумов, метаморфизованных до стадии высших антраксолитов. В исследовании шунгитоносных пород особенности состава, происхождение ШВ, его физические и химические свойства длительное время не использовались в качестве классификационных признаков. Предполагалось, что между ШВ пород и природными битумами (антраксолитами) нет различий ни в генезисе, ни в физико-химических свойствах. По этой причине большинство аналитических характеристик, полученных при изучении антраксолитов, многие, не задумываясь, переносили на ШВ пород.

Состав шунгитового вещества

Состав ШВ изучают по его концентратам, получаемым путем деминерализации пород. Процедура деминерализации заключается в последовательной обработке дробленого материала соляной и плавиковой кислотами. При изучении состава антраксолитов процедура деминерализации также обязательна. К сожалению, нередко данные о составе ШВ разных лабораторий, полученные по одним и тем же породам несопоставимы. Это можно объяснить методическими ошибками, особенно для анализов, полученных за длительный период времени. Для исключения межлабораторных систематических ошибок в табл. 14 приведены данные о составе ШВ, полученные в одной лаборатории (ВСЕГЕИ) и одним аналитиком (М.В. Богдановой).

Шунгитовое вещество состоит в основном из углерода. Элементы, обычно входящие в состав природных ОВ, - Н, N, S, O - постоянно присутствуют и в ШВ. Состав ШВ близок к составу ОВ природных битумов, находящихся на метаантрацитово́й стадии углефикации, а также коксов, полученных при карбонизации нефтяных крекинг-остатков (табл. 15).

Известно, что ОВ сапропелевого ряда и битумы, образованные при его пиролизе, помимо углерода содержат в своем составе гетероэлементы, включенные в молекулярную структуру ОВ, а также металлы (V, Ni и др.), входящие, например, в состав порфиринов. Даже при самых жестких условиях часть элементов сохраняется в остаточном ОВ. При углефикации шунгитоносных пород часть гетероатомов также осталась в ШВ, другая часть перешла в битумы, некоторое их количество вошло в состав вторичных минералов, рассеянных в ШВ. В ШВ постоянно присутствуют Cl, S, Si, Na, Fe (см. раздел «Минеральный состав шунгитов и максовитов, их микроструктура»), они равномерно распределены в объеме, а их содержание достигает 0,1% (вес.). Наряду с этим присутствуют минеральные фазы, неравномерно распределенные в ШВ: роскоэлит, парагонит, рудные – пирит, миллерит, виоларит, сфалерит, халькопирит. Размер минеральных выделений 2–10 мкм. Характер распределения микровключений, их размеры и состав, является основанием для того, чтобы считать их продуктами распада металлоорганических комплексов, характерных для тяжелых нефтяных фракций.

Водород и другие элементы могут сохраняться в структуре ОВ при очень жестких условиях. В процессе технической карбонизации ОВ рост содержания углерода сопровождается заметным снижением Н, N, O. Сера удаляется из ОВ более медленно. Так, при получении кокса из углеводородного сырья сера остается в тиофеновых кольцах, которые располагаются в периферийных частях ароматических сеток. Сера также может сохраниться в виде цепочечных структур между ароматическими сетками. Предполагается, что и по этой причине элементы сетки деформируются. При удалении серы в результате прокалывания кокса возрастает дефектность его структуры. На определенной стадии получения кокса (~500 °С) органические соединения серы могут разлагаться, а при повышении температуры сера способна вновь реагировать с углеродом, давая термостойкие структуры, которые распадаются лишь при температуре 1500 °С (Сюняев, 1980).

О присутствии кислорода в структуре ШВ свидетельствуют данные ИК-спектроскопии (Дюккиев, Туполев, 1984). Наблюдаются два широких максимума поглощения в области 1030 и 1440 см⁻¹, которые идентифицируются с колебаниями -С-О- или С-О-С связей и алифатических -СН₂ и -СН₃ групп. Слабые полосы поглощения 810–885 см⁻¹ отнесены к колебаниям полициклического ароматического скелета или к C_{ар}-Н связям, 1540 см⁻¹ – к конденсированным ароматическим ядрам, 1670 см⁻¹ – к С=О группам хиноидного типа, происхождение которых, возможно, связано с окислением поверхности. В работе Р.В. Лобзовой и Л.П. Галдобиной (1987) дополнительно выявлены полосы 1029, 1105, 1150 и 1230 см⁻¹, связанные с колебаниями спиртовых функциональных групп.

О вхождении гетероатомов в молекулярную структуру ШВ пород свидетельствует также состав битумоидов (Бондарь и др., 1987). Так, соединения азота обнаружены в битумоиде С максовита, элементарная сера – в битумоидах А и С, в продуктах гидрогенизации максовита (бензольный экстракт из обработанного образца при температуре 380 °С и давлении водорода 22–25 МПа в присутствии молибдена) и в битумоиде В (бензольный экстракт, полученный при температуре 300 °С и давлении 9 МПа).

Таблица 14. Химический состав концентратов ШВ из максовитов, шунгитов, вмещающих пород заонежской свиты и антраксолитов

Название, место отбора образцов	Влажность, 105/180 °С	Зольность	Содержание серы, общ./сульфидн.	Выход летучих, V ^{daf}	Удел. вес, г/см ³	C ^{daf}	H ^{daf}	N ^{daf}	S ^{daf}	O ^{daf}	Н/С атомн.	N/С атомн.
Максовит массивный Максово	6,9/7,4	7,5	5,8/5,7	4,9	Н.д.	98,36	0,45	0,63	0,62	0,24	0,054	0,0055
То же	6,8/7,8	7,2	3,4/3,1	4,6	1,96	97,14	0,42	0,72	0,45	1,27	0,052	0,0063
То же	0,81/1,2	11,1	2,4/2,1	1,9	1,94	97,41	0,52	0,51	0,57	1,42	0,064	0,0045
То же	5,1/6,9	4,7	3,2/2,9	4,8	1,90	96,79	0,49	0,73	1,12	0,11	0,060	0,0065
То же	2,6/3,7	5,3	2,7/2,4	6,5	1,94	97,54	0,53	0,69	0,93	1,74	0,065	0,0061
То же, графитовидный	6,3/7,2	8,3	3,6/3,2	4,2	1,97	96,53	0,59	0,70	0,68	0,15	0,073	0,0062
То же, Шуньга	Н.д./1,1	9,6	4,0/3,5	3,5	1,89	97,16	0,59	0,69	0,64	0,92	0,073	0,0061
Шунгит, Шуньга	Н.д./1,6	10,2	4,0/2,9	3,6	1,90	96,79	0,54	0,76	1,22	0,69	0,066	0,0067
То же	Н.д./1,7	5,4	1,9/0,7	2,6	1,97	96,62	0,48	0,71	0,66	1,53	0,059	0,0063
То же	Н.д./1,6	8,4	2,1/1,5	2,6	1,92	96,95	0,56	0,75	0,72	1,02	0,082	0,0066
Лидит, Максово	2,9/3,4	1,2	0,3/0,1	1,6	2,12	98,30	0,34	0,58	0,32	0,44	0,041	0,0051
Кремнистый туф, Максово	4,1/5,4	1,1	0,2/0,1	2,1	2,08	98,42	0,33	0,51	0,18	0,58	0,040	0,0044
Сланец, Максово	2,8/4,0	4,7	3,6/3,3	3,2	1,93	98,69	0,31	0,51	0,35	0,14	0,037	0,0044
Алевролит Максово	8,1/8,5	6,9	4,3/4,3	4,8	2,0	96,92	0,31	0,69	0,53	1,55	0,038	0,0061
Туфоалевролит, Максово	2,4/3,1	4,1	11,8/10,8	8,3	Н.д.	97,53	0,39	0,52	1,06	0,50	0,048	0,0046
Антраксолит, Шуньга	2,4/3,3	1,2	0,5/0,3	1,9	1,97	97,53	0,64	0,78	0,34	0,71	0,077	0,0069
То же	5,4/6,1	1,1	0,1/0,1	2,0	1,91	97,52	0,66	0,81	0,33	0,68	0,079	0,0071
То же	Н.д./4,1	1,3	0,4/0,1	2,0	1,92	97,54	0,63	0,79	0,33	0,71	0,077	0,0069

Примечание. Деминерализация образцов и анализ выполнены в лаборатории химического анализа органического вещества (ВСЕГЕИ) М.В. Богдановой. Н.д. – данные отсутствуют; daf – в расчете на сухое вещество.

Таблица 15. Состав природных битумов и коксов, получаемых из дистиллятного крекинг-остатка нефти, вес. %

Название, место отбора	Состав ШВ					Н/С атомное
	С	Н	Н	О	S	
Антраксолит низший, Квебек ¹	87,10	4,8	8,6	0,6	0,3	0,66
Антраксолит высший, Сёдбери ²	94,92	0,52	3,21	1,04	0,31	0,06
Кокс из крекинг-остатка (500 °С) ³	92,65	3,89	O + N = 2,75		0,57	0,55
Кокс, прокаленный при 900 °С ³	97,44	0,33	O + N = 1,67		0,56	0,04

Примечание. По данным работ: 1 - Успенский и др., 1964; 2 – Bell, Hunt, 1963; 3 - Сюняев, 1980.

Известно, что катагенез керогена сопровождается уменьшением величины Н/С. Как правило, это отношение связано корреляционной связью с другими соотношениями: О/С, N/С. На этом основании построена классификация природных битумов (известная, диаграмма Ван Кревелена в координатах Н/С, О/С). Для древнего ОВ такие диаграммы не всегда информативны, поскольку возможно вторичное окисление ОВ, а также из-за низкой точности определения кислорода. Сохранность азота в составе ШВ позволяет использовать

координаты Н/С и N/C (рис. 17). В этих координатах ШВ пород отличается от антраксолитов, хотя между ними существуют плавные переходы и даже, в ряде случаев, наблюдается полная идентичность. Это свидетельствует

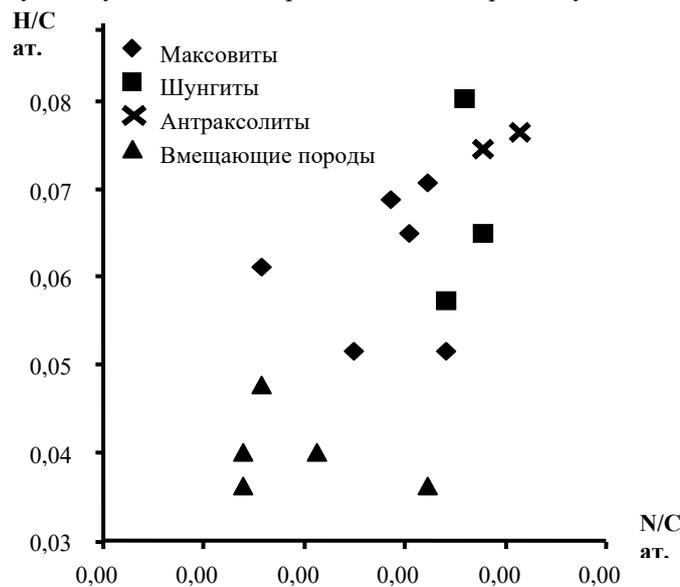


Рис. 17. Атомное отношение Н/С и N/C ШВ максовитов, шунгитов, антраксолитов и вмещающих пород

о существовании разновидностей пород, содержащих только миграционное ОВ; переходный по составу тип ШВ указывает на присутствие смешанного ОВ; ШВ с низкими значениями Н/С и N/C можно отнести к остаточному (истощенному) керогену. В залежах максовитов породы с высокими значениями Н/С и N/C приурочены к центральным частям; где содержание ШВ существенно больше, чем на периферии (см. раздел «Месторождения максовитов и шунгитов»). В купольном типе месторождений максовитов миграционное ШВ присутствует в нескольких формах: это секущие прожилки антраксолита, пленки серебристого графитоподобного ШВ, прожилки кварц-пирит-шунгитового состава, миндалины того же состава, прожилково-струйчатые выделения в цементе брекчированных разновидностей максовитов и на краях обломков пород, в виде своеобразных зон пропитки.

Изотопный состав углерода

Первое определение $\delta^{13}\text{C}$ антраксолита месторождения Шуньга выполнено в 1941 г. Б.Ф. Марфи (Rankama, 1948), затем в 1948 г. К. Ранкама опубликовал результаты анализа антраксолита того же месторождения и данные о $\delta^{13}\text{C}$ метеоритов, изверженных пород, карбонатов, горючих сланцев, нефти, природного газа, животных и растений. Сделан вывод о том, что ШВ образовано при участии организмов, а шунгиты (антраксолиты) являются продуктом катагенеза ОВ сланцев. В 1953 г. В. Мармо (Marmo, 1953) получил значения $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ для «черного шунгита с серым блеском и пластинчатой трещиноватостью» и «черного шунгита без блеска, более хрупкого, чем первый образец» из месторождения Шуньга. Исследование В.А. Васильева с соавторами (Шунгиты Карелии..., 1975) выполнено на 13 образцах, среди которых «жилые миграционные шунгиты, шунгитовые породы второй и третьей разновидности (по классификации П.А. Борисова), отобранные из разных месторождений и с разных стратиграфических горизонтов». Констатируется, что изотопный состав углерода шунгитоносных пород и антраксолитов весьма непостоянен, углерод стратифицированных пород по сравнению с антраксолитами имеет более тяжелый изотопный состав, нижние по стратиграфическому уровню горизонты заонежской свиты обогащены изотопом ^{13}C . Большой фактический материал получен в 1984 г. Л.П. Галдобиной с соавторами в Химическом институте им. М. Планка (Галдобина и др., 1984). В последние годы в России и за рубежом появились новые определения изотопного состава углерода ШВ (Buseck et al., 1997; Melezhik et al., 1999). Имеющиеся к настоящему времени материалы позволяют определить основные причины фракционирования изотопов углерода, оценить связь $\delta^{13}\text{C}$ с вещественным составом пород и ШВ, выявить природу ШВ углеродистых базальтов и рассчитать средние значения $\delta^{13}\text{C}$ для отдельных горизонтов и свит (Органическое вещество..., 1994).

Изотопные данные, полученные за последние 10 лет в известных лабораториях Германии, США и Англии (Галдобина и др., 1984; Buseck et al., 1997; Melezhik et al., 1999) для пород заонежской свиты и антраксолитов, приведены в табл. 16. Не все антраксолиты по $\delta^{13}\text{C}$ контрастно отличаются от шунгитоносных пород. Легкий и относительно тяжелый изотопный состав углерода имеют как антраксолиты, так и породы разных типов месторождений и с разным содержанием ШВ. На этом основании ШВ, имеющее относительно тяжелый изотопный состав углерода, можно отнести к истощенному керогену; со средним и легким изотопным составом углерода – к смешанному типу исходного ОВ; ШВ вмещающих пород, имеющее $\delta^{13}\text{C}$, близкое к антраксолитам, следует относить к миграционному ОВ, а породы, его содержащие, – к древним коллекторам углеводородов. Очевидно, что миграционное ОВ разных месторождений первоначально могло иметь и разный углеводородный состав, частично оно могло быть газообразным.

Шунгиты и антраксолиты Шуньгского месторождения имеют более легкий изотопный состав углерода, по сравнению со многими известными докембрийскими пиробитумами (табл. 17). Образцы максовитов с сажистым ШВ, отобранные из зоны контакта с силлами габбро-долеритов Декнаволок, Кочкома) имеют очень низкие значения $\delta^{13}\text{C}$ (-43,3‰). Внешне породы похожи на природный кокс, в них имеются пустоты с размером 0,1–1 см, заполненные рыхлым, пачкающим руки шунгитовым веществом, которое первоначально могло быть газообразным.

Таблица 16. Средние значения $\delta^{13}\text{C}$ для маковитов, шунгитов, вмещающих пород и антраксолитов

Порода, месторождение, горизонт	$\delta^{13}\text{C}$, ‰	Количество определений
Шунгитоносные породы		
Маковит, Маковское, 6	-26,42	7
То же, 7	-37,16	1
То же, 9	-39,50	1
Маковит, Зажогинское	-26,54	4
Шунгит, Шуньгское	-37,07	4
Маковит сажистый, Декнаволоок	-43,3	2
Вмещающие породы:		
Лидит, Шуньгское	-33,34	3
Туфоалевролит, Маковское	-25,92	4
Доломит, Шуньгское	-37,06	4
Антраксолиты		
Маковское	-27,08	3
Зажогинское:	-29,41	5
Шуньгское	-37,36	4

Таблица 17. $\delta^{13}\text{C}$ нижнепротерозойских пиробитумов (Mancuso et al., 1989; McKirdy, Imdus, 1992)

Формация, месторождение	Возраст, млрд. лет	$\delta^{13}\text{C}$, ‰
Ганфлинг, Онтарио	2,0–1,8	-32,2 ± 0,2
Байвэбик, Миннесота	2,0–1,9	-34,6 ± 0,5
Онвэйтин, Онтарио	1,9	-31,5 ± 0,5
Мэтайенд, Онтарио	2,4–2,15	-32,6 ± 1,2
Мичигамм, Мичиган	2,0–1,9	-31,1 ± 0,4
Францевиль, Габон	~2,0	-21,0 ± 46,0

Структура шунгитового вещества

Известно положение о том, что на заключительных стадиях углефикации ОБ стираются различия, характеризующие его исходный тип. Тем не менее, по данным И.И. Аммосова (1987), глубина преобразований зависит как от типа исходного ОБ, так и от внешних условий. Я.Э. Юдович и М.П. Кетрис (1988) считают, что существует «структурная память» даже в несовершенных графитах. Степень углефикации исходного ОБ в маковитах находит отражение в оптических, рентгеноструктурных и других физических параметрах ШВ, в особенностях его структуры.

Структура ШВ определяется на двух уровнях – на молекулярном и надмолекулярном. Молекулярная структура характеризуется формой и внутренним строением макромолекул, зависящих от химического взаимодействия атомов углерода, как основы ШВ, и других элементов, прежде всего гетероатомов Н, N, S, O, а в ряде случаев V, Ni, As, Cu и др. К молекулярному уровню организации вещества относят также характер межмолекулярного взаимодействия. Надмолекулярная структура описывает форму и размеры первичных и вторичных (высших) структурных частиц, их физическое состояние (аморфное, кристаллическое).

Молекулярная структура ШВ исследована рентгеноструктурным методом, сканирующей трансмиссионной электронной микроскопией, методом нанодифракции электронов (Шунгиты Карелии..., 1975; Усенбаев и др., 1977; Buseck et al., 1985; Ковалевский, 1986, 1994; Сафронов и др., 1988;) и другими методами.

Как уже было отмечено в главе 1 (раздел «Экскурс в раннюю историю открытия, изучения и практического использования шунгитоносных пород»), 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. По В.В. Ковалевскому (1994), ШВ всех форм проявления делится на 2 вида: некристаллическое изотропное, у которого кольца электронограмм размытые, и некристаллическое анизотропное – кольца не сплошные и стянутые в дуги. По расчетам, молекулярная структура ШВ может быть представлена плоскими и изогнутыми графитоподобными сетками, хаотически смещенными относительно друг друга (Алешина и др., 1998), при этом часть узлов в сетках вакантна.

Размытая линия рефлекса 002 ШВ характерна для многих природных и технических углеродсодержащих веществ – углей, горючих сланцев, битумов, коксов. Большая ширина этого рефлекса объясняется дифракционными эффектами, возникающими из-за малых размеров областей когерентного рассеяния, искажениями в решетке и дефектами в структуре. Искажения не исчезают даже у коксов при температуре обработки 1200–2000 °С. Предполагается (Yen et al., 1961; Саранчук и др., 1985; Королев, 1989), что на высоких стадиях углефикации ОБ помимо графитовой фазы существуют низкоупорядоченная и труднографитируемая (основная) фазы; первую из них связывают по происхождению с углеводородными структурами

алифатического ряда. Уширение дифракционного максимума (002) со стороны малых углов меньше, если доля нерегулярных боковых углеродных цепей по сравнению с регулярной (ядерной) частью меньше.

В ШВ по данным рентгеноструктурного анализа также можно выделить фазы углерода с различной степенью упорядоченности (Сафронов, Германов, 1988). Так, в антраксолите из месторождения Шуньга 40% углерода имеет $d_{002} = 3,45 \text{ \AA}$, 33% – $3,55 \text{ \AA}$, а 27% приходится на так называемую «случайную сетку».

При расчетах молекулярной структуры исходят из предположения, что ШВ состоит только из атомов углерода. Действительно, по данным микронзондовых определений часть малых элементов образуют самостоятельные минеральные фазы. Однако характер их распределения в ШВ свидетельствует о том, что они появились, скорее всего, за счет элементов, входящих в состав ОВ. Кроме того, постоянное присутствие в ШВ гетероэлементов (Н, N, S и О) позволяет предполагать, что они в том или ином виде входят в молекулярную структуру ШВ. Следовательно, существование вакансий в структуре ШВ, гофрированность сеток, наличие труднографитируемой фазы углерода можно увязывать с присутствием в исходном веществе алифатических УВ, гетероатомов и металлорганических соединений, например, порфиринов V, Ni и др.

Разнообразие молекулярной структуры ШВ можно интерпретировать как следствие присутствия в исходном веществе различных фракций – ароматической, нафтеновой, парафиновой и т.п. Для примера в табл. 18 приведены некоторые характеристики антраксолитов п-ова Суйсарь и месторождения Шуньга. Первый из них имеет натечную форму и встречается в жеодах среди шаровых лав, второй – жильную форму. По геохимическим характеристикам (Филиппов и др., 1983) исходное ОВ антраксолита п-ова Суйсарь отнесено к легким углеводородным фракциям (к пиронафтоидам), антраксолит из м-ния Шуньга – к тектонафтоидам, для которых исходное ОВ, вероятно, содержало много асфальтово-смолистых веществ. Большая дефектности структуры суйсарского антраксолита объясняется более высоким содержанием алифатических углеводородов в исходном составе ОВ.

Таблица 18. Рентгеноструктурные параметры антраксолитов, имеющих разное содержание примесных элементов

Показатель	Суйсарь	Шуньга
С _{св} , %	98,75	98,03
d_{002} , Å	3,54	3,52
Степень упорядоченности в пакеты (I^{002} / I^{002})	4,6	6,0
Степень упорядоченности в слое (I^{002} / I^{10})	0,6	1,5
Степень дефектности структуры (I^{10} / I^{10})	3,6	1,7
Суммарное содержание элементов Н, N, O, S (%)	1,23	2,46
Суммарное содержание элементов V, Ni, Mo, As, U, Co (г/т)	61	1437

Примечание. Рентгеноструктурная диаграмма получена Н.А. Руоколайнен.

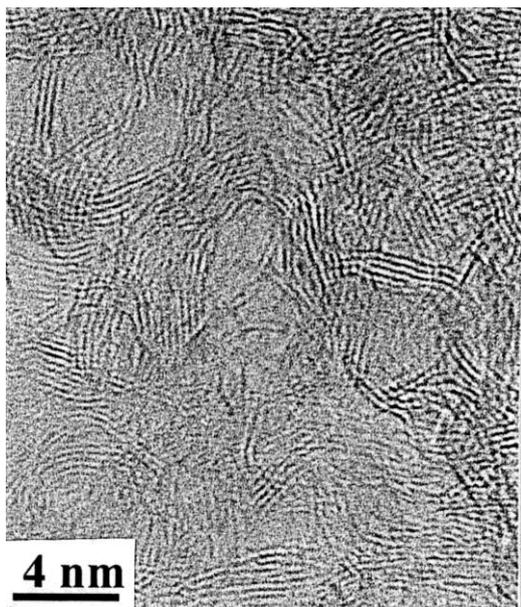


Рис. 18. Молекулярная структура шунгитового вещества. Длинные полосы – отдельные графитоподобные слои. Электронный микроскоп высокого разрешения (по: Kovalevsky, Melexhik, 2000)

В истории изучения молекулярной структуры шунгитового вещества обосновывались различные модели: мелкодисперсного графита (Болдырев, Ковалев, 1937), графита (Kwiecinska, 1968), турбостратная модель (Шунгиты Карелии..., 1975; Усенбаев и др., 1977; Khavari-Khorosani, Murchison, 1979; Шунгиты..., 1984), фуллереноподобной глобулы (Kovalevski et al., 1994). С помощью электронного микроскопа высокого разрешения П. Бусеку и Б. Хуангу (Buseck et al., 1985), а позднее В.В. Ковалевскому с соавторами (Kovalevski et al., 2001) удалось расшифровать структуру шунгитового вещества (рис. 18). В ней присутствуют два мотива: это короткие (4-6 нм), деформированные графитоподобные слои, сблокированные в изогнутые пачки, образующие подобие фрагментов изогнутых, перекрывающихся (незамкнутых) лент; другая часть вещества представлена существенно более короткими отдельными слоями, хаотично распределенными в пространстве между лентами. Подобная структура в основном близка структуре природных и техногенных коксов и стеклоуглерода. Важно, что субпараллельные слои (ленты) не замкнуты, они как бы погружены или оторочены бахромой из менее структурно упорядоченного шунгитового вещества. Следовательно, можно говорить о гетерогенности структуры (Шунгиты Карелии..., 1975; Veny, Jehlicka, 1991), которая проявляется, например, в кинетических параметрах горения ШВ, в зависимости

теплоемкости и других физических свойств от температуры нагревания антраксолитов (Шунгиты..., 1984; Парфенева и др., 1994)*. Гетерогенность структуры хорошо наблюдаема на спектрах комбинационного рассеяния света (Beny, Jehlicka, 1991; Холодкевич и др., 1993; Юшкин, 1994; Березкин и др., 2000): в спектрах антраксолита две полосы – с максимумом около 1580 см^{-1} и 1350 см^{-1} , полосы широкие (ширина на половине максимума около 75 см^{-1}). Первый максимум близок к графитовой полосе (1578 см^{-1}), второй совпадает с полосой, характерной для слабоупорядоченных природных и искусственных углеродных материалов (стеклоуглерода), и интерпретируется как линия дефектов. Отношение интенсивностей второй полосы к первой (1,6) очень высокое (Beny, Jehlicka, 1991), судя по площади максимумов, аморфная фаза углерода преобладает. Температурная обработка антраксолитов ведет к изменению соотношения интенсивностей основных полос (рис. 19); при 2000 °C они становятся, примерно, близкими по амплитуде (и площади); при более высокой температуре высокочастотная полоса становится преобладающей, а ее ширина – значительно уменьшается (Березкин и др., 2000).

Дефектность структуры шунгитового вещества определяет очень высокую концентрацию парамагнитных центров (до $4 \cdot 10^{19}$ спин/г) (Касаточкин и др., 1978; Органическое вещество..., 1994), сравнимую только с сажей, полученной из углеводородов (Masterov et al., 1994). С высокой долей вероятности можно утверждать, что дефектность структуры в основном обусловлена относительно слабо упорядоченным веществом антраксолитов. Действительно, расчетные значения L_a и L_c графитоподобных структурных единиц, получаемые по данным рентгенографии (Усенбаев и др., 1977; Khavari-Khorosani et al., 1979), при нагреве антраксолитов начинают слабо увеличиваться лишь при температуре около 850 °C (L_a) и 1400 °C (L_c). В то же время количество парамагнитных центров постоянно уменьшается до $T = 800\text{ °C}$, а затем, после небольшого подъема в диапазоне $800\text{--}1000\text{ °C}$, уменьшается на два порядка по сравнению с начальной концентрацией

(Касаточкин и др., 1978). На этом основании можно утверждать, что слабо упорядоченная часть шунгитового вещества термически менее стойкая.

ШВ относится к неграфитируемому, т.е. при нагревании без давления вплоть до 2800 °C оно не переходит в графит. Это свойство характерно для сапропелевого типа ОБ, для многих природных битумов и для конечных продуктов термической переработки нефти (кокса, сажи). К причинам неграфитируемости ОБ относят (Сюняев, 1980): высокую концентрацию дефектов в структуре ОБ вплоть до заключительных стадий апокатагенеза, обусловленную особенностями полимеризации алифатических УВ; высокую концентрацию гетероэлементов, особенно кислорода, создающих структурные дефекты и прочные мостиковые связи между графитоподобными сетками; присутствие некопланарных структурных элементов, например, искаженных плоскостей конденсированных ароматических колец за счет включенных гетероциклов, нафтеновых и парафиновых структур.

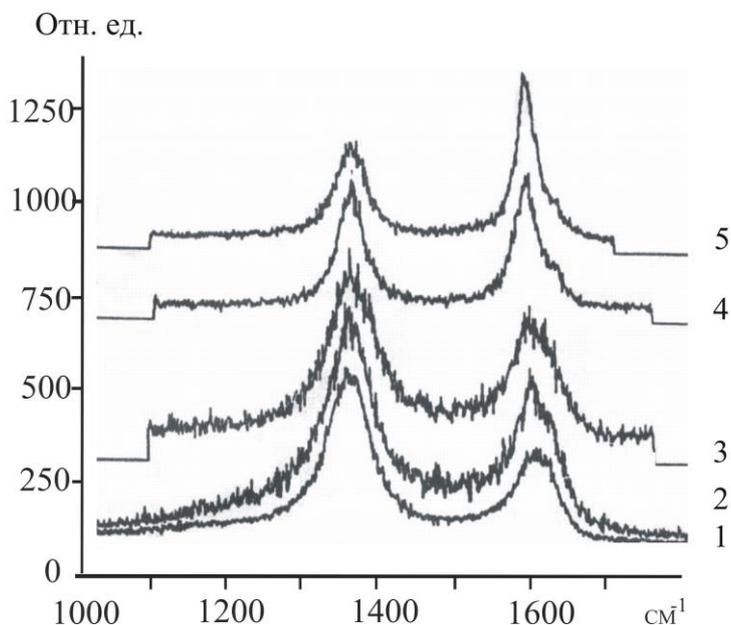


Рис. 19. Спектры КРС антраксолита при различных температурах обработки в инертной атмосфере (по: Березкин и др., 2000):

1 – 20 °C , 2 – 500 °C , 3 – 1000 °C , 4 – 2000 °C , 5 – 2700 °C .
Кривые смещены по вертикальной оси

При изменении внешних условий меняется и молекулярная, и надмолекулярная структура ШВ. Например, на контакте максовитов с телами габбро-долеритов повышается степень графитации и анизотропия ШВ, появляются сажистые и коксообразные породы (Михайлов, Купряков, 1985; Фирсова, Якименко, 1985). Измерения, выполненные с помощью электронного микроскопа ЭМ-125 (табл. 19) на тонких сколах максовитов на просвет и методом дифракции электронов, показывают, что мощность зоны теплового влияния силлов составляет $1,6\text{--}2,0\text{ м}$. Это воздействие отражается и на ряде других свойств ШВ и пород в целом (Филиппов и др., 2002). Следовательно, структурное состояние ШВ, даже в пределах одного месторождения максовитов не постоянно. Структура ШВ зависит также от характера его связи с минеральной фазой пород. Отмечается (Ковалевский, 1986), что ШВ, находящееся на поверхности алюмосиликатов, более упорядочено по сравнению с ШВ, встречаемым на поверхности кристаллов кварца, что отражает особенности взаимодействия ОБ с

* Структурная гетерогенность шунгитового вещества пород обычно выше по сравнению с миграционными битумами (антраксолитами), поскольку в породах могут одновременно присутствовать как остаточный протокероген, так и миграционное вещество.

водными алюмосиликатами и с водным кремнеземом на коллоидной стадии их развития (Филиппов и др., 2000).

Таблица 19. Структурные параметры углерода максовитов в области влияния силлов габбро-долеритов

Место отбора образца	d_{002} , Å	Надмолекулярная структура
Вне зоны влияния силла	3,52	Глобулы
На удалении 1,6 м от кровли силла	3,50	Глобулы, слои
На удалении 0,2 м	3,47	Глобулы, слои
Непосредственно на контакте с силлом	3,42	Глобулы, пакеты слоев

Примечание. Измерения выполнены В.В. Ковалевским.

На Максовском месторождении визуально выделяются матовые и графитоидные породы. Значение d_{002} ШВ для первых обычно около 3,52 Å, для вторых – 3,43–3,47 Å. Графитоидные породы частично имеют глобулярную, частично – пачечную надмолекулярную структуру ШВ с повышенной анизотропностью, только в эти породы обнаружены полиэдры (Ковалевский 1994). Области проявления графитоидных пород удалены от интрузий, а их состав, за исключением более высокого содержания ШВ, практически не отличается от матовых разновидностей. Предполагается, что повышенная структурная упорядоченность ШВ графитоидных максовитов связана с проявлением аномально высоких пластовых давлений, сопровождающих катагенез ОВ*.

Надмолекулярная структура ШВ изучена оптическими и электронно-микроскопическими методами, в том числе с использованием ионного травления, высокочастотного травления кислородной плазмой, термического окисления (Волкова, Богданова, 1985; Ковалевский, 1986; Голубев, 2001). ШВ пород по микроскопическим признакам сходно с коллоальгинитом или сорбомикстинитом горючих сланцев (Волкова, Богданова, 1985). Основные разновидности надмолекулярной структуры – глобулярная, пачечная и чешуйчатая.

Форма глобул сферическая или эллипсоидальная, размеры - около 10 нм. Пачки ШВ имеют размеры до 2 мкм, чешуйчатые частицы – до 1 мкм. Иногда выделяют пленочную форму ШВ, присутствующую на крупных кристаллах минеральной фазы пород – слои толщиной 20–50 нм и протяженностью до 50 мкм. Наиболее часто встречаемая форма ШВ – глобулярная (рис. 20).

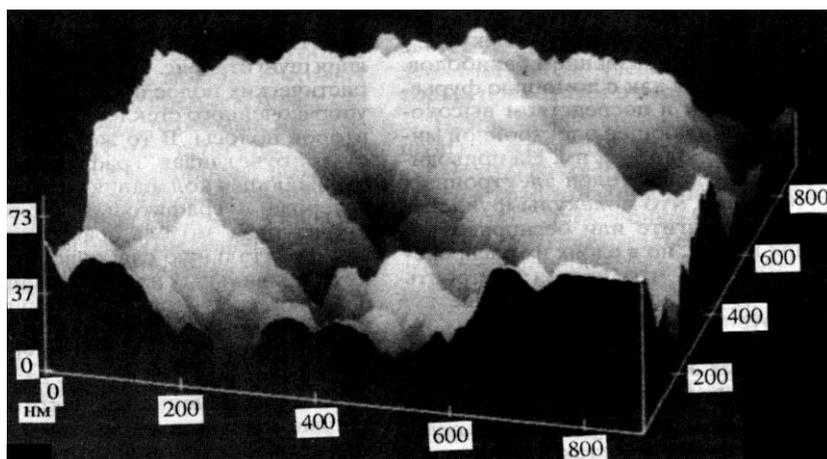


Рис. 20. Глобулярная надмолекулярная структура антракосолита, месторождение Шуньга (по: Юшкин, 1994)

В исследовании Е.А. Голубева (2000, 2001) использовался сканирующий туннельный микроскоп ARIS-2200 и атомно-силовой микроскоп ARIS-3500. Изучена надмолекулярная структура антракосолитов из месторождений Шуньга, Загогино, Максово,

Чеболакша, Нигозеро. Выявлен более высокий уровень организации глобул: в цепочки (3-5 и более звеньев), которые располагаются либо параллельно, либо переплетаются, либо свернуты в кольца; в блоки с размерами 100-1000 нм; в агрегаты или в слои длиной около 1 мкм. Такая структура ОВ обычна для горючих сланцев и, в меньшей степени, для гумусовых углей. Она свидетельствует о наличии в исходном веществе гибких линейных участков молекул, способных под действием внутримолекулярных сил сворачиваться в клубки (закон минимизации внутренней энергии), а затем, при углефикации ОВ, превращаться в глобулы. Стадии развития глобулярной структуры изучены на многих примерах термального преобразования углей, нефти, битумов как в природных, так и в экспериментальных условиях. В процессе углефикации ОВ появляются сферические анизотропные образования, которые затем укрупняются (срачиваются) и образуют мозаичную структуру (мезофазу). Характер развития мезофазы сильно зависит от состава исходного ОВ, от присутствия гетероатомов, особенно кислорода и серы. При определенных условиях процесс образования мезофазы может приостанавливаться, например, за счет возникновения жестких мостиковых связей между слоями ароматических молекул. Все это ведет к замедлению и даже к остановке процесса графитации (Сюняев, 1980). Углеродсодержащие вещества с мезофазной структурой имеют характерные рентгено- и электронограммы. Их

* Необходимо констатировать, что структура ШВ шунгитоносных пород изучена несопоставимо хуже, чем антракосолитов. Уже было отмечено, что на протяжении длительного времени существовало мнение, что шунгитовое вещество пород и антракосолиты являются полными аналогами по составу, структуре, генезису и т.д. Преимущественное исследование антракосолитов обусловлено и тем, что они более удобным объектом, поскольку в большинстве случаев не требуется их деминерализация.

особенности наиболее ярко выражены у веществ (в том числе твердых) с жидкокристаллической структурой – это утолщение дифракционных колец, вплоть до появления разделенных между собой полудуг. Для всех природных битумов характерна структура с «правильным» расположением отдельных ее элементов.

По виду электронограмм (Ковалевский, 1986) антраксолиты заонежской свиты можно отнести к мезофазным веществам с дискообразными молекулами. Ширина полостей, выявленных И.Б. Волковой и М.В. Богдановой в ШВ методом травления сильными окислителями, составляет 0,08–0,16 мм, т.е. очень близка к размерам мезофазных структурных элементов природных и искусственных битумов (Америк, Платэ, 1989). Мозаичная структура шуньгского антраксолита, похожая на структуру *неразвитых коксов*, выявлена еще в 1979 г. (Khavari-Khorosani, Murchison, 1979) с помощью оптического микроскопа (отраженный свет, масляная иммерсия, николи скрещены) без травления поверхности аншлифа. Мезофазная структура ШВ определяет анизотропию многих его физических свойств (электрических, магнитных, оптических). Благодаря такой структуре срезы антраксолита, выполненные под разными углами к элементам его естественного залегания, могут давать самые разнообразные по форме и размерам структурные элементы, в том числе схожие со структурами гумусовых углей.

СОСТАВ ОСТАТОЧНЫХ БИТУМОИДОВ МАКСОВИТОВ И ШУНГИТОВ

Первое исследование экстрагируемых остаточных битумоидов шунгитоносных пород выполнено А.В. Сидоренко и Св.А. Сидоренко в 1971 г. (1971). Выход хлороформенного экстракта - 0,004–0,006%; в составе битумоида обнаружены бензольные кольца с парафиновыми цепочками средней длины, неуглеводородные компоненты представлены сложноэфирными соединениями, производными карбоновых кислот.

Мишунина З.А. с соавторами (1973) в 1973 г. выполнили исследование битумоидов А и С, экстрагированных из 13 образцов месторождений Шуньга и Максово. Количество битумоидов в расчете на ОВ от 0,06 до 0,96%. Спирто-бензольный экстракт преобладает над хлороформенным, т.е. более кислые битумоиды над нейтральными: их отношение находится в пределах 0,03–0,36 и лишь для отдельных образцов достигает 1. Более окисленному ШВ соответствует и более кислый состав битумоида А, что выражается, например, в соотношении углеводородов и асфальтенов, метано-нафтеновой и ароматической фракций. Выход битумоидов растет при увеличении содержания ШВ. В битумоиде А преобладает метано-нафтеновая фракция (до 81,5%), в большом количестве присутствуют кислородные соединения (алифатические эфиры).

В 1987 г. Е.Б. Бондарь и др. (1987) выполнили детальное исследование битумоидов максовита Загогинского месторождения: исследованы битумоиды А (хлороформенный экстракт), С (бензол-метанольный экстракт), В (бензольный экстракт при 300 °С и давлении МПа) и гидрогенизат, извлекаемый бензолом при температуре 380 °С и давлении 22–25 МПа (табл. 20). По мнению Дж. Ханта (1982), унимодальное распределение *n*-алканов битумоида А с максимумом у C₁₅ характерно для катагенетически зрелого ОВ нефтематеринских пород, об этом же свидетельствует отношение низших изопреноидов к сумме содержания пристана и фитана (1,06) и отношение суммы пристан+фитан к сумме нормальных алканов C₁₇ и C₁₈ (1,46). Преобладание фитана над пристаном (0,81) рассматривается обычно как признак восстановительных условий накопления ОВ.

Таблица 20. Основные результаты битуминологического исследования максовита (Загогино) (Бондарь и др., 1987)

Показатель	Битумоид			
	А	С	В	Гидрогенизат
Выход на породу, %:	0,02	0,06	0,014	0,08
Нормальные алканы: содержание, %	Преоблад.	25,3	~3	~3
тип распределения в интервале C ₁₂ –C ₂₄	Унимодальный max C ₁₅	Бимодальный max C ₁₅ , C ₁₇	Бимодальный max C ₉ , C ₁₇	Унимодальный max C ₁₂
коэфф. нечетности	1,17	1,22	–	–
Отношение:				
$\Sigma(i-C_{14}+i-C_{18})/\Sigma(i-C_{19}+i-C_{20})$	1,06	0,25	–	–
$\Sigma(i-C_{19}+i-C_{20})/\Sigma(n-C_{17}+n-C_{18})$	1,46	Нет данных	Нет данных	Нет данных
$i-C_{19}/i-C_{20}$	0,81	Нет данных	Нет данных	Нет данных
Ароматические УВ, %	Сл.	11,1 н-алкилбензолы C ₁₄ , C ₂₀	Преобладает	Преобладает

Битумоид С по сравнению с битумоидом А считается более сохранившимся из-за его лучшей связи с минеральной частью пород. Это подтверждается относительно меньшим содержанием низших изопреноидов – продуктов разрушения их высших гомологов (0,25), более высоким коэффициентом нечетности. В составе битумоида С обнаружены жирные кислоты C₉–C₂₄, главным образом C₉–C₁₈, максимальное содержание имеют четные гомологи C₁₈, C₁₉. Такой состав жирных кислот наиболее характерен для липидов низших водных организмов. По мнению Е.Б. Бондаря и др. (1987), изо- и антеизокислоты относятся к бактериальным «биологическим меткам». Сохранность ненасыщенных реакционно-способных кислот в ШВ объясняется низким уровнем их метаморфизма. Кислоты на ранних этапах накопления осадков прочно связываются в органо-минеральном комплексе и теряют свою реакционную активность, что способствует их сохранности в процессе бактериальной переработки ОВ и при катагенезе. Обнаружены и конденсированные УВ: фенантрен, антрацен, пирен, флуорантен, хризен, триофенилен, бензатрацен, нафтацен, в незначительном количестве – метилзамещенные нафталины - все конденсированные соединения с количеством бензольных ядер не более четырех. В этом сказывается высокий уровень углефикации ШВ. В составе слабополярных гетеросоединений битумоида С идентифицированы азотсодержащие структуры ряда акридина, типичные для каменноугольного дегтя и высококипящих нефтяных фракций. В составе ароматических УВ битумоида В выделены соединения с изолированными бензольными ядрами – дифенил и его производные, в небольшом количестве обнаружены фенилциклогексан, метилфлуорен и др.

В гидрогенизате, как и в битумоиде В, основными являются ароматические УВ, преимущественно с изолированными бензольными ядрами: 3-этил- и 2-этилдифенил (~70% всех ароматических УВ). В незначительном количестве содержатся тетралин, нафталин, метилнафталины, метилтетралин, диметилнафталины, тетраметилтетралины и др. По данным ИК-спектроскопии, в гидрогенизате фиксируется присутствие С-О-С-группы алкилароматических простых эфиров. Особенности битумоидов, полученных в условиях мягкой термической деструкции ШВ, объясняются тем, что производные дифенила образовались при циклизации и последующей ароматизации исходных биогенных *n*-алкановых цепей.

Б. Мик и др. (Mucke et al., 1987) в 1987 г. изучили состав насыщенных УВ холодного экстракта и гидрогенизата. По мнению авторов, условия гидрогенизации позволяют «растворить» сингенетичные пириты и высвободить из них ОВ, законсервированное с момента отмирания древних сульфатредуцирующих бактерий. Изучен образец шунгита из месторождения Шуньга (C_{орг} – 52,25%), содержащий сингенетичный глобулярный пирит. В составе *n*-алканов экстракта (табл. 21) преобладают короткие цепи, среди изопреноидов – пристан и фитан. Преобладание пристана над фитаном объясняется условиями накопления ОВ, которые близки к фациям пересыхающих водоемов. Резкое преобладание нормальных алканов над изопреноидами в гидрогенизате, по сравнению с «холодным» экстрактом, может свидетельствовать о том, что источники ОВ для них могли быть разными. В составе гидрогенизата обнаружены циклические алканы, это позволило авторам сделать вывод о том, что источником ОВ, заключенного в пирите, могли быть термоацидофильные бактерии.

Таблица 21. Состав «холодного» экстракта и гидрогенизата шунгита (Mucke et al., 1987)

Показатель	Хлороформ-метанольный экстракт	Гидрогенизат
Выход (мг/100 г)	0,3	3,9
Пристан/фитан	1,42	1,25
<i>n</i> -C ₁₇ / <i>i</i> -C ₁₈	1,22	18,9
<i>n</i> -C ₁₈ / <i>i</i> -C ₂₀	1,20	21,3

Среди полициклических алканов в следовых количествах зафиксированы стераны (C₂₉), которые ранее были обнаружены в кембрийских сланцах и в позднекембрийской нефти Сибири (Бондарь и др., 1987). Их происхождение обычно связывают с цианобактериями или примитивными водорослями.

В работе Соловьевой А.Б. и др. (1998) приведены данные о битумоидах, выделенных из антраксолитов (C_{св} – 98%), шунгита (C_{св} 60%), максовита (C_{св} -30%) и лидита путем их кипячения в гептане, хлороформе и бензоле. Выход битумоидов увеличивается в зависимости от содержания ШВ. Битумоиды представлены преимущественно алифатическими углеводородами, прежде всего алифатическими насыщенными кетонами и сложными эфирами, с незначительной примесью ароматических соединений. Состав битумоидов разных экстрактов во всех образцах подобен.

Итак, гетероатомы - азот, сера, кислород, битумоидов входят в состав углеводородов и других структурных единиц. Кислород входит в жирные кислоты), метиловые эфиры кислот алкилароматические простые эфиры. сохранилась. Азот включен в аминокислоты, в акридин и его производные. О вхождении азота в структуру ШВ свидетельствует состав остатка после жесткой гидрогенизации максовита (Бондарь и др., 1987): С – 97,3 %, Н – 1,5%, N – следы, (O+S) – 1,2% (исходное, до гидрогенизации, содержание С – 91,8%, Н – 1,3%, N – 1,0%, (O+S) – 5,9%). Снижение в ШВ содержания азота в процессе гидрогенизации с 1,0% до следовых концентраций говорит о том, что азотсодержащие соединения при температуре 380 °С полностью разрушаются.

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МАКСОВИТОВ, ШУНГИТОВ И ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД

В типичных горючих сланцах уровень содержания ряда малых элементов, как правило, существенно выше, чем в осадочных породах. Органическому веществу отводится важная роль в процессе накопления указанных «биофильных» элементов (Юдович, Кетрис, 1988; Юдович и др., 1994): концентрационная –

накопление живым веществом; барьерная – захват в диа- и катагенезе; средообразующая – создание восстановительных условий, способствующих переводу ряда соединений в труднорастворимые формы и «связывание» их в сульфидах, карбонатах, силикатах; транспортная – перенос в виде органо-минеральных комплексов в места седиментации. Представление об уровне концентрирования малых элементов в максовитах дает табл. 22. Ниже приведены более подробные сведения по некоторым элементам.

Таблица 22. Среднее содержание элементов в максовитах (n = 12)

Элемент	Среднее содержание, %	КК	Элемент	Среднее содержание, %	КК
C _{орг}	36 ± 10	36,3	Hg	0,79 ± 0,41	23,9
K	1,15 ± 0,39	0,5	Au	9 ± 3	9,0
Na	1,35 ± 0,79	0,8	As	39,3 ± 21,1	6,3
Fe	2,3 ± 1,5	0,6	Zn	655 ± 409	5,6
Mo	45 ± 10	22,3	Cu	121 ± 91	3,1
V	430 ± 200	3,6	Ni	263 ± 125	3,3
U	20 ± 6,6	5,9	Cr	275 ± 90	2,9
Se	7,7 ± 4,8	12,8	Th	2,8 ± 0,8	0,3
Sb	3,9 ± 2,1	3,9	La	18 ± 6,4	0,5

Примечание. C_{орг}, K, Na, Fe – в %, Au – в мг/т, остальные элементы – в г/т; n – количество измерений; КК-коэффициент концентрации по отношению к кларкам осадочных пород (Виноградов, 1979)

Ртуть

Среднее содержание ртути в типичных горючих сланцах – 0,5 г/т, пределы колебаний 0,1–1,6 г/т; в нефти и природных битумах – 0,17 г/т. Среди шунгитоносных пород минимальное содержание ртути характерно для изверженных пород (табл. 23), для типичных вулканогенно-осадочных (сланцев, туфов, туфоалевролитов) и для хемогенных пород (лидитов, доломитов, известняков). Примерно на порядок больше содержание ртути в максовитах и в антраксолитах, причем в кремнистых разновидностях максовитов ее больше по сравнению с карбонатными; в брекчированных и в слоистых породах содержание Hg уменьшается по сравнению с массивными породами. Намечается связь ртути с сульфидами. Сингенетичные пириты бедны ртутью (0,09 г/т), вблизи габбродолеритов или непосредственно в них содержание повышается до 0,39 ÷ 0,61 г/т, а пирит из цемента брекчированных максовитов уже содержит до 1,17 г/т что, несомненно, является следствием проявлением гидротермального процесса.

Значимые, но не очень высокие коэффициенты линейной корреляции между C_{орг} и Hg, имеют лишь массивные и слоистые шунгитоносные породы, соответственно 0,60 и 0,42.

Таблица 23. Содержание ртути в шунгитоносных породах заонежской свиты (Дербасова, Галдобина, 1986*, Филиппов и др., 1993)

Название породы, месторождение	Кол-во проб	Среднее содержание Hg (·10 ⁻⁶ %)	Содержание C _{орг} , %
<i>Шунгит</i> , Шуньга	2	78,1	70
Туффит, Загогино:	3	62,9	8,8–25,5
Лидит*	1	5,3	2,04
Брекчия лидита*	2	39	2,9
Доломит*	3	8,4	3,5
Известняк*	1	3,1	Н.д.
Туфоалевролит	1	3,9	9,4
Витрокластический туф*	1	1,1	6,0
<i>Максовиты</i> , Максово: горизонт б	822	34,9	24,4
кремнистые	461	39,0	28,5
карбонатные	106	29,8	24,8
массивные	196	41,6	30,8
сильно брекчированные.	90	35,4	26,0
слоистые	74	27,0	19,4
<i>Метасоматиты</i>	18	5,6	3,0
<i>Базальт*</i>	1	2,1	–
<i>Габбродолерит</i>	13	0,9	–
<i>Габбродолерит</i> на контакте с максовитом	3	2,4	–
<i>Антраксолит</i> (Шуньга, Максово и др.)	5	29,9	89–98,7

Молибден

Среднее содержание молибдена в горючих сланцах 50 г/т, в отдельных районах – 300–500 г/т, редко 3500 г/т. В них он связан как с ОВ, так и с тонкодисперсными сингенетичными сульфидами. В асфальтитах содержание молибдена составляет 100–1000 г/т, в нефти – 0,05–3,2 г/т в зависимости от доли смол и асфальтенов и от содержания серы; при увеличении в нефти тяжелой фракции до 62,5% уровень концентрации молибдена достигает 10,1 г/т (Пунанова, Чахмачов, 1992). Известные данные для шунгитоносных пород приведены в табл. 24. Связь ОВ с Мо не очевидна, хотя и существует тенденция увеличения его содержания при уменьшении зольности пород. Наблюдается обогащение пород в девятом горизонте Максковского месторождения и в шунгитах месторождения Шуныга, Высокое содержание зафиксировано в туффитах, перекрывающих седьмой горизонт, которые имеют также повышенные концентрации Cu, Ni, Cr, V, Pb, Ag, Zn, As за счет высокого содержания сингенетичных сульфидов. В антраксолитах уровень содержания молибдена более низкий (от 1,7 до 240 г/т). Интересно, что отличие между антраксолитом и шунгитом из месторождения Шуныга невелико (240 и 303 г/т), что указывает на близость состава исходного для них ОВ.

Таблица 24. Содержание Mo, V, Ni, Cu в шунгитоносных породах и антраксолитах заонежской свиты, г/т

Порода, месторождение, горизонт	Mo	V	Ni	Cu	V/Ni	Ni/Cu
Шунгит	303	877	315	122	2,8	2,6
Доломит	4,3	100	31	16	3,2	1,9
Туффит	100	3000	300	200	10,0	1,5
Максовит: 9 гор.	73	640	160	100	4,0	1,6
7 гор.	30	400	200	200	2,0	1,0
6 гор.	10	200	200	100	1,0	2,0
Туфоалевролит.	20	600	140	200	4,3	0,7
Лидит	10	174	–	–	–	–
Туфоалевролит	40	450	230	200	2,5	1,1
Антраксолит: Шуныга	240	580	980	36	0,6	27,2
Максово	11	Н.д.	260	220	–	1,2
Чеболакша	8,1	190	850	Н.д.	0,2	–
Суйсарь	1,7	Н.д.	21	Н.д.	–	–

Примечание. Н.д. – нет данных

Ванадий, никель

Считается (Юдович и др., 1994), что основная доля ванадия попадает в осадок из поровых и наддонных вод. Для черных сланцев разного возраста геохимический фон ванадия составляет 100 – 400 г/т, а содержание 800 г/т и более считается рудогенной аномалией. Шунгитоносные породы Карелии являются одним из примеров аномального концентрирования ванадия (см. табл. 24). В.И. Крыжановский (1931а) приводит содержание V_2O_5 в шунгите месторождения Шуныга, равное 1900 г/т. По данным Н.И. Рябова (1933а), в шунгитах этого месторождения среднее содержание V_2O_5 в золе составляет 0,58% (0,22% – на породу) с вариациями от 0,21 до 1,15%; в менее углеродистых породах среднее содержание 0,19%. Очевидна связь ванадия с органическим веществом. В работе Н.А. Орлова и др. (1934) выделены три группы малых элементов: 1) связанные с углеродистым веществом (Ni, Mo, V); 2) с минеральной основой сланцев (Ti, Cr, Co); 3) случайные примеси (Mn, Ba, W, Zr). Среднее содержание ванадия в антраксолите – 0,16%. Для V и Ni также установлена связь с миграционным ОВ, причем устойчивость связи выше для никеля. Содержание никеля в антраксолите – 0,12%, в шунгите – 0,075% (в расчете на ОВ). Таким образом, среднее соотношение V_2O_5/NiO для антраксолита равно 1,2, для пород – 3,7. Особенности распределения ванадия по основным стратиграфическим горизонтам шунгитоносных пород сходны с распределением Мо: верхние горизонты обогащены по сравнению с нижними (см. табл.24).

Никель в сапропелевом ОВ, как правило, содержится в меньших концентрациях, чем ванадий (Войткенвич и др., 1987). Предполагается, что он, как и ванадий, попадает в ОВ за счет порфиринового барьера на стадии диагенеза осадков путем замещения Mg и Fe в первоначальной молекуле хлорофилла. Пределы содержания Ni в горючих сланцах 6 – 1200 г/т.

В расчете на ОВ в шунгитах содержится до 0,075% Ni, а в антраксолите месторождения Шуныга – 0,12%. Н.А. Орлов и др. (1934) считают, что никель приурочен к той части ОВ, которая была способна мигрировать на незначительные расстояния. Действительно, антраксолиты, не имеющие такой четкой привязки к потенциальным материнским породам как на месторождении Шуныга, содержат никель уже на уровне 21 г/т (см. табл. 24). Значения Ni/Cu весьма показательны: в антраксолите месторождения Шуныга это отношение более 20, в то время как для всех других известных антраксолитов Карелии - не превышает 5, что подтверждает ранее сделанный вывод о том, что ОВ пород месторождения Шуныга является смешанным – первично-осадочным и миграционным.

Уран

В окислительной обстановке уран хорошо мигрирует (Смыслов, 1974) и, наоборот, концентрируется на восстановительных барьерах (сероводородном или глеевом). Сорбентами урана могут служить органические вещества и фосфор. По мнению А.И. Перельмана (1979), собственно биогенное накопление урана не играет существенной роли, его доля не превышает 3% от валового содержания в черных сланцах. Основная функция ОВ при осаждении урана – барьерная. Она обусловлена снижением миграционной способности урана при восстановлении его шестивалентных форм в четырехвалентные. Восстановительный процесс идет на поверхности твердой фазы «внутри уран-органических комплексов с участием спиртовых, карбонильных и карбоксильных групп, (...) образующиеся ... окислы и гидроокислы урана-IV находятся в нерастворимой форме в составе твердой фазы» (Андреев и др., 1964). Таким образом, «извлечение урана из придонных вод возможно только при совокупном действии поверхностно-активных (сорбционных) сил и окислительно-восстановительных реакций» (Юдович и др., 1990, с. 10). Я.Э. Юдовичем рассчитаны фоновые и аномальные концентрации урана для черных сланцев разного возраста: 4–25 г/т – геохимический фон, 25–40 г/т – аномалии, 40–55 г/т – сильные аномалии и более 55 г/т – рудогенные аномалии (Юдович и др., 1990). Средние медианные значения (субкларки) урана карбонатных черных сланцев – $10 \pm 1,9$ г/т, кремнистых – 13 ± 2 г/т, терригенных и туфогенных – 14 ± 3 г/т.

В максовитах и шунгитах вероятный уровень концентрации урана $13,4 \div 26,6$ г/т, т.е. близок к черным сланцам с терригенной и туфогенной минеральной основой (табл. 25). Шунгиты месторождения Шуньга ($C_{\text{орг}} - 65\%$) содержат уран до 87 г/т. Эти данные, однако, не следует считать свидетельством тесной связи $U - C_{\text{орг}}$. Статистические материалы (табл. 25) указывают на то, что характер распределения урана в шунгитоносных породах более сложный. Необычно высокие концентрации имеют лидиты и лидитоподобные породы из зоны развития метасоматитов, что, вероятно, связано с его перераспределением. Значимый коэффициент линейной корреляции (0,56) между U и $C_{\text{орг}}$ получен лишь для карбонатсодержащих пород, которые обычно приурочены к подошве пластов и слабо затронуты процессом брекчирования.

Таблица 25. Содержание урана в шунгитоносных породах Максовской залежи, г/т

Геологическая характеристика	Среднее	Ст. откл.	Кол-во анализов
Шунгиты	30,2	7,4	10
Максовиты массивные	9,4	5,1	117
Туфоалевролит	5,3	2,1	30
Максовиты брекчированные	7,2	4,3	102
Лидиты и лидитоподобные породы из зон метасоматоза максовитов	11,0	4,0	26
Карбонатсодержащие породы	4,8	2,2	91
Кремнистые породы	10,7	8,4	185

Примечание. Таблица составлена по рентгеноспектральным данным СЗГТУ, 1985 г. (Михайлов, Купряков, 1985)

Для пород с относительно малыми содержанием ШВ наблюдается связь $K-Th$ (коэффициент корреляции 0,74), что объясняется повышением в осадке доли терригенного материала. Резкие различия в содержании урана в пелитоморфных породах с относительно высокими значениями калия и в более грубозернистых породах позволяют считать, что гранулометрический состав минерального вещества (первично-глинистого), возможно, является одним из ведущих факторов накопления урана. Большинство типичных горючих и черных сланцев имеют отношение содержания тория к урану (Th/U) $\ll 1$. Аналогичные значения у всех шунгитоносных пород, в которых ШВ является первично-осадочным (см. табл.22).

Первичные закономерности распределения урана в шунгитоносных породах нарушаются в зонах контактового влияния габбро-долеритов, а также под влиянием процессов выветривания. Так, на Загогинском месторождении непосредственно под четвертичными отложениями выявлена зона мощностью 1,5–2 м с повышенной трещиноватостью. В ней содержание $C_{\text{св}}$, урана и калия равны, соответственно, 24,1%, 6,9 г/т и 0,99%, однако уже на глубине 2 м – 27,4%, 10,2 г/т и 1,8%, т.е. приповерхностное разрушение пород приводит к миграции подвижных элементов (U, K) и к окислению ШВ.

Селен

Селен – один из ведущих элементов, накапливающихся в черных сланцах на контрастных окислительно-восстановительных барьерах (Клер и др., 1987). В щелочной среде он ассоциирует с пиритом либо образует самостоятельные минералы (самородный Se, селенистая сера и др.). ОВ сорбирует гидроселенит – ион $HSeO_3^-$. Не случайно в обычных глинистых сланцах содержание Se составляет 0,3–0,6 г/т (Юдович, Кетрис, 1984), а в диктионемовых горючих сланцах Эстонии – в среднем 2,6 г/т (пределы колебаний 1,5–8,0 г/т) (Пукконен, 1989). В черных битуминозных сланцах содержание Se иногда превышает кларк осадочных пород в 1000 раз; в них он ассоциирует с U, V, Fe, Mo . Селен накапливается в породах, обогащенных остаточным ОВ.

Анализ шунгитоносных пород на селен проведен нейтронно-активационным (Филиппов и др., 1983) и экстракционно-флуориметрическим (Чаженина и др., 1985) методами; чувствительность анализов – $1 \cdot 10^{-7}\%$

(табл. 26). Очевидна приуроченность повышенных концентраций селена к породам с алюмосиликатной основой, т.е. к первично-глинистому веществу. В доломитах, известняках, туфовых и кремнистых породах, в интрузивных породах содержание селена минимально. Не выявлена связь Se–С_{орг.}. Антраксолиты имеют малые концентрации селена. Не случайны также низкие концентрации селена в шунгитах месторождения Шуньга, в которых, и по другим признакам высока доля миграционного ОВ. Повышение концентраций селена в породах сопровождается увеличением содержания Zn, As, Sb, Co, Cu, Hg, Au.

Таблица 26. Содержание Se в шунгитоносных породах и битумах заонежской свиты

Порода, пачка, пласт, месторождение	Se, г/т	С _{орг.} , %	Кол-во анализов
Максовит, первая пачка, Максовское	10	33,0	7
Максовит, вторая пачка, 6 гор.	31 (12–79)	18–59	43
7 гор.	6,7 (1–28)	10–52	16
Максовит, вторая пачка *	5,4 (1,4–44)	42	4
Доломит*	0,3	~2	4
Лидит*	0,6	~3	4
Шунгитоносный карбонатный сланец*	0,9	~10	1
Шунгит, Шуньга*	7,7 (6,4–9,0)	65	3
Доломит	0,5	Н.д.	6
Известняк	2,6	15,9	2
Туффит	11,5	14,3	2
Сланец	5,5	18,8	1
Кремнистый туффит	2,4	Н.д.	1
Туфоалевролит, туф	1,2	8,0	5
Антраксолит	2,5 (0,2–6,9)	98	7
Габбро-долерит	0,5	Н.д.	6

Примечание. Звездочкой отмечены результаты анализов, взятые из работы: Филиппов и др., 1983, остальные – из работы: Чаженина и др., 1985. В скобках – пределы содержания.

Геохимические особенности антраксолитов

Формы проявления миграционного ШВ самые разнообразные. На месторождении Шуньга они встречаются в виде тонких линзовидных, быстро выклинивающихся скоплений, распределенных без всякой видимой закономерности и связи с определенным горизонтом, т.е. это жильные образования (фото 3). Типичные жильные формы проявлены во вмещающих доломитах и лидитах. В.М. Тимофеевым (1924) описаны концентрические скорлуповатые образования, выделенные из раствора или сформированные при возгонке ОВ. В проявлениях на мысе Педра Кара (Кондопожская губа Онежского озера) ШВ отлагалось после завершения кристаллизации кварца, оно во всех деталях повторяет грани кварца; следующие порции ОВ дублируют все

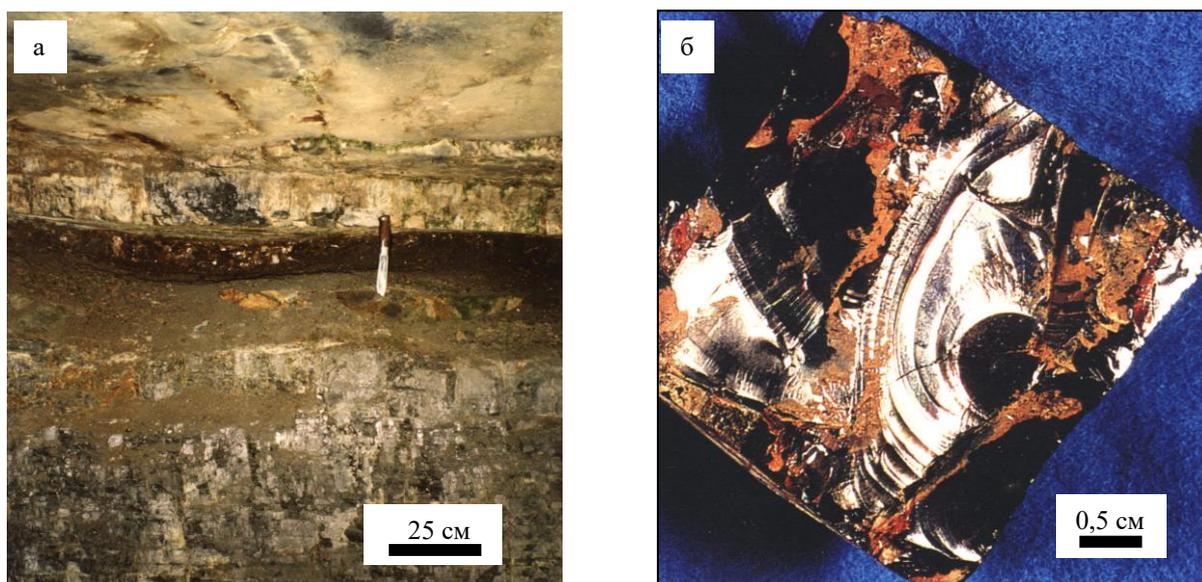


Фото 3. Высший антраксолит (тектонафтоид), месторождение Шуньга (фото В.А. Мележика):

а – субпластовая жила (темно-коричневое) между слоем доломита (светло-серое сверху) и шунгита (внизу), в шунгите видна конкреция доломита (острие ножа); б – антраксолит из субпластовой жилы, С_{св} = 98,4%, желто-коричневый налет – пленки ярозита

детали предыдущего поступления. Эти признаки объясняются тем, что ОВ было привнесено в жидком или газообразном виде и постепенно заполнило пустоты, жилы, миндалины. В.М. Тимофеев предполагает возможность существования даже нескольких фракций ОВ, обладающих разной способностью к фильтрации, а также считает, что состав УВ должен определять и химический состав ШВ.

Миграционное ШВ известно в максовитах Максовской залежи, возле дер. Чеболакша и в ряде других мест. Следы миграции ОВ наблюдаются в брекчированных максовитах: вокруг обломков обычны ореолы рассеянного углеродистого вещества, в цементе встречаются жеоды кварца, обрамленные пленкой антраколита, трещины, залеченные ШВ. В ряде случаев обломки осветлены, а пространство между ними заполнено миграционным ШВ. Процесс брекчирования шунгитоносных пород шел, вероятно, под влиянием аномально высоких пластовых давлений (АВПД), развивающихся при пиролизе ОВ и выделении подвижных газовых и жидких углеводородов. Превышение давления над литостатическим вело к флюидоразрыву пород, а сама разрядка напряжений имела импульсный характер. Образующиеся трещины растут со скоростью, близкой к скорости звука, поэтому раскрытие трещин сопровождается явлением кавитации – образованием и схлопыванием газовых пузырьков, что вызывает ударные волны, высокие локальные давления и температуры (Неручев, 1986; Евик, Бочкарев, 1987). Этот процесс стимулирует генерирование УВ и дальнейшее образование трещин. О возможности такого процесса свидетельствуют остроугольные, с неровными краями обломки, нередко развернутые относительно друг друга.

Проявление миграции ОВ в шунгитоносных породах свидетельствует о том, что ОВ прошло этап развития, на котором кероген под действием тепла претерпевает глубокие структурные преобразования, в результате чего выделяются газообразные и жидкие УВ (главная фаза нефтеобразования).

По мнению В.А. Успенского и др. (1964), антраколиты заонежской свиты являются нафтоидами, т.е. веществами, образованными в результате жесткой термической деструкции ОВ пород в условиях регионального и контактового метаморфизма. Среди нафтоидов выделяют пиронафтоиды, образованные при жестком тепловом воздействии на кероген, и тектонафтоиды, сформированные при более мягком воздействии. Они различаются между собой степенью дифференцированности по УВ составу.

Геохимическая характеристика антраколита из месторождения Шуньга, который предположительно отнесен (Успенский и др., 1964) к недифференцированным α -нафтоидам, и антраколита из миндалины суйсарских лав (п-ов Суйсарь), который относят к дифференцированным β -нафтоидам, приведена в табл.27. Предполагается, что α -нафтоиды содержали значительно больше асфальтово-смолистых веществ, чем β -нафтоиды

Большинство исследователей, изучавших Шуньгское месторождение, считает, что миграционное вещество образовано за счет керогена высокоуглеродистых пород. Действительно, миграционное вещество (антраколит) и потенциальная материнская порода (шунгит) геохимически очень близки (см. табл. 27). На этом основании можно утверждать, что шунгиты в своем составе имеют большую долю миграционного ОВ, поскольку при пересчете содержаний малых элементов на ШВ различия с антраколитом почти исчезают.

Таблица 27. Содержание элементов-примесей в нафтоидах с разной степенью дифференцированности исходного состава (Филиппов и др., 1983), г/т

Сорг, %, месторождение	V	Ni	Mo	Co	Zn	Th	U	As	Se	Hg
Антраколит, 98,7%, п-ов Суйсарь	19	21	1,7	0,9	4,4	0,02	0,2	4,0	0,2	0,39
Антраколит, 96,5%, Шуньга	561	980	240	20	260	0,2	2,6	220	2,9	0,31
Шунгит, 66,3%, Шуньга	850	315	303	31	28	3,1	45,0	425	7,7	0,78

Н.И. Рябов (1948) впервые высказал предположение об участии миграционного ОВ в формировании Шуньгского месторождения. По его мнению, ОВ перераспределялось в слое, скапливалось в сводах и верхних частях крыльев антиклинальных складок, при этом миграция УВ шла как в газообразной, так и в жидкой форме с последующей конденсацией в трещинах, пустотах и порах коллектора. Таким образом, миграция УВ – важное свидетельство развития ОВ, она способствовала перераспределению малых элементов между материнской породой и нафтоидами.

Еще одним признаком, указывающим на участие миграционного ШВ в формировании максовитов и шунгитов, может служить отношение содержания серы и углерода. Это отношение в массивных максовитах центральной части Максовского месторождения составляет 0,04 (средние данные по 672 определениям). Существенно, что отношение сильно меняется даже в пределах одной залежи, например, на периферии в слоистых породах оно уже равно 0,16. На месторождении Шуньга отношение S/C_{св} составляет 0,004. Корреляционная связь серы и углерода слабая (r = 0,4). Интересно, что при очень широком диапазоне вариаций изотопного состава серы пиритов заонежской свиты ($\delta^{34}\text{S}$ от -22,1 до +32,0‰ (Melezhik et al., 1999), в шунгитоносных породах интервал значения $\delta^{34}\text{S}$ сужается (от +8,0 до +32,0 с максимумом на +18,0‰). По данным А.М. Ахмедова (1995) на периферии Максовской залежи $\delta^{34}\text{S}$ пиритов +8,3 ÷ 8,8‰, в самой залежи – от 8,4 до 29,2‰.

ОСНОВНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАКСОВИТОВ И ШУНГИТОВ*

Свойства максовитов и шунгитов детально изучены при разработке технологий их промышленного применения на материале, отбираемом до 1962 г. на месторождении Шуньга, а затем на Зажогинском и Максовском месторождениях (см. раздел «Экскурс в раннюю историю открытия, изучения и практического использования шунгитоносных пород» в гл. 1; Шунгиты Карелии..., 1975; Шунгиты..., 1984).

Плотность максовитов, шунгитов и вмещающих пород приведена в табл. 28. Между плотностью (d_n) максовитов (шунгитов) и содержанием в них ШВ существует сильная отрицательная корреляционная связь (коэффициент корреляции 0,85). Эмпирическое уравнение регрессии рассчитанное для массивных и брекчированных максовитов имеет следующий вид: $d_n = (d_{кв} - 0,8 C)$ кг/м³, где $d_{кв}$ – плотность кварца (2650 кг/м³), C – содержание углерода (относительные ед.). По нему можно приблизительно оценивать содержание ШВ в породе. Разброс точек на графике (рис. 21) обусловлен изменениями состава минеральной составляющей пород: при равном содержании ШВ более слюдистые породы имеют меньшую плотность по сравнению с кремнистыми разновидностями; плотность увеличивается также, когда в их состав входит туфовый и карбонатный материал.

Таблица 28. Плотность (объемная масса) шунгитоносных пород

Порода	Количество образцов	Плотность, г/см ³		
		от	до	ср.
Шунгиты (C _{св} 45-75%)	47	2,17	2,40	2,27
в т.ч. массивные	27	2,18	2,44	2,30
Слабо-брекчированные	20	2,20	2,35	2,25
Максовиты (C _{св} 20-40%)	114	2,23	2,45	2,31
в т.ч. массивные	28	2,31	2,45	2,37
трещиноватые	24	2,31	2,42	2,39
карбонатные туфы	24	2,53	2,80	2,67

Примечание. Данные Института геологии КарНЦ РАН и Карельской поисково-съёмочной экспедиции (Михайлов, Купряков, 1985).

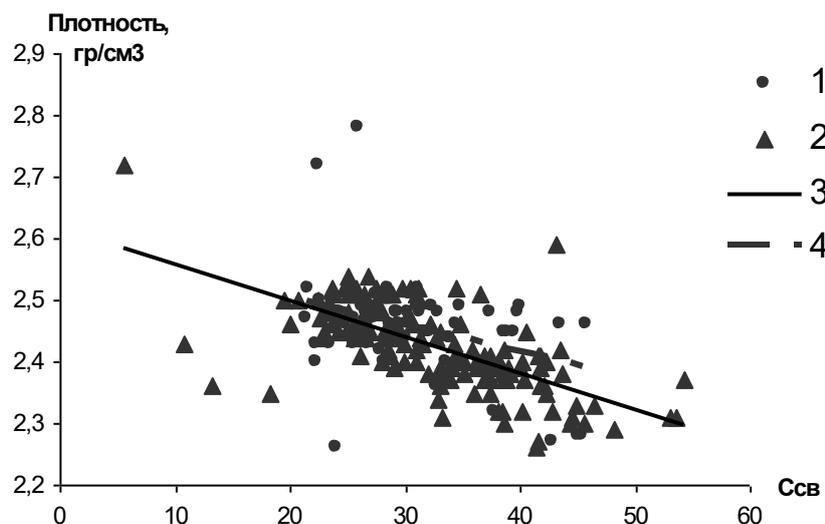


Рис. 21. Зависимость плотности максовитов от содержания шунгитового вещества (C_{св}):

1 – максовиты с массивной текстурой; 2 – максовиты с брекчированной текстурой; 3-4 – расчетная функция $d(C_{св})$, полученная методом наименьших квадратов: 3 – для брекчированных пород, 4 – для массивных

Для верхней части карьера Зажогинского месторождения средняя пикнометрическая плотность максовитов по данным измерений в толуоле (Дюккиев и др., 1986) составляет $2,44 \pm 0,03$ г/см³, средняя открытая пористость по бензолу $0,102 \pm 0,014$ см³/см³ и кажущаяся плотность $2,19 \pm 0,04$ г/см³.

Пористая структура и удельная поверхность максовитов и шунгитов, измеренные методом ртутной порометрии и объемного адсорбционного анализа (Горштейн и др., 1979) характеризуются следующими величинами (табл. 29). Микропоры с радиусами 0,5-0,7 и 1,0-1,4 нм имеют общий объем $5 \cdot 10^{-3}$ см³/г. Пример пористой структуры шунгита приведен на микрозондовом фото (рис. 22).

* Раздел подготовлен при участии Ю.К. Калинина.

Таблица 29. Объем пор, распределение их по эффективным радиусам и удельная поверхность шунгитов и максовитов (Горштейн и др., 1979)

Порода, месторождение	Размер зерен, мм	Суммарный объем пор, см ³ /г	Распределение пор по эффективным радиусам, Å			Удельная поверхность, м ² /г
			30-100	100-1000	10 ⁴ -5,8·10 ⁴	
Шунгит, Шуньга	0,25	0,039	0,003/7,9	0,025/65,8	0,010/26,3	0,285
Максовит, Загогино	0,25	0,1350	0,123/91,1	0,012/8,9	–	11,870

Примечание. Через дробь – объем пор, см³/г, и доля пор от суммарного объема, %.



Рис. 22. Микроструктура шунгита, м-ние Шуньга. Растровый электронный микроскоп SEM-501B (Philips), детектор отраженных электронов. Масштабная линейка равна 10 мкм. Светлое – минеральные включения, серое – ШВ, черное – поры (фото А.Р. Нестерова)

Удельная поверхность определялась по методу тепловой десорбции аргона (Дюкжиев, 1984). На кривых изотерм сорбции-десорбции паров воды максовита, предварительно термообработанного при 200 °С в течение 5-6 часов, наблюдается петля гистерезиса. Это объясняется частично капиллярной конденсацией сорбата в порах, формой пор, а также возможными необратимыми изменениями в структуре сорбента.

Водопоглощение, пористость, естественная влажность и прочность максовитов, отличающихся по текстурному признаку, приведены в табл. 30. Прочность максовитов сильно зависит от степени их выветривания. Так породы верхней части Загогинского месторождения имеют прочность 4490-680 кг/см².

Таблица 30. Среднее водопоглощение и пористость максовитов с различной текстурой (по: С.В. Купрякову, 1988)

Текстура	Водопоглощение, %	Пористость, %	Влажность, %	Прочность в водонасыщенном состоянии, кг/см ²	Прочность в сухом состоянии, кг/см ²
Массивные	0,4	5,4	0,45	1120	1180
Брекчированные	0,6	5,0	0,44	1440	1430
Слоистые	1,9	6,3	2,16	800	890

Магнитные свойства. Шунгиты и максовиты, благодаря диамагнитности ШВ, как правило, диамагнитны. Однако в ряде случаев их магнитная восприимчивость может достигать 50·10⁻⁶ ед. СГС, если в их составе присутствуют сульфиды. Локальное увеличение магнитной восприимчивости обычно наблюдается в непосредственной близости от силлов габбро-долеритов и базальтовых покровов.

Электрическое сопротивление максовитов и шунгитов изменяется от 0,1 до первых единиц Ом·м и в основном зависит от содержания в них ШВ, от текстурных особенностей и в меньшей степени от состава минерального вещества. По данным работы Ю.К. Калинина и А.П. Пунка (1984) связь проводимости (σ) с

содержанием ШВ описывается степенным уравнением $\sigma = 1,5 \cdot C_{св}^{1,87}$). При изучении проводимости пород нельзя их рассматривать просто как двухфазную систему, состоящую из проводящей фазы (ШВ) и диэлектрика (минеральное вещество). Это более сложная система, поскольку сохранилась тесная генетическая связь ШВ с минеральным веществом (ШВ нередко присутствует в виде пленок на поверхности кристаллов кварца и слюды), максовиты и шунгиты имеют криптозернистую структуру и достаточно равномерное распределение ШВ на микро- и макроуровне. Измерения проводимости максовитов Загогинской залежи на монолитных образцах с размерами 10 x 10 x 100 мм (Дюккиев и др., 1986) показали, что ее среднее значение равно 1066 ± 193 См/м, а на образцах из верхней трещиноватой и выветрелой зоны всего 280-790 См/м.

Некоторые *механические свойства* максовитов приведены в табл. 31. С увеличением плотности максовитов (с уменьшением содержания ШВ) наблюдается увеличение модуля Юнга, сдвига, всестороннего сжатия и уменьшение сжимаемости.

Таблица 31. Механические характеристики максовитов (Рожкова, 1984)

Месторождение (содержание $C_{св}$, %)	Динамический модуль упругости, $\cdot 10^{-5}$ кгс/см ²	Динамический модуль сдвига, $\cdot 10^{-5}$ кгс/см ²	Коэффициент Пуассона	Ударная вязкость, $\cdot 10^4$ Дж/м ²	Хрупкость, $\cdot 10^4$ Дж/м ³	Прочность на сжатие, кг/см ²	Сжимаемость, $\cdot 10^{-10}$ см ² /Н	Плотность, г/см ³
Максово (30)	0,31	1,40	0,22	2,25	58,3	1548	0,56	2,13-2,50
Максово (20)	0,51	2,58	0,11-0,20	2,22	58,3		0,44	2,59-2,67

Теплофизические свойства (табл. 32) максовитов изучены с помощью дифференциального dilatометра ДНТ-2 в вакууме при равномерном нагреве со скоростью 5 град/мин (Туполев, Дюккиев, 1984; Тяганова, Калинин, 1984). Характер теплового расширения при первом и втором нагреве может меняться в зависимости от минерального состава. Большие значения имеют разновидности максовитов с более высоким содержанием слюд, карбонатов и сульфидов. Для существенно кремнистых разновидностей максовитов в интервале температурного нагрева 500-600 °С наблюдается аномалия коэффициента теплового расширения, связанная с переходом α -кварца в β -кварц. Термостойкость максовитов в диапазоне температур 600-1000 °С зависит от содержания включений антраколита и может быть увеличена за счет предварительной температурной обработки при 200 °С в течение 6-10 часов.

Таблица 32. Некоторые теплофизические свойства максовитов и шунгитов

Порода	Тепловое расширение	
	Диапазон нагревания, °С	Коэффициент расширения, 10^{-6} , град. ⁻¹
Максовит: 1-я термообработка 2-я термообработка	100-600	4,3-18,1
	100-600	2,8-17,6

Теплопроводность зависит от содержания ШВ и от минерального состава (Туполев, Дюккиев, 1984); для шунгитов она составляет 2,2, а для максовитов - 3,8 Вт/м²·°С. Зависимость теплопроводности от температуры нагрева образцов (интервал 25-400 °С) не является монотонной (рис. 23): сначала наблюдается рост, затем в интервале температур, примерно, от 150 до 250 °С (у максовитов) и до 340 °С (у шунгитов) наблюдается снижение теплопроводности, которая затем вновь монотонно повышается. Наблюдаемые максимумы обусловлены выделением из пород летучих – H₂O, CO, CO₂. Расчетная теплоемкость максовитов линейно зависит от содержания ШВ, для которого она оценена величиной 229 кал/(кг·К).

Радиоактивность шунгитов и максовитов определяется содержанием естественных радиоактивных элементов урана, тория и калия. Мощность экспозиционного излучения суммы естественных радиоактивных элементов, измеренная сцинтилляционными радиометрами, составляет 15-30 мкР/час с редкими повышениями до 45 мкР/час, и средними значениями 22 мкР/час. Радиационно-гигиеническая оценка максовитов выполнена на основании измерений радиоактивности пород в скважинах и в штучных пробах (Михайлов, Купряков, 1985). Измерения на штучных пробах дают следующее содержание радиоактивных элементов (табл. 33). Суммарная удельная активность максовита с максимальным содержанием радиоизотопов составляет 4,9 пКю/г (пикоКюри на грамм). В соответствии с «Основными санитарными правилами обеспечения радиационной безопасности», выпущенными Минздравом России в 2000 г., максовиты могут быть использованы в промышленности и в строительстве без ограничений.

Таблица 33. Вариации содержания естественных радиоактивных элементов в Максовской и Загогинской залежах максовитов, г/т (по: Михайлов, Купряков, 1985)

Элемент	от	до	Среднее
Уран	<3	7,8	2,8
Торий	<3	7,2	2,2
Калий, %	0,16	1,7	0,9

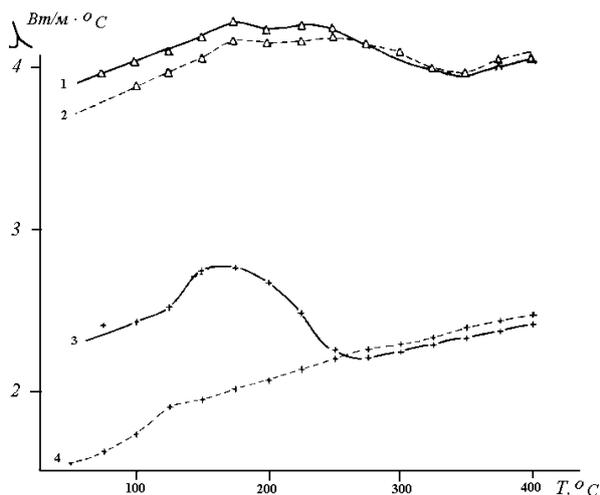


Рис. 23. Теплопроводность максовитов (1, 2) и шунгитов (3, 4) (Туполев, Дюккиев, 1984):

1, 2 – месторождение Загогино: 1 – без предварительной термообработки, 2 – после обработки; 3, 4 – месторождение Шуньга: 3 – без предварительной термообработки, 4 – после обработки

Химические свойства. При нормальной температуре шунгиты и максовиты имеют высокую стойкость к щелочам. При обработке плавиковой кислотой наблюдается практически полная деминерализация пород. Шунгитовое вещество относят к гидрофильным веществам (краевой угол смачивания антракосолита 86°). Гидрофильность объясняют наличием на поверхности ШВ активных кислотных групп; в среднем окисленная поверхность составляет около 30% удельной поверхности. Наличие в максовитах и шунгитах кварца и слюды является причиной гидрофильных свойств их поверхности, соответственно угол смачивания снижается при уменьшении ШВ.

Кинетические характеристики горения. Горение максовитов идет в интервале $450-680^\circ\text{C}$ (максимум при 590°C). Для сравнения максимумы горения антрацита и кокса располагаются соответственно на 610 и 680°C . Кажущаяся энергия активации ШВ равна $30,1 \pm 2,5$ ккал/моль, приведенная энергия активации $4,40$ ккал/моль. ШВ по реакционной активности к кислороду находится между антрацитом и коксом. Разброс величины кажущейся энергии активации в пределах верхней обрабатываемой части Загогинского месторождения от $19,2$ до $39,1$ ккал/моль, что объясняется вариациями молекулярной и надмолекулярной структуры ШВ. При размерах частиц дробленого материала более $0,15-0,20$ мм горение уже осложняется диффузионным фактором. Минеральная фаза максовитов при горении создает зольные прочные микрообласти, затрудняющие поступление кислорода.

УСЛОВИЯ КАТАГЕНЕЗА И МЕТАМОРФИЗМА МАКСОВИТОВ

Как уже отмечалось, шунгитоносные породы сложно изучать традиционными оптическими методами петрографии. Существует также проблема определения палеотемператур с помощью традиционных геотермометров. Криптозернистость максовитов и людиковитов исключает применение метода гомогенезации жидких включений в кристаллах, а неграфитируемость ШВ создает неопределенность оценок по его структурным характеристикам.

По литературным данным можно судить о температуре образования мозаичной структуры битумов, равной $200-300^\circ\text{C}$ [Сюняев, 1980]; битумоиды в игнимбритах переходят в высшие антракосолиты при $250-370^\circ\text{C}$ [Марченко и др., 1978]; антракосолитовая стадия углефикации битумов в гидротермальном процессе наступает при температуре около 360°C [Clayton, Wormald, 1986]; в лабораторных условиях – при $350-500^\circ\text{C}$ [Хант, 1972; Фиалков, 1979]. ОВ нефтей образует сферические частицы с анизотропной структурой, на рентгенограммах появляются дуги рефлекса 002, при $d_{002} \approx 3,47 \text{ \AA}$, что свидетельствует о формировании мезофазы со структурой, аналогичной жидким кристаллам. Нефтяной кокс при $250-400^\circ\text{C}$ изотропен, при $400-450^\circ\text{C}$ существует сферолитовая мезофаза, при $450-500^\circ\text{C}$ – объемная мезофаза. Соответствующие стадии развития ОВ в природных условиях идут при меньших температурах, поскольку помимо тепла воздействуют другие факторы, прежде всего давление. Так, для неграфитируемого ОВ значение $d_{002} = 3,44 \text{ \AA}$ достигается при 600°C , однако повышение давления до 6 МПа уменьшает эту температуру в $1,8-2$ раза [Горохов, 1973]. С.О.Фирсова [Фирсова и др., 1985] по эндо- и экзоэффектам термограмм ШВ оценивает предельную температуру катагенеза в $320-350^\circ\text{C}$.

Для выяснения физико-химических условий формирования рудных месторождений часто используют метод термоэкстракции ртути [Дербасова и др., 1979]. Он основан на известном свойстве соединений ртути переходить в летучее состояние при определенной температуре. Графики термоэкстракции ртути из шунгитоносных пород с разной минеральной основой приведен на рис. 24. Видны два максимума, относительная величина которых зависит от типа минеральной компоненты. Температура первого максимума находится в пределах $330-390^\circ\text{C}$, второй максимум характерен для пород с кремнистой основой (470°C) и с

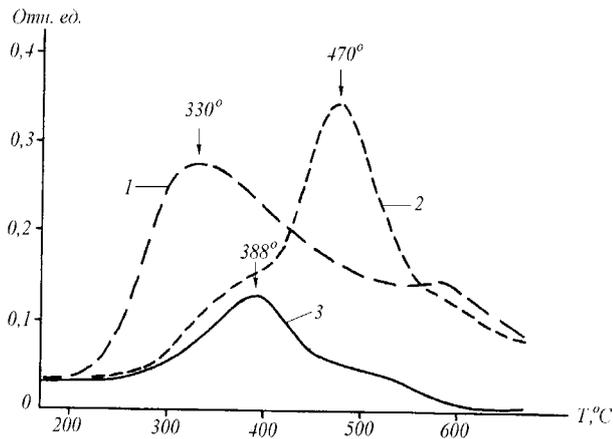


Рис. 24. Графики термоэкстракции ртути:

1 – максовит (скрытая бекчия); 2 – максовит массивный ($C_{св} = 28,5\%$, $SiO_2 = 56,9\%$); 3 – карбонатная порода с ШВ

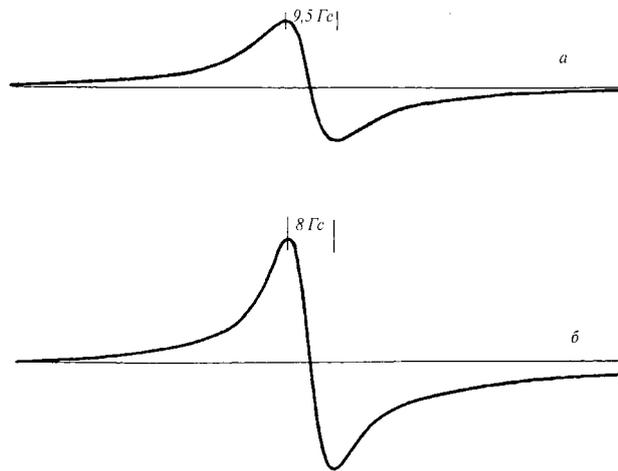


Рис. 25. Спектры ЭПР антракосолита из месторождений Шуньга (а) и Чеболакша (б)

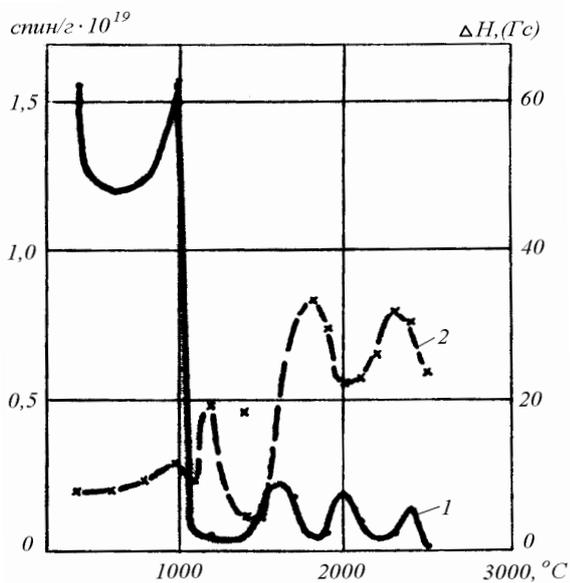


Рис. 26. Концентрация парамагнитных центров (1) и ширина резонансной линии (2) антракосолита месторождения Шуньга (Касаточкин и др., 1978)

высоким содержанием углерода, вероятно его появление связано с разрушением минеральной основы. Криптозернистость максовитов затрудняет высвобождение ртути, т.е. процесс идет при постепенном выгорании ШВ (область 500–700 °С) и перестройке кристаллической решетки кварца (550–580 °С). Предельная палеотемпература метаморфизма максовитов по кривым термоэкстракции таким образом составляет 360 ± 30 °С.

В качестве возможного геотермометра можно использовать метод ЭПР, поскольку количество парамагнитных центров (N), ширина спектральной линии (ΔH) и g -фактор зависят от температуры обработки, например, углей, битумов и т.п. [Виленкин, Бершов,

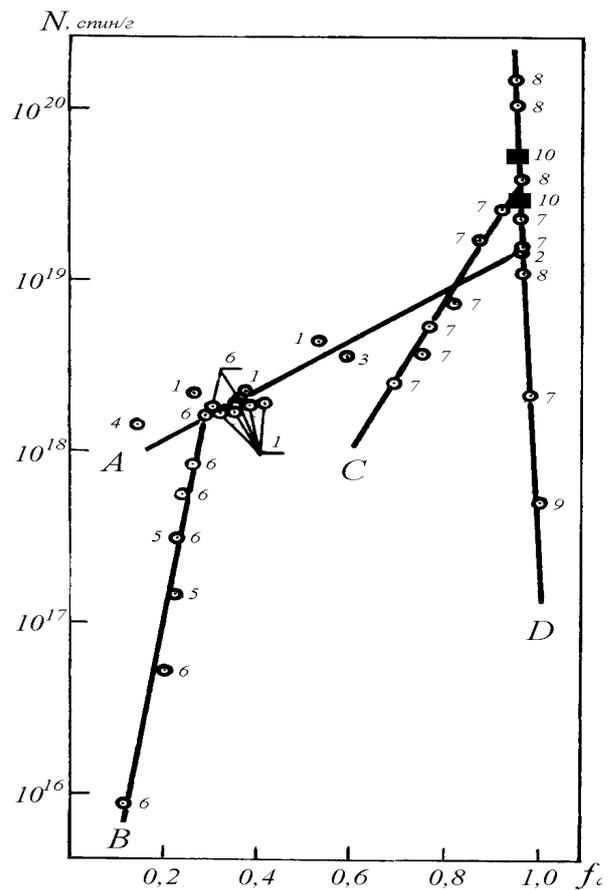


Рис. 27. Концентрация парамагнитных центров в зависимости от ароматичности различных природных и искусственных углеродов [Yen et al., 1961]:

1 – природные нефтяные асфальтены; 2 – кокс из нефтяного асфальтена; 3 – асфальтен месторождения Visbreaker Tar; 4 – гильсонит; 5 – смола из нефти; 6 – смола из асфальтена; 7 – угли с содержанием углерода от 77 до 97 %; 8 – сажа из УВ; 9 – природный графит; 10 – антракосолит месторождений Шуньга и Чеболакша (измерения С.П. Рожкова и Ю.В. Таланова)

1983]. Так, при переходе от буроугольной к антрацитовой стадии катагенеза каменных углей величина N плавно нарастает от $0,3$ до $70 \cdot 10^{17}$ спин/г, затем резко падает. Важно, что параметры ЭПР начинают меняться лишь при температуре, до которой ОБ было ранее нагрето. Сапропелевые угли на любой стадии метаморфизма характеризуются менее интенсивным и более широким сигналом ЭПР по сравнению с гумусовыми углями, поскольку их степень ароматичности всегда меньше. Широкий сигнал ЭПР часто обусловлен разорванными связями, а узкий – делокализацией не спаренных электронов в системе сопряжения по сеткам конденсированных ароматических структур. Онежские антракосолиты исследованы методом ЭПР в 1978 и в 1993 г.г. [Касаточкин и др., 1978; Органическое вещество..., 1994]. Форма спектров ЭПР шунгитов приведена на рис. 25. Значения N равно $4 \cdot 10^{19}$ спин/г (Шуныга), а при нагревании до 400 °С и 2800 °С снижается соответственно до $1,6 \cdot 10^{19}$ и $2,8 \cdot 10^{18}$ спин/г. Изменение N и ΔH начинается при температуре около 250 °С, хотя для ΔH они существенны только при 500 °С рис. 26. Зависимость N от коэффициента ароматичности ОБ (fa) для битумов, углей, сажи, кокса и т.д. (рис. 27) показывает, что N антракосолитов месторождений Шуныга и Чеболакша близко к ацетиленовой саже, несколько выше коксов, полученных из асфальтена при температуре 460 °С, значительно больше, чем у метаантрацитов и графитов ($2,2 \cdot 10^{18}$ и $0,5 \cdot 10^{18}$ спин/г). Видно, что $N(fa)$ для углей проходит через максимум ($2,5 \cdot 10^{19}$ спин/г) когда содержание углерода составляет около 94%. Таким образом, форма сигнала ЭПР, величина N и ΔH свидетельствуют о невысокой степени упорядоченности углерода, о присутствии разных типов делокализации электронов и о существовании вакансий в структуре ШВ.

В качестве критерия ароматичности ШВ можно использовать анизотропию диамагнитной проницаемости. У графитов высокая анизотропия диамагнитной проницаемости ($\Delta\chi$) объясняется тем, что составляющая χ по оси, перпендикулярной плоскости ароматических сеток, всегда значительно больше, по сравнению с составляющими в плоскости сеток: $\chi_z \gg \chi_x \approx \chi_y$. Величина χ_z графита [Кобранова, 1986] – $142 \cdot 10^{-7}$ CGS; $\chi_x = -22 \cdot 10^{-7}$ CGS; мера анизотропии графита $\Delta\chi = \chi_z - \chi_x = 122 \cdot 10^{-7}$ CGS. Диамагнитная проницаемость шуныгского антракосолита равна: $\chi_x = 30,0$, $\chi_y = 29,5$, $\chi_z = 40 \cdot 10^{-7}$ CGS*, а $\Delta\chi = 10,2 \cdot 10^{-7}$ CGS. Это свидетельствует о разориентированности и фрагментарности графитоподобных сеток углерода и о том, что $fa < 1$.

МЕСТОРОЖДЕНИЯ МАКСОВИТОВ И ШУНГИТОВ

Тела высокоуглеродистых пород обнаружены в Онежской мульде: в районе д. Спасская Губа – Марциальные Воды, на о. Лычный оз. Сандал, возле д. Чеболакша, Шуныга, Толвуя, Фоймо-губа, Великая Губа, Лебещина и оз. Яндомозеро; самые восточные проявления высокоуглеродистых пород находятся в районе слияния рек Пажи и Кочкомы на восточном берегу Онежского озера. Наиболее южное из известных проявлений таких пород - о. Березовец. Ранг месторождения имеют три залежи, развитые по шестому горизонту Толвуйской структуры, с подсчитанными запасами различных категорий: Максовская – 30,2 млн. т, Зажогинская – 4,0 млн. т, Калейская – 20,0 млн. т. Разведано также и месторождение Шуныга, которое, правда, по современному законодательству попадает в охранную зону и не подлежит эксплуатации.

Максовское месторождение

Находится в 3-х км к юго-востоку от с. Толвуя. Разведка месторождения выполнена в 1982-1985 г.г. Карельской поисково-съёмочной экспедицией. В плане тело имеет эллипсоидальную форму с размерами 500×700 м, максимальная мощность тела 120 м. На месторождении примерно 14,3% объема пород залежи содержат $C_{св.} < 26\%$, 58,2% - 25-35% и 27,5% объема - более 35%.

Геологическая схема месторождения приведена на рис. 28. Антиклинальная бескорневая складка сформирована по шестому горизонту второй пачки шунгитоносных пород. Она слегка выгнута по простиранию Толвуйской структуры, частично срезана эрозией. Перекрывающие осадочные породы обрамляют ее и представлены туфоалевролитами, туфосланцами, реже туфопесчаниками и карбонатными породами. В строении месторождения принимают участие силлы габбро-долеритов - в западном и юго-западном крыле складки и дайка – в центре. Там, где в разрезе присутствуют силлы, углы падения крыльев складки крутые, а мощность шестого горизонта близка к нулю, в то время как в северо-восточном крыле складки, вблизи которого нет мощных вулканитов, падение пластов более плавное, а пережимы в шестом горизонте отсутствуют. Таким образом, в западном борту складки хорошо выражена краевая синклиналь. В северо-западной части купола находится тело карбонат-сланцевых метасоматитов по туфоалевролитам и карбонатным породам, подстилающим залежь. Локальное участие подстилающих пород в деформациях могло создать в них развитую систему трещин, то есть условия, благоприятные для последующего метасоматоза. Структурный план этой части складки подчеркивается телами фтанитов. В переходной зоне между Максовской и Калейской залежами картируется короткая антиклинальная складка, ось которой образует прямой угол с направлением простирания Толвуйской структуры.

Тело залежи сложено слоистыми, массивными, трещиноватыми и брекчированными разновидностями максовитов, а также породами с миндалевидными включениями. Распределение текстурных разновидностей в залежи имеет сложный характер (рис. 29). Массивные породы в основном приурочены к нижней и центральной частям купола. Наиболее пестрый состав разновидностей – в периферийных частях структуры. Верхняя часть залежи состоит преимущественно из кварц-шунгитовых брекчий. Степень брекчированности увеличивается к

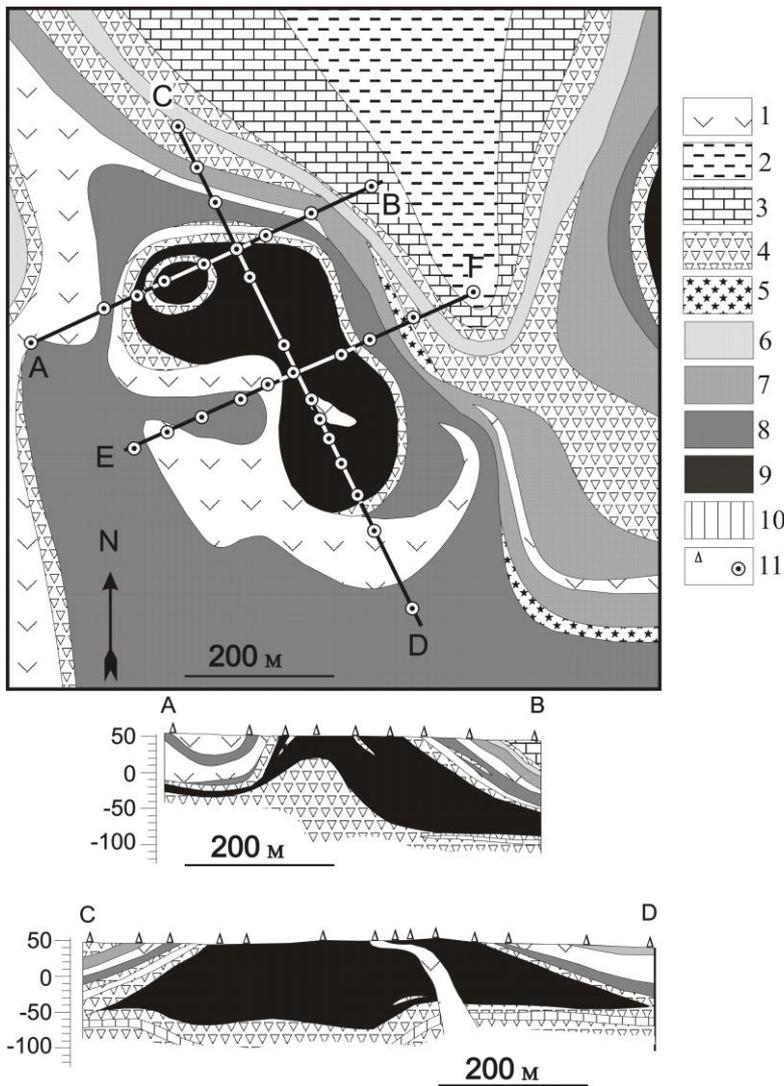


Рис. 28. Геологическая карта и разрезы Максковского месторождения шунгитовых пород (по: Купряков, 1994, с некоторыми изменениями):

1 - силлы и дайки габбро-долеритов; 2 - алевролиты; 3 - карбонатные породы; 4 - базальтовые туфы; 5 - кремнистые породы; 6-10 - горизонты шунгитовых пород соответственно 9-5; 11 - буровые скважины

верхним и периферийным частям постройки. Брекчированные породы в залежах преобладают, они составляют около 54% объем залежи. В центральной части отмечается максимальная мощность карбонатных пород. Слоистые разновидности встречаются только на участках выклинивания тела и в его подошве. «Краевые» брекчии встречаются вдоль верхних границ залежи. На уровне эрозионного среза преобладают брекчированные разновидности массивными, скрыто брекчированными и трещиноватыми породами достаточно четкие. Кварц-шунгитовые брекчии имеют размытые границы, а миндалевидные включения развиваются по всем разновидностям массивных.

В теле залежи встречаются линзообразные будины различного состава, имеющих мощность до 10 м, они сложены существенно карбонатными породами подошвы залежи, слоистыми алевролитами, туфоалевролитами; их основная масса сосредоточена в донной части залежи. Основание залежи сложено также существенно карбонатными алевролитами и туфоалевролитами, в различной степени обогащенными ШВ, с прослоями известняков и доломитов. Их общая мощность в центре залежи достигает 30–40 метров, ее поверхность прихотливо волнистая. Нормальное переслаивание пород подошвенной части залежи нередко нарушается (рис. 30). В таких зонах слои интенсивно перемешаны, смяты, растащены и закручены. Фрагменты имеют прихотливые очертания, что свидетельствует о бывлом пластичном состоянии вещества.

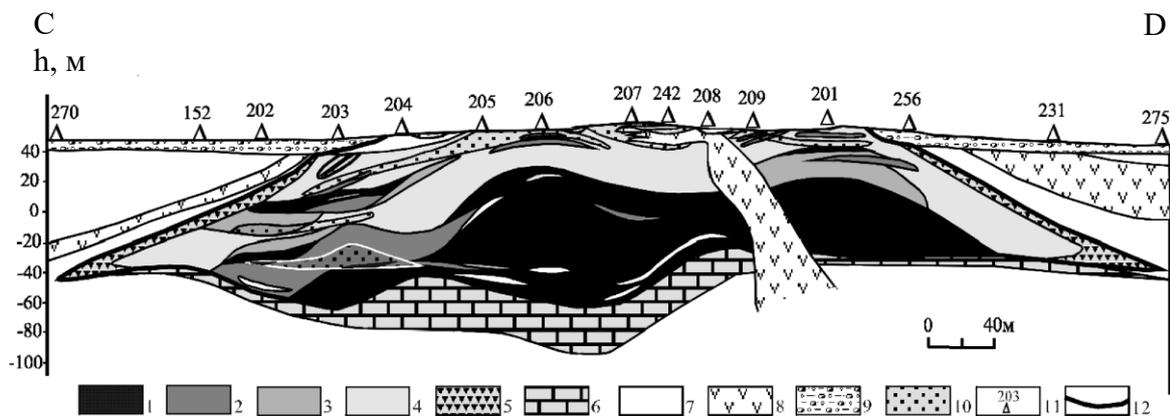


Рис. 29. Разрез по линии CD (см. рис. 28). Схема размещения текстурных разновидностей массивных в теле залежи (по: Рычанчик, Ромашкин, 2000):

1–4 – разновидности массивных: 1 – массивные, 2 – трещиноватые, 3 – скрытая (шунгит-шунгитовая) брекчия, 4 – кварц-шунгитовая брекчия; 5 – краевая брекчия (с участием вмещающих пород); 6 – существенно карбонатные породы подошвы залежи; 7 – слоистые, карбонатсодержащие, кварц-серцитовые низкоуглеродистые породы; 8 – вулканиты; 9 – четвертичные отложения; 10 – зоны миндалевидных выделений; 11 – буровые скважины; 12 – границы тела залежи



Рис. 30. Пример постепенного нарушения первичной слоистости. Зарисовка керна, Максовская залежь:

1–3 – участки в различной степени обогащенные ШВ; 4 – включения пирита

Минеральное вещество максовитов верхней части залежи состоит из кварца, серицита и пирита. В нижней части тела появляются флогопит, хлорит, тальк, карбонаты. Такая особенность отмечается и в других купольных проявлениях максовитов, являясь, характерным признаком купольного типа месторождений. Все разновидности максовитов содержат пирит, который может быть как сингенетичным - раскристаллизованные фрамбоиды, тонкие прослои, линзы и конкреции, так и эпигенетичным – порфиробласты и жильные проявления.

В табл. 34 приведены некоторые характеристики состава и физических свойств деминерализованного ШВ максовитов месторождения. По направлению к центру залежи ШВ становится более неоднородным из-за нарастания в его составе доли миграционного вещества.

Распределение ШВ в залежи имеет сложный, мозаичный характер (рис. 31). Породы с относительно высоким содержанием ШВ образуют грибообразные внутренние тела, нередко не имеющие четких границ (рис. 31а). Наиболее очевидно выделяются тела в южной и центральной части залежи. Эти области в целом соответствуют более слюдястым породам и обычно имеют графитоидный облик. На уровне эрозионного среза тела сливаются, образуя единое поле высокоуглеродистых пород, что хорошо видно на блок-диаграмме (рис. 31в). Сложная зональность месторождения проявляется и в содержании (рис. 31б) свободного кремнезема (Q) и нормативного серицита. Их отношение рассчитано, исходя из предположения, что весь алюминий входит в серицит.

Промышленная эксплуатация месторождения открытым способом начата в 2001 г.

Таблица 34. Состав и некоторые физические характеристики ШВ максовитов

Положение проб в залежи	Петрографическая характеристика ШВ	Содержание $S_{св}$ в породе, %	Состав (daf)		R_o основной части ОВ, %		ΔR_o , %		Рентгеноструктурные характеристики, А			Полуширина максимума ДТГ, отн. ед.
			Н/С, атомн.	Н/С, атомн.	min	max	Осн. часть ШВ	Второст. часть ШВ	d_{002}	L_c	L_a	
Периф. дальняя	Неоднородная пористая масса	8,4	0,062	0,0036	5,5	4,7	0,8	–	3,46	34	68	1,13
Средняя часть	Плотная сетчатая масса с обломками типа витринита и фрамбоидами пирита	24,2	0,073	0,0061	5,7	4,2	1,5	–	3,46	23	67	1,19
Средняя часть	Слабо анизотропное ШВ	26,1	0,074	0,0044	4,4	3,5	0,9	1,3	3,46	23	65	1,25
Центр	Отдельные прожилки в обломках с сульфидами	25,0	0,074	0,0071	5,6	5,0	0,6	–	3,48	23	57	1,31
Центр	Слабо анизотропная сетчатая масса с однородными линзочками	29,8	0,074	0,0071	6,2	4,8	1,4	–	3,50	21	61	1,13
Центр	Сильно анизотропное, графит, однородное в точечных включениях	44,1	0,074	0,0079	8,5	7,3	1,2	1,0	3,50	21	58	1,31
Средняя часть	Однородные включения типа витринита в неоднородной основной массе	30,9	0,062	0,0071	6,1	4,5	1,6	0,5	3,50	21	60	1,56
Средняя часть	То же, тонкие прожилки в обломках ШП, часть обломков – малоуглеродистое ШВ	47,9	0,061	0,0062	6,8	5,5	1,3	–	3,50	19	62	1,13
Периф. дальняя	Обломки типа витринита с тонкими прожилками, редко обломки малоуглеродистых пород	28,0	0,0062	0,0053	5,6	4,5	1,1	0,4	3,46	21	56	1,19
Периф. дальняя	Однородное слабо анизотропное ШВ с включениями типа витринита и сульфидов	7,0	0,061	0,0040	4,0	3,8	0,2	0,6	3,46	27	Не опр.	0,94
Периф. дальняя	Однородные мелкие включения типа витринита	7,9	0,049	Не опр.	4,9	4,2	0,7	–	3,46	24	Не опр.	1,0

Примечание. Исследование ШВ выполнено во ВСЕГЕИ: петрографическое описание – И.Б. Волковой; деминерализация и химический анализ – М.В. Богдановой; рентгеноструктурный анализ – Ю.С. Дьяконовым; термический анализ – Л.Н. Фурмаковой. R_o – коэффициент отражения.

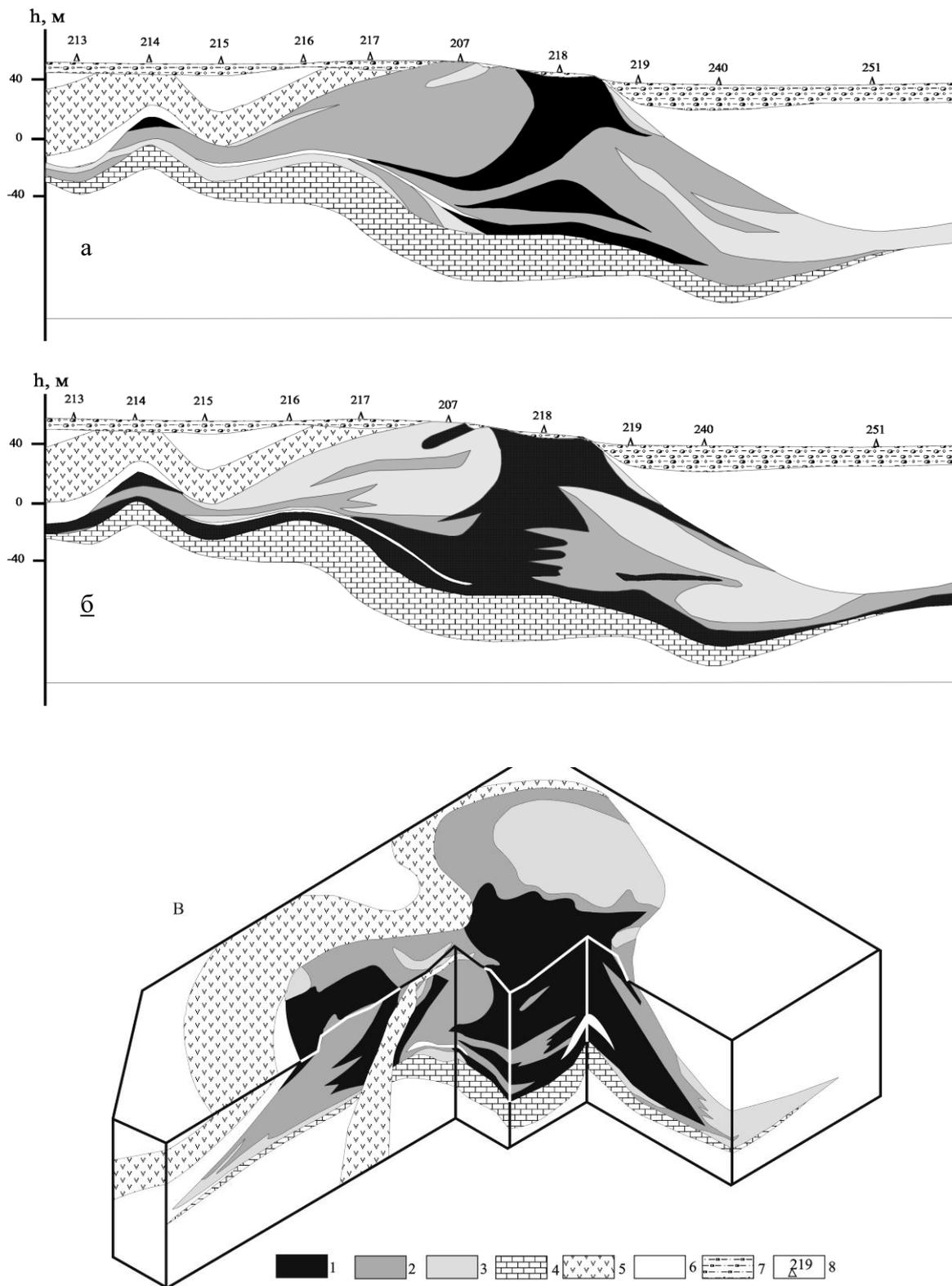


Рис. 31. Разрезы Максиковской залежи по линии EF на рис. 28:

а – содержание $C_{св}$, б – отношение содержания кварца к серициту (Q/Mu), в – блок-диаграмма месторождения. 1–3 – (а, в) – $C_{св}$: 1 – $>29\%$, 2 – $24\div 29\%$, 3 – $<24\%$; (б) – значения Q/Mu : 1 – $<1,5$, 2 – $1,5\div 2,1$, 3 – $>2,1$ отн. ед.; 4 – карбонатные породы; 5 – вулканиды; 6 – вмещающие породы разного состава; 7 – четвертичные отложения; 8 – разведочные скважины

Забогинское месторождение

Находится в ядре Толвуйской синклинали в 1 км к юго-западу от Максковского месторождения. Первые документальные сведения о нем относятся к 1736 г., месторождение детально разведано в 1989 г. уже после начала его эксплуатации (в 1974 г.); объемы добычи не превышают 50 тыс. т в год. Среднее содержание углерода в залежи около 27%, максимальная мощность пород в центре – 45 м. Месторождение представляет собой асимметричную антиклинальную складку с углами падения крыльев – от 10° до 70°, сформированную по шестому горизонту шунгитоносных пород верхней заонежской подсвиты и глубоко срезанную эрозией (рис. 32). В контур подсчета запасов включены максовиты, содержащие не менее 20% углерода. Месторождение сложено массивными (менее ¼) объема и брекчированными разновидностями максовитов. Массивные породы развиты в приподошвенной части тела. По брекчированным породам верхней половины залежи развиты катаклазированные породы. Границы тектурных разновидностей не резкие.

В основании складки туфы, туфоалевролиты, малоуглеродистые породы, карбонатные туфы; в центре складки – внутреннее куполообразное тело, сложенное лидитами и туфами, по которым развиты карбонатно-тремолитовые метасоматиты, которые, благодаря эрозии, выходят на поверхность. Залежь подстилают базальтовые туфы, доломиты и базальты, перекрывают – габбро-долериты

В верхней части залежи породы интенсивно катаклазированы. Трещины залечены кварцем, серицитом и пиритом, реже кальцитом; в них постоянно присутствует антраксолит. Самая верхняя часть залежи интенсивно выветрена и обохрена, из этой зоны частично удален углерод, и многие подвижные элементы, например, калий, уран.

Характерная форма залежи, особенности распределения углерода, наличие внутреннего куполообразного тела являются достаточным основанием для того, чтобы рассматривать это месторождение в качестве ближайшего аналога Максковской залежи.

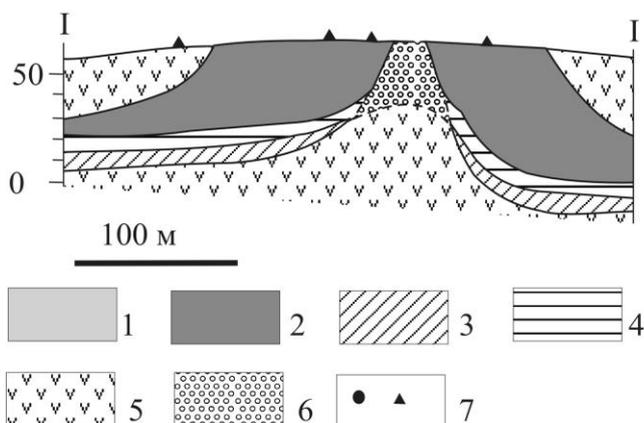
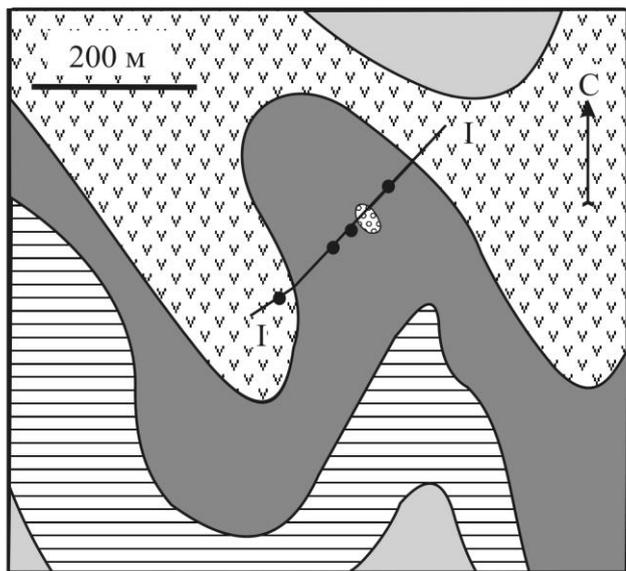


Рис. 32. Геологическая схема и разрез Забогинского месторождения (по: Купряков, 1994):

1 - горизонт 7; 2 - горизонт 6; 3 - горизонт 5; 4 - туфы, туфоалевролиты; 5 - вулканиты; 6 - метасоматические породы; 7 – разведочные скважины

Шуньгское месторождение

Шуньгское месторождение шунгитов и максовитов является традиционным объектом научного туризма и исследования специалистов, занимающихся проблемами черных сланцев, происхождением жизни на Земле, образованием нефтяных месторождений в докембрии. Основные сведения о месторождении получены Н.И. Рябовым в 1932-1933 гг. по данным разведки, включающей бурение 35 скважин, проходку штолен, изучение пластов, вскрытых эксплуатационным карьером, действовавшим в 1932 г. Эти материалы уникальны, поскольку после 1933 г. на месторождении разведочные работы больше не проводились. В 1969 г. в контуре подсчета запасов пробурена лишь одна картировочная скважина, а в ближайших окрестностях – еще две скважины (Подкопаев и др., 1970). Большая часть стенок карьера и штольни обрушились и стали недоступными для наблюдения, керновый материал давно утрачен. По этой причине многие последующие исследования базировались только на данных наблюдения и опробования небольших сохранившихся частей северной и северо-восточной стенок карьера и входа в штольню. В.И. Горлов (1984) воссоздал разрез месторождения с учетом новой систематики вулканогенно-осадочных пород заонежской свиты, данных разведки 1931-1933 гг. и картировочного бурения 1969 г., а также уточнил схему геологического строения. В 70-80-е гг. наиболее существенные исследования пород месторождения выполнены И.Б. Волковой и М.В. Богдановой (1983, 1985), Г.С. Калмыковым (1974), З.А. Мишуниной и др. (Мишунина, 1973; Мишунина,

Корсакова, 1977; Мишунина, 1978), ряд публикаций появились в зарубежных журналах (Khavari-Khorosani, Murchison, 1979; Melezhik et al., 1999).

Разрез Шуньгского месторождения относится к вулканогенно-осадочному типу. Приведем описание только второй и третьей пачек верхней заонежской подсвиты района месторождения. Мощность второй пачки около 120 м. Нижняя ее часть (~40 м) сложена ритмично переслаивающимся пелитоморфными доломитами с серицитом (0,2–0,3 м), туффитами, алевролитами (1,5–5 см), кварц-серицит-биотитовыми и кварц-серицитовыми сланцами. Ритмы завершают шунгитоносные породы (максовиты) с содержанием $C_{св}$ от 20 до 45% и мощностью до 8 м. Мощность ритмов увеличивается снизу вверх от 2–5 до 4–10 м. Верхнюю часть разреза второй пачки в научной литературе часто называют шунгит-лидит-доломитовым комплексом. Это переслаивание максовитов и шунгитов с полнокристаллическими доломитами и лидитами. В верхней части пачки появляются шунгитоносные биотит-доломитовые породы с прослоями биотит-серицитовых сланцев мощностью до 20 м. Мощность доломитов 2–4 м, лидитов 2–9 м, шунгитоносных пород – 2–4 м.

На породах второй пачки с размывом залегают мелкогалечные туфоконгломераты с обломками шунгитоносных пород и биотит-доломитовой породы третьей пачки. Затем идет переслаивание шунгитоносных алевролитов и серицит-кварц-биотитовых сланцев с прослоями доломитов. Пачка в районе месторождения имеет мощность до 80 м.

Основные породы в пределах верхней подсвиты имеют общую мощность до 37 м. В разрезе второй пачки, как и в Толвуйской синклинали, существует несколько горизонтов шунгитоносных пород, хотя их систематик и соответствие Толвуйскому разрезу до сих пор не установлена из-за малого количества буровых данных.

Непосредственно на участке разведочных работ 1931–33 гг., в районе штольни, п. Шуньга, сверху вниз в разрезе представлены: 1) шунгитоносные биотит-серицитовые, биотит-серицит-хлоритовые сланцы, алевролиты того же состава и доломиты (80–85 м); 2) лидиты (4–6 м); 3) будинированные шунгитоносные массивные доломиты (7–14 м); 4) лидиты (1,5–2,5 м); 5) мелкокристаллические шунгитоносные доломиты (1–3); 6) максовиты и шунгиты – 0,3–1,85 м; 7) шунгитоносные доломиты (1–2 м); 8) шунгиты с прослоями, линзами и будинами шунгитоносных доломитов мощностью 0,4–0,8 м (4–8 м); 9) шунгитоносные доломиты (0,2–0,8 м); 10) шунгитоносные биотит-серицитовые сланцы с прослоями кварц-биотит-хлоритовых алевролитов и доломитов (~4 м).

Особенности Шуньгского месторождения заключаются в резкой смене фациально-разнородных пород, а главное в отсутствии постепенных переходов между лидитами и доломитами, лидитами и шунгитами, доломитами и шунгитами. Быстрая смена пород наблюдается и по вертикали, и в горизонтальном направлении. В лидитах и шунгитах часто встречаются линзы, прослой и будинированные фрагменты доломитовых слоев. Постепенные переходы существуют между алевролитами и доломитами через смешанные карбонатные алевролиты или через их переслаивание, а также от алевролитов к сланцам, от сланцев к максовитам.

Схематическая геологическая карта месторождения приведена на рис. 33. Это синклиальная структура, обращенная в сторону оз. Путкозеро, замкнутая на северо-западе, с тенденцией замыкания на юго-востоке. Шунгитоносные породы, показанные на карте, Н.И. Рябов условно делил на 2 разновидности: с $C_{св} = 60–70\%$ и $50–60\%$. Из двух пластов – нижнего, со средней мощностью 3 м, и верхнего – не более 1,85 м, на разведанном участке только нижний пласт имеет повсеместное распространение. Углы падения пластов в западной части складки достигают $40–45^\circ$, на востоке $12–15^\circ$.

Следующей характерной особенностью месторождения является мелкая складчатость с амплитудой 4–5 м и шириной складок до 25–30 м. Простираие складок, как правило, не совпадает с общим простираием структуры, складки ориентированы в разном направлении, они создают прихотливую, гофрированную форму обоих пластов шунгитов. Эта картина местами еще более осложнена куполовидными поднятиями более крупных размеров. Некоторое представление о внутреннем строении пластов, о характере складчатости, о взаимоотношениях максовитов и шунгитов, лидитов и доломитов дают зарисовки стенок карьеров и штолен (рис. 34, 35). Мощность пластов на коротком расстоянии может уменьшаться до нуля, а в некоторых местах шунгиты образуют три пласта. Параллелепипедальность у шунгитов иногда создает картину течения вещества, обходящего «помехи» – включения доломитов и максовитов (рис. 35,б).

Шунгиты внешне похожи на антрацит серым графитовым блеском и мелкой отдельностью. В научной литературе их иногда называют «полублестящими». Их разновидности – плотные, серовато-черные, лишенные блеска, имеющие содержание $C_{св}$ от 45 до 60%, часто называют «полуматовыми». И.Б. Волкова и М.В. Богданова выделяют более двух разновидностей пород месторождения: полублестящие, тусклоблестящие, полуматовые, матовые. Их облик зависит, главным образом, от содержания $C_{св}$. В нижнем пласте шунгиты составляют примерно $2/3$ его мощности, хотя точная граница между шунгитами и максовитами не существует. Иногда максовиты включены в пласт шунгитов в виде разнообразных по величине и форме линз, гнезд и пропластков (рис. 35б), т.е. переходы между ними могут быть как плавные, так и резкие. Содержание $C_{св}$ в пластах обычно закономерно растет к верхним частям складок разного порядка, в ряде случаев шунгиты занимают нижнюю часть пластов; эти нарушения никогда не встречаются в юго-восточной части месторождения. Не всегда шунгиты подстилаются шунгитоносными сланцами, в ряде случаев под ними залегают доломиты, с которыми, как уже было сказано, границы всегда резкие.

Гофрированность пластов шунгитов, резкие границы с доломитами и лидитами, ветвление и пережимы, непараллельное залегание нижнего и верхнего пласта, будинированные включения доломита, закономерное

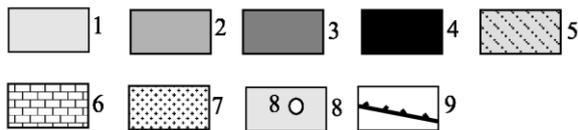
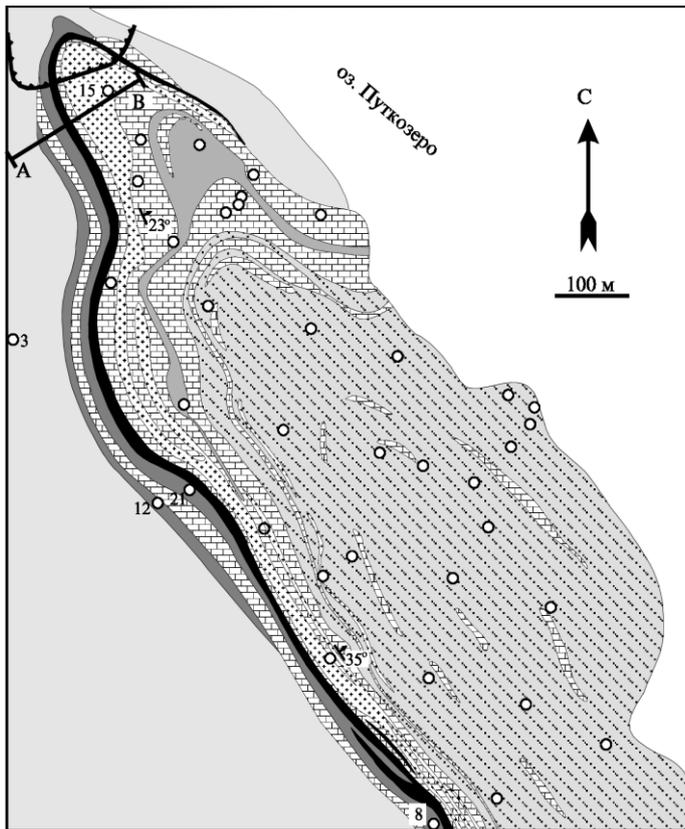


Рис. 33. Схематическая геологическая карта месторождения Шуньга (по: Рябов, 1933а; Горлов, 1984):

1 – неисследованные участки; 2 – алевролиты, 3, 4 – маковиты и шунгиты ($C_{св}$ 40–50 и 50–70%); 5 – сланцы и алевролиты; 6 – доломиты; 7 – известняки; 8 – разведочные скважины; 9 – карьер 1932 г.

увеличение $C_{св}$ в гипсометрически приподнятых частях складок разного порядка, замещение шунгитов сланцами на периферии основной складки и не всегда – по вертикали, флюидалные макро- и микроструктуры шунгитов выявлены Н.И. Рябовым (1933а). На этом основании он считал, что «месторождение нельзя рассматривать как пластовое».

О возможном существовании западного продолжения промышленных пластов говорится в отчетах Н.И. Рябова (1933а). Геологоразведочные работы, как это видно из рис. 33, в основном были сосредоточены в полосе, прилегающей к западному берегу оз. Путкозеро. На западе эта полоса ограничена ложбиной, пересекающей водораздел двух озер – Валгмозеро и Путкозеро. На прилегающей к Валгмозеру территории были пробурены всего 2 короткие скважины (№ 3 и 5). Обе скважины были закончены после того, как они вскрыли высокозольные шунгитосодержащие сланцы, которые были приняты за породы, подстилающие промышленные пласты. Позднее выяснилось, что такие породы могут залежать и над пластами шунгитов, т.е. скважины 3 и 5, при их продолжении, могли встретить промышленные слои. Отсутствие шунгитов в разрезах скважин 8, 12, 21 вполне объяснимо тем, что они попали в свод антиклинали, сложенный первоначально шунгитами, но разрушенный эрозией. Южное продолжение пластов шунгитов, по представлениям Н.И. Рябова, также возможно. Так, разрез скважины № 13, законсервированной по техническим причинам, начинается кремнистыми алевролитами и сланцами, аналогичными тем, которые залегают над известняками и доломитами, перекрывающими пласты шунгитов.

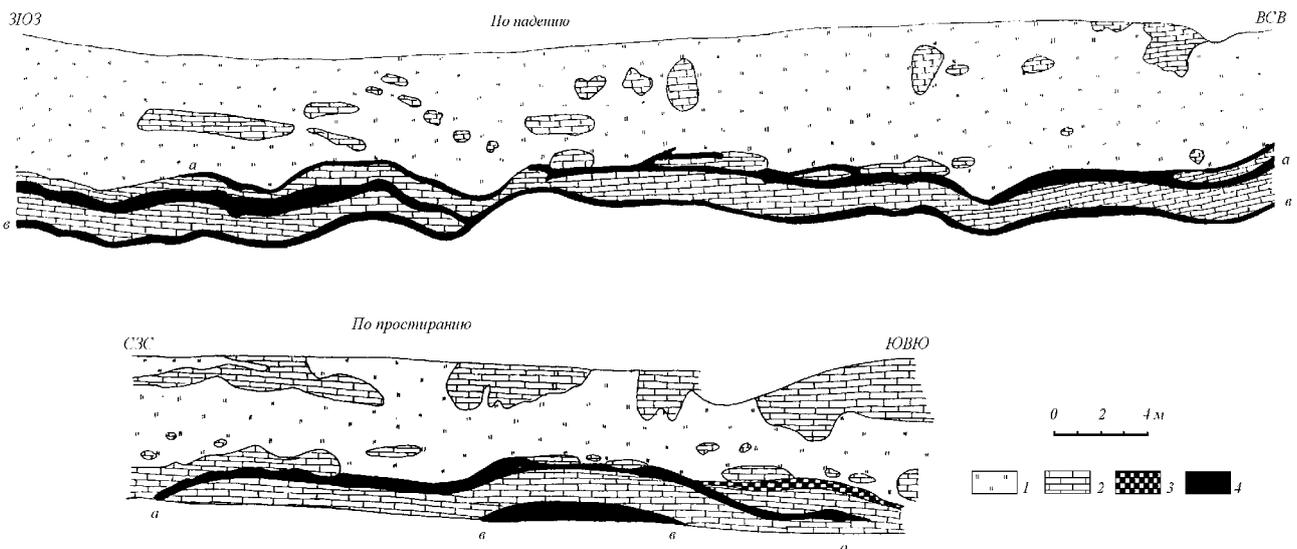


Рис. 34. Зарисовка бортов карьера месторождения Шуньга (Н.И. Рябов, 1932 г.):

1 – известняки; 2 – доломиты, 3 – маковиты; 4 – шунгиты

Предположение о западном и южном продолжении пластов хорошо подтверждается данными исследования месторождения сотрудниками Института геологии КарНЦ РАН комплексом геофизических методов (Филиппов, Клабуков, 1997).

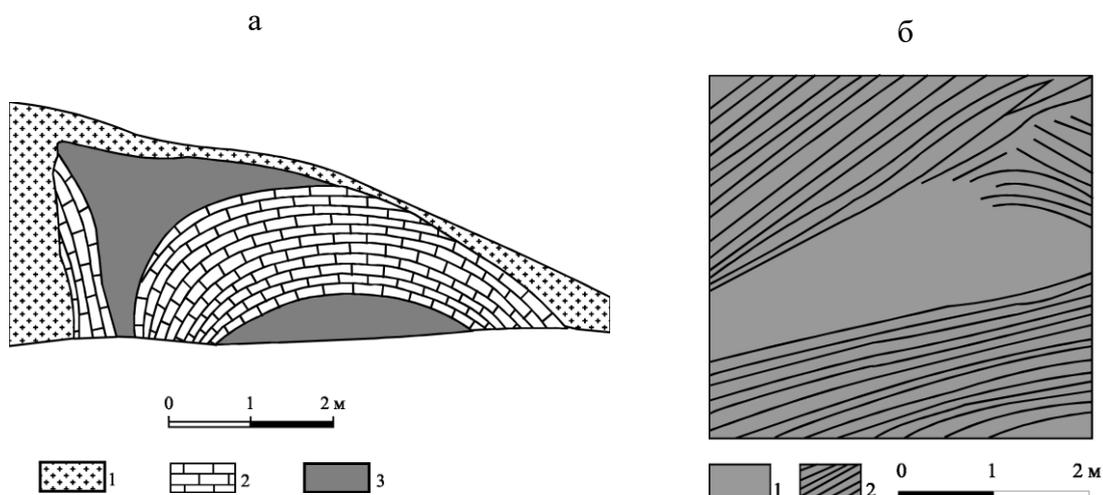


Рис. 35. Зарисовка стенки наклонной штольни (а) и ее фрагмента (б), месторождение Шуньга (Н.И. Рябов, 1932 г.):

а: 1 – лидит; 2 – доломит, 3 – шунгит; б: 1 – шунгит, 2 – максовит

Основные представления о генезисе месторождений

Первые высказывания о генезисе ШВ принадлежат А.А. Иностранцеву. Правда, как это уже отмечалось в разделе «Экскурс в раннюю историю открытия, изучения и практического использования шунгитоносных пород» гл. 1, они касались не пород и не месторождений, а лишь миграционных битумов «шунгитов». Н.И. Рябов (1933а) рассматривает шунгитоносные породы как древнейшие органические образования – сапропелиты, а первую разновидность (по В.И. Крыжановскому) – как продукт глубокой переработки углеводородной составляющей пород. Он пишет: «Вероятнее всего предполагать, что исходным материалом для образования ШВ явились остатки примитивных организмов смешанного и животного происхождения». Он считал, что Шуньгское месторождение образовано в процессе миграции ОВ, когда верхних этажей разреза достигали наиболее подвижные углеводороды, а вязкие, вероятно, полимеризованные ОВ оставались на месте. Миграция стимулировалась теплом габбро-долеритов, внедряющихся в толщу песчано-глинистых отложений, а развивающаяся складчатость создавала благоприятные условия для перемещения пиробитумов и одновременно для их накопления. Таким образом, Н.И. Рябов сделал попытку применения миграционной теории образования нефтяных залежей для объяснения особенностей строения Шуньгского месторождения и генезиса высокоуглеродистых пород.

В 1948 г. Н.И. Рябов (1948) в качестве важных особенностей месторождения отмечает локальное утолщение и пережимы, ветвление, непараллельное залегание верхнего и нижнего пласта Шуньгского месторождения, многочисленные будины доломитизированных известняков, располагающиеся на разных гипсометрических уровнях, наличие мелкой складчатости, создающей волнисто-гофрированную поверхность пласта, отсутствие какой-либо закономерности в переходах от высокоуглеродистых пород в менее углеродистые, следы течения вещества, резкие границы между шунгитами, доломитами и лидитами. При увеличении давления вышележащих пород на горизонты с ОВ наиболее подвижные ОВ «выдавливались и поднимались из более уплотненных нижних слоев в менее уплотненные – верхние». Таким образом, перемещение, выдавливание ОВ происходило до складчатости и во время ее. В начальный период – под действием давления вышележащих пород, в период складчатости – под действием перепада гидростатического давления между апикальными и краевыми частями антиклинальных складок. И в том и в другом случае предполагается обособление ОВ от минеральной части пород.

В работе Н.А. Орлова и др. (1934) высказано предположение о прижизненном накоплении V и Ni «морскими растениями и животными». В 1941 г. Б.Ф. Марфи, а затем К. Ранкама (Rankama, 1948) приводят первые определения изотопного состава углерода антраксолита из месторождения Шуньга. Сделан вывод о том, что ШВ образовано при участии организмов и что миграционные формы ШВ являются продуктом преобразования пелитовых сланцев с ОВ.

П.А. Борисов высказал свое представление о генезисе ШВ и шунгитоносных пород в работе (Борисов, 1956). Накопление пород происходило «в обстановке стоячих мелководных водоемов», где интенсивно развивалась примитивная жизнь, преимущественно водоросли. Осадки накапливались в «форме песчано-глинистых масс», «донные осадки постоянно обогащались растительными остатками богатой флоры». В дальнейшем эти осадки превращались в «сапропели» и «битуминозные» породы, а ОВ преобразовывалось в

«чисто углеродистый материал шунгит». «Из шунгитсодержащих сланцев углеродистое вещество в форме вторичного минерала шунгита выносилось горячими растворами» вместе с кальцитом, пиритом, гюмбелитом. Шунгитоносные породы названы осадочно-метаморфическими, формирование которых шло на фоне напряженной вулканической деятельности.

Ж. Кхавари-Кхоросани и Д. Мурчисон (Khavari-Khorosani, Murchison, 1979) считали, что шунгит («блестящий») является эпигенетическим пиробитумом.

В коллективной монографии 1975 г. (Шунгиты Карелии..., 1975) механизм накопления ШВ в шунгитоносных породах любого возраста представлен как сорбционный. При максимальном насыщении сорбционной емкости алюмосиликатов на 1% приходится 3,5 вес. % ШВ. Принимается, что нефть является пражеством шунгита. Отмечается, что шунгиты занимают крайнее положение в ряду природных битумов: асфальт – альбертит – керит – антраксолит. Присутствие обломков шунгитоносных пород и свободных форм ШВ в вулканно-осадочных породах не комментируется.

В.И. Горлов (1978, 1981) выделяет 2 типа шунгитоносных пород - с первично-осадочным и с переотложенным ОВ. Первые образовывались в составе заонежской свиты, вторые – в кондопожской. Материалом для формирования пород с переотложенным ШВ служили породы заонежской свиты.

В 1984 г. Ю.К. Калинин высказал мнение об эндогенной природе ОВ (Калинин, 1984). Накопление протошунгитового вещества в осадках заонежской свиты шло в форме «силикатно-органического комплекса, образование которого происходило в результате химического взаимодействия в растворе сложносилкатного вещества и шунгитоматеринских углеводов». Концентрированные формы ОВ, т.е. максовиты и шунгиты, возникали при минимальном поступлении в осадок разбавителей (кремнезема, терригенного и пирокластического материала). В породах кондопожской свиты накопление «углеводородов» представлено Ю.К. Калинин по-прежнему как сорбция растворенного в воде ОВ глинистыми минералами. Образование антраксолитовых стяжений («лепешек») трактуется как следствие пересыщения сорбционной емкости грубозернистых отложений. В более поздних публикациях (Калинин, 1990) уточняется, что силоксаны взаимодействовали с алюмосиликатной компонентой в эндогенном очаге, а окончательное формирование заонежских высокоуглеродистых пород шло в «эндогенном очаге в результате ликвационного процесса».

В работе П.Ф. Иванкина и др. (1987) образование шунгитоносных пород рассматривается как процесс замещения осадочных и других пород углеводородами, поступающими в бассейн осадконакопления в результате активной мантийной дегазации. Шунгитизации подвержены все типы пород: терригенные, карбонатные, пирокластические, эффузивные и местами интрузивные. Компактные скопления массивных высокоуглеродистых пород «локализируются в бортах коробчатых синклиналей, ограничиваясь по восстанию разломами и ядрами узких приразломных антиклиналей». В то же время малоуглеродистые породы представлены как «пластовидные тела и субсогласные зоны». Залежи максовитов формировались в «дислоцированных и расланцованных складчатых породах близкоодновременно с внедрением силлов габбро-диабазов».

По С.В. Купрякову и В.П. Михайлову (1988) в заонежское время «углеводороды типа асфальта», скапливающиеся в кровле очагов базальтовой магмы, по глубинным разломам поступали на дно морского бассейна, где накапливались совместно с осадочным материалом. Разные горизонты формировались при циклическом раскрытии подводящих разломов. Локальные тела с высокой концентрацией асфальта образовывались лишь вблизи от термальных источников вещества; на удалении от них асфальт, вулканогенный и терригенный материал откладывались в виде покровов. На поздних этапах поступление вещества шло через «сифоны», расположенные на гребнях внутренних антиклиналей. «Из пересыщенных кремнеземом асфальтовых терм непосредственно у сифонов осаждались гель кремнезема и пелитовый материал», из асфальта шло образование локальных тел максовитов большой мощности с массивной текстурой. На удалении от сифонов доля асфальта резко уменьшалась по сравнению с пирокластическим материалом, поэтому шло накопление слоистых шунгитоносных пород. Формирование пород кондопожской свиты, по мнению авторов, шло путем перестроения ШВ в разных формах (терригенный материал и перезахоронение миграционных битумов).

В работах А.В. Сидоренко и др., (Сидоренко, Сидоренко, 1971, Сидоренко, Теняков, 1981; Сидоренко, 1991) обоснована аналогия в накоплении ОВ в докембрии и в фанерозое. Шунгитоносные породы отнесены к биолитогеенным образованиям, предполагается, что биологический контроль земного цикла углерода проявляется уже в раннем докембрии. Среди аналогов шунгитоносных пород названы современные сапропелевые осадки Черного моря, пермская формация Грин-Ривер, горючие сланцы Волжско-Печерского региона, кукурситы Эстонии, протерозойские сланцы Оутокумпу и др., т.е. образования доманикоидных формаций.

Первые микрофоссилии в шунгитоносных породах обнаружены В.И. Горловым в (1966) в 1965 г., а их палеонтологическое описание сделано А.Г. Вологдиным (Вологдин и др., 1970). Выявлено два семейства синезеленых водорослей. Утверждается, что ШВ слагает либо стенки клеток, либо их ядра, или колонии водорослей и обрывки растительных пленок.

Г.С. Калмыков (1974) подтвердил присутствие микроорганизмов в максовитах и сделал заключение об их сапропелевой природе. Они прошли путь «от рыхлого сапропелевого осадка ... через песчано-глинисто-карбонатные горючие сланцы до современного шунгита – метаморфического сланца».

Палеонтологические исследования продолжаются и в последние годы получены новые результаты (Жмур и др., 1993; Медведев, 1994; Медведев и др., 1998). С.И. Жмур показал, что главным источником ОВ

морских горючих и черных сланцев, начиная с раннего протерозоя до неогена, являются цианобактериальные маты – бентосные сообщества. Эта система обеспечивала не только накопление в больших количествах ОВ, но и его сохранность. Возможность быстрой литификации ОВ объясняется тем, что она шла в пределах самого мата еще при жизни сообщества, благодаря бактериальной переработке отмирающих организмов. Предполагается, что такие сообщества участвовали также в накоплении карбонатного и кремнистого материала, т.е. оказывали влияние на состав минеральной составляющей шунгитоносных пород. В протерозое и раннем палеозое цианобактериальные сообщества не испытывали конкуренцию со стороны планктона, что тоже способствовало накоплению высокоуглеродистых пород. Сообщества развивались в прибрежно-морских условиях (сублитораль, литораль, супралитораль) с глубинами, где возможен фотосинтез. В начальной стадии диагенеза преобразование первичной биомассы, осуществляемое сульфатредукторами и метаногенами, проходило в анаэробных условиях, в основном, по пути качественного изменения (липидизация, гумификация и полимеризация), ведущего к образованию керогена с высоким нефтяным потенциалом.

Первично-осадочная природа ШВ заонежских пород обосновывается и в работах В.И. Горлова (1984) палеонтологическими, геохимическими, изотопными признаками. Среди факторов, способствовавших накоплению высокоуглеродистых пород, указываются: вулканизм и активные поствулканические процессы, благоприятный температурный режим и фациальные условия осадконакопления, частичная сорбция ОВ глинистыми частицами. Образование месторождений максовитов и шунгитов, по В.И. Горлову, обусловлено неравномерными всплесками биопродуктивности в бассейне в мелководных участках с относительно спокойным гидродинамическим режимом (заливы, лиманы, лагуны), с достаточным поступлением CO , CO_2 и др. Накопление малоуглеродистых пород является следствием либо ослабления биопродуктивности, либо из-за большого поступления кремнистого, терригенного и пирокластического материала.

Переотложенный генезис ШВ пород кондопожской свиты обоснован петрографическими материалами с привлечением геохимических анализов. Месторождения малоуглеродистых пород кондопожской свиты формировались вблизи от областей активного гипергенного разрушения заонежских образований с ШВ (Горлов, Филиппов, 1987; Органическое вещество..., 1994).

А.М. Ахмедов (1995) объясняет образование локальных тел максовитов заонежской свиты за счет накопления сапропелевых осадков в локальных депрессиях стагнационных стратифицированных бассейнов. В каждой депрессии предполагается существование вулканогенно-гидротермальных источников вещества, связанных с дном бассейна тектоническими нарушениями. Из газово-жидких вулканогенных эманаций образуются органо-металлокомплексы элементов группы железа, газовые соединения углерода, серы, аммиака и метана. Накопление в телах «свободного углерода в форме разнообразных битумов» шло в супервосстановительной зоне с пассивной сульфатредукцией и за счет бактериального восстановления углерода. Следовательно, высокие концентрации ОВ присутствовали в первичном осадочном материале, а в диагенезе, катагенезе и метагенезе наблюдается лишь его частичная потеря. Распределение залежей максовитов и шунгитов в пределах Онежского прогиба объясняется блоковым строением дна бассейна.

Биогенная природа шунгитоносных пород доказывается исследователями, изучавшими состав остаточных битумоидов: З.А. Мишуниной (Мишунина и др., 1973; Мишунина, 1978), Е.Б. Бондарем. и др. (1987), Б. Миком и др. (Myske et al., 1987). И.Р. Клесмент и Е.Б. Бондарь (1988) утверждают, что «высокая биопродуктивность фитопланктона 1,9–2,3 млрд. лет тому назад была обусловлена переходом от атмосферы бескислородной к атмосфере окислительной»; предполагается, что часть ОВ имеет бактериальное происхождение. Б. Мик с соавторами (Myske et al., 1987) делают вывод о бактериальной природе ОВ, извлекаемого из сингенетичных пиритов и являющегося, по мнению авторов, законсервированным с момента отмирания сульфатредуцирующих бактерий.

В работах Я.Э. Юдовича и М.П. Кутрис (1988; 1993) исследованы геохимические признаки образования углеродсодержащих пород и выявлена аналогия между шунгитоносными породами протерозоя Карелии и сапропелитами разного возраста.

Накопление заонежских шунгитоносных пород, по данным В.З. Негруца и Т.Ф. Негруца (1998), связано с раннепротерозойским циклом развития эндо- и экзосфер Земли. В начале цикла идет активный раскол литосферных плит, их раздвижение, интенсивный вулканизм, затем повышение уровня моря и трансгрессия континентальных блоков. Оптимальные условия для хемогенно-биогенного накопления ОВ создавались в средней части цикла, когда содержание углекислого газа в атмосфере возрастало и шло потепление климата.

В работах И.Б. Волковой и М.В. Богдановой (1983, 1985) исследуется возможная гумусовая природа ОВ. Приведенные в публикациях фотографии поверхностей травления шунгитов и антраксолитов интерпретируются как «растительные структуры, весьма сходные со строением древесины». Они считают, что «не только полуматовая, но и блестящая поверхность шунгитов Шуньского месторождения образовались *in situ*, причем блестящая сформировалась за счет гелификации древних растений и не может считаться, как это было принято до сих пор, веществом миграционного происхождения». Отсюда следует логичное заключение авторов: «...либо в докембрии существовала богатая, высокоорганизованная, возможно неземная, растительность..., или нельзя исключить вероятность не докембрийского возраста исследованного угольного пласта».

В 1996 г предложена гипотеза (Филиппов, Ромашкин, 1996), в которой куполовидные тела максовитов формируются в течение нескольких этапов. Сначала накапливаются сапропелевые илы, в диагенезе идет взаимодействие ОВ с кремнеземом, глинистыми минералами и, в меньшей степени, с карбонатами и

образуются органоминеральные соединения (органоглины); это первый этап концентрирования органоминерального вещества. Помимо органоглин в породе сохраняется часть свободного ОВ, кремнезема и т.д. После литификации осадка и накопления перекрывающих пород, создаются условия гравитационной неустойчивости. Свободное ОВ и органоглины в этих условиях будут «всплывать» сквозь покрывку и формировать складки нагнетания, диапировые структуры (рис. 36). В этом процессе обособляется наиболее легкий материал от более тяжелого, т.е. проходит второй этап концентрирования ОВ, но уже в пределах купола. Третий этап связан с обогащением локальных объемов купольных структур миграционным ОВ.

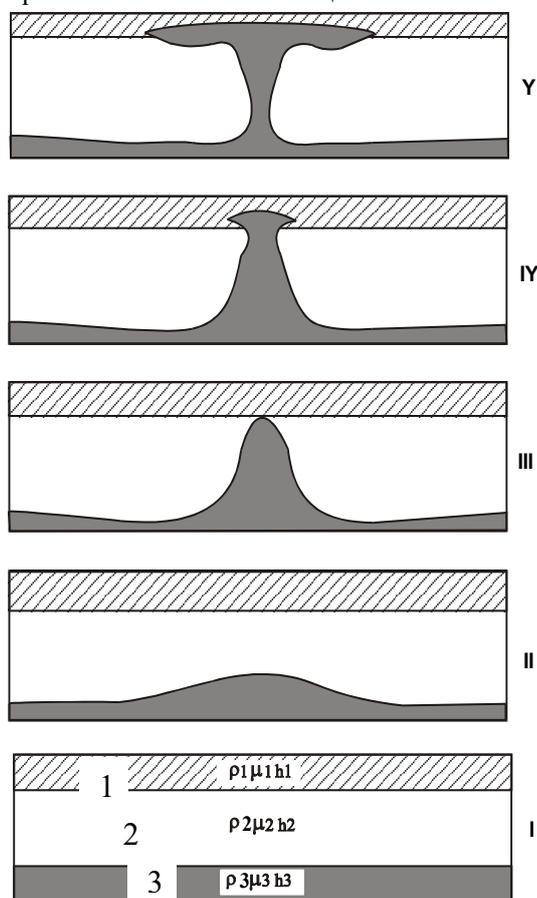


Рис. 36. Стадии развития диапировой структуры (Podladchikov et al., 1993):

1, 2 – верхняя и нижняя части перекрывающего слоя с вязкостью 10^{17} и 10^{20} Пас, 3 – питающий слой; стадии развития: I – исходное состояние, ρ , μ , h – соответственно плотность, вязкость и мощность слоя; II – стадия развития первичного вала; III – купольная стадия, IV – стадия формирования штока, V – раз-вертывание в диапировую «шляпу»

Диапировые складки развиваются, если в разрезе присутствуют горизонты с относительно низкой плотностью, перекрытые породами с большой плотностью. Такая система неустойчива, поэтому возникает инверсия плотностей. Подобные процессы хорошо исследованы на примере солянокупольных структур. Диапиры развиваются сначала в виде валов (антиклиналей), которые параллельны оси вмещающей синклинали структуры. На более позднем этапе на валах формируются каплевидные тела. Развитие диапиров может приостанавливаться либо на стадии формирования куполов или штоков, либо идти до завершения, когда образуется диапировая шляпа – субсогласное тело со сложной системой складок. Если под всплывающим слоем породы не жесткие, они также могут участвовать в течении и образовывать локальные вздутия или гребни. Если питающий слой не однороден по вязкости, плотности, пределу текучести, то более вязкие и плотные породы подвергаются изгибу и растяжению, они образуют раздувы, пережимы или структуры будинажа, которые обычны для ствола купола. В растекающейся шляпе захваченные обломки вмещающих пород дробятся и ориентируются в различном направлении. Неоднородный по плотности и вязкости питающий слой в ряде случаев может дать два или более порядка диапиров, так называемые структуры «купол в куполе» или полидиапиры. Полидиапировая система может завершиться полным обособлением легкого вещества в апикальной части основного купола. Результаты моделирования (Podladchikov et al., 1993) диапировых складок показаны на рис. 36. В слое 3 с высокой вязкостью сначала развивается купол, затем трапециевидный шток. Когда шток протыкает слой 2, он разворачивается в виде тонкого пласта в пределах слоя 1 с относительно низкой вязкостью.

Развитие купола и краевой синклинали вызывает формирование соседних куполов, т.е. идет «тиражирование» подобных структур и в благоприятных условиях формируется семейство куполов. В северной части Толвуйской синклинали (рис. 37) все известные купольные шунгитоносные структуры размещаются в пределах антиклинальных складок 3-го порядка, протягивающихся в основном параллельно ее осевой линии. Купольные постройки развиты по наиболее мощным второму и шестому шунгитоносным горизонтам. В

центральной, хорошо изученной части структуры, купольные постройки размещаются равномерно, среднее расстояние между центрами соседних куполов составляет около 1500 м. На Максовском месторождении краевая синклиналь наиболее выражена в западном борту складки. В северо-западной части купола находится тело метасоматитов (рис. 28) – гребень. Структурный план этой части складки подчеркивается телами фтанитов. Дополнительные признаки развития месторождения по диапировому типу были продемонстрированы при анализе зональности распределения ШВ, кремнезема и алюмосиликатов, которую можно объяснить процессами формирования внутренней полидиапировой структуры (см. рис. 29, 31).

Характерные особенности строения Шуньгского месторождения также можно объяснить, используя диапировую модель, несмотря на то, что здесь не выявлены типичные купольные структуры, подобные Максовской. Оно образовано за счет поступления органоминерального вещества из купольной структуры, сформированной по законам диапировой тектоники, трансформировавшейся затем в штокообразное тело, а на заключительной стадии – в диапировую шляпу. Разведанный участок Шуньгского месторождения и является частью сохранившейся диапировой шляпы. Породы девятого горизонта могли быть тем стратиграфическим уровнем, где органоминеральное вещество теряло свою «пловучесть» и растекалось в пределах некоторой площади горизонта. Органоминеральное вещество поступало под давлением, поэтому образовывались локальные складки мелкого порядка и шло будинирование доломитов. Начало зарождения описываемого

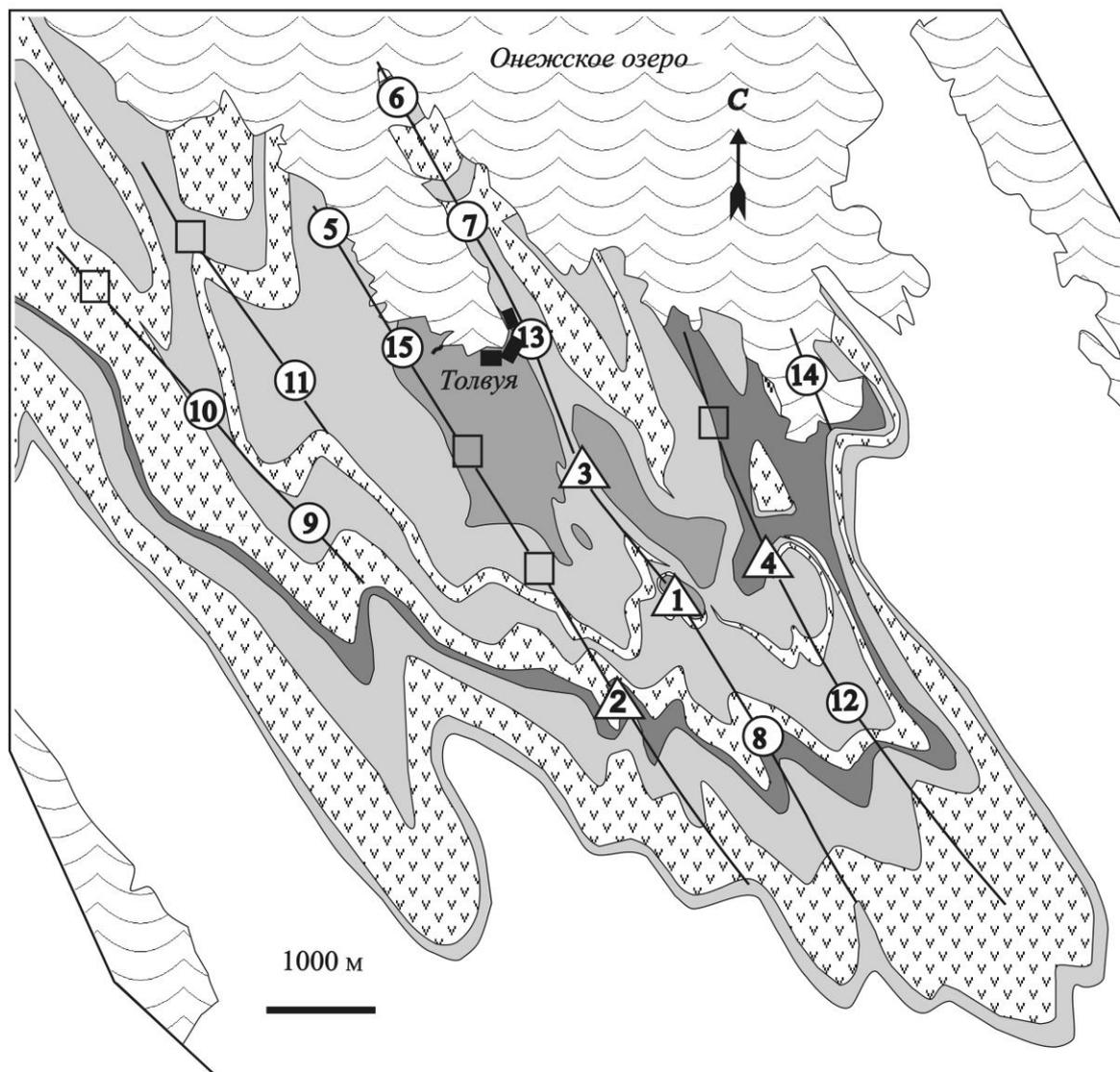


Рис. 37. Расположение известных и предполагаемых залежей маковитов, сформированных по горизонтам второй пачки верхней подсвиты заонежской свиты Толвуйской синклинали:

1 - шунгитоносные породы шестого горизонта; 2 - хемогенно-осадочные породы; 3 - вулканогенно-осадочные породы; 4 - силлы габбро-долеритов; 5 - подстилающие породы, в том числе шунгитоносные; 6 - разведанные залежи (1 - Максовская, 2 - Зажогинская, 3 - Мельничная, 4 - Калейская); 7 - предполагаемые по данным геолого-геофизического картирования (5 - Подсосонье, 6 - Каргуба, 7 - Красная горка, 8 - Горушка, 9 - Мироновская, 10 - Толвуйский бор, 11 - Домашняя, 12 - Алексеевская, 13 - Толвуйская, 14 - Часовенская, 15 - Андриановская); 8 - залежи, предполагаемые по данным моделирования; 9 - оси антиклинальных складок третьего порядка (валы)

явления хорошо видно на Максовской залежи ШП (см. рис. 31а), где более легкое вещество образует грибообразное тело, которое при наличии благоприятных условий могло сформировать диапировую шляпу. В этом процессе должна идти дифференциация органоминеральных веществ по плотности, т.е. на заключительной стадии развития складки содержание ОВ в породах должно быть максимальным.

Дифференциация вещества по плотности, заметная даже на купольной стадии развития диапировых структур, должна предельно проявляться при формировании шляпы. Действительно, на месторождении Шуньга породы максимально насыщены ШВ (до 80%), а отношение Q/Му не превышает 0,6, в то время, как в обособленном грибообразном внутреннем диапире Максовской залежи это отношение колеблется от 0,7 до 1,5 (рис. 31а). Состав ШВ также может служить подтверждением последовательной дифференциации органоминеральных комплексов и свободных форм ОВ (см. табл. 14). Антракосолит по составу заметно отличается от ШВ пород; в свою очередь состав ШВ пород закономерно меняется при изменении содержания $C_{св}$, состав шунгитов ближе к составу антракосолита в пределах одного месторождения. Это подтверждает предположение о присутствии свободных форм ОВ в маковитах и тем более в шунгитах. Изотопный состав углерода (см. одноименный подраздел в разделе «Шунгитовое вещество») также отражает дифференциацию органоминеральных комплексов и участие свободных форм ОВ в образовании маковитов и шунгитов.

Все приведенные данные позволяют говорить о существовании на месторождении Шуньга структурных, литологических и геохимических признаков завершенной полидиапировой структуры. В основе формирования

шунгитов таким образом лежит процесс длительной дифференциации органоминеральных веществ, часть ШВ пород представлена миграционным ОВ, поступающим из первичной купольной структуры, а также из вмещающих пород разных горизонтов. Здесь в наиболее выраженной форме проявился процесс образования высокоуглеродистых пород за счет выдавливания (экструзии) наиболее легких органоминеральных веществ. Это новый тип осадочных пород, в котором ОВ является по происхождению смешанным. Такие породы названы экструзивными, поскольку они имеют специфику по сравнению с типичными доманикоидными породами. В апикальных частях купольных структур и тем более в субпластовых залежах шунгитов миграционное ОВ, вероятно, представлено полимеризованными углеводородами и гетеросоединениями. На стадии формирования месторождений оно входило в качестве самостоятельной фазы в геологическую систему веществ.

Диapiroвая модель не требует жесткой пространственной связи тел с тектоническими разломами, особых локальных активных источников ОВ, высокой биопродуктивности в докембрии на ограниченном временном отрезке. Породы с большим содержанием ОВ в модели формируются в процессе дифференциации органоминеральных комплексов и, частично, за счет обогащения локальных участков миграционным ОВ.

В диапировой модели находит свое объяснение близкое к равномерному расположение известных тел максовитов (см. рис. 37), развивающихся в условиях «тиражирования» гравитационной нестабильности в питающем горизонте – это система (семейство) залежей с определенным расстоянием между соседними куполами. В отличие от других гипотез, диапировая модель позволяет не только объяснить пространственное положение структур, но и предсказать местонахождение новых месторождений.

Сырьевые ресурсы максовитов и шунгитов

Для оценки сырьевых ресурсов максовитов и шунгитов, в принципе, имеются достаточные основания: их строгая стратиграфическая приуроченность к первой и второй пачкам верхней подсвиты заонежской свиты, приуроченность к телам купольного типа, либо к локальным субпластовым телам, наконец, преимущественное развитие таких тел по второму, шестому и девятому горизонтам шунгитоносных пород. Общие ресурсы включают детально разведанные запасы по категориям $A + B + C_1$, разведанные на стадии предварительной разведки по категории C_2 и прогнозные ресурсы, оценка которых проводится по категориям P_1, P_2, P_3 . К ресурсам по категории P_1 относят прогнозные ресурсы на участках вблизи месторождений, на которых выполнены поисково-оценочные работы без определения контуров тел и на основании стратиграфических и литологических критериев, а также с учетом представлений о генетическом типе месторождений. Прогнозные оценки по категории P_2 основаны на результатах геологической съемки масштаба не мельче 1:50 000 и с учетом дополнительной информации, полученной при геофизических, геохимических и других наблюдениях. Ресурсы по категории P_3 оцениваются по территории, где также проведена геологическая съемка среднего или мелкого масштаба и где имеются единичные выходы максовитов и шунгитов либо есть скважины, вскрывшие такие породы.

На территории Онежской структуры оценка ресурсов максовитов и шунгитов выполнена по трем крупным районам (рис. 38): по Западному (западный и северо-западный борт структуры), Заонежскому (большая часть Заонежского п-ова) и Восточному (северо-восточный берег Онежского озера).

В *Западном районе* прогнозные ресурсы по категориям P_1, P_2 и P_3 соответственно оцениваются в 4, 84 и 180 млн.т. (Купряков, 1988). Они суммируются из ресурсов по участкам: Спасогубскому, Сандальскому, Кяппесельгскому. Основной вклад дает Сандальский участок, на котором ресурсы по категориям P_1 и P_2 составляют 4 и 84 млн.т. На нем буровыми скважинами выявлены горизонты шунгитоносных пород мощностью до 10 м, сложенные местами максовитами, содержащими $C_{св}$ до 45%. На участке возможно выявление купольных тел, аналогичных Максовскому месторождению. На других участках Западного района, кроме Кяппесельгского, перспективы практического использования ресурсов не велики, поскольку они находятся в охранной зоне озер, санатория «Марциальные воды», заповедника Кивач. Кяппесельгский участок примыкает к Октябрьской железной дороге, его прогнозные ресурсы оцениваются в 50 млн. т (категория P_3) на основании естественных обнажений максовитов и скважин, которые подсекли максовиты мощностью до 40 м и содержанием $C_{св}$ от 23,4 до 56%.

Заонежский район является основным по прогнозным ресурсам. Здесь выделены следующие участки: Западный – западные губы Святуха (ресурсы по категории P_3 составляют 50 млн. т); Фоймогубский участок – между оз. Путкозеро, Падмозеро и д. Великая Нива (ресурсы по категории P_2 – 200 млн. т); Толвуйский участок – восточнее оз. Падмозеро и р. Падма (запасы по категориям $B + C_1 + C_2$ оцениваются в 150 млн.т., ресурсы по категориям P_2 – 120 и P_3 – 49 млн. т); Яндомозерский участок – между с. Великая Губа, Великая Нива и озерами Керацкое и Яндомозеро (ресурсы по категории P_2 – 200 млн. т); Кузарандовский участок – южнее от линии, соединяющей села Великая Губа и Кузаранда (ресурсы по категории P_3 – 100 млн. т).

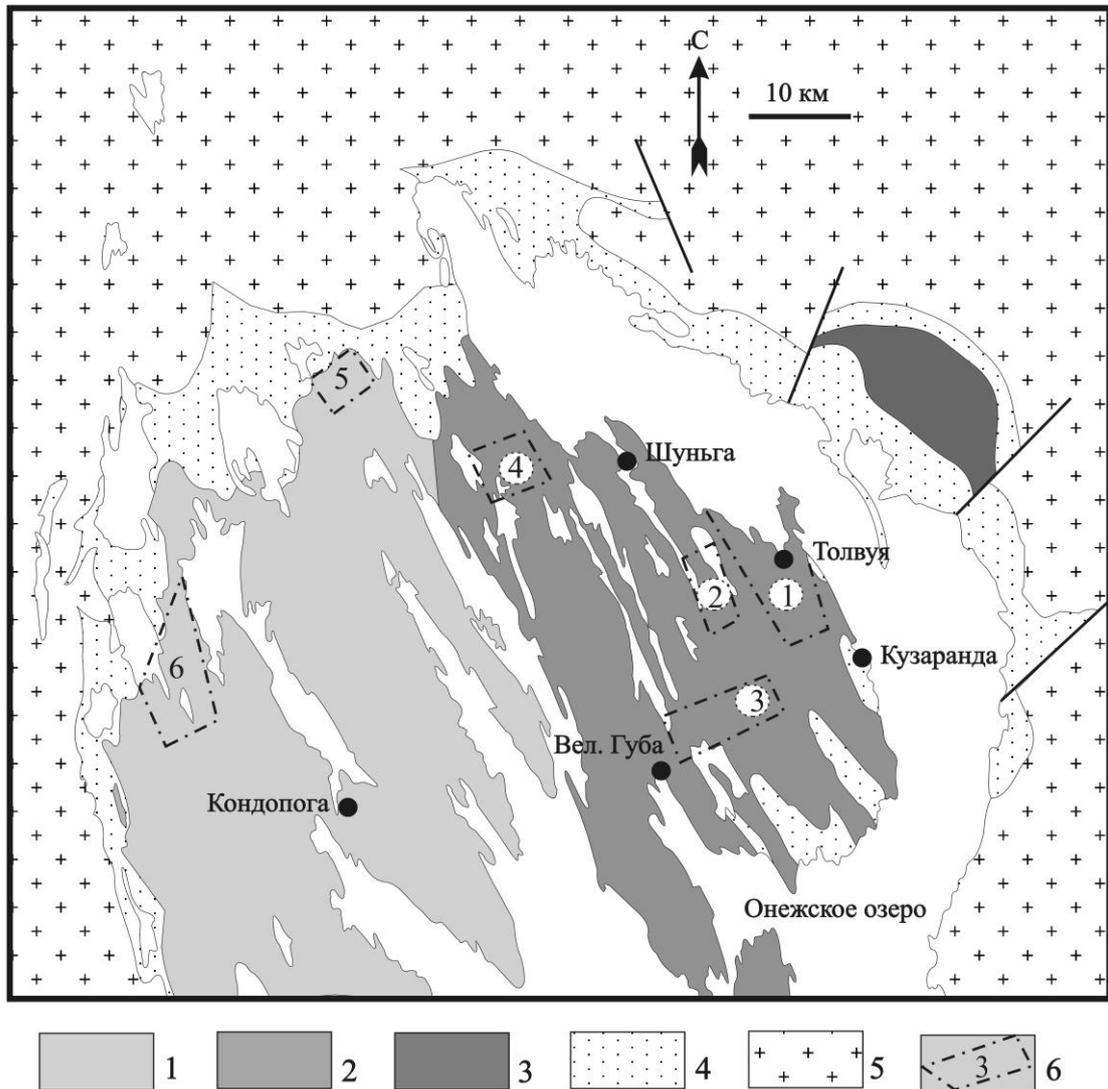


Рис. 38. Схема размещения участков, перспективных для поисков месторождений маковитов и шунгитов:

1- 3 - область развития пород заонежской свиты: 1 - Западный, 2 - Заонежский, 3 - Восточный районы; 4 - ятулийские образования; 5 - дютаулийские образования; 6 - границы и номер перспективных участков: 1 - Толвуйский, 2 - Фоймогубский, 3 - Керацко-Яндомозерский, 4 - Мягрозерский, 5 - Кяпселесельский, 6 - Сандальский. На схеме не указаны участки с известными проявлениями маковитов и шунгитов, попадающие в охранные зоны

Восточный район с известными проявлениями маковитов по берегам рек Пажа и Кочкома оценивается по категории P_3 в 50 млн. т.

Таким образом, основные ресурсы маковитов и шунгитов приходятся на Толвуйский участок. Они рассчитаны без обоснования генезиса купольных структур четвертого порядка, которые собственно и являются залежами, интересными с практической точки зрения. В предыдущем разделе была кратко рассмотрена диапировая модель формирования залежей маковитов. Ее важным следствием является представление о регулярности развития подобных структур в пределах Толвуйского участка (см. рис. 37). На основе этой модели Институтом геологии КНЦ РАН геофизическими методами выявлены вероятные участки размещения ранее не известных куполов Максовского типа (Мироновская и Домашняя залежи); уточнены контуры залежей - Калейская, Толвуйский бор, Алексеевская; определены места наиболее вероятного нахождения других залежей, развитых по шестому горизонту шунгитоносных пород. Учитывая эти данные и допуская, что залежи, расположенные в центре структуры, по объему сопоставимы с Максовским месторождением (до 30 млн. т), а на ее периферии имеют существенно меньшие объемы (до 10 млн. т), рассчитаны ресурсы по центральным залежам (до 150 млн. т) и по периферийным (до 60 млн. т). Эти ресурсы можно увеличить вдвое, если допустить, что по второму горизонту шунгитоносных пород первой пачки купольные залежи формировались аналогично и по всей площади структуры. Конечно, эти ресурсы труднее перевести в запасы по категории C_2 , а их потенциально возможная отработка будет реальна лишь шахтным способом.

Разработка известных залежей на территории Толвуйского участка вследствие высокой степени его сельскохозяйственного освоения уже сейчас сопряжена с противостоянием местного населения и

природозащитных организаций. По этой причине необходимо проводить поисково-разведочные работы на перспективных по запасам, удобных для экономически целесообразной разработки площадях, расположенных за пределами сельхозугодий. Необходимо также проведение целевых поисково-разведочных работ на сырье с определенными технологическими свойствами: по содержанию ШВ, по текстурным признакам или по минеральному составу, обогатимости, физическим свойствам. Помимо Толвуйского участка в этом смысле первоочередными участками можно считать Кяпесельгский и Яндомозерский. На первом из них возможно выявление залежей Максовского типа и он находится вблизи от железной дороги, второй – может оказаться перспективным на выявление субпластовых залежей Шуньгского типа.

Диapiroвая модель позволяет прогнозировать открытие штокообразных тел максовитов и шунгитов, которые вследствие своей предполагаемой локальности и высокого содержания ШВ могут оказаться экономически наиболее выгодными для разработки, в том числе и за счет минимального вреда для окружающей среды. Предполагается, что наиболее вероятное обнаружение подобных залежей возможно на территории Хмельозерской синклинальной структуры.

Естественные обнажения максовитов и шунгитов*

На территории Онежской структуры известны многочисленные естественные обнажения максовитов и шунгитов, доступные для посещения специалистов-геологов и туристов. Их краткая характеристика приведена в табл. 35, более детальные сведения даны лишь для наиболее интересных участков.

Максовское месторождение

Основные разновидности максовитов закартированы на естественных обнажениях Максовской залежи (рис. 39): кварц-шунгитовые брекчии и брекчии с миндалевидными выделениями, массивные и трещиноватые

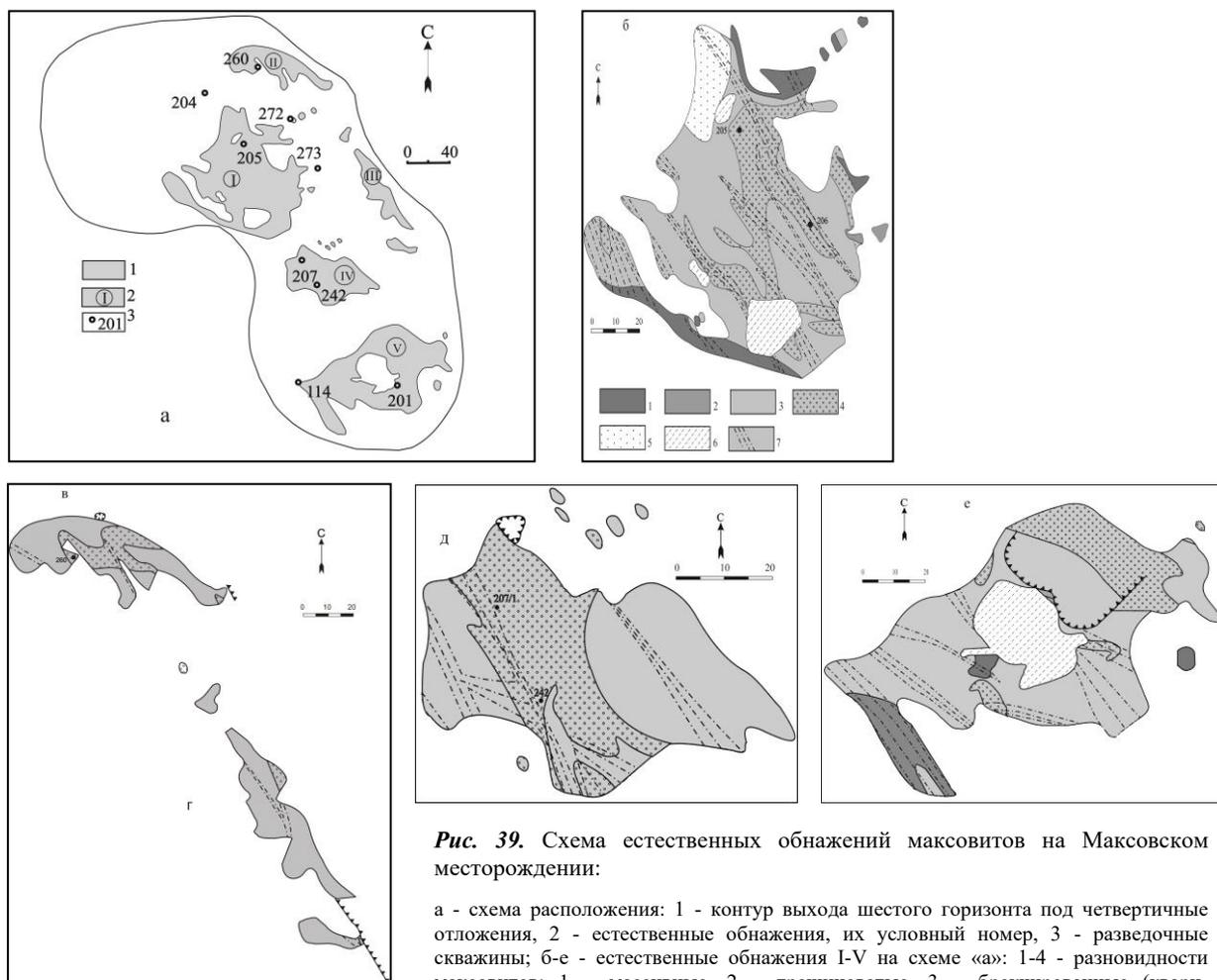


Рис. 39. Схема естественных обнажений максовитов на Максовском месторождении:

а - схема расположения: 1 - контур выхода шестого горизонта под четвертичные отложения, 2 - естественные обнажения, их условный номер, 3 - разведочные скважины; б-е - естественные обнажения I-V на схеме «а»: 1-4 - разновидности максовитов: 1 – массивные, 2 – трещиноватые, 3 – брекчированные (кварц-шунгитовые брекчии), 4 – брекчированные с миндалинами; 5 - низкоуглеродистая кварц-серицитовая порода; 6 – задернованные участки внутри обнажений; 7 – катаклазированные зоны

* Раздел подготовлен при участии А.Е. Ромашкина.

Таблица 35. Характеристика известных выходов на дневную поверхность сапробитумолитов (максовитов и шунгитов) Онежской структуры

Местоположение	Краткая характеристика	Горизонт
Максовское месторождение: в 3 км от с. Толвуя, по дороге в пос. В. Губа	Схема размещения обнажений приведена на рис. 39	<u>VI</u>
В 250 м к юго-западу от Зажогинского месторождения	Подковообразный выход длиной 80 и шириной 8 м; площадки, мелкие уступы	VI
К юго-востоку от д. Полежаевская	Уступы высотой до 1 м и длиной до 30 м	III
К юго-западу от д. Долгая Нива	Серия уступов длиной до 20 м	II
Мыс Карнаволоок	Площадки 100 x 10-20м	VII
Северо-восточное побережье залива Каргуба	Выступ длиной около 15, шириной 10 м и высотой 1,5-2 м	VIII
Два острова в Толвуйской губе Онежского озера напротив д. Онешевская и Часовенская	Куполообразные тела с размерами 30 x 10 м, высота 1 м; 80 x 15, 15 x 10 м, высота 1-2,5 м и 200 x 50 м, высота до 4 м; мелкие площадки 0,5 x 1 м	VI
К юго-западу от д. Софроновская	Площадки 2 x 1 м и 8 x 1,5 м	III
Д. Подсосонье, западный берег залива Каргуба	Серия выходов 2 x 3, 1,5 x 2 м, высотой до 0,5 м	VIII
Северо-западный берег залива Каргуба, в 0,6 км на север от д. Подсосонье	Утес высотой 4-4,5 м, протяженностью 450 м; площадки с размерами 30 x 100, 100 x 10-25 м, см. рис. 40	VIII
Возле дороги Зажогино-Палтега, в 4 км к юго-западу от Зажогинского месторождения	Уступ высотой 1 м и протяженностью 6 м	II
Северо-западная окраина д. Никитинская	Серия площадок 1 x 1 м, 1 x 0,5 м; уступ высотой 2,5 м, протяженностью 5 м	III
В 0,4 км на юго-восток от д. Емичевская	Площадки с размерами 0,5 x 1 м	V
Зажогинская залежь	Действующий карьер	VI
К юго-западу от д. Софроновская	Площадка с размерами 2 x 0,4 м	III
В 0,3 км на запад от д. Тарубинская	Канавы 10 x 1 x 1 м по коренным породам	VII
Берег залива Толвуйской губы на север от д. Шалимовская	2 площадки с размерами 2 x 7 и 1,5 x 5 м	II (?)
Северо-восточнее д. Шалимовская	Гряда 50 x 10 м и полоса 2 x 40 м	II (?)
На п-ове северо-восточнее д. Шалимовская	Гряда 2-3 x 40 и 50 x 10 м; уступ 5 x 2 м	II (?)
д. Шуньга, возле моста через оз. Пуккозеро	Вход в штольню № 1 С. Конткевича, северная и северо-восточная стенки карьера 1932 г.	IX
В 5 км к северо-востоку от с. Толвуя, п-ов Клим, участок «Лебещина»	Схема южного участка см. на рис. 41; на расстоянии от него в 1,2 км площадка с размерами 8 x 10 м	II
Слияние рек Пажи и Кочкомы, восточное побережье Онежского озера, в 25 км восточнее с. Челмужи	Хорошо препарированный разрез длиной до 229 м	(?)
Устье Илем-ручья	Площадка 2 x 5 м, уступ 200 x 5 м, см. рис. 42	III
О-в Чеболакша в заливе Пурень-губа Онежского озера	Размеры около 40 x 80 м, схема приведена на рис. 43	III
о. Березовец Онежского озера в 10 км к юго-западу от пос. Сенная Губа	Длина около 300 м, ширина – до 150 м; по берегам черный пляж из гальки максовитов, см. рис. 44	(?)
В окрестностях д. Спаская Губа: бывш. хутор Никонова, Овчинникова, д. Дворцы, Готнаволоок, Мунозеро, Декнаволоок, Тереки, п-ов Черный наволоок	Естественные обнажения и расчистки поисково-разведочных работ 1932 г.	(?)

Примечание. Приведенные в таблице участки расположены в Медвежьегорском и Кондопожском районах. Таблица составлена по материалам В.П. Михайлова и С.В. Купрякова (1985), В.И. Горлова (1984), Л.Я. Харитонова (1932) и М.М. Филиппова и др. [2001].

породы; севернее скважины 205 на поверхность выходит ксенолит малоуглеродистых пород. На все породы накладываются сублинейные зоны катаклаза, ориентированные преимущественно в северо-западном направлении. В плане распределение разновидностей имеет нелинейно-фрагментарный характер. Учитывая данные бурения, следует отметить, что границы между массивными, скрыто-брекчированными и трещиноватыми породами, как правило, достаточно четкие, иногда резкие. Кварц-шунгитовые брекчии имеют размытые границы, постепенные переходы, связанные с нарастанием окварцевания. Проявление миндалевидности наложены на все разновидности пород. На месторождении можно наблюдать многочисленные угольно-черные ореолы неправильно-округлой или эллипсоидальной формы, контрастно выделяющиеся на фоне брекчированных максовитов («фумарольные» пятна по В.И. Горлову). Размеры ореолов от 5 см до 2 м, чаще 0,4–0,6 м. В центре ореола, как правило, имеется одно или два отверстия диаметром 1–1,5 см, заполненные кварцем или кальцитом. Ореолы имеют ясную зональность: в центре порода густо-черного цвета с матовым блеском, на периферии – с полуметаллическим блеском. В центре ореола породы существенно отличаются от периферийных по содержанию $C_{св}$, соответственно до 73,3% и 41,1%, в то время как среднее

содержание в брекчиевидных, вмещающих ореолы максовитов – около 30%. В центральной части выше содержание Ni, Ca, Ag. В некоторых из ореолов максовиты имеют карандашную отдельность. В разрезе ореолы имеют вид вертикальных неправильных «столбов», иногда с раздувами, часто прихотливо изогнутых. На ореолах плохо растут мхи и лишайники. Предполагается, что ореолы являются центрами выхода газообразных УВ. Возможно, это следы деятельности грязевых вулканов.

В пределах естественных выходов максовитов в 70-80-е гг. пройдено два карьера, из которых отбирались технологические пробы для промышленных испытаний; в 2001 г. начата промышленная разработка месторождения. В пределах месторождения известны места древних разработок – «дедовские» ямы, скорее всего пройденные для извлечения меди.

В одном из карьеров ранее можно было наблюдать секущую жилу антраксолита («шунгита-I») мощностью до 3 см. Антраксолит с неровным изломом, характерной тонкой трещиноватостью, параллельной стенкам трещины и плотностью 1,84–1,94 г/см³. В 5–8 м от этой жилы скважинами вскрыто тело габбро-долеритов. Жильная форма антраксолита, высокое содержание C_{св} (до 97%), характерные элементы-примеси свидетельствуют о его нафтоидной природе.

Участок Подсосонье

Участок расположен на берегу залива Каргуба Онежского озера, в 2 км к северо-западу от пос. Толвуйа (рис. 40), в центральной части Толвуйской синклинали. Цепочка обнажений вытянута вдоль берега и сложена породами с массивной, трещиноватой и брекчированной текстурами, а также породами с миндалевидными выделениями. Здесь присутствует и специфическая для купольных тел максовитов краевая брекчия. Расположение фрагментов краевой брекчии указывает на то, что основное по площади обнажение расположено в северо-восточной части тела. По геофизическим данным все обнажения расположены в северной части эродированного купола. Участок сложен высокоуглеродистыми максовитами, причем содержание углерода нарастает к югу. Породы высококремнистые, калий преобладает над натрием, содержание железа и серы небольшое. Широко развиты трещиноватые (наиболее слюдястые и углеродистые) разновидности с кварц-серицитовым составом минерального вещества. В зонах развития краевой брекчии серицит замещается флогопитом, иногда с примесью хлорита. Среди особенностей участка следует отметить наличие трещиноватых разновидностей, в которых бурая разность шунгитового вещества имеет 2-3 оттенка, отличающихся яркостью. Возле краевой брекчии вся серая разность шунгитового вещества и часть бурой преобразованы в золотисто-бурю массу, тончайшие прожилки которой проникают во фрагменты максовитов и вмещающих пород. По химическому составу и текстурным особенностям пород, участок напоминает купольные тела, развитые по VI горизонту. Возможно, постройка сформирована по двум горизонтам шунгитоносных пород.

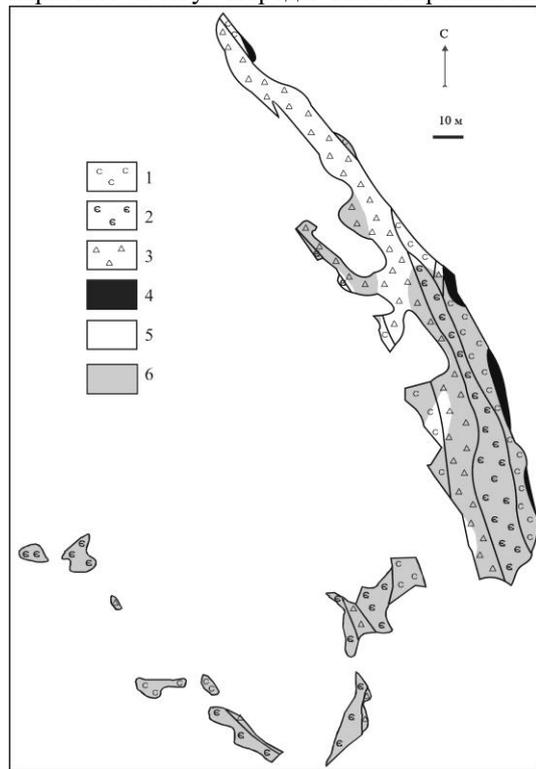


Рис. 40. План геологического строения участка Подсосонье (Составлен А.Е. Ромашкиным):

1-3 – максовиты: 1 – массивные, 2 – трещиноватые, 3 – брекчированные; 4 – краевая брекчия; 5-6 – содержания C_{св}, вес. %: 5 – 16-33, 6 – >33

К юго-востоку от участка Подсосонье, на геологической базе Института геологии КарНЦ РАН в д. Андриановская, известно небольшое обнажение максовитов, сложенное массивными, местами слабо трещиноватыми породами, с миндалевидными выделениями. Химический анализ показал высокое содержание углерода и алюминия, значительный перевес калия над натрием, отсутствие карбонатов; породообразующие минералы – кварц и мусковит. Основную массу породы составляет однородная бурая разность шунгитового вещества с редкими неправильными фрагментами серой. Все эти признаки указывают на существование в этом месте купольной постройки, которая, в принципе, идеально вписывается в систему диапировых тел Толвуйской синклинали (см. рис. 37).

Мыс Карнаволок

Обнажения расположены на окончании мыса, разделяющего Толвуйскую губу и Каргубу Онежского озера. В геологическом плане участок представляет собой небольшую купольную постройку максовитов, окруженную основными породами заонежской свиты. Базиты образуют крыло антиклинали и подчеркивают общий структурный план участка. Размеры постройки (по геологическим и геофизическим данным) в современном эрозионном срезе составляют 400 x 200 м, она имеет форму эллипса в плане и вытянута в северо-западном направлении. Несмотря на малые размеры, слабую

обнаженность и недостаточную изученность, тело можно отнести к купольной постройке. Сам мыс имеет каплевидную форму и почти отделяется от остального полуострова характерными глубоко врезанными изогнутыми в виде дуг заливчиками. На перешейке, соединяющем мыс с полуостровом, находится редкий черный пляж, состоящий из гальки максовитов. Тело максовитов сложено в основном массивными, брекчированными и, в меньшей степени, слабо-трещиноватыми разновидностями. Имеются разновидности и с миндалевидными выделениями. Обнаружен также участок черных, темно-серых низкоуглеродистых пород, участие которых в составе купольных построек довольно типично. В районе контакта с базальтоидами имеется участок, размерами 15 x 8 м, на котором максовиты имеют карандашную отдельность. Порода здесь целиком состоит из правильных и неправильных шести- и пятиугольных призм диаметром 3-5, редко более сантиметров. Длинные грани призм направлены перпендикулярно плоскости налегания базальтов, а вся пачка «столбиков» имеет угол наклона, подчеркивающий куполовидную форму постройки. Такие породы известны и в других постройках максовитов (участки Лебещина, Максово, Подсосонье), и везде они пространственно связаны с базальтоидами.

Содержание углерода в максовитах нередко превышает 50% вес., а в обнаженных частях постройки не опускается ниже 33%, за исключением фрагмента низкоуглеродистых пород. По рентгеноструктурным данным наряду с породами кварц-мусковитового состава, имеются и породы с кварц-мусковит-альбитовым, кварц-мусковит-альбит-хлоритовым составом минерального вещества; отмечаются породы с повышенным содержанием CaO, MgO и Na₂O при отсутствии карбонатных разновидностей пород. Соотношение Na₂O/K₂O постоянно меняется, и перевес может быть как в ту, так и в другую сторону.

Массивные с миндалинами разновидности максовитов состоят в основном из смеси не ярких бурых и переходных между бурой и серой разностей шунгитового вещества. Они обычно очень неоднородны, с большим количеством деформированных включений как более светлых, так и более темных разностей. Серая разность присутствует в виде редких прожилков со следами структур распада органоминеральных смесей. Все разности рассечены тонкими прожилками антраколита. Миндалевидные выделения сложены преимущественно антраколитом, самые крупные из них зональные: антраколит - крупнозернистый кварц - пирит. Присутствуют многочисленные очень мелкие миндалевидные выделения в основном кварц-шунгитового состава, иногда зональные. Слабо-трещиноватые разновидности состоят преимущественно из более яркой бурой разности шунгитового вещества, в которой встречаются пламевидные фрагменты еще более яркой разности и участки более темной, с нечеткими, размытыми границами. Вероятно, малые размеры постройки не позволили развиваться процессам обособления комплексов различного состава, и постройка представлена их хаотичной смесью.

По ряду признаков (высокое содержание углерода, слабая дифференциация минерального состава, присутствию альбита,) участок можно отнести к третьему-четвертому (?) шунгитоносным горизонтам верхней заонежской подсыты.

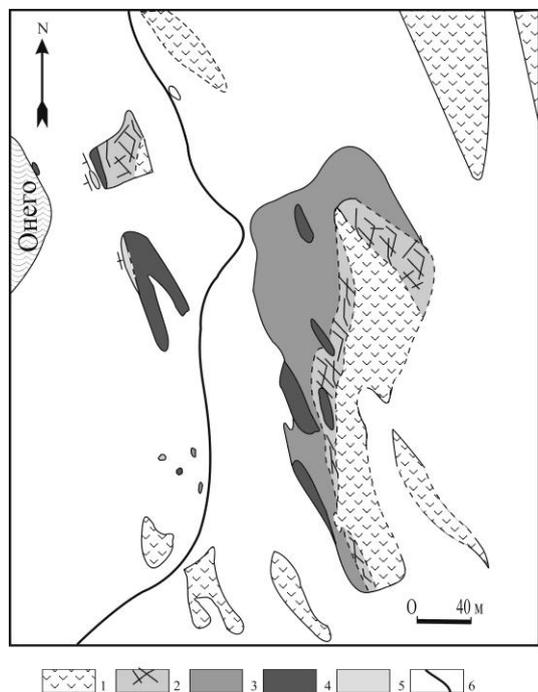


Рис. 41. Геологическая карта участка Лебещина:

1 - базальты; 2 - шунгит-базальтовая брекчия; 3 - максовиты брекчированные; 4 - максовиты массивные; 5 - шунгитоносные сланцы; 6 - дорога

В 1 км к юго-востоку, на том же полуострове в районе высоты Красная горка встречено проявление максовитов и тонкослоистых кремнистых алевролинов. Возможно, это краевая часть самостоятельной купольной постройки, находящейся на одной антиклинали («валу») в системе толвуйских диапировых построек. В пределах обнажения породы рассечены субвертикальной трещиной, заполненной максовитом, внутри которого есть гнездовые и прожилковые включения антраколита.

Участок Лебещина

Естественные обнажения максовитов и шунгитов расположены в 5 км к северо-востоку от с. Толвуя по дороге к д. Лебещина, на п-ове Клим. Участок условно делится на два – южный и северный, расстояние между которыми 1,2 км. Схема выходов пород южного участка на дневную поверхность приведена на рис. 41. Здесь можно наблюдать массивные и трещиноватые максовиты, брекчии кремнистых пород, массивные и брекчированные базальты. Цементом базальтовых брекчий служат максовиты и шунгиты. В массивных и брекчированных максовитах встречаются базальтовые включения округлой формы с размерами от нескольких см до нескольких метров. Они имеют корочку закалки и напоминают большие капли. Максовиты, выступающие в роли цемента крупных включений базальта, имеют столбчатую (карандашную) отдельность. Подобные своеобразные брекчии, названные С.В. Купряковым «шунгит-базальтовыми», вскрыты также скважинами при разведке южных флангов Максово-

Зажогинского месторождения (Купряков, 1988). Стратиграфически этот уровень относится к горизонту Па шунгитоносных пород нижней пачки верхней заонежской подсвиты. В пределах этого горизонта выявлены куполообразные тела максовитов и шунгитов мощностью до 43 м. Это позволяет предположить, что южный участок также является купольным телом. Образование «шунгит-базальтовых» брекчий, по-видимому, шло в условиях непосредственного контакта слабо литифицированного органического вещества купольной постройки с базальтовой лавой. Минеральное вещество максовитов участка состоит из кварца, серицита, хлорита и альбита. Содержание шунгитового вещества достигает 53%.

На северном участке на поверхность выходят максовиты с массивной и брекчированной текстурой и с угольно-черными ореолами, аналогичными максовским. На обоих участках Институтом геологии КарНЦ РАН проведены детальные геолого-геофизические исследования.

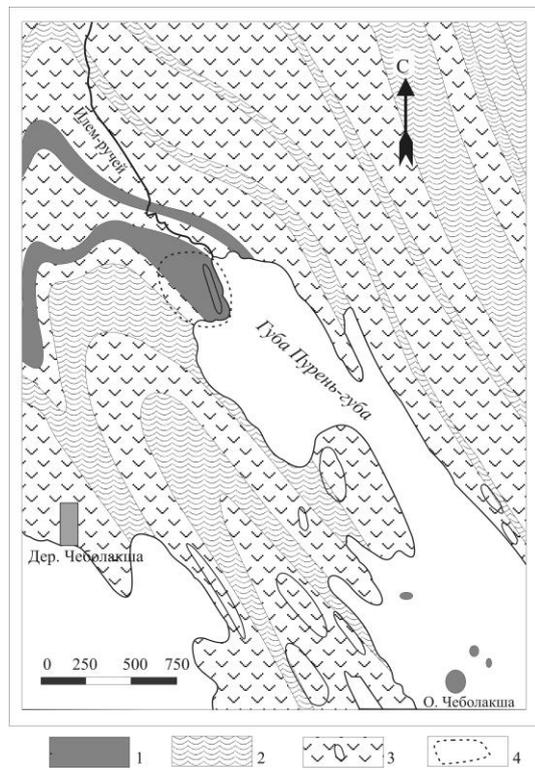
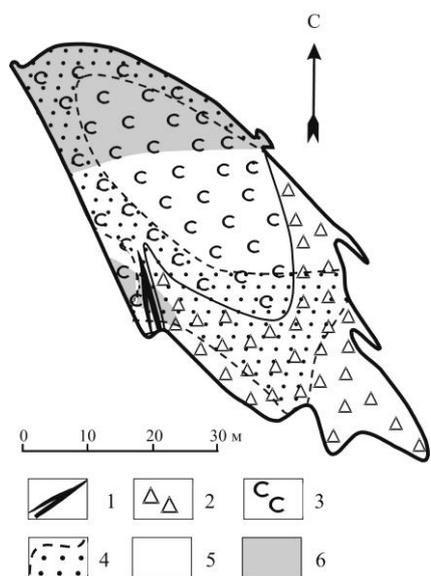


Рис. 42. Схема расположения участков Илем-ручей и о. Чеболакша (по: Купряков, 1988):

образования заонежской свиты: 1 - горизонты шунгитоносных пород; 2 - вулканогенно-осадочные породы; 3 - основные породы; 4 - контуры предполагаемого купольного тела максовитов в устье р. Илем-ручей



имеют зональное (антракосолит-кварцевое, кварц-антракосолит-кварцевое) строение. Вероятно, участок можно считать частью купольной шунгитоносной структуры.

Естественное обнажение на берегу Илем-ручья представлено уступом высотой 2 м и длиной до 20 м, сложенным массивными, скрыто-брекчированными, брекчированными максовитами с миндалевидными выделениями. Размеры тела на уровне эрозионного среза, приблизительно определенные геофизическими методами по двум профилям, 350 x 200 м. По С.В. Купрякову (1988) породы относятся к III горизонту. По химическому и минеральному составу породы практически идентичны с породами о. Чеболакша, в них несколько больше железа и серы (пирита). В породах нередко проявляется масса

Рис. 43. Геологическая схема строения о. Чеболакша (Составлена А.Е. Ромашкиным и Д.В. Рычанчиком):

1 - жила антракосолита; 2-4 - максовиты: 2 - брекчированные; 3 - массивные, 4 - с миндалевидными выделениями; 5-6 - содержание C_{sh} соответственно 22--33 и >33 вес. %

Участок Чеболакша

На участке имеются два естественных обнажения максовитов: на о. Чеболакша в Пурень-губе Онежского озера, примерно, в 1 км от д. Чеболакша и на берегу в устье Илем-ручья, впадающего в эту же губу (рис. 42). Стратиграфически (по С.В. Купрякову, 1988), данный участок относится к третьему - четвертому горизонтам Ватнаволоксской синклинали структуры.

Остров Чеболакша имеет размеры всего 80 x 40 м. В его строении (рис. 43) принимают участие массивные и брекчированные максовиты, в том числе и с миндалевидными выделениями. На острове имеется жила антракосолита («чеболакшский шунгит-1»), представляющая собой трещину растяжения, заполненную, вероятно, тектонафтоидом. Максовиты высококремнистые и высокоуглеродистые, бескарбонатные. Для них характерна низкая железистость и сернистость, низкое содержание MgO и почти полное отсутствие CaO. Содержание углерода растет при переходе от брекчированных к массивным и трещиноватым разновидностям максовитов, т.е. степень дифференцированности купольной постройки можно считать достаточно высокой. Кроме кварца и мусковита в некоторых образцах максовитов выявлена примесь ортоклаза. Несмотря на насыщенность разреза основными породами и туфогенными осадками, в составе максовитов острова не обнаружено ни альбита, ни хлорита, а отношение K/Na составляет около 1:20. В породах преобладает бурая разность шунгитового вещества над серой, за исключением участка с жилой антракосолита, где разности распределены, примерно, поровну. Миндалевидные выделения, в основном, мелкие и линзовидные, сложены нацело антракосолитом, рассеченные иногда короткими прожилками светлого кварца. Местами, особенно в южной части участка, миндалевидные выделения более крупные и имеют зональное (антракосолит-кварцевое, кварц-антракосолит-кварцевое) строение. Вероятно, участок можно считать частью купольной шунгитоносной структуры.

мелких линзовидных ориентированных в одном направлении выделений темного цвета, придающих породе флюидальную текстуру. В самых крупных из них обнаруживается зональное строение: черная кайма и серебристое ядро из шунгитового вещества, без признаков колломорфности. Также встречаются мелкие овальные, чаще неправильные белые выделения кварцевого состава, в самых крупных из них видны неправильные, сетчатые выделения шунгитового вещества.

Можно предполагать, что обе постройки участка являются купольными и входят в единую систему.

Остров Березовец

Остров расположен вблизи юго-западной оконечности о. Б. Клеменецкий и в структурном плане условно может быть отнесен к юго-восточному замыканию Хмельозерской синклинали. Остров полностью сложен массивными, трещиноватыми и брекчированными разновидностями максовитов, среди которых есть разновидности с миндалевидными выделениями. Содержание углерода в породах достаточно высокое и соответствует другим аналогичным телам максовитов. Химический состав пород также достаточно типичен – это высококремнистые, бескарбонатные породы, со значительным перевесом К над Na. Отмечается несколько повышенное содержание железа и серы (пирита), а также присутствие MgO и CaO. Это может быть следствием приуроченности обнаженного участка к краевой либо к нижней части купольной постройки.

В составе минерального вещества максовитов в основном присутствует кварц и серицит, в краевой части серицит замещается флогопитом. Практически во всех пробах в ощутимых количествах присутствует примесь пирита, всюду диагностируется наличие ортоклаза. К особенностям максовитов можно отнести интенсивное брекчирование пород на отдельных участках. Миндалевидные выделения здесь нередко зональные и с пиритом, некоторые из них заполнены крупнозернистым голубоватым кварцем.

Главной особенностью острова является его относительно сложное строение. Брекчированные, массивные и отчасти трещиноватые породы кажутся надвинутыми на менее углеродистые и более грубозернистые скрыто-брекчированные и массивные породы. На острове встречаются многочисленные угольно-черные ореолы с размерами 1,5 x 1,0 и более м. Породы здесь насыщены пиритом, с ярко выраженными миндалевидными выделениями. Местами породы рассланцованы до мелкоплитчатой отдельности, с разными углами наклона плоскостей вплоть до субвертикальных.

Наряду с обычными кварц-шунгитовыми брекчиями, в северо-западной части острова выявлена новая разновидность максовитов – сетчатая брекчия. Это порода, пронизанная системой извилистых прожилков кварца, мощностью от долей до 5-8 мм, напоминающей сетку (рис. 44). На отдельных участках видны переходы к нормальной брекчии кварц-шунгитового типа. В таких местах извилистые прожилки сгущаются, их мощности увеличиваются, и образуется фаза кварцевого (кварц-серицитового) цемента. На острове есть экзотичные черные пляжи.



Рис. 44. Сетчатая брекчия максовитов по берегам о. Березовец (фото Д.В. Рычанчика)

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МАКСОВИТОВ И ШУНГИТОВ*

В первом разделе главы 1 были приведены краткие сведения о технологических испытаниях шунгитов, выполненных в основном в 1932 г. Уже в то время наметились наиболее перспективные направления практического использования шунгитов. Правда, нацеленность этих работ преимущественно на решение топливной проблемы г. Ленинграда и малые запасы единственного в то время Шунгского месторождения явились причиной свертывания активных исследований по применению шунгитов в других областях. К настоящему времени разработаны многочисленные способы практического использования шунгитоносных пород (табл. 36) (Шунгиты..., 1984; Калинин, 1990). Среди технологических направлений, включенных в таблицу, есть разные по степени практического освоения: часть из них прошла лабораторные и промышленные испытания и успешно применяется на заводах, другие прошли испытания с положительным эффектом.

Таблица 36. Основные области применения шунгитов и максовитов

Направления	Способ использования
Металлургия	Шихта в производстве ферросплавов, чугуна Производство карбида кремния Производство элементарного фосфора Специальные антипригарные краски
Резиново-техническая промышленность	Производство резиново-технических изделий (РТИ) общего назначения Производство автомобильных шин Производство мото и велопокрышек Производство высоконаполненных РТИ специального назначения: электропроводных, антистатических
Композиционные материалы и изделия	Электропроводные пластмассы Антистатические пластмассы, трубы Шунгит-полимерные фильтры многоцелевого назначения Декоративные облицовочные материалы
Лакокрасочная промышленность	Производство антипригарных красок и паст Производство масляных и алкидных эмалей Производство антикоррозийных красок Производство электропроводных красок
Строительство	Специальные бетоны, кирпич, штукатурки-радиэкранирующие материалы Теплые полы, стены и др. поверхности на основе электропроводных красок Огнеупорные покрытия
Приборостроение	Специальные испытательные камеры Защитные покрытия Защитные покрытия специальной и бытовой техники (радиэкранирующие покрытия)
Дорожное строительство	Строительство незамерзающих участков дорог, пешеходных переходов на основе шунгитовых асфальтов Строительство спец. трасс на основе шунгитовых асфальтов
Коммунальное хозяйство	Очистка промышленных сточных вод Очистка дождевых вод Водоподготовка Очистка стоков больниц Обеззараживание питьевых и сточных вод

Специфичная структура ШВ и пород обуславливает их многие практически ценные свойства. Шунгитовое вещество обладает высокой активностью в окислительно-восстановительных процессах, которая близка или даже превосходит активность коксов. В то же время оно обладает исключительной стойкостью по отношению к агрессивным средам, высокой электропроводностью, значительной механической прочностью и малой теплопроводностью. Тонкая дисперсность минерального вещества пород, его равномерное распределение создают исключительно развитую контактную поверхность с ШВ, которая достигает нескольких квадратных метров на 1 г породы. Это основной фактор быстрого протекания твердофазных реакций в процессах взаимодействия углерода шунгитового вещества с окислами металлов и неметаллов (Калинин, 1990).

Применение в металлургии. Средний состав максовитов Зажогинского месторождения (содержание углерода - 25—40, кварца - 40—60, алюмосиликатов - 15—25 вес. %) представляется особенно благоприятным там, где они могут выступать в роли комплексного сырья, например, в металлургических процессах, заменяя одновременно кокс и кварцит: жидкое удаление шлака, электротермическое производство ферросплавов, синтетического чугуна, фосфора и цветных металлов. Равномерное распределение в объеме пород двух высокодисперсных составляющих – шунгитового вещества и силикатов обеспечивает условия, когда на поверхности каждого куска щебня, частицы песка или порошка выходят как силикаты, так и углерод. Это очень

* Раздел подготовлен при участии Ю.К. Калинина.

важно в тех процессах металлургии, когда существуют условия, при которых отсутствует окисление углерода, например, при контакте с расплавленным металлом, который может взаимодействовать лишь с силикатами, выходящими на поверхность частиц породы. В этом случае малые размеры силикатных зерен и равномерное распределение ШВ препятствуют проникновению расплава внутрь частицы. При растворении в расплаве силикатных минералов поверхностный слой зерен обогащается углеродом, и вся частица ведет себя как углеродная. Эффект поверхностного обогащения в ходе технологического процесса делает поведение максовитов, даже с высокой зольностью, подобным поведению графитовых материалов и определяет эффективность их использования в качестве полноценного заменителя литейного графита и футеровки алюминиевых электролизеров.

Получение карбида кремния. Направление очень перспективное, поскольку в данном случае возможна замена дефицитного и дорогого металлургического кокса. Применение максовитов ведет к понижению температуры реакции на 200-300 °С из-за большой скорости взаимодействия углерода с диоксидом кремния. Электрические свойства максовитов, более низкое удельное сопротивление по сравнению с традиционно используемой в промышленности шихтой, обеспечивает более экономичный режим работы электрических печей.

Радиоэкранирующие материалы. Одним из следствий развития цивилизации является возрастающее насыщение эфира электромагнитными полями. Вредное биологическое воздействие на человека таких полей хорошо известно: отмечаются изменения крови, нарушаются обменные процессы, репродуктивная и эндокринная системы, понижается иммунитет, отмечаются расстройства нервной системы и нарушения центрального и периферического кровообращения. Известна также проблема защиты конфиденциальной информации фирм и личных секретов граждан. Экранирование электромагнитных полей осуществляют путем создания дорогостоящих металлических экранов, которые в ряде случаев, например на резонансных частотах, могут создавать дополнительное негативное влияние на человека; кроме того такие экраны искажают естественное геомагнитное поле Земли. В Институте геологии КарНЦ РАН разработаны (Лазарева и др., 1997) различные радиоэкранирующие композиционные материалы на основе максовитов Жагогинского месторождения и неорганических связующих: строительный кирпич, бетон, штукатурка, краска. Наполнитель для электропроводного композиционного материала должен обладать комплексом свойств: с одной стороны, обеспечить материалу электропроводность, а с другой — высокую механическую прочность. Углеродная матрица пород создает высокую электропроводность при относительно низком содержании шунгитового вещества. Высокая концентрация силикатов обеспечивает хорошую адгезию со связующим веществом. Важным обстоятельством является и то, что компоненты породы связаны между собой прочными связями. Такие экраны помимо экономических и технологических преимуществ перед металлическими имеют еще и экологические преимущества - они «прозрачны» для магнитного поля Земли и, вследствие этого, исключают физиологические расстройства людей, длительное время находящихся внутри помещений, экранированных металлом. Использование максовитов и шунгитов, обладающих низкой электропроводностью, позволяет значительно сократить расходы на строительство зданий с повышенными радиоэкранирующими свойствами. Не исключена возможность применения максовитов, имеющих массивную или скрытообрекчированную текстуру, в качестве облицовочного материала для специальных помещений с повышенными радиоэкранирующими свойствами. Для этих целей целесообразно использовать максовиты, в которых ШВ структурно более упорядочено по сравнению с породами Жагогинского и Максовского месторождений и которые по этой причине не могут быть использованы в ряде технологий, например, в качестве заменителя кокса.

Водоподготовка, очистка сточных вод. Максовиты и шунгиты являются перспективным адсорбентом в процессах подготовки питьевой и диетической воды и могут сыграть важную роль в решении проблемы обеспечения чистой питьевой водой городов Карелии и Ленинградской области. Доказана также возможность очистки производственных сточных вод от нефтепродуктов, ряда органических веществ, в том числе присутствующих в выбросах целлюлозно-бумажных комбинатов (фенолов, гуминов, лигноуглеводных комплексов спиртов, жирных кислот, пестицидов, хлора, фторорганических веществ), при этом наблюдается обеззараживание воды от патогенных микроорганизмов. Адсорбционные свойства максовитов зависят от пористой структуры, удельной поверхности, от энергии взаимодействия с водой и с другими жидкими веществами, от сорбционной емкости и сорбционной способности по отношению к разным веществам (Дюккиев и др., 1992, с. 21). Максовиты Жагогинского месторождения имеют удельную поверхность 6-20 м²/г, суммарный объем пор – до 0,05-0,15 см³/г при их эффективном радиусе 30-100 Å. Поверхность максовитов имеет гидрофильные свойства, поэтому их натуральное применение для очистки загрязненных вод ограничено, тем более, что их удельная поверхность не велика по сравнению, например, с активированным углем. Разработаны различные способы обработки максовитов, повышающие их адсорбционные свойства: выдержка в условиях окислительной среды при температуре 200 °С, обработка щелочными растворами, автоклавная щелочная обработка с удалением большей части кремнезема, выщелачивание алюмосиликатов плавиковой кислотой, модификация основным нитратом алюминия и др. Разработаны и успешно эксплуатируются установки по очистке ливневых и промышленных сточных вод; бытовые фильтры, способные не просто фильтровать воду, но и удалять запахи, кишечную палочку, некоторые простейшие организмы. Удовлетворительные результаты получены по адсорбции сернистого газа, хлора; при извлечении тяжелых металлов из гальваносточков путем электрохимического процесса, в котором максовиты используются в качестве объемно-пористых и насыпных электродов.

Катализаторы. Максовиты и шунгиты проявляют высокую каталитическую активность в ряде процессов

оргсинтеза. Так, степень конверсии реакции дегидрирования цикло-гексанола при промышленных испытаниях катализатора, модифицированного максовитом, была повышена почти в два раза, по сравнению с базовым катализатором (Калинин, 1990).

Наполнители композиционных материалов. Максовиты и шунгиты можно использовать в качестве наполнителей для композиционных материалов на основе высокомолекулярных и других соединений. Равномерное распределение в максовитах двух фаз высокодисперсных минералов и ШВ, обеспечивает bipolarность свойств порошков-наполнителей. Они легко смешиваются как с полярными, так и с неполярными веществами, давая устойчивые гомогенные смеси с органическими и неорганическими связующими. Особенности физико-химических свойств ШВ придают композиционным материалам комплекс новых полезных признаков: стойкость к износу, низкий коэффициент трения, электропроводность. Часть таких разработок в настоящее время находится в стадии промышленных испытаний. Высокоэффективна замена черной и белой сажи в резиновой промышленности. При этом наряду с повышением качества конечной продукции улучшаются санитарные условия производства (Рожкова, 1992). Разработаны технологии получения резин, полимерополиэтилена, полипропилена, фторопласта), мастик, замазок, краски с новыми качественными свойствами, благодаря использованию максовитов.

Использование шунгитоносных пород в медицинских целях Известные лечебные качества водных источников и лечебных грязей первого в России курорта «Марциальные воды», основанного Петром I в 1719 г., связывают с пиритизированными шунгитоносными сланцами. Дождевые воды, просачиваясь через трещиноватые сланцы, окисляют пирит и насыщаются закисным железом. Спектр заболеваний, которые помогает лечить марциальная вода, очень широк. Еще Петр I в своем указе писал: «...онные воды исцеляют различные жестокие болезни, а именно: цинготную, ипохондрию, желчь, бессильство желудка, рвоту, понос, почечную, каменную, ежели песок, или малые камни, и оные из почек гонят и от прочих болезней великую силу имеют...».

В настоящее время наблюдается некоторый бум в рекламировании полезных качеств различных препаратов, изготовленных на основе дробленых шунгитоносных пород. На эту тему изданы книги (Рысьев, 1997, 2001), тезисы докладов тематических конференций (Дар природы., 2000), появляются рекламные буклеты и газетные публикации. Санкт-Петербургский научно-технический центр «Машэкология» и производственно-коммерческая фирма «Минеральная продукция» разработали, изготавливают и реализуют бытовые фильтры «Роса», пасту «Онега», «шунгитовую» крошку для массажа ступней ног, минеральные смеси для лечебных ванн, «цилиндры-гармонизаторы», «шунгит в штуфах», «шунгитовые пирамиды и шары». Лечебно-профилактические свойства препаратов, как утверждается в рекламных изданиях, испытаны «на базе ведущих клиник и больниц Санкт-Петербурга и других городов России». Масштабы деятельности фирм достаточно внушительны, так количество проданных фильтров «Роса» к 2001 г. превысило 2 млн. штук. Фильтры изготавливают из смеси дробленого максовита и цеолита; пасты – водно-«шунгитовые» и с монтмориллонитовой глиной; минеральные цилиндры-гармонизаторы («иньский» цилиндр) вытачиваются из «шунгита» (вероятно, также из максовита); защитные пирамиды из «шунгита» – миниатюрная модель египетских пирамид «с точным соблюдением соотношений всех ее параметров»; «шунгит» в виде окатышей или шаров. По мнению разработчиков, все эти средства эффективно помогают при лечении ряда заболеваний и для профилактических целей. Вот не полный перечень заболеваний, при лечении которых использовались препараты: суставной синдром, хронические заболевания носоглотки и верхних дыхательных путей, диабетическая ангиопатия, ишемическая болезнь сердца, гипертоническая болезнь, патология желудочно-кишечного тракта, нейроциркуляторная дистония, бронхиальная астма, аллергодерматит, нейродермит, псориаз, экзема, артрозо-артриты, заболевания позвоночника. Лечение производится с использованием ванн, аппликаций и компрессов, ингаляций, отваров трав и т.п. К сожалению, большинство публикаций на эту тему носят восторженно-оптимистический характер, хотя объективные критерии оценки эффективности лечения практически отсутствуют, препараты используются совместно с другими лекарствами, объем наблюдений явно недостаточен. Настораживает то, что авторы публикаций не точно понимают, с каким видом минерального сырья они работают. Об этом свидетельствуют используемые термины для его обозначения: «шунгит», «карельский минерал шунгит», «неизвестная углеродсодержащая порода шунгит», «шунгит представляет собой углеводород», «шунгит – горная порода, относимая к древнейшим антракосолитам» и т.д. и т.п. Шунгитоносные породы слишком разные по составу и свойствам даже в пределах одного месторождения, чтобы их, да еще в медицине, так не точно называть. Неясно, с чем связан оздоровительный эффект препаратов? Так, О.А. Рысьев (2000, с. 4) предполагает, что «...лечебные свойства наших шунгитовых вод и паст связаны с действием фуллеренов, а скорее сложных комплексов фуллеренов с различными металлами, в том числе и с железом», поскольку «...в составе этого необычного древнего углерода открыты фуллерены и фуллериты...». Ниже будет показано, что присутствие фуллеренов, а тем более фуллеритов, в ШВ можно считать весьма проблематичным. В ряде публикаций, прежде всего представителей НТЦ «Машэкология» и ООО «Минеральная продукция», не трудно разглядеть коммерческую рекламу. Как иначе воспринимать следующие фразы: «Свершилось чудо. ...Найдено природное, мягкое, безвредное средство, которое может значительно оздоровить каждую семью, ...остановить вымирание нации»? Или еще: «Имея шунгитовую пирамиду на рабочем столе, можно получить защиту от вредного воздействия компьютера, телевизора, факса ... от биополя неприятного и назойливого посетителя...» (Рысьев, 1997, с. 3). Шунгитоносные породы (максовиты), используемые названными

фирмами, поставлялись в основном с Зажогинского месторождения. Это высококремнистые породы, поэтому эффект возможного медицинского воздействия воды, настоянной на дробленном материале, может быть связан не с шунгитовым веществом, а с кремнеземом, при этом не исключено даже вредное влияние такой воды, о чем можно прочесть в книге О.А. Рысьева (2001, с. 133).

Наиболее строгие исследования выполнены на кафедре дерматовенерологии Санкт-Петербургской государственной медицинской академии им. И.И. Мечникова (Пирятинская и др., 2000). В группе из 125 человек, страдающих различными формами алергодерматозов (микробная экзема, диффузный нейродермит, атонический дерматит) отмечено выздоровление 66 человек (53%), улучшение состояния у 42 больных (34%), не наблюдалось оздоровительного эффекта у 12 больных (9%), у 5 больных отмечена непереносимость «шунгитовой» пасты и мази. Для лечения использовались: «шунгитовая» водная смесь в соотношении 1:3, 25%-я паста и «шунгитовая» мазь на вазелиновой основе.

Эти данные хорошо ложатся на известные «в народе» целебные свойства природных источников «Три Ивана» и «Царицин ключ» в Заонежье. Известно предание о том, что мать первого царя из рода Романовых, царица Ксения, сосланная Борисом Годуновым в Толвуйский погост, излечилась от многих «жестоких» болезней, именно благодаря родниковой воде источника, находящегося возле д. М. Царево. Н. Старцев приводит сведения об успешном лечении экземы у знакомых-геологов водой источника «Три Ивана» (Старцев, 1981), причем без рецидивов болезни в течение 6-12 лет, и предполагает, что лечебный эффект может быть связан с органическим веществом, вымываемым из шунгитоносных пород. В 1983 г. на базе Великогубской больницы в течение 17 дней проходили курс лечения водой источника «Три Ивана» больные экземой и нейродермитом (Поленов и др., 1986). У всех отмечено улучшение общего состояния и исчезновение проявлений болезни, правда, после возвращения в Петрозаводск у пациентов отмечены рецидивы. Исследование воды источника, выполненное Центральным институтом курортологии (г. Москва), (Поленов и др., 1986) показало, что, бальнеологически активные вещества в воде отсутствуют, воды являются инфильтрационными (атмосферными) неглубокой циркуляции. Учитывая геологию места, где расположен источник, можно сказать, что связь с шунгитоносными породами отсутствует.

Перспективы использования максовитов и шунгитов для промышленного получения фуллеренов. Большинство направлений использования максовитов и шунгитов относится к крупнотоннажным производствам – металлургия (!), строительные материалы (!) и т.п. Здесь очевидно некоторое противоречие. С одной стороны, породы характеризуются сочетанием многих уникальных свойств, однако, их массовое вовлечение, например, в доменное производство, не позволит в полной мере реализовать потенциальные качества пород. По этой причине сведения об открытии фуллеренов в антраксолите месторождения Шуньга были восприняты с большим энтузиазмом, поскольку появилась надежда на более эффективные технологии. Фуллерены были открыты П. Бусеком и др. в 1992 г. (Buseck et al., 1992) с помощью трансмиссионного электронного микроскопа высокого разрешения и масс-спектрометрии с лазерной десорбцией. Для исключения возможного образования фуллеренов под действием лазерного излучения (плотность энергии лазера, достаточная для образования фуллеренов из графита и каменного угля 10^8 Вт/см²), контрольные измерения были выполнены при плотности энергии 10^5 - 10^7 Вт/см² на образцах, предварительно термически обработанных при 350 °С в вакууме. При этих условиях фуллерены из графита не синтезировались. Содержание фуллеренов оценивалось как следовое

В 1993 г. фуллерены были выделены уже из максовитов Зажогинского месторождения (Холодкевич и др., 1993). Содержание фуллеренов оценивалось в 0,1 вес. % на породу. При анализе порода подвергалась измельчению, химической обработке неорганическими кислотами и органическими растворителями, а также термической обработке при температуре 100-800 °С. Выделенное из породы вещество осаждалось в виде пленок на охлаждаемые подложки из кристаллического кремния или плавленного кварца. Идентификация фуллеренов осуществлялась методами ИКС и масс-спектрометрии.

В ряде работ (Леманов и др., 1993; Парфенова и др., 1994; Lemanov et al, 1994) сделана попытка косвенного доказательства присутствия фуллеренов в антраксолитах и в шунгитовом веществе пород путем изучения электропроводности, теплопроводности, теплоемкости, термоэдс и коэффициента затухания ультразвуковых волн в диапазоне температур 77-400 К. Обнаруженные аномалии физических свойств при $T \cong 200$ К позволили авторам работы (Lemanov et al., 1994) высказать предположение о том, что, возможно, в антраксолите содержится не менее 10% фуллеренов, либо, что и шунгитовое вещество и фуллерены имеют близкие по своей природе дефекты. При этом первая возможность представляется авторам маловероятной.

Экстракция фуллеренов из максовита гексаном выполнена В.Ф. Мастеровым с соавторами (Masterov et al., 1994). Экстракт изучен методами жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии, а содержание фуллеренов C_{60} и C_{70} оценено в 10^{-4} вес. %. Для объяснения физических свойств максовитов и природы фуллеренов предложена (Kovalevsky et al., 1994; Зайденберг и др., 1996а; Zaidenberg et al., 1996) модель надмолекулярной структуры углерода. Это замкнутая глобула, стенки которой состоят из графитоподобных слоев. В центре глобулы – закрытая пора, на ее стенках находится сорбированная вода, остаточные битумоиды (углеводороды) и фуллереновые молекулы. Глобулы формируются из цепочечных углеводородов, которые на первой стадии сворачиваются в клубки, а затем при углекислотной модификации вещества образуются закрытые поры и фуллерены.

Первые сомнения в существовании фуллеренов в шунгитовом веществе высказаны в работе Т. Эббсена и др. (Ebesen et al., 1995). Для анализа использовалась лазерная масс-спектрометрия и термальная десорбция

ионов при 450 °С. Ни в одном из трех образцов фуллерены не обнаружены. Сделан вывод о том, что фуллерены, открытые П.Бусеком и др., вероятно, сформированы за счет возможного локального воздействия молний. В дискуссии (Buseck, Tsipursky, 1995) по поводу этих результатов, отмечается, что все же, несмотря на отрицательный анализ, преждевременно закрывать вопрос о присутствии фуллеренов в антракосолите, поскольку в других разновидностях антракосолитов или максовитов фуллерены могут быть обнаружены.

Не нашли фуллерены в антракосолите месторождения Шуньга Н.П. Юшкин (1994) и С.Ф. Винокуров и др. (1997). В работе Н.П. Юшкина условия анализа не указаны, а в исследовании С.Ф. Винокурова и др. использовалась предварительная обработка образцов органическими растворителями и последующий анализ экстрактов методами жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии; предел обнаружения составлял 10 г/т. Следовые количества фуллеренов отмечены только в толуольном экстракте из антракосолита (не выше $n:10$ ppb); в работе сделан вывод о возможном мантийном формировании фуллеренов.

Обнаружено присутствие фуллеренов в антракосолитах Нигозерского месторождения (Parthasarathy et al., 1998). Образец, предварительно обработанный кислотами, анализировался на масс-спектрометре, а также методами рентгеновской дифракции и ядерно-магнитного резонанса. Температура десорбции ионов при масс-спектрометрии 250 °С, энергия электронов 70 eV, ток 200 μ А; данные о концентрации фуллеренов отсутствуют.

Сенсационно прозвучали сведения, приведенные в работе В.А. Резников и др. (1998), о том, что содержание фуллеренов в максовите Зажогинского месторождения не ниже 0,5-1%. Этот вывод сделан на основе изучения электрохимически выделенных экстрактов. Использовались стеклянные электроды с проводящим слоем на основе окиси олова, ток 20-45 мА. Теоретические расчеты содержания фуллеренов (3-5%) в шунгитовом веществе (Полеховский, Резников, 1999; Резников, Полеховский, 2000), позволили авторам даже рассчитать прогнозные запасы (!) природных фуллеренов в Онежской структуре (1-3 млн. т).

В исследовании Н.Н. Рожковой и Г.В. Андриевского (2000) изучены водные коллоиды, полученные после ультразвуковой обработки порошка антракосолита (Шуньга) в воде с добавлением смеси толуол-изопропанол. Анализ раствора проведен методом масс-спектрометрии с плазменной десорбцией, ИКС и УВ-спектроскопии, концентрация фуллеренов в шунгитовом веществе составила 10^{-3} вес. %. Высказано предположение о том, что фуллерены в шунгитовом веществе существуют в виде их химических производных и прочных молекулярных комплексов и стабилизированы, вероятно, донорно-акцепторными связями.

Итак, получены как положительные, так и отрицательные результаты экспериментов по идентификации и выделению фуллеренов из шунгитового вещества. Можно предложить несколько объяснений этих данных. 1. Фуллерены имеют низкий кларк концентрации. 2. Не исключено, что фуллерены в незначительном количестве, зависящем от условий эксперимента, образуются в процессе анализа вещества. 3. Содержание природных фуллеренов в шунгитовом веществе высокое, но доля их извлечения – низкая, что объясняется несовершенством используемых технологий экстракции. 4. Эффективный синтез фуллеренов возможен из шунгитового вещества, имеющего лишь определенную молекулярную структуру.

Первое предположение фактически обосновано результатами исследований (Buseck et al., 1992; Юшкин, 1994; Ebesen et al., 1995; Винокуров, 1997), в которых предпринимались меры, исключаящие загрязнение проб искусственными фуллеренами, а также их синтез в процессе анализа. В пользу этой гипотезы можно привести также низкое содержание фуллеренов в антракосолите из подушечных лав Богемского массива (0,2 г/т), который можно считать генетическим и структурным аналогом антракосолитов Карелии (Jehlicka, Frank, 2000).

По мнению авторов работ (Резников и др., 1998; Полеховский, Резников, 1999; Резников, Полеховский, 2000), низкий выход фуллеренов можно объяснить фрактальной поверхностью частиц шунгитового вещества, за счет чего обработке подвергается не более 10% исследуемой массы вещества. Для повышения выхода фуллеренов использовалось фотостимулирование, которое могло привести к их синтезу в. Теоретическая оценка концентрации фуллеренов в шунгитовом веществе базируется на модели строения глобул, предложенной в работах (Kovalevsky et al., 1994; Зайденберг и др., 1996a; Zaidenberg et al., 1996), а доказательством присутствия фуллереновой фазы служит известный дефицит истинной плотности шунгитового вещества по сравнению с графитом, близость ИК-спектров ШВ и спектров димеров C_{60} в оболочке KCl, а также резкое отличие теплопроводности антракосолита и стеклоуглерода, объясняемое наличием многочисленных центров рассеивания тепловых колебаний, т.е. фуллеренов.

В пользу четвертого гипотетического положения свидетельствуют данные по искусственному синтезу фуллеренов (Елецкий, Смирнов, 1995): получены хорошие результаты на органических веществах, имеющих мезофазное состояние, например, на продуктах пиролиза (при 400 °С) гидрогенизата бурого угля. Поскольку шунгитовое вещество имеет признаки мезофазного состояния и надмолекулярную структуру, аналогичную жидкокристаллическим веществам (Khavary-Khorosany, Murchison et al., 1979), то вполне возможен синтез фуллереноподобных кластеров углерода в относительно «мягких» условиях по сравнению с графитом.

Из этого краткого обзора следует вывод о том, что перспективы получения фуллеренов в промышленных масштабах из максовитов и шунгитов гипотетически могут быть связаны лишь с их синтезом. Не исключено также, что технология синтеза фуллеренов из ШВ может быть более эффективной по сравнению с производством их из графита. Вероятно, не все разновидности пород можно будет рассматривать в качестве сырья для получения фуллеренов.

ОПРОБОВАНИЕ МЕСТОРОЖДЕНИЙ МАКСОВИТОВ И ШУНГИТОВ

Пригодность максовитов и шунгитов для того или иного технологического направления определяется в процессе их опробования. Технические условия на сырье предусматривают определение основных показателей качества: содержание ШВ ($C_{св.}$), SiO_2 , Al_2O_3 , P, S. Эти данные получают по керну скважин, отбираемому на всю мощность пересечения скважиной максовитов, если она больше 4 метров. Обычная длина интервалов опробования, включаемого в рядовую пробу, составляет 2 метра; участки, где визуальны различимы литологические типы пород, а также зоны контактов с габбро-долеритами опробуются секциями меньшей длины.

Обработка отобранных проб керна включает следующие операции: дробление на щековой дробилке (до размера частиц, равного 5 мм), просеивание (3 мм), дробление на валковой дробилке (3 мм), перемешивание и сокращение, просеивание (1 мм), дробление на валковой дробилке (1 мм), просеивание (1 мм), перемешивание и сокращение до веса в 1,2 кг, перемешивание и сокращение до 0,3 кг, отбор пробы на анализ весом 0,1 кг и дубликата – 0,2 кг.

Содержание углерода определяют одним из способов, описанных в этом разделе. Содержание SiO_2 , Al_2O_3 , P, S определяют методами мокрой химии или рентгенофлуоресцентным методом. Для изучения вещественного состава кондиционного (по основным показателям) сырья выполняется полный химический анализ типичных для месторождения проб и определяется содержание естественных радиоактивных элементов (U, Th, K) для последующей радиационно-гигиенической оценки сырья. Дополнительно изучают текстурно-структурные особенности максовитов по шлифам в контуре подсчета запасов, определяют молекулярную и надмолекулярную структуру ШВ, физические свойства, важные для ряда технологий использования пород (энергию активации углерода, электрическое сопротивление и др.). При разведке месторождений опробуют и вмещающие породы с целью определения возможности их попутного использования, например, базальтов в качестве ценного петругрического сырья и строительного материала.

На заключительной стадии разведочных работ проводится отбор технологических проб и их испытание в производственных условиях.

Промышленная классификация максовитов и шунгитов

Максовиты и шунгиты представляют собой полезное ископаемое высокой ценности. Для одних направлений использования основным полезным компонентом является углерод, для других - кремнезем. В ряде производств другие компоненты пород могут быть либо балластом, либо вредной примесью. Так, требования на сырье для производства ферросплавов ограничивают содержание Al_2O_3 , а для производства фосфора – оксидов железа. Следовательно, по вещественному составу наибольшую практическую ценность представляют максовиты и шунгиты с максимальным содержанием углерода и кремнезема. Отмеченные ранее генетические особенности ШВ и алюмосиликатов (слюд) предопределяют возрастание вредных компонентов и снижение кремнезема с ростом содержания углерода. Поэтому при оценке сырья определяют модульные характеристики - относительное содержание того или иного оксида, приходящееся на 1% углерода. Это дает возможность сравнивать качество пород независимо от содержания углерода, поскольку породы с одинаковыми модульными характеристиками, но с различным соотношением углерода и кремнезема могут быть равноценным сырьем. Породы с высоким содержанием вредных примесей могут оказаться пригодными для использования, вследствие высокой концентрации в них углерода, при этом снижение содержания вредных примесей до требуемого уровня может быть произведено в производственном процессе за счет подшихтовки кварцита. Поскольку минеральными компонентами породы являются углерод (C), кварц (Кв) и сложные силикаты (L), т.е. $C + Кв + L = 100\%$, тогда содержание Кв = $100\% - (C + L) = 100\% - C(1 + L/C)$.

С учетом особенностей вещественного состава максовитов и шунгитов, их практической значимости, соответствия требованиям, разработанным для различных направлений практического использования, Ю.К. Калининым создана промышленная классификация максовитов и шунгитов (табл. 37). Содержание углерода в породах I и II промышленного сорта должно быть не ниже 20%. Объединение в единый сорт максовитов и шунгитов произведено по двум причинам. Во-первых, породы имеют близкие модульные характеристики и потому являются равноценным технологическим сырьем для большинства потенциальных потребителей. Во-вторых, породы с калиевой специализацией минерального вещества стратиграфически приурочены к одним и тем же горизонтам второй пачки верхней подсвиты заонежской свиты и даже слагают в единые тела и пласты. При этом шунгиты на месторождениях купольного типа (Максовский тип) составляют небольшую долю в общем объеме пород I сорта, а их отдельная отработка затруднена. Объединение указанных пород в единый сорт практически не отражается на технологической схеме производства. Использование пород в процессах, где требуется обеспечение стабильного отношения углерод/кремнезем, например, максовитов с содержанием углерода от 20 до 45% или шунгитов в производстве ферросплавов и фосфора, неизбежно потребует корректирования состава шихты путем дополнительного введения либо кварцита, либо кокса.

Шунгиты с натриевой специализацией минерального вещества отнесены ко II сорту, поскольку до настоящего времени не выявлено значительных запасов этих пород. Они встречаются совместно с максовитами такой же специализации и составляют обычно незначительную долю от общих запасов. Предполагается, что отдельная отработка их невозможна.

Таблица 37. Промышленная классификация маковитов и шунгитов (по: Калинин, 1984)

Сорт	Название породы	Вещественный состав					Условия залегания и распространенность	Направления практического применения
		Углерод	Al ₂ O ₃ / FeO+ Fe ₂ O ₃	Алюмо- силикты	SiO ₂ свободн.	SiO ₂ Общ.		
1	Максовит Шунгит К преобладает над Na	Не менее 20	Менее 0,20	Не более 0,85 С	Не менее 100-1,85 С	Не менее 100-1,35 С	Линзы мощностью до 70 м в породах Заонежской свиты. Субсогласные тела с максимальной мощностью до 6 м	1) заменитель кокса и кварцита в производстве ферросплавов, фосфора, литейного и синтетического чугуна, цветных металлов; 2) заменитель графита в противопожарных красках; 3) катализаторы и носители катализаторов в реакциях органического синтеза; 4) адсорбент при очистке сточных вод от органических примесей; 5) коррозионностойкий футеровочный материал
2	Максовит Шунгит Na преобладает над К	То же	0,20-0,80	Не более 4 С и не менее 0,85 С	Не менее 100-5 С и не более 100-1,85 С	Не менее 100-2,60 С и не более 100-1,35 С	Краевые части купольных залежей; слои мощностью до 5 м верхней части разреза заонежской свиты	В тех же направлениях, что и сорт 1, исключая пп. 1 и 5

Примечание. С – содержание углерода (С_{св}).

Приведенные в табл. 37 требования к вещественному составу сырья являются наиболее общими. Требования конкретных потребителей могут частично удовлетворяться, например, путем отгрузки сырья из разных карьеров (Загогинское и Максовское месторождения), либо путем поисков, разведки и последующей разработки месторождений с определенными свойствами.

Химические методы анализа на углерод

Углерод в шунгитоносных породах является основным полезным компонентом, который в ряде производств жестко нормируется, поэтому главная задача опробования месторождений состоит в определении содержания углерода (ШВ).

Для оценки содержания органического вещества (углерода) каменных углей, лигнитов, горючих сланцев, продуктов их обогащения, коксов и шунгитоносных пород определяют их зольность - массовую долю остатка после медленного озоления пробы. Порядок анализа регламентирует ГОСТ № 11022-90 (Методы., 1991): пробу нагревают на воздухе до температуры (815 ± 10) °С и выдерживают при этой температуре до постоянной массы, зольность рассчитывают по массе остатка после прокаливании. Повторяемость результатов должна быть не более 0,2% (абс.) при зольности менее 10% и 2,0% – при зольности более 10%. Для контроля анализируют пробу в разное время в одной лаборатории, одним исполнителем, на одном оборудовании. При работе с одной пробой в двух различных лабораториях воспроизводимость данных не должна превышать 0,3% (абс.) при зольности менее 10% и 3,0% - при зольности более 10%.

Можно оценивать содержание углерода (С_{орг}), входящего в состав ШВ, по величине потерь при прокаливании (ппп), определяемой в процессе озоления проб. Действительно, в ппп входят свободная и связанная вода, сорбированные газы (СО₂), сульфидная и органическая сера, ШВ. Если принять, что состав ШВ для серии изучаемых проб постоянен, то, определив расчетным путем содержание воды, СО₂, S, можно найти концентрацию ШВ или С_{орг}. Этот аналитический прием довольно долго использовался при изучении шунгитоносных пород (Шунгиты Карелии., 1975). Очевидно, что метод обладает кажущейся простотой. Точность его невысока, поскольку суммарная ошибка включает ошибки определения всех переменных, входящих в расчетную формулу для С_{орг}. Кроме того, при прокаливании могут частично улетучиваться щелочи и, наоборот, возможны реакции, приводящие к увеличению массы зольного остатка, например, при восстановлении соединений железа.

Определение С_{орг} в твердых каустобиолитах и в породах с рассеянными формами ОВ наиболее часто ведут химическими методами. В их основе лежат способы мокрого окисления или сжигания образца в токе кислорода с последующим весовым или газометрическим определением СО₂. Предварительно из породы удаляют карбонаты путем обработки соляной кислотой.

При детальной разведке месторождений Максово и Загогино применялся химический метод с мокрым окислением углерода (Михайлов и др., 1985). Он включает обработку пробы 10%-й HCl, кипячение 15-20 мин., сорбцию выделяющегося диоксида углерода аскаритом, окисление углерода хромовым ангидридом в серноокислом растворе. Массовая доля $C_{орг}$ рассчитывается по формуле (в %): $C_{орг} = C_{\Sigma} - C_{карб}$, где: $C_{\Sigma} = m/m_1 \cdot 0,2729$, m – суммарное увеличение массы сосуда с аскаритом, m_1 – масса исходной навески; $C_{карб} = m(CO_2)_{карб} \cdot 0,2729/m_1$ – массовая доля карбонатного углерода, полученная на первом этапе анализа; коэффициент 0,2729 – переводной от массы CO_2 к массе $C_{карб}$. Допустимые расхождения в определении $C_{карб}$ и $C_{орг}$ приведены в табл. 38; ошибки анализа максовитов – в табл. 39.

Таблица 38. Допустимые ошибки определения $C_{св}$, %

Содержание двуокиси углерода	Допустимое расхождение, отн.	Содержание углерода, абс.	Допустимые расхождения, отн.
4-40	8-2,5	1-15,0	15-5
2-4	20-8	0,5-1,0	25-15
0,4-2	40-20	0,1-0,5	50-25

Таблица 39. Расхождения результатов внутреннего контроля одной пробы (а) и разных половинок керна (б)

Класс содержаний $C_{св}$, %	а		б	
	Кол-во проб	Отн. среднекв. случ. погрешность, S_r , %	Кол-во проб	Отн. среднекв. случ. погрешность, S_r , %
5-20	35	3,09	44	10,7
20-30	42	2,0	20	4,63
30-50	35	1,36	46	3,11

Примечание. Приведено по данным работы: Купряков, Михайлов, 1988. Анализы выполнены в Карельской поисково-съемочной экспедиции ПГО «Севзапгеология» (Петрозаводск).

Эти ошибки характеризуют повторяемость результата, получаемого в одной лаборатории, на одном оборудовании (табл. 39, а). При анализе проб, приготовленных из второй половины керна, выявлены ошибки воспроизводимости, возникающие за счет неравномерного распределения ШВ в породе (табл. 39, б). Таким образом, случайная ошибка анализа в основном зависит от характера распределения углерода в породе.

Систематическая ошибка метода выявлена при сопоставлении данных, полученных в разных лабораториях (табл. 40, внутренний контроль). Видно, что систематическая ошибка метода очень низкая. Для выявления истинной систематической ошибки был проведен внешний и арбитражный контроль (табл. 40).

Таблица 40. Данные внутреннего, внешнего и арбитражного контроля результатов химического определения $C_{орг}$

Класс содержаний $C_{орг}$, %	Внутренний контроль		Внешний контроль				Арбитражный контроль		Отн. сист. расхождение между внешним и арбитражным контролем, %
			1-й		2-й				
	Кол-во проб	Отн. сист. расх., %	Кол-во проб	Отн. сист. расх., %	Кол-во проб	Отн. сист. расх., %	Кол-во проб	Отн. сист. расх., %	
5-25	32	0,89	50	-9,14	43	-5,18	12	-5,03	-0,07
25-33	38	0,78	36	-7,21	42	-7,47	34	-5,54	0,05
33-45	33	0,57	26	-6,03	30	-4,85	19	-3,16	-0,81

Примечание. Внутренний контроль выполнен в химической лаборатории ПГО «Севзапгеология» методом мокрого химического окисления, внешний и арбитражный контроль – методом сжигания пробы в токе кислорода в лаборатории ПГО «Полярноуралгеология» и ВСЕГЕИ (Михайлов, Купряков, 1985).

Контроль выявил статистически значимую систематическую ошибку. Это закономерно, поскольку в качестве арбитражного метода был применен другой химический метод. Его порядок определяется ГОСТ 2408.1-88 (Методы..., 1989) (ранее ГОСТ 6389-81): навеска сжигается в быстром токе кислорода в присутствии твердого окислителя (оксид Си или Ст); содержание $C_{орг}$ определяется гравиметрически по количеству образовавшегося диоксида углерода. До начала анализа определяется количество диоксида углерода карбонатов по ГОСТ 13455-91 (Методы..., 1992) путем обработки пробы соляной кислотой и взвешивания образовавшегося CO_2 . Арбитражный контроль доказал наличие отрицательной систематической ошибки во всех классах содержания углерода. Можно предполагать, что причина этого в том, что часть углерода в процессе мокрого окисления переходит не в CO_2 , а в метан или угарный газ, которые впоследствии не улавливаются, а значит и не учитываются. Не исключено также и то, что из-за чрезвычайно дисперсного природного состояния как ШВ, так и минеральных частиц затрудняется удаление карбонатов и окисление $C_{орг}$

за счет эффектов взаимного обволакивания. Арбитражный метод в меньшей степени зависит от такого рода причин, поскольку при сжигании пробы большинство минералов разлагается. Метод мокрого окисления в принципе не должен применяться для определения $C_{орг}$ пород, прошедших стадию диагенеза, что объясняется трудной окисляемостью высокоциклических конденсированных органических соединений (Корчагина, Четверикова, 1976).

Термография

В 60-70-е гг. для определения $C_{орг}$ твердого топлива и рассеянных форм углерода активно использовался термический анализ. Выгорание ШВ начинается при температуре 420-550 °С и заканчивается при 700-850 °С (Шунгиты Карелии., 1975). Максимум экзоэффекта приходится на интервал 650-700 °С. Такие вариации температур обусловлены разнообразием структурной упорядоченности ШВ и, вероятно, составом пород. Экзоэффект ШВ находится в температурном интервале разложения железисто-магнезиальных хлоритов и доломитов (эндоэффекты при 550-610 и 720-870 °С). Следовательно, для количественного определения $C_{орг}$ необходимо проводить предварительный нагрев пробы в вакууме или в инертной атмосфере до температуры не менее 900 °С, при которой заканчивается потеря кристаллизационной воды хлоритов и диссоциация карбонатов. Предварительная термообработка проб необходима и для исключения влияния сульфидов (пирита), экзопики которых также находятся в интервале температур выгорания ШВ (для пирита 390-700 °С). Некоторую ошибку в результаты анализа может внести кварц (эндоэффект при 573 °С), отражающий переход низкотемпературной формы в высокотемпературную. Из других возможных причин ошибок термического количественного анализа необходимо отметить: влияние состава, структуры, дисперсности, теплоемкости, теплопроводности изучаемого вещества; зависимость данных от условий получения термограмм – скорости нагревания, величины навески, плотности набивки вещества в тигле и др. (Иванова и др., 1974).

В Институте геологии Карельского НЦ РАН разработана методика количественного определения ШВ с использованием венгерского дериватографа Q-1500D (Шунгиты Карелии., 1975). Метрологические характеристики термографии приведены в табл. 41. Метод сравнения – химический с мокрым окислением углерода. Для изученного класса содержаний $C_{св}$ (до 20%) воспроизводимость (повторяемость) термического метода значительно хуже, чем химического. Следовательно, в этом анализе существуют методические ошибки, возникающие, скорее всего, за счет пробоподготовки. Кроме случайной погрешности, выявленной при сопоставлении данных двух серий измерений, обнаружена значимая систематическая ошибка. Сопоставление данных термографии с данными химического анализа проведено отдельно для шунгитоносных пород с относительно малыми концентрациями Fe_2O_3 и CaO (<5%) и большими (>5%). Систематическая ошибка анализа не зависит от класса содержаний углерода и от уровня содержаний Fe_2O_3 и CaO , термический анализ завышает результаты определения $C_{св}$. Случайная ошибка растет при увеличении содержаний Fe_2O_3 и CaO .

Метод сожжения проб в токе кислорода и термография не являются экспрессными: методом сухого сожжения можно определить 10–12 проб за смену, методом термографии – 2–3 пробы за смену.

Таблица 41. Некоторые метрологические характеристики термографии

а) Воспроизводимость

Серия измерений (n = 32)	Среднее содержание $C_{св}$, %	Абс. сист. расхождение, %	Среднекв. откл., % абс./отн.	Коэфф. Стьюдента
1	19,53	-0,94	1,32/6,95	3,24
2	18,58			

б) Сходимость с данными химического анализа (метод мокрого окисления $C_{св}$)

Характеристика	Класс содержания $C_{св}$, %			
	0-50	0-15	15-50	0-20
	Содержание Fe_2O_3 и CaO			
	<5%		>5%	
Среднее, %	22,49 (23,46)	7,62 (8,38)	31,4 (32,5)	19,56 (19,13)
Абс. сист. расхождение	0,97	0,76	1,1	0,43
Абс. ошибка, %	1,38	1,28	1,45	1,65
Отн. ошибка, %	6,03	15,9	4,53	8,55
Коэфф. Стьюдента	4,53	2,23	3,96	2,15
Кол-во проб	64	24	40	133

Примечание. а) Анализ проведен в лаборатории шунгитов Института геологии КарНЦ РАН по одной и той же пробе, одним оператором, в разное время. Измерения второй серии проведены по зашифрованным пробам; б) В скобках – данные химического анализа.

Методы ядерной геофизики при опробовании маковитов

Шунгиты и маковиты иногда называют метаморфизованными горючими сланцами и даже включают в классификации твердых каустобиолитов (Муратов, 1961). Аналогия между маковитами и горючими сланцами (ГС) очевидна при сравнении состава их минеральной основы. В горючих сланцах она может быть преимущественно кремнистой, алюмосиликатной, карбонатной. Зольность горючих сланцев составляет 32–84%. Основным отличием маковитов от ГС является состав ШВ и ОВ сланцев. Для ГС пределы содержания углерода 56–82%, водорода 5,8–11,5%, кислорода 5–18%, азота – до 5%, серы – 1,5–9%. Стабильность состава ШВ несопоставимо выше: для антраксолитов пределы содержания углерода 93,0–98,8%, водорода 0,25–3,6, азота 0,7–0,82, кислорода 0,15–5,5 и серы 0,20–0,83%. Такой состав ближе всего к ОВ антрацитов. Правда, антрациты содержат существенно меньшее золь (7–13%), а состав золь характеризуется большим содержанием Al_2O_3 (до 27%) и Fe_2O_3 (до 29%). Итак, если рассматривать маковиты в качестве объекта исследований геофизики, то необходимо иметь в виду, что их аналогия с ГС и углями не полная, однако она помогает при разработке способов анализа на углерод.

Прямой анализ на углерод, например, рентгенофлуоресцентный, затруднен по техническим причинам: энергия К-излучения углерода всего 0,277 кэВ, выход флуоресценции – 0,001, толщина анализируемого слоя – 0,00002 мм, анализируемый объем – около 0,014 мм³. Метод обладает низкой представительностью из-за малого анализируемого объема, результаты зависимы от случайного загрязнения поверхности. Из прямых инструментальных методов анализа вещества на углерод в качестве потенциальных можно назвать, например, метод неупругого рассеяния быстрых нейтронов. Энергия гамма-квантов неупругого рассеяния нейтронов для углерода равна 4,43 МэВ, а для элементов минеральной основы пород (Al, Si, S, Ca, Fe) – менее 3 МэВ, поэтому метод отличается хорошей избирательностью. В экспериментальных работах (Martin et al., 1964; Пак, Старчик, 1981;) погрешность определения углерода в угле составила 0,5% при среднем содержании его в пробах 10% (Пак, Старчик, 1981), по другим данным – 0,7% в диапазоне содержания – до 9% (Martin et al., 1964). Прямые методы для определения углерода дают сведения о суммарном количестве углерода в породах, т.е. о $C_{орг}$ и $C_{карб}$. Поскольку на месторождениях переходы между бескарбонатными и карбонатсодержащими шунгитоносными породами обычно постепенные, то без дополнительной информации хотя бы о типе анализируемой породы методы не дадут требуемого результата.

Можно использовать нейтронные методы определения основных элементов минеральной основы пород – Al, Si и Fe, а содержание углерода получать расчетным путем. Так, зольность углей определяется методом радиационного захвата тепловых нейтронов (Clayton et al., 1983; Старчик и др., 1985) со среднеквадратической ошибкой 1,4–2,8% (абс.) при среднем содержании золь 30,8%. На результаты измерений оказывают влияние плотность пород, содержание водорода, элементный состав горючей и негорючей частей угля, физические условия измерений, например, состояние стенок скважин и др. Ошибки определения зольности уменьшаются при применении расчетных уравнений, выведенных для конкретного пласта (залежи). По данным работы Г.С. Возжеников и др., (1968) погрешность определения золь углей нейтронно-активационным анализом составляет 1,5% (абс.) при зольности – 30–65%.

При изучении углей и ГС широко используется гамма-гамма-методы (ГГМ) для определения их плотности или зольности. При определении плотности используют жесткое излучение, поскольку плотность зависит от состава минеральной и органической составляющих. Иногда по плотности можно достаточно точно определить зольность. Так по данным работы Л.П. Старчика и Ю.Н. Пака (1985) абсолютная среднеквадратическая ошибка определения зольности по уравнению регрессии связывающему плотность и зольность угля, составила 3,1% в диапазоне ее значений от 1 до 40%, или 4–5% для антрацитов с зольностью 0–30% (Уткин, 1975). Точность определения $C_{св}$ в шунгитоносных породах этим методом ниже, так как породы с разной минеральной основой (карбонатные, бескарбонатные, с примесью туфогенного материала) имеют разные уравнения регрессии, связывающие $C_{св}$ и плотность (см. рис. 21).

Для изучения вещественного состава пород гамма-гамма методом применяют мягкое гамма- и рентгеновское излучение с энергией до 100 кэВ. Определение золь в углях основывается на зависимости эффективного атомного номера ($Z_{эфф}$) угля от содержания и состава золь – с одной стороны, и на зависимости интенсивности рассеянного излучения от $Z_{эфф}$ – с другой. Точность определения зольности может быть обеспечена лишь в случаях, когда состав золь (и органической части угля) выдержан. На практике это условие наблюдается лишь для отдельных залежей (пластов) угля и обычно не выполняется для ГС. По этой причине измерения интегрального потока рассеянного излучения используют лишь при исследовании скважин, особенно при изучении высокозольных углей и ГС (Уткин, 1975; Макаров, Лебедев, 1984;), например, в варианте, называемом микроселективным гамма-гамма методом.

В ряде вариантов ГГМ снижение влияния Fe и Ca обеспечивается выбором энергии излучения менее 7,11 кэВ (Rhodes, 1962, Rhodes et al., 1966). В этом случае сохраняется некоторая зависимость от Ca и усиливается от S. При снижении энергии излучения возрастает влияние размера частиц пробы. Характерна инверсионная зависимость чувствительности от энергии излучения. Максимум чувствительности для углей приходится на 10–20 кэВ, причем с увеличением зольности он сдвигается в сторону более жесткого излучения. При увеличении $Z_{эфф}$ золь чувствительность метода увеличивается. Обычно для определения зольности углей используется источник ^{238}Pu . Влияние железа устраняется либо за счет эффекта компенсации (когда измеряют рассеянное излучение и некоторую долю флуоресцентного излучения Fe), либо путем коррекции измерений рассеянного

излучения на содержание железа, определяемого по его флуоресценции. При зольности угля, например, от 14 до 28% ошибка ее определения составила 0,81% (Boyce et al., 1977). При содержании СаО в золе более 3% необходимо компенсировать и его влияние. На результаты определений зольности оказывает влияние плотность пробы: ее изменение на 1% ведет к увеличению ошибки на 0,05% золы.

Интегральные варианты гамма-гамма-метода

Определение $C_{св}$ в керне максовитов гамма-гамма-методом впервые выполнено в 1985 г. (Филиппов и др., 1986) с источником ^{241}Am . Среднеквадратическая ошибка определения $C_{св}$ составила 3,4% при среднем содержании его около 30%, воспроизводимость 0,21%.

В экспериментальной работе с источником ^{238}Pu регистрировалась скорость счета в трех дифференциальных окнах, соответствующих излучению $K_{\alpha}\text{Ca}$, $K_{\alpha}\text{Fe}$ и рассеянному излучению источника ^{238}Pu . Наличие в составе пород 3% FeO приводит к ошибке определения $C_{св}$ только по интенсивности рассеянного излучения, равной 19% ($C_{св} = 30\%$); добавление 5% СаО приведет к ошибке анализа, равной 13%. Учет влияния железа и кальция позволяет получить приемлемые по точности результаты анализа (табл. 42). Абсолютная ошибка воспроизводимости $S_{я-я} = 0,73\%$, относительная $S_r = 2,76\%$.

Таблица 42. Сопоставление результатов опробования максовитов

Параметр	Геологическое опробование	Ядерногеофизическое опробование с ^{238}Pu
Среднее содержание $C_{св}$, %	22,05	22,31
Коэффициент вариации, %	57,73	57,93
$S_{я-я}$, % (абс.)		1,87
S_r , % (отн.)		8,78
Коэффициент Стьюдента		0,54

Примечание. $S_{я-я}$ – среднеквадратичное расхождение между ядерногеофизическим и геологическим (химическим) опробованием; S_r – относительная ошибка.

Возможности гамма-гамма-метода изучены также с помощью рентгеноспектрального анализатора БАРС-3, в котором применена рентгеновская трубка с германиевым анодом ($\text{Ge } K_{\alpha} = 9,85 \text{ кэВ}$). Для повышения чувствительности метода дополнительно использовался цинковый селективный фильтр, позволяющий уменьшить вклад когерентной составляющей в интегральный поток рассеянного излучения. Относительная среднеквадратичная ошибка составила 9,18%, воспроизводимость – 2,1% при среднем содержании $C_{св}$ 24,8%.

Способ определения $C_{св}$ по отношению интенсивностей когерентно и некогерентно рассеянного мягкого рентгеновского излучения

Известное по публикациям первое применение отношений (R) рассеянного излучения для определения зольности бурых углей Подмосковского бассейна относится к 1978 г. (Мейер и др., 1979). В работе использовался источник ^{109}Cd и Si(Li)–полупроводниковые детекторы, имеющие разное энергетическое разрешение. При зольности углей от 5 до 90% (среднее около 40%) минимальная среднеквадратическая ошибка определения золы составила 2,5%.

Дейл Л.С. и Мэйтюлиса К.И. (Dale, Matulis, 1987). Они выполнили расчеты отношений $R(Z)$ в зависимости от атомного номера рассеивателя (Z) для K-излучения хрома (5,4 кэВ) и провели измерения на углях с содержанием минерального вещества от 2,85 до 42,27%, используя прецизионный рентгеновский спектрометр. Показано, что с повышением содержания минеральной компоненты чувствительность метода растет. Наименьшее влияние на точность определений оказывают вариации элементов, из которых главным образом и состоит минеральная часть углей: Mg, Al, Si, S. Несколько большее влияние оказывают Ca и Fe, однако с ростом содержания минерального вещества это влияние уменьшается.

Расчеты $R(Z)$ для главных породообразующих минералов максовитов показывают (Филиппов, 1990а) (табл. 43), что кварц, хлорит, серицит, тальк, полевошпат и доломит по величине R отличаются незначительно. Следовательно, вариации их содержания не будут оказывать большого влияния на точность определения $C_{св}$, тем более что основным минералом, даже карбонатных разновидностей максовитов, является кварц.

Максимальные отношения рассеянного излучения характерны для пирита. Концентрация пирита в максовитах редко достигает 10%, средняя не превышает 0,7% (коэффициент вариации 64%). Поскольку между суммарным Fe и пиритом существует тесная корреляционная связь (коэффициент линейной корреляции 0,86), то поправки могут быть рассчитаны на основании измерений содержания Fe, например, по его флуоресцентному излучению.

Таблица 43. Значения отношений когерентного и некогерентного рассеянного излучения для основных минералов максовитов (энергия излучения Ni K α , $\theta = 105^\circ$)

Минерал	R(Z)	Минерал	R(Z)
Шунгит: C _{св}	0,71	Доломит	2,55
Кварц	2,95	Кальцит	3,22
Хлорит	2,81	Тальк	2,77
Серицит	3,06	Пирит	7,18
Полевой шпат	3,2		

Для анализа максовитов использовалась аппаратура СПАРК-1 и БАРС-3 с рентгеновскими трубками, имеющими соответственно Ni- и Ge-аноды. В анализаторе БАРС-3 некогерентная составляющая рассеянного пробой излучения выделялась с помощью Zn-фильтра и Cu-мишени, когерентная – с помощью Ga-фильтра и Zn-мишени (Филиппов, Ромашкин, 1996).

Результаты сопоставления измерений контрольной выборки с Ni-анодом и данными геологического опробования приведены в табл. 44. Погрешность анализа, обусловленная статистической, аппаратурной (нестабильность во времени) ошибкой, ошибками пробоподготовки составила: абсолютная среднеквадратическая ошибка 2,6% C_{св}, относительная – 7,4%. Воспроизводимость анализа равна 0,56% C_{св} (2,8% отн.), в нее входит статистическая ошибка, равная 1,6% (отн.) при времени измерений, равном 80 с.

Таблица 44. Сопоставление результатов геологического и ядерногеофизического опробования максовитов (n=40, K α Ni)

Вид опробования	X, %*	V, %	t	S _{я-г} %	S _г	r
Геологическое	25.6	38.6	0.65	2.25	8.8	0.95
Ядерногеофизическое	25.4	35.6				

Примечание. X – среднее содержание C_{св}; V – коэффициент вариации; t – коэффициент Стьюдента; S_{я-г} = (C_г - C_я)/2n; S_г = S_{я-г}/C; C = (C_г + C_я)/2; C_г – содержание C_{св} по данным геологического опробования; C_я – содержание C_{св} по данным ядерногеофизического опробования; r - коэффициент линейной корреляции.

Глава 3.

ШУНГИТОНОСНЫЕ ПОРОДЫ КОНДОПОЖСКОЙ СВИТЫ – МЯГРОЗЕРИТЫ И НИГОЗЕРИТЫ

В разделе «Экскурс в раннюю историю открытия, изучения и практического использования шунгитоносных пород» гл.1 уже упоминалось, что шунгитоносные породы кондопожской свиты (аспидный сланец, аспид) с начала 18-го века использовались при строительстве Санкт-Петербурга. Из нигозерского сланца изготавливались чаши для фонтанов Летнего сада; вставки в мозаичных полах Казанского собора; полированным сланцем облицована нижняя часть стен («плинт») по всему периметру Исаакиевского собора, исключая иконостас; бюст автора и строителя этого собора, О. Монферрана, выполнен из пород, использованных при строительстве, в том числе из аспидного сланца сделан воротник мундира; вставки пола в зале Юпитера в Новом Эрмитаже; в небольшом количестве сланец использовали при отделке мавзолея В.И. Ленина (Булах, Абакумова, 1987; Зискинд, 1989). В районе действующего в настоящее время Кондопожского шунгитового завода, специализирующегося на выпуске щебня для производства шунгизита, с 1803 г. были организованы каменоломни для ручной добычи шунгитоносных сланцев (нигозеритов). Добывались бруски и плиты, которые при полировке дают однотонный, матовый, глубокий, черный цвет.

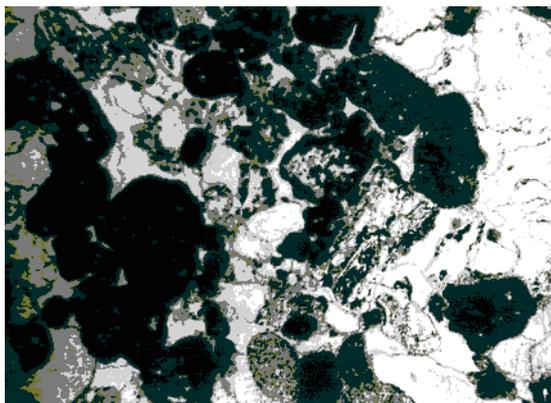
По слоистости породы разных горизонтов раскалываются на плиты толщиной 10-15 см, либо 2-5 см. Механическая прочность сланца (1500 кг/см²) и морозостойкость позволяют его использовать в качестве облицовочного камня не только для помещений, но и для наружной отделки зданий, тем более, что некоторые из плоскостей сланца имеют естественный характерный рисунок – знаки ряби древнего морского бассейна. В г. Петрозаводске нигозериты использовались для отделки Финского театра и кинотеатра «Калевала»; поколи многих зданий облицованы необработанным сланцем, он также широко присутствует в оформлении пешеходных дорожек и ступеней уличных лестниц.

По данным А.В. Рылеева (1981), на Нигозерском месторождении можно получить блоки для последующей распиловки объемом до 0,24 м³ и с максимальным выходом до 49%. Отдельные плиты сланца по площади достигают 1 м² при толщине от 3-5 до 20-30 см. Добыча таких плит возможна только путем ручной разборки. Грубозернистые туфопесчаники, вскрытые карьером, могут давать при взрывных работах блоки объемом до 1,4 м³. Производство заготовок для изготовления полированных изделий возможно малыми предприятиями после изучения спроса на подобную продукцию. Сходные по площади и толщине плиты можно получать также при разработке Мягрозерского месторождения шунгитоносных сланцев.

Некоторые из шунгитоносных пород кондопожской свиты при обжиге превращаются в легкие пористые гранулы (шунгизит), являющиеся хорошим строительным материалом. Наиболее ценные по качеству породы локализованы в нижней части свиты. Ниже приводятся характерные признаки основных разновидностей пород, слагающих разрезы месторождений шунгизитового сырья.

ПЕТРОГРАФИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАЗРЕЗОВ КОНДОПОЖСКОЙ СВИТЫ

Туфогенные песчаники пачки А (см. раздел «Стратиграфическая приуроченность шунгитоносных пород» гл.1, рис. 3) – породы черного и темно-серого цвета с неясной горизонтальной, реже косой, слоистостью. Структура пород литокристаллокластическая, литокластическая, псаммитовая. Петрографический состав: обломки горных пород и минералов (до 80%) –шунгитоносные породы, порфириты, базальты, микрокварциты, основное стекло, кварц, карбонат, очень редко – пироксен. В составе цемента – хлорит (20%), иногда с примесью тонкораспыленного ШВ. Обломки пород – окатанные или слабо окатанные; обломки основного стекла рогульчатой формы, содержат газовые пузырьки (рис. 45). Грубозернистые песчаники снизу вверх по разрезу постепенно сменяются крупно-, средне- и мелкозернистыми песчаниками при сохранении всех отмеченных особенностей состава и свойств. В составе туфогенных песчаников постоянно присутствует пирокластик (до 10%) в виде вулканического стекла и перекристаллизованного пепла.



Шунгитоносные туфогенные алевролиты встречаются в виде прослоев переменной мощности и линз среди

Рис. 45. Грубозернистый туфогенный песчаник (фото В.И. Горлова):

видны окатанные обломки маковита (черное) и габбро-долерита с офитовой структурой; серое – хлорит по основному стеклу. Ник. 11, ув. 24

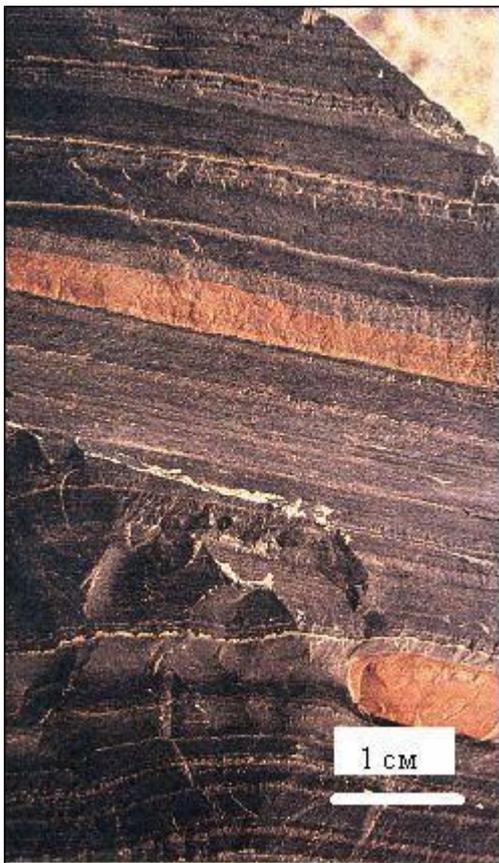


Фото 4. Характерные седиментационные особенности вулканогенно-осадочных пород кондопужской свиты (нигозеритов), месторождение Нигозеро (фото В.А. Мележика):

Тонкое, ритмичное переслаивание алевролитов и сланцев; ритмы начинаются с грубозернистых алевролитов (темно-серое) и завершаются тонкими сланцами (черное); редкие конкреции и отдельные прослои карбонатных пород (коричневое)

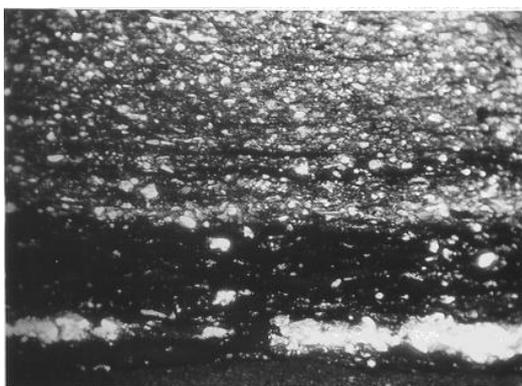


Рис. 46. Шунгитоносный алевролит (фото В.И. Горлова):

Шунгитовое вещество (черное) образует нитевидно вытянутые согласно слоистости скопления. Ник. 11, ув. 200

песчаников, а также в виде тонких и средних прослоев с шунгитоносными плагиоклаз-хлоритовыми сланцами (нигозеритами). Внешне это черные и темно-серые мелкозернистые и тонкослоистые породы, со светлой зеленовато-серой чертой, матовым бархатистым блеском, характерным раковистым изломом и невысокой твердостью. Слоистость нигозеритов обусловлена чередованием прослоев, в разной степени обогащенных ШВ (фото 4). Размер частиц колеблется от 0,01 до 0,1 мм. Петрографический состав отличается от песчаников незначительным содержанием или отсутствием обломков изверженных пород и преобладанием обломков кварца и альбита. ШВ присутствует в виде сгустков неправильной формы, обломков разной степени окатанности размером до 0,1 мм, нитевидно вытянутых согласно слоистости, а также в виде тонкой пыли, замутняющей агрегаты хлорита в тонкозернистых сланцевых прослоях (рис. 46).

Нигозериты тесно ассоциируют с шунгитоносными алевролитами (рис. 47). Прослои могут достигать иногда 10–15, реже – 30–40 см. По петрографическому составу это альбит-хлоритовые, реже – кварц-альбит-хлоритовые сланцы: хлорит – 40–60%; альбит – 20–30%; кварц – 3–5%; карбонат – 0–3%; шунгит – 1–1,5%; лейкоксен, обломки вулканического стекла и пород – до 1–2%. Хлорит, по-видимому, образован при перекристаллизации глинистого и пеплового материала. Помимо четкой горизонтальной слоистости в нигозеритах и в переслаивающихся с ними алевролитах хорошо видны трещины усыхания, знаки ряби. Здесь же иногда наблюдаются следы оползней, размывы с прослоями галечников, косая слоистость. Химический состав шунгитосодержащих альбит-хлоритовых сланцев характеризуется преобладанием Na_2O над K_2O (соответственно, 2,35 и 0,81%), что объясняется присутствием тонкого пеплового материала.

Шунгитоносные серицит-альбит-хлоритовые сланцы (мягрозериты) приурочены к подпачке Б₃. Внешне они совершенно неотличимы от нигозеритов, за исключением того, что находятся, как правило, в тончайшем переслаивании с темно-серыми алевролитами; им свойственно также полное отсутствие пепловой пирокластике, т.е. они относятся к типичным терригенным образованиям. Это черные тонкозернистые породы с зеленовато-серой чертой, имеющие матовый, иногда бархатистый блеск, характерный раковистый излом. Шунгитоносные алевролиты, ассоциирующиеся с мягрозеритами, также не несут в своем составе пирокластике. Петрографический состав сланцев: хлорит 60–85%, серицит 5–10%, биотит 1–5%, альбит 1–3%, кварц 1–4%; структура породы – бластопелитовая (рис. 48).

Важной особенностью разрезов являются находки антраксолита среди туфогенных песчаников и алевролитов пачки А (фото 5). Это обособления («лепешки»), вытянутые по слоистости, линзовидные в разрезе и округлые или вытянутые в плане. Мощность таких обособлений не превышает 5 см, чаще 1–1,5 см. Мелкие обособления имеют неправильно округлую, иногда вытянутую форму, крупные же, приближаясь к изометричной форме, имеют волнистые, иногда причудливо изрезанные края. Для всех обособлений характерна параллелепипедальная отдельность, зависящая от размеров обособлений. Трещины отдельности заполнены кварцем, иногда с кальцитом. На открытых плоскостях углерод окисляется, поэтому кварц, особенно в мелких обособлениях,

создает подобие ячеистой структуры, напоминающей клеточное строение растительных тканей, которая интерпретировалась как проявление докембрийской жизни (Макарихин, Коновалова, 1983). По внешнему виду, цвету, блеску, твердости они близки к типичным антраксолитам месторождений Шуньга и Максово. Принципиальное отличие между ними – это форма обособлений и зольность. В их составе много окатанного

материала вмещающих пород, захваченного битумом при его транспортировке и перезахоронении в условиях мелководной, волноприбойной зоны.

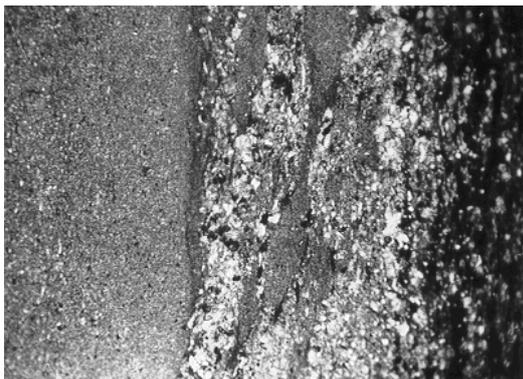


Рис. 47. Переслаивание шунгитосного алевролита и альбит-хлоритового сланца (нигозерит). Мелкообломочное шунгитовое вещество в алевролите и тонко распыленное в сланце (фото В.И. Горлова):

Ник. 11, ув. 200



Рис. 48. Шунгитосный серицит-альбит-хлоритовый сланец (мягрозерит) (фото В.И. Горлова).

Ник. 11, ув. 200



Фото 5. Переотложенный антракослит в кварц-хлоритовом алевролите, месторождение Нигозеро (фото В.А. Мележика):

антракослит разбит трещинами, появившимися при сокращении объема исходного битума при его катагенезе; трещины заполнены кальцитом (белое); вокруг включения наблюдается характерный ореол, фиксирующий первоначальные размеры битумного включения. Длина масштабной линейки 10 см

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ШУНГИТОНОСНЫХ ПОРОД КОНДОПОЖСКОЙ СВИТЫ

Общие закономерности формирования вулканогенно-осадочного разреза нижней части кондопожской свиты хорошо объясняют изменение химического состава пород при переходе от пачки А к пачке В. Средние концентрации породообразующих оксидов приведены в табл. 45. Снизу вверх по разрезу вплоть до подпачки Б₃ плавно растет содержание SiO₂, Al₂O₃, K₂O и заметно падает – FeO, MgO, CaO, Na₂O, что отражает увеличение доли первично-глинистого компонента и снижение – вулканогенного. Пачка В начинает новый цикл осадкообразования, поэтому указанная тенденция изменения состава прерывается.

Таблица 45. Средний химический состав пород месторождения Мягрозеро, вес. %

Пачка	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
В	54,30	1,62	15,94	2,31	11,15	4,09	1,37	1,32	1,92
Б ₃	56,88	1,52	16,25	1,07	10,84	3,05	1,33	1,15	2,96
Б ₂	53,15	1,47	16,12	1,21	11,90	3,71	2,26	2,24	1,96
Б ₁	52,88	1,73	15,44	1,49	12,09	3,49	2,61	2,52	1,71
А	49,44	1,91	14,89	1,53	12,68	4,20	3,66	3,10	0,67

Примечание. Анализы выполнены в химической лаборатории Института геологии КарНЦ РАН.

Породы кондопожской свиты хорошо диагностируются визуально и с помощью оптической микроскопии, что упрощает распознавание первичной природы осадков. Отношение Al₂O₃/SiO₂ (табл. 46) в разных пачках меняется слабо, а его величина указывает на низкую зрелость осадков, т.е. на их песчано-глинистую природу. Высокие значения титанового модуля (TiO₂/Al₂O₃) подтверждают сделанное ранее предположение о том, что первичный осадок образовался преимущественно за счет продуктов разрушения пород основного состава. Этот модуль также слабо дифференцирует пачки пород, хотя его величина позволяет

утверждать, что в пачке А доля вулканогенного материала существенно больше, чем в пачке Б. Модули Al_2O_3/Na_2O и K_2O/Na_2O указывают на низкую степень химического выветривания осадочного материала в пачке А, Б₁ и Б₂, которые формировались, скорее всего, за счет физического разрушения пород. По этим модулям контрастно выделяется подпачка Б₃, в которой, следовательно, наряду с терригенным присутствует и хемогенное вещество. Щелочной модуль $(Na_2O + K_2O)/Al_2O_3$ плохо дифференцирует разрез, а его значение свидетельствует о слабом химическом выветривании исходного материала. Карбонатный модуль, напротив, достаточно четко дифференцирует разрез. Наконец, модуль K_2O/Al_2O_3 свидетельствует о низком содержании в породе первично-глинистого материала и о вхождении калия и алюминия в разные минералы. Базальт заонежской свиты по величине модулей (табл. 46) близок к туфопесчаникам пачки А, что указывает на вероятный источник терригенного материала для пород кондопожской свиты.

Материалы, приведенные в табл. 46, получены по интервальным пробам длиной 2 м, т.е. характеризуют некоторые средние величины. Состав пород пачек А и Б более точно отражают данные табл. 47.

Основные физические характеристики мягрозеритов и нигозеритов приведены в табл. 48.

Таблица 46. Отношения петрогенных элементов в шунгитоносных породах

Пачка, подпачка	Al_2O_3/SiO_2	TiO_2/Al_2O_3	Al_2O_3/Na_2O	$(Na_2O+K_2O)/Al_2O_3$	K_2O/Na_2O	$(CaO+MgO)/SiO_2$	K_2O/Al_2O_3
Б ₃	0,28	0,09	14,1	0,25	2,6	0,08	0,18
Б ₂	0,30	0,09	7,2	0,26	0,87	0,11	0,12
Б ₁	0,29	0,11	6,1	0,27	0,68	0,12	0,11
А	0,30	0,12	4,8	0,25	0,22	0,16	0,04
Базальты	0,30	0,10	9,7	0,13	0,23	0,16	0,02

Таблица 47. Химический состав основных литологических типов шунгитоносных пород кондопожской свиты (вес. %), их плотность (ρ) и эффективный атомный номер ($Z_{эфф}$)

Порода	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	ппп	$\frac{TiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{K_2O}{Na_2O}$	$\frac{Al_2O_3}{Na_2O}$	$Z_{эфф}$	$\rho, \text{г/см}^3$
Кварц-хлорит-серицитовый сланец. Подпачка Б ₃	78,36	0,76	8,17	0,50	4,41	1,9	0,98	0,75	1,84	2,52	0,09	2,45	10,89	13,11	2,73
Тонкое переслаивание кварц-хлорит-серицитовых сланцев и алевролитов (мягрозерит). Подпачка Б ₃	63,08	1,25	13,40	1,15	9,48	3,32	0,84	1,53	1,87	3,98	0,09	1,22	8,76	14,30	2,80
Альбит-хлоритовый алевролит в переслаивании со сланцем. Подпачка Б ₂	57,55	1,45	15,08	1,22	10,0	3,43	1,26	1,98	2,88	4,64	0,10	1,45	7,62	14,51	2,86
Альбит-хлоритовый сланец, туфоалевролит, карбонатный алевролит (нигозерит). Подпачка Б ₂	40,70	2,70	16,85	3,62	16,9	6,06	4,04	2,20	0,82	7,96	0,16	0,37	7,66	16,18	2,91
Карбонатная порода. Подпачка Б ₂	22,28	1,36	7,92	3,11	10,61	3,04	25,26	1,09	0,68	24,32	0,17	0,62	7,27	15,90	2,93
Альбит-хлоритовый алевролит слабо карбонатизированный. Подпачка Б ₁	48,71	2,95	16,20	1,92	10,4	4,88	2,84	4,20	0,74	5,08	0,18	0,18	3,86	14,71	2,87
Карбонатный туфопесчаник. Пачка А	45,80	1,80	14,60	0,46	12,72	5,00	6,24	3,15	0,13	9,89	0,12	0,04	4,63	14,92	2,90

Примечание. Химический анализ выполнен в Институте геологии КарНЦ РАН; п.п.п. – потери при прокаливании.

Таблица 48. Физические свойства мягрозеритов и нигозеритов (Калинин, 1975)

Характеристика	Значение
Плотность, г/см ³	2,74–2,84
Прочность на сжатие, кг/см ²	1050–1800
Прочность на изгиб, кг/см ²	370–550
Модуль упругости, кг/см ²	900 000
Модуль сдвига, кг/см ²	370 000
Коэффициент Пуассона	0,23
Твердость по Моосу	4,5
Водопоглощение, %	0,16–0,38
Истираемость, г/см ²	0,32–0,91

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОРОД КОНДОПОЖСКОЙ СВИТЫ

Для всех разновидностей пород (табл. 49) характерны низкие концентрации Mo, As, U и, наоборот, высокие – Sc, V, Cr, Ni, хотя они и не превышают кларки основных пород. Важно, что изменения содержания ШВ ($C_{св}$) и даже его полное отсутствие в отдельных прослоях изучаемого разреза не вносят принципиальных изменений в уровень накопления малых элементов. Для всех пород пачек А и Б отношение Th/U $\gg 1$, его колебания определяются долей вулканогенной (или терригенной) компоненты в породе. Это может свидетельствовать о том, что ОВ практически не оказывало влияния на накопление малых элементов, т.е. оно является аллохтонным. По геологическим признакам формирование пород кондопожской свиты шло при активном поступлении пирокластики. За счет этого скорость накопления осадков была относительно большой, о чем можно судить по данным химического состава пород, а также по слабой дифференциации состава малых элементов в породах ряда «песчаник – сланец – известняк».

Таблица 49. Содержание малых элементов в шунгитоносных породах кондопожской свиты, г/т

Порода	Sc	V	Cr	Ni	As	Se	Rb	Sr	Mo	Th	U	Th/U	$C_{св}$, %
Пачка А													
Туфопесчаник	37,3	319	160	190	15	4,3	18	120	0,51	3,01	0,53	5,68	2,5
Алевролит	50,3	307	110	74	10	1,7	22	220	0,6	3,26	0,44	7,41	2,0
Алевролит, не содержащий ШВ	38,3	358	50	140	20	2,8	17	160	0,83	0,7	0,3	2,3	—
Пачка Б													
Кварц-альбит-хлоритовый сланец	44,0	297	160	110	13	1,3	97	93	6,0	4,5	1,2	3,75	-1,0
Кварц-альбит-хлоритовый алевролит	35,0	Не опр.	120	64	1,2	1,3	110	90	7,6	5,5	1,4	3,93	-0,5
Кларки основных пород (Виноградов, 1977)	24	200	200	160	2	0,05	45	440	1,4	3	0,5	6	—

Примечание: использовался нейтронно-активационный анализ. Аналитик С.А. Кузьмин.

МЕСТОРОЖДЕНИЯ МЯГРОЗЕРИТОВ И НИГОЗЕРИТОВ

На территории центральной и юго-западной части Онежской мульды вулканогенно-осадочные породы кондопожской свиты слагают шесть синклинальных структур второго порядка: Мягрозерскую, Вакнаволоцкую, Кондопожскую, Илемсельгско-Мянсельгскую, Викшозерскую и Задельскую (рис. 49).

Наиболее подробно изучены северные части Кондопожской и Мунозерской структур, где в основном и локализуются шунгитоносные породы.

Схематический разрез северо-западной части Кондопожской синклинали приведен на рис. 50. Горизонт шунгитоносных сланцев и алевролитов (пачка Б) в юго-восточном направлении быстро выклинивается: его наибольшая мощность в северо-западной части составляет 55 м, а на расстоянии четырех километров – всего 7 м. Далее эти отложения полностью замещаются на бесшунгитовые аналоги сланцев и алевролитов. Некоторое количество ШВ в породах, помимо пачки Б, встречается только в грубообломочных разновидностях пород – обломки в конгломератах, гравелитах и песчаниках, изредка в тонких прослоях альбит-хлоритовых сланцев в кровле ритмов.

Мунозерская синклинальная структура является самой крупной из структур второго порядка – ее протяженность более 50 км, ширина – 8–10 км. В строении синклинали принимают участие породы заонежской и кондопожской свит, ядра небольших брахисинклиналей сложены породами вашозерской свиты. Как и в Кондопожской структуре, шунгитоносные породы составляют значительную часть разреза лишь в северной и

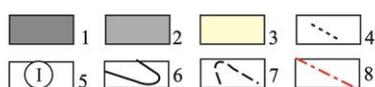
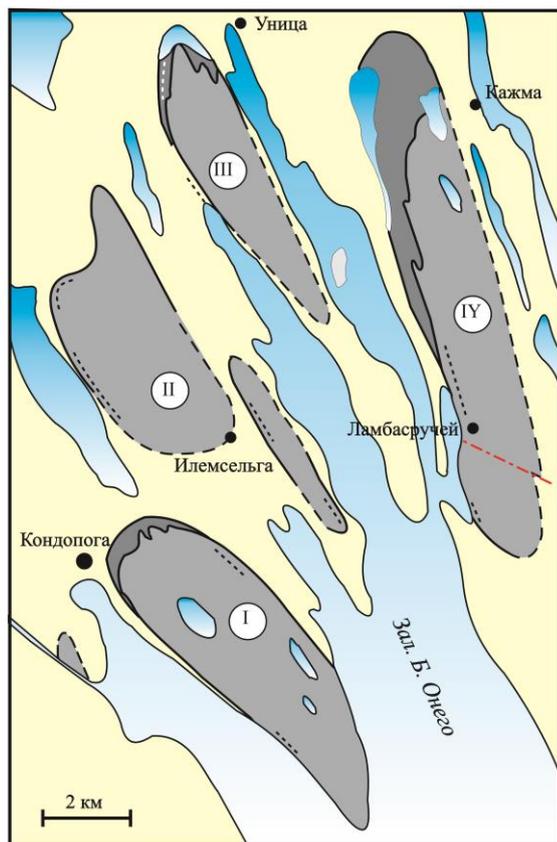


Рис. 49. Области распространения шунгитоносных пород в синклинальных структурах второго порядка Онежской мульды (по: Органическое вещество..., 1994):

1 - шунгитоносные породы; 2 - их бесшунгитовые аналоги; 3 - вмещающие породы; 4 - конгломераты; 5 - структуры: I - Кондопожская, II - Илемсельгско-Мянсельгская, III - Викшозерская, IV - Мунозерская; 6 и 7 - границы структур установленные и предполагаемые соответственно; 8 - разломы

северо-западных частях синклинали, а по мере удаления на юг, юго-восток разрез сменяется бесшунгитовыми разновидностями (см. рис. 49).

Главными типами пород продуктивных толщ месторождений шунгитового сырья являются шунгитоносные серицит-хлоритовые сланцы и кварц-серицит-хлоритовые, кварц-альбит-хлоритовые алевролиты. Метаморфизм пород не превышает зеленосланцевую фацию. Сланцы на 80% сложены серицит-хлоритовой массой с тонко рассеянным пиритом. Карбонаты преимущественно диагностируются как вторичные. Повышенное содержание карбонатов является особенностью пачки А. В песчаниках обломочный материал в разной степени окатан. В туфопесчаниках пачки А и в карбонатных песчаниках подпачки Б₃ существенную долю занимает туфогенная составляющая.

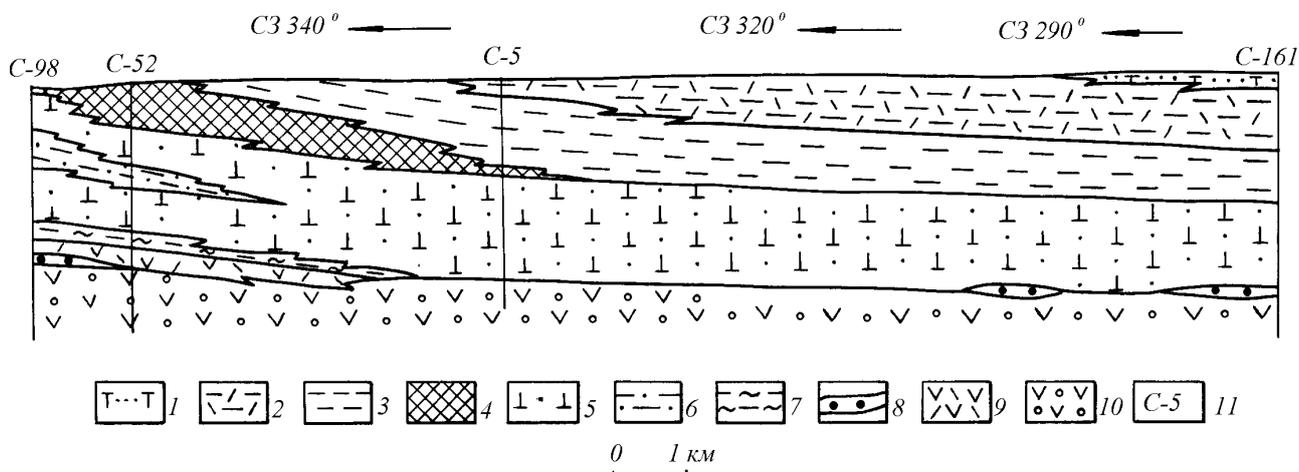


Рис. 50. Разрез Кондопожской структуры (по: Органическое вещество..., 1994):

1 – витрокластические туфы (верхняя подсвита); 2 – сероцветная толща кулмухских сланцев (пачка В); 3 – бесшунгитовые аналоги нигозеритов (пачка Б); 4 – шунгитосодержащие сланцы (пачка Б); 5 – пирокластотефроидные песчаники (пачка А); 6 – туфоалевролиты; 7 – переслаивание сланцев и туфоалевролитов; 8 – конгломераты; 9 – пикритовые и пироксеновые порфириты; 10 – миндалекаменные диабазы; 11 – скважина и ее номер

Нигозерское месторождение

В пределах месторождения вулканогенно-осадочные образования кондопожской свиты смяты в пологие складки с размахом крыльев 20-150 м и углами падения пород от 1 до 20°. На месторождении породы подпачки Б₃ не входят в контур подсчета запасов, поэтому эксплуатационный карьер своим первым горизонтом проходит в породах подпачки Б₂ и частично Б₁, а вторым горизонтом - преимущественно в подпачке Б₁. Мощность подпачки Б₂ меняется в пределах контура подсчета запасов от 6 до 30 м, поскольку месторождение разбито тектоническими нарушениями на блоки разных размеров, смещенные относительно друг друга по вертикали.

В пределах месторождения прослеживаются две системы трещинных нарушений: субмеридиональная и субширотная, осложненные оперяющими трещинами. Субмеридиональная система нарушений намечается в центральной части разрабатываемого участка и представлена серией разломов с углами падения около 70°, по которым происходило поднятие ряда блоков вплоть до выведения на поверхность пород нижней части подпачки Б₁. По субширотным разломам существенных вертикальных смещений блоков не наблюдается. Вдоль этих разломов образуются мощные зоны (20 ÷ 40 м), в пределах которых породы сильно окислены.

Окисление пород выражается в полной или частичной потере ими ШВ, а также в переходе двухвалентной формы соединений железа в трехвалентную. При этом породы приобретают яркую бурую, желтоватую или зеленоватую окраску. Окислению более подвержены алевролиты, поскольку их проницаемость выше, чем у сланцев. Измененные породы имеют более высокую пористость. В результате окисления пород качество сырья снижается. Так, из слабо окисленных пород при обжиге получается шунгит, имеющий насыпную объемную массу на 30-50 кг/м³ больше по сравнению с не окисленными аналогами пород. Более сильное окисление приводит к увеличению этого показателя на 50-100 и более кг/м³.

Месторождение детально разведано в 1972 г. (Александров и др., 1972), в процессе эксплуатации велись дополнительные разведочные работы, вызванные необходимостью уточнения его тектонического строения и разработки неразрушающих методов опробования пород. Запасы нигозеритов, утвержденные по категориям В + С₁ составляют 18,06 м³. На месторождении ограничены возможности прироста запасов, поскольку оно находится вблизи охранных зон Октябрьской железной дороги и автомобильной дороги Кондопога - Медвежьегорск.

Мягрозерское месторождение

Месторождение изучено более основательно, чем разрабатываемое Нигозерское месторождение. Объясняется это тем, что эксплуатация последнего натолкнулась на существенные недостатки разведочных

работ, не выявивших в полном объеме не только геологические особенности месторождения, но и физические, технологические свойства, особенности вещественного, гранулометрического состава пород, связи между показателями качества сырья и свойствами пород.

Месторождение расположено в северо-западной части Заонежского п-ова в северо-западной (замковой) части Мунозерской синклинали (см. рис. 49). В структурном плане оно характеризуется относительно спокойной тектонической обстановкой: брахискладчатость имеет падение крыльев, не превышающее 5-15°, разрывные нарушения выявлены на флангах и лишь одно в центральной части месторождения и то вне контура подсчета запасов при детальной разведке (Мутыгуллин, 1988).

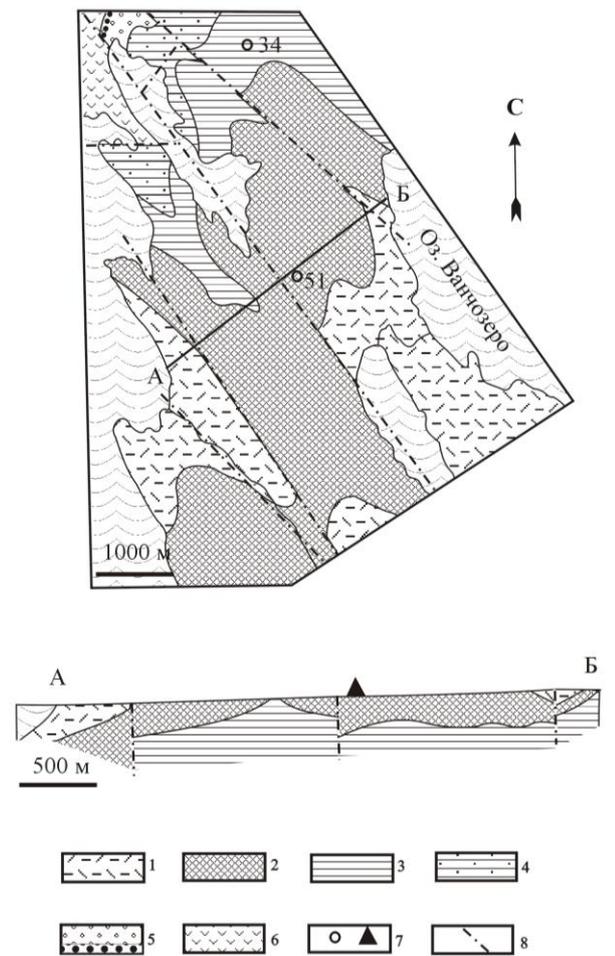


Рис. 51. Схематическая геологическая карта и разрез Мягрозерского месторождения (по: Горлов, 1984; Мутыгуллин, 1988):

1 - сероцветные бесшунгитовые сланцы и алевролиты (пачка В); 2 - тонкое равномерное переслаивание шунгитоносных сланцев и алевролитов (подпачка Б₃); 3 - неравномерное переслаивание шунгитоносных сланцев и алевролитов и тонкие прослои известняков (подпачка Б₂); 4 - среднее неравномерное переслаивание известков и известковистых алевролитов (подпачка Б₁); 5 - груборитмичное переслаивание туфопесчаников и туфоалевролитов, в основании - не выдержанные по простиранию и по мощности конгломераты (пачка А); 6 - миндалекаменные базальты заонежской свиты; 7 - скважина и ее номер; 8 - линии разломов

отсутствуют, распределение ШВ наиболее равномерное. Соответственно, гамма-активность пород наибольшая, средний уровень электродных потенциалов также максимален, а электрическое сопротивление, наоборот, самое низкое. Смена шунгитоносных пород подпачки Б₃ на бесшунгитовые -пачки В не резкая.

Наличие на диаграммах каротажа четких границ, совпадающих с границами пачек (подпачек), позволяет рассматривать их в качестве реперов для корреляции разрезов скважин; на рис. 52 они условно нумеруются от 1 до 5.

В подпачке Б₃ на участке детальной разведки выделены два фациальных типа пород, отличающихся между собой характером переслаивания сланцев и алевролитов и их соотношением. К первому фациальному типу отнесены породы с тонким переслаиванием сланцев и алевролитов, соотношение которых

Продуктивная толща на месторождении представлена, главным образом, подпачкой Б₃ и в меньшей степени Б₂ (рис. 51). Породы подпачки Б₃ обнажаются на значительной площади месторождения. Соотношение сланцев и алевролитов в подпачке колеблется от 70 ÷ 30 до 80 ÷ 20%. Цвет сланцев черный или темно-серый, цвет алевролитов темно-серый и серый. В нижней части подпачки переслаивание пород крупное или среднее (мощность прослоев 2-20 см), выше - среднее или тонкое (1-10 см). Породы подпачки Б₃ выходят на поверхность в центральной части месторождения. Она сложена теми же породами, что и Б₂, но их переслаивание преимущественно тонкое (не более 1 см), а соотношение сланцев и алевролитов от 80 ÷ 20 до 60 ÷ 40%. В кровле породы подпачки содержат меньше ШВ по сравнению с более глубокими горизонтами. Мощность подпачки около 90 м. Общая мощность пород подпачек Б₂ и Б₃, в пределах которых породы хорошо вспучиваются при обжиге, около 190 м.

Основные особенности разрезов месторождения хорошо прослеживаются по данным исследования скважин геофизическими методами (рис. 52). В пачке А ШВ распределено крайне неравномерно, отдельные зерна шунгитоносных пород не всегда соприкасаются между собой, т.е. не образуют электрическую цепь. По этой причине туфопесчаники имеют относительно высокое электрическое сопротивление (диаграмма КС). В то же время они содержат относительно много ШВ (2-3%), что проявляется на диаграммах метода электродных потенциалов (МЭП). Поскольку пачка А сложена главным образом обломками основных пород, ее гамма-активность очень низка (диаграмма ГК). При переходе к подпачке Б₁ увеличивается доля алевролитового материала, мощность отдельных прослоев становится меньше, однако их состав сохраняется, поэтому незначительно меняется лишь характер диаграммы МЭП. При формировании подпачки Б₂ заметно возрастает глинистая составляющая пород (растет гамма-активность), появляется большее разнообразие литологических типов пород (альбит-хлоритовые сланцы, алевролиты, туфоалевролиты, известковистые алевролиты), в разной степени обогащенных ШВ. В итоге резко возрастает дифференциация кривых КС и МЭП. В подпачке Б₃ наибольшая доля первично-глинистых сланцев, переслаивание сланцев и алевролитов тонкое, карбонатные разновидности пород

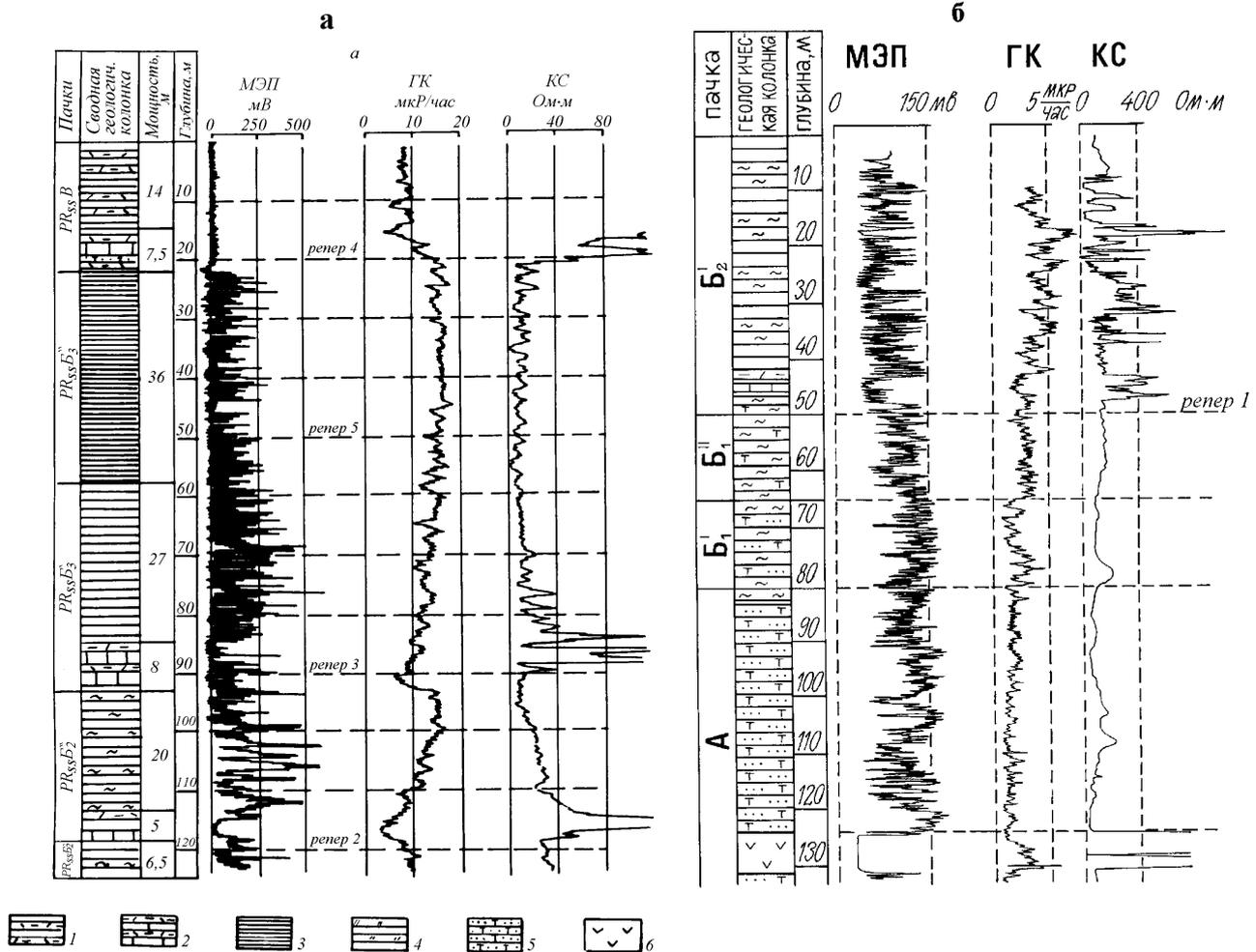


Рис. 52. Сводный геолого-геофизический разрез нижней части кондопожской свиты (а – верхняя, б – нижняя часть разреза):

1 – сероцветные и пестроцветные сланцы и алевролиты; 2 – карбонатсодержащие породы; 3 – тонкое переслаивание кварц-альбит-серпичитовых сланцев и кварц-альбит-хлоритовых алевролитов; 4 – то же, но среднее переслаивание; 5 – туфопесчаники; 6 – диабазы; 7 – переслаивание кварц-альбит-хлоритовых сланцев и туфоалевролитов. МЭП – метод электродных потенциалов, КС – кажущееся электрическое сопротивление; ГК – гамма-картаж

преимущественно $80 \div 20 - 70 \div 30\%$. Ко второму - породы с более грубым переслаиванием и соотношением до $60 \div 40\%$. Наличие двух фациальных типов пород можно объяснить изменениями условий дифференциации терригенного материала при осадконакоплении, которые зависели от близости источников сноса, внутрибассейновых течений и в меньшей мере от глубины бассейна. В северной части участка детальной разведки преимущественно развиты отложения I типа. Южнее, к центральной части участка, доля отложений первого типа снижается. Далее, к южному флангу, отложения первого типа вновь пользуются преимущественным развитием. Фациальный тип пород характеризует и качество сырья. Так, по лабораторным данным, из сырья первого типа удастся получить шунгзитовый гравий фракции 10-20 мм с объемной насыпной плотностью $250-350 \text{ кг/м}^3$ при коэффициенте вариации этого показателя не более 10%, т.е. сырье первого фациального типа относится к высшей категории качества. Второй фациальный тип пород при оптимальных условиях позволяет получить шунгзитовый гравий той же фракции с объемной насыпной плотностью $300-425 \text{ кг/м}^3$ (коэффициент вариации 12%).

На всех стратиграфических уровнях встречаются известняки, известковистые сланцы и алевролиты. Поскольку кальцит относится к вредной примеси при производстве шунгзит, его распределение в породах было детально изучено. Карбонатные породы образуют прослои мощностью до 2-3 см в подпачке Б₃ и до 5-7 см, редко 20 см - в подпачке Б₂. Внутри подпачки эти прослои образуют серии (сгущаются) на определенных участках разреза мощностью 0,5-3,0 м, выделяясь как зоны или горизонты повышенной концентрации карбонатных пород. В подпачке Б₂ карбонатные горизонты встречаются часто - через 10-20 м. Подпачки Б₂ и Б₃ разделены горизонтом карбонатных пород, выявленным практически на всей площади месторождения. Мощность горизонта до 5 м. Замечено, что чем меньше мощность горизонтов, тем больше концентрация карбонатных прослоев и, наоборот, на участках, где мощность их возрастает, прослои карбонатных пород разрежены. В подпачке Б₃ карбонатные горизонты единичны и в плане локальны. В верхней части подпачки

встречаются прослои карбонатных песчаников мощностью 5-20 см, объединяющиеся в два горизонта. На северо-востоке эти горизонты, в основном, эродированы. Средняя часть подпачки Б₃ на участке детальной разведки почти не содержит карбонатов. В целом, в подпачке Б₃ в несколько раз меньше карбонатных горизонтов, чем в подпачке Б₂. На значительных по площади участках горизонты карбонатных пород являются маркирующими.

Вторичные изменения пород развиты на юго-востоке и западе месторождения. Как правило, они обусловлены тектоническими нарушениями. Наиболее подвержены окислению интервалы пород, в которых преобладают преимущественно пористые и проницаемые разновидности пород (алевролиты, алевропесчаники, песчаники). Степень окисления пород обычно не зависит от глубины их залегания. На участке детальной разведки процесс окисления затрагивает породы лишь в центральной части. Однако объем пород, которые вследствие окисления имеют худшие показатели качества, составляет не более 2,5% от общего объема пород месторождения.

Мощность продуктивной толщи на Мягрозерском месторождении 160-180 м, а полное выклинивание продуктивного пласта наблюдается на расстоянии около 8 км.

Различия в геологическом строении Мягрозерского и Нигозерского месторождений непосредственно оказывают влияние на качество шунгизитового сырья. Значительное по площади и на глубину развитие основной продуктивной подпачки Б₃ на Мягрозерском месторождении предопределяет более низкую насыпную объемную плотность шунгизита, ее стабильность, низкое содержание вредных карбонатных примесей. Слабое развитие тектонических разломов на этом месторождении проявляется соответственно в том, что вторичные изменения развиты незначительно, и они не оказывают заметного влияния на качество сырья. Так, по данным лабораторных испытаний, 91,4% всех проб Мягрозерского месторождения имеют значения объемной насыпной плотности шунгизита менее 400 кг/м³ (фракция 10-20 мм), около 7,5% проб – 400-560 кг/м³. На Нигозерском месторождении 64% проб имеют насыпную объемную плотность шунгизита от 300 до 600 кг/м³; 15,3% - от 600 до 800 кг/м³ и 19% проб - от 800 до 1000 и более кг/м³. Мягрозерское месторождение располагает значительными разведанными запасами сырья, оцениваемыми в 311,5 млн. м³, в том числе подготовленными к промышленному освоению - 31,6 млн. м³. Горнотехнические и гидрогеологические условия разработки месторождения простые, объем вскрышных работ незначителен.

Минеральный состав шунгитоносных пород по данным оптической микроскопии и рентгенофазового анализа представлен в основном слюдами (биотитом и серицитом), плагиоклазами (альбит-олигоклазом), хлоритом, кварцем и ШВ (табл. 50). В некоторых пробах в небольших количествах присутствует карбонат. Для количественного определения содержания хлоритов, ШВ и карбонатов использован метод дериватографии. В соответствии с изменениями минерального состава горизонтов меняется и химический состав пород (табл. 51). В разрезе месторождения (снизу вверх) происходит закономерная смена грубозернистых вулканокластовых более тонкозернистыми вулканокластовыми и хемогенно-терригенными образованиями. В горизонте Б₃ доля сланцевого материала самая высокая, а в горизонте Б₂ повышается доля алевролитового материала. Грубозернистые породы характеризуются малой величиной калиевого модуля (Мк), наиболее тонкозернистые имеют максимальную величину Мк.

Таблица 50. Минеральный состав пород технологических горизонтов Мягрозерского месторождения (Калинин и др., 1981), %

Минерал	Б3		Б2	
	Верх	Низ	Верх	Низ
Биотит	15-20	20-25	15-25	20-30
Серицит	10-15	10-20	5-10	0-5
Плагиоклаз (альбит- олигоклаз)	3-6	5-10	15-20	20-25
Кварц	25-30	25-30	20-25	15-20
Известняк	I	0,5	1,5	2

Таблица 51. Средний химический состав пород технологических горизонтов Мягрозерского месторождения (Калинин и др., 1981), вес. %

Горизонт		SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Мк
Б ₃	верх	54,30	1,62	15,94	2,31	11,15	4,09	1,37	1,32	1,92	1,45
	низ	56,88	1,52	16,25	1,07	10,84	3,05	1,33	1,15	2,96	2,57
Б ₂	верх	53,15	1,47	16,12	1,21	11,90	3,71	2,26	2,24	1,96	0,88
	низ	52,88	1,73	15,44	1,49	12,09	3,49	2,61	2,52	1,71	0,68

ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ГЕНЕЗИСЕ МЕСТОРОЖДЕНИЙ НИГОЗЕРИТОВ И МЯГРОЗЕРИТОВ

Впервые генезис ШВ кондопожских вулканогенно-осадочных пород исследован в 1978 г. В.И. Горловым (1978); затем детально обоснован в работах В.И. Горлова и М.М. Филиппова (1987), с использованием геологических, геохимических, изотопных, геофизических признаков.

Сведения переотложенном ОВ в научной литературе не многочисленны. Вероятно, это вызвано тем, что процесс переноса и переахоронения ОВ считается второстепенным по отношению к его общему накоплению, поскольку предполагается, что в гипергенезе оно интенсивно окисляется. Однако имеющиеся данные о накоплении современных и более древних осадков свидетельствуют о другом. По данным А.И. Конохова (1985), в образовании глубоководных мезозойских темноцветных осадков Центральной и Южной Атлантики с гумифицированным углистым веществом, принимает участие терригенный материал размываемых позднепалеозойских угленосных толщ. Аналогичные толщи сформированы в тыловых бассейнах Атлантики – Норвежско-Гренландском, Североморском, Парижском (глины киммериджа) и др. Аллохтонная природа ОВ в этих отложениях доказана литологическими и геохимическими исследованиями. ОВ концентрируется в верхних глинистых горизонтах циклотем дельтовых комплексов. Образованию «черных глин» благоприятствовали крупные морские трансгрессии, приводившие к размыву прибрежно-морских и дельтовых осадочных пород, содержащих значительные количества ОВ. В современных озерных илах областей развития шунгитоносных пород заонежской свиты ШВ присутствует повсеместно в составе терригенных грубозернистых обломков пород и в пелитовой фракции.

В докембрии подобные отложения, вероятно, могли формироваться в больших объемах. Этому благоприятствовали: большие масштабы накопления первично-осадочного ОВ, активная тектоническая деятельность, способствующая выводу на эрозионный уровень блоков, сложенных породами с ОВ, низкие концентрации кислорода в атмосфере, препятствующие окислению ОВ и его потере, высокие скорости седиментации в районах активной вулканической деятельности.

Геолого-петрографические признаки генезиса пород кондопожской свиты

Петрографическими признаками переотложенного генезиса ШВ в кондопожской свите являются формы его проявления в породах, представляющих все основные этапы развития крупного осадочного цикла: вещество в составе окатанных и не окатанных обломков разной размерности вплоть до пылевидной примеси в хлорите, бесформенные сгустки и нитевидные скопления, приуроченные к границам прослоев. На примере нижней части кондопожской свиты можно наблюдать процесс формирования осадочных пород за счет терригенного материала, источником которого могли послужить залежи максовитов и других шунгитоносных пород заонежской свиты. Окатанность галек в основании разреза свиты свидетельствует о том, что к моменту гипергенного разрушения породы были литифицированы. В процессе разрушения залежей вскрывались ловушки (трещины, полости) углеводородов, которые послужили исходным веществом для переотложенных антракосолито. Накопление осадков кондопожской свиты шло на фоне активной тектонической и вулканической деятельности, поэтому терригенные осадки значительно разбавлялись пирокласто-тефроидным материалом, который преобладает в основании разреза (пачка А). Перенос вещества осуществлялся водными потоками, поскольку породы нередко имеют признаки турбидитных фаций, русловых фаций и фаций пересыхающих дельт: косослоистые серии речного типа, асимметричные знаки ряби, трещины усыхания, следы местных размывов с образованием мелких линз галечников и брекчий размыва. Мощность пород в областях, предположительно приустьевых, увеличена и быстро уменьшается при удалении от них.

Распределение ШВ в породах различных пачек свидетельствует о том, что повышение глинистости пород не сопровождалось увеличением количества ОВ. Это может служить доказательством того, что в процессе осадконакопления ОВ в растворенной форме отсутствовало, т.е. оно попадало в осадок преимущественно в виде терригенных обломочных частиц при формировании и грубозернистых, и пелитовых пород. Об этом же свидетельствует присутствие в разрезе, наряду с шунгитоносными породами, прослоев, полностью лишенных ШВ, поскольку в определенные периоды на уровень эрозионного среза выводились образования, не содержащие ОВ.

Геохимические признаки генезиса шунгитового вещества

При формировании осадочных пород ОВ обычно выполняет важную геохимическую функцию - создает восстановительные условия, в которых часть элементов способна накапливаться. Индикаторными элементами служат уран, молибден, ванадий, мышьяк, селен и др. Для создания восстановительной среды достаточно содержание ОВ не более 1–2%. Следовательно, даже малоуглеродистые породы должны сохранять геохимические признаки, свидетельствующие о влиянии ОВ на процесс накопления малых элементов.

Для нигозеритов и мягрозеритов характерны низкие концентрации Мо, As, U и, наоборот, высокие – Sc, V, Cr, Ni, хотя они и не превышают кларки основных пород. Важно, что изменение содержания ШВ ($C_{св}$) и даже его полное отсутствие в отдельных прослоях изучаемого разреза не вносят принципиальных изменений в уровень накопления малых элементов. Для всех пород пачек А и Б отношение $Th/U \gg 1$, колебания этого геохимического параметра коррелируют с долей вулканогенной (или терригенной) компоненты в породе. Таким образом ОВ не оказывало заметного влияния на уровень накопления малых элементов, т. е. оно является

аллохтонным. По геологическим признакам формирование пород кондопожской свиты шло при активном поступлении пирокластики. За счет этого скорость накопления осадков была относительно большой, о чем можно судить по данным химического состава пород, а также по слабой дифференциации состава малых элементов в породах ряда «песчаник – сланец – известняк».

Переотложенный генезис антраксолитов, встречаемых в отложениях кондопожской свиты, также может быть обоснован с помощью геохимических признаков (табл. 52).

Таблица 52. Содержание малых элементов в миграционном и миграционно-переотложенном антраксолите, г/т

Элемент	Шуньга	Нигозеро
La	2,3	58
Ce	60	110
Nd	6,4	43
Sm	1,2	2,7
Eu	0,24	0,49
Tb	0,11	0,26
Yb	0,36	0,91
Hf	0,40	1,8
Ta	0,006	0,24
Th	0,18	1,6
U	2,6	1,7
Th/U	0,07	0,94

Примечание. Нейтронно-активационный анализ. Аналитик С.А. Кузьмин.

гранулометрического состава пород с ШВ и остального терригенного материала в осадочном цикле; приуроченность ШВ к определенным текстурным элементам пород; постепенное снижение содержания ШВ в породах снизу вверх по разрезу вне связи с циклами вулканизма; контрастное распределение ШВ в отдельных прослоях, отражающее как тектоническую активность региона, так и неравномерную скорость накопления осадков; геохимические признаки, свидетельствующие о низкой реакционной способности ОВ; отсутствие связи между содержанием ШВ и первично-глинистого материала; наличие терригенных минеральных примесей в стратифицированном антраксолите и характерная форма его проявления.

Иные представления о генезисе шунгитового вещества пород кондопожской свиты

В первой обобщающей работе по геологии, физико-химическим свойствам и технологическим направлениям использования шунгитовых пород Карелии, вышедшей в 1975 г. (Шунгиты Карелии., 1975), содержатся сведения, характеризующие нижнюю часть кондопожской свиты. К 1975 г. еще не был детально изучен полный разрез кондопожской свиты, поэтому в монографии приведены данные лишь для пачек А и Б, характеризующие породы Нигозерского месторождения: шунгитовые туфопесчаники (1–2% $C_{св}$), алевролиты (0,5–1% $C_{св}$) и нигозериты. Петрографический состав туфопесчаников – «обломки горных пород и минералов (ШП, порфирита, базальта, микрокварца, стекла, кварца, альбита) – до 80%, ШВ – 1–2% и хлорит – до 20%. ШВ присутствует в виде тонкой пыли в цементе, в виде оторочки вокруг зерен, в виде нитевидных сгустков и неправильных скоплений, часто вместе с карбонатом, а также в виде обломков».. «ШВ входит в состав хлоритового цемента и присутствует в виде сгустков неправильной формы, смешиваясь с хлоритом, а также в виде обломков разной степени окатанности» (Шунгиты Карелии., 1975, с. 40). Следовательно, можно считать, что уже к 1975 г. существовало представление о терригенной природе обломков с ШВ.

В 1981 г. в работе Ю.К. Калинина и др. (1981) приведена детальная петрографическая и химическая характеристика разреза Мягрозерского месторождения. Работа содержит все основные петрографические признаки генезиса ШВ, хотя генетические проблемы в ней не обсуждаются.

В 1984 г. в работе Ю.К. Калинина (1984) говорится, что рассеянное ШВ – результат сорбирования глинистыми частицами растворенного в воде ОВ. Разные формы проявления ШВ отражают и различные пути перевода ОВ в осадок. Например, концентрированные формы ШВ («лепешковидные» шунгиты, т.е. антраксолиты) объясняются ограниченными возможностями сорбирования ОВ глинистыми частицами (0,1–0,3%) Поскольку при формировании пачки А поступление ОВ было максимальным, а сорбционная способность осадков наименьшая, то «избыточное вещество образовало сгустки, захороненные в прибрежной полосе».

В работе П.Ф. Иванкина и др. (1987) назван источник ОВ – «глубинные газовые потоки, сопутствующие вторжению в земную кору по глубинным разломам мантийных расплавов». Насыщение пород шунгитовым углеродом («шунгитизация») – процесс, захватывающий «практически все протерозойские породы: терригенные, карбонатные, пирокластические, эффузивные, а местами и интрузивные габбро-диабазовые», в том числе и породы кондопожской свиты. Шунгитизация в них; по мнению авторов гипотезы, связана с суйсарским этапом вулканизма. «Отложение углерода происходило в процессе дислокаций и метаморфического преобразования пород одновременно с кристаллизацией кварца, серицита» и т. д.

Алюмосиликатные породы в процессе шунгитизации играли роль природных катализаторов «при конверсии углеводородных газов».

В работе Ю.К. Калинина (1990) приведены дополнительные сведения о предполагаемом генезисе ШВ пород кондопожской свиты. По его мнению, разные формы проявления ШВ в пачках А и Б свидетельствуют о различных способах его первичного накопления. Формирование пород с содержанием $C_{св} = 0,5\%$ и меньше (пачки Б₂, Б₃, В) «происходит, по всей вероятности, за счет адсорбции протошунгитового вещества осаждающимися частицами». Колебания в содержании ШВ объясняются изменениями концентрации растворенных углеводородов в воде и «невозможностью насыщения адсорбционной емкости осадков в условиях динамического процесса». В пачке А адсорбционная емкость осадка понижена, «но общее содержание углерода возрастает за счет сгустковых форм». «Доставка протошунгитового вещества (осуществлялась) в составе гидротермальных растворов».

Итак, в работах Ю.К. Калинина с соавторами присутствуют два подхода в объяснении природы ШВ пород кондопожской свиты. Первый состоит в том, что ОВ эндогенного происхождения поступало в морской бассейн, растворялось в воде (или поступало уже в растворенном виде) и затем сорбировалось пелитовым осадочным материалом. Излишки вещества осаждались самостоятельно в сгустковой форме. Вторая гипотеза заключается в том, что эндогенное ОВ замещало ранее сформированные алюмосиликатные вулканогенно-осадочные породы в процессе шунгитизации всей толщи протерозойских отложений.

Еще одно предположение о генезисе ШВ пород кондопожской свиты, высказано в работе Я.Э. Юдовича и М.П. Кетрис (1993). В ней содержится ссылка на работу В.И. Горлова (1978) и кратко описываются литологические особенности пород кондопожской свиты («верхнего продуктивного горизонта» суйсарской свиты) и формы присутствия ШВ в них; «породы развиты только в замковых частях северо-западных брахиформных структур второго порядка...». Далее сказано, что предложенный В.И. Горловым термин «переотложенное» ШВ неудачен, «ибо может показаться, что речь идет об осадочном процессе размыва и переотложения». «На самом деле, по-видимому, имеется в виду проникновение в суйсарскую толщу миграционных нафтоидов, которые могли продуцироваться нижележащими ШП заонежской свиты». Если это так, то, по мнению Я.Э. Юдовича, «суйсарская свита может рассматриваться как древнейшая нефтенасыщенная толща», а запасы шунгита (древней «нефти») составляют около 600 млн. т, т.е. это докембрийское гигантское месторождение нефти.

Такая трактовка очень привлекательна. Ей не противоречат сведения об изотопном составе углерода нигозеритов и нигозерских антракосолитов (он очень легкий и близок к типичным антракосолитам заонежской свиты). Тем не менее, эти представления неверны прежде всего потому, что шунгитоносные породы залегают не в замковых частях антиклинальных структур, а приурочены к северо-западным частям синклиналиных складок (к участкам замыкания структур). Как уже говорилось, ШВ в породах преимущественно входит в состав терригенного (обломочного) материала. Изотопный же состав углерода ШВ пород кондопожской свиты наследуется от ШВ заонежской свиты.

ОСОБЕННОСТИ ПРОИЗВОДСТВА ШУНГИЗИТА И ОПРОБОВАНИЕ МЕСТОРОЖДЕНИЙ МЯГРОЗЕРИТОВ*

Образование пористой структуры шунгизита при обжиге щебня мягрозеритов совершается при переходе силикатных минералов в вязкий расплав с одновременным образованием газовой фазы из ШВ (Калинин и др., 1987). Газовая фаза при нагреве щебня до 1000 °С на 80% состоит из СО, она появляется в реакциях типа $Me + C \rightarrow Me + CO \uparrow$ (Me – в основном Fe, частично К, Na). При недостаточном содержании ШВ в породе (<0,1%) вспучиваемость щебня снижается, то же происходит и при содержании ШВ в щебне более 3,5%; оптимальным является содержание 0,2–1,0%. Для оптимального прохождения процессов образования вязкого расплава и синхронного газообразования, необходим некоторый интервал времени, который называется температурным интервалом вспучивания, который зависит от вязкости расплава и его гомогенности: он широкий при высоком содержании SiO₂, Al₂O₃, K₂O и узкий при высоком содержании FeO, Fe₂O₃, MgO, Na₂O, CaO. Скорость образования эвтектического расплава зависит от минерального состава пород и от дисперсности минеральных фаз. Малый размер зерен обуславливает большое число контактов и, соответственно, быстрое образование эвтектического расплава, и растворение в нем зерен минералов, не образующих эвтектик. В ряде случаев крупные зерна кварца и плагиоклаза могут не успевать растворяться в расплаве. Таким образом, для получения шунгизита хорошего качества требуются породы определенного гранулометрического и минерального состава, с минимальным количеством крупных зерен кварца, полевых шпатов, хлорита.

В производственных условиях обжиг щебня ведется в наклонных вращающихся печах, в верхнюю часть которых загружается щебень, в средней части печи установлена форсунка для подачи мазута. Постепенный нагрев щебня идет вплоть до образования расплава при температуре 1100-1180 °С, при этом в интервале 120-150° идет дегидратация хлоритов, при 590-720° они разлагаются, при 830-1000° начинается медленное выгорание ШВ, при 950-1050° появляется пиропластическая фаза. При повышении давления газовой фазы внутри расплавленного материала формируется шунгизитовая гранула.

* Раздел подготовлен при участии Ю.К.Калинина

Требования к легким заполнителям сформулированы в ГОСТ 9759-83 «Гравий и песок керамзитовый». Нормируется фракционный состав, насыпная плотность, прочность, морозостойкость, коэффициент формы, содержание известковых включений, водопоглощение и однородность. Сырье для производства шунгизита должно также отвечать требованиям ГОСТ 19221-83 «Щебень из шунгитсодержащих пород для производства щебня», в котором основным показателем является – зерновой состав и коэффициент вспучивания.

Таблица 53. Качество сырья для производства шунгизита на Мягрозерском месторождении

Пачка	Средняя насыпная плотность, кг/м ³	Пределы изменения	Доля проб с pH>11,5, %
Б ₃	249 (276)	185-365	29
Б ₂	335 (268)	215-15	52

Примечание. В скобках – количество измерений.

Экспериментально установлено, что наиболее качественное сырье для производства шунгизита приурочено к пачке Б₃, менее качественное – к пачке Б₂ средней части кондопожской свиты. В породах пачки Б₃ максимальное содержание оксида К, Al, Si, минимальное – карбонатов, наиболее однородное переслаивание кварц-хлорит-слюдистых сланцев и алевролитов, минимальная дисперсность гранулометрического состава (табл. 53).

Методика определения основных показателей качества сырья

Основными показателями качества шунгизитового гравия и песка в соответствии с ГОСТ 19345-83 являются: насыпная объемная плотность, содержание карбонатных включений, оптимальная температура вспучивания и температурный интервал вспучивания. При разведке месторождений рекомендуется изучение рядовых (секционных), уступных и технологических проб. Для каждой секционной и уступной пробы определяется оптимальная температура вспучивания, насыпная плотность шунгизитового гравия фракции 10-20 мм, соответствующая оптимальной температуре, и наличие в шунгизитовом сырье вредных включений. Масса рядовой пробы должна составлять не менее 1 кг и обеспечивать получение одного литра шунгизитового гравия фракции 10-20 мм. Масса уступной пробы должна составлять не менее 5 кг. Определение насыпной плотности шунгизитового гравия и песка производится по ГОСТ 9758-77 (п. 3). В соответствии с ним шунгизитовый песок замеряется в цилиндре объемом 1 литр, шунгизитовый гравий фракции 5-10 мм - в цилиндре объемом 2 литра и гравий фракции 10-20 мм - в цилиндре объемом 5 литров. Среднеквадратическая ошибка воспроизводимости определения насыпной объемной плотности шунгизита составляет 33,3 кг/м³.

Оптимальной считается температура вспучивания, при которой в процессе обжига происходит слипание гранул, но после остывания они легко отделяются друг от друга без вскрытия пористой структуры в области контакта. За интервал вспучивания принята разница между оптимальной температурой вспучивания и температурой, которой соответствует гравий с насыпной плотностью 600 кг/м³. Величина интервала вспучивания должна быть не менее 30°.

На основе испытаний рядовых проб определяются границы продуктивной толщи. По результатам испытаний уступных проб в пределах месторождения выделяют блоки различных технологических типов пород. К одному технологическому типу относят породы, с оптимальной температурой обжига в пределах 20° и насыпной плотностью в пределах одной марки. К первой марке относится щебень, обеспечивающий насыпную плотность шунгизитового гравия фракции 10-20 мм до 400 кг/м³; ко второй - щебень, обеспечивающий насыпную плотность шунгизитового гравия от 400 до 600 кг/м³.

Для характеристики качества пород разных технологических типов отбираются технологические пробы. В одну пробу объединяется материал из керна четырех или восьми скважин в зависимости от размеров блока. Весь керновый материал дробится в замкнутом цикле на продукт фракции менее 15 мм. Дробленый материал разделяется на фракции щебня 3-8 и 8-15 мм и песок фракции 3 мм.

Технологические свойства пород хорошо коррелируют с их составом, в частности с величиной калиевого модуля (Мк), например, оптимальная температура вспучивания монотонно растет с повышением модуля.

Экспрессная оценка содержания карбонатных примесей

Проводится методом pH-метрии с учетом следующих допущений: растворимость Са(ОН)₂ в воде при 100 °С – 0,77 г/л; максимально допустимое количество потерь массы шунгизитового гравия при кипячении, равно 2%; распад зерен шунгизитового гравия может начаться при содержании гидрооксида кальция, равном 10% (эта величина принята для обеспечения запаса надежности). Сначала определяется оптимальное количество воды для получения концентрированных растворов, соответствующее граничным составам проб шунгизита по следующей формуле: $V = (0,02 \times 0,1 \times P) / 0,77$ (г-моль/л) = 0,0026 x P (л), где V - объем воды (л); P - масса пробы (г); 0,02 - максимально допустимая величина потерь массы шунгизита при кипячении; 0,1 - предполагаемое минимальное содержание гидрооксидов кальция в распадающихся зернах шунгизита.

Проба шунгизита после определения насыпной объемной плотности, заливается расчетным количеством горячей воды и доводится до кипения. Затем берется аликвота раствора в объеме 50 мл, охлаждается до 25 °С и замеряется ее pH. При pH раствора менее 11,5 проба шунгизита (соответственно шунгизитового сырья) считается кондиционной и дальнейшая работа с ней прекращается. Если pH > 11,5, проба проходит полную

аттестацию по ГОСТ 9758-77. Практика показывает, что около 50% проб имеют $pH < 11,5$. Таким образом, объем работ по определению потерь при кипячении экспрессным методом сокращается в два раза. Степень зараженности интервала пород карбонатным веществом предложено оценивать показателем: $\alpha = S \cdot \sum \pi_i / 2 \cdot \sum l_i$, где S - длина секционной пробы керна; $\sum \pi_i$ - сумма потерь при кипячении секционных проб в блоке; $\sum l_i$ - суммарная длина всех опробованных секционных проб. Величина «2» в знаменателе определяет предельно допустимое содержание карбонатов в кондиционных пробах (в соответствии с методикой оценки шунгитсодержащих пород). С учетом принятой при разведке месторождений длины секционных проб, равной 3 м, показатель карбонатности разреза $\alpha = 1,5 \cdot \sum \pi_i / \sum l_i$.

Методы ядерной геофизики

Метод опробования, основанный на обжиге щебня, не свободен от недостатков. Он трудоемкий, поскольку отбор проб керна ведется непрерывно и на всю длину скважин, его стоимость составляет более половины сметных расходов, идущих на разведку месторождений. При технологическом опробовании исключена возможность оперативного вмешательства в процесс разведки, поскольку интервалы кондиционного сырья устанавливаются лишь после получения результатов обжига проб. Созданы инструментальные (неразрушающие) методы опробования, предназначенные для применения в условиях естественного залегания пород.

Гамма-метод экспрессной оценки качества сырья

В ряду неметаморфизованных пород песчаник-алевролит-глина закономерно увеличивается их общая радиоактивность по мере роста глинистой составляющей, поскольку глинистые минералы обычно проявляют себя как сорбенты калия и урана.

Увеличение в породах кондопожской свиты первично-глинистого материала также ведет к росту ее радиоактивности. Подтверждением этому служат данные о содержании калия, урана, тория в породах месторождений Нигозеро и Мягрозеро, приведенные в табл. 54. Эти данные фиксируют закономерное поведение калия в пределах месторождений – его нарастание снизу вверх по разрезу. Для урана и тория характерно низкое (ниже кларков осадочных пород) содержание, что обусловлено присутствием во всех типах пород значительного количества вулканогенного материала, имеющего повышенную основность. По урану и торию породы дифференцируются слабо, за исключением туфопесчаников пачки А, в которых минимальны концентрации и преимущественно определяется калием, коэффициент линейной корреляции между этими параметрами равен 0,9. Коэффициент линейной корреляции между насыпной плотностью шунгизита и содержанием калия в исходной пробе равен 0,85 (95%-й доверительный интервал коэффициента 0,70-0,90). Уравнение регрессии для определения насыпной плотности шунгизита (γ) по содержанию калия в пробе (C_K) имеет следующий вид: $\gamma = 808 - 240 C_K$ (1).

Таблица 54. Содержание радиоактивных элементов и общая активность пород нижней части кондопожской свиты

Показатель	А		Б ₁		Б ₂		Б ₃		В	
	сред-нее	ст. откл.	сред-нее	ст. откл.	сред-нее	ст. откл.	сред-нее	ст. откл.	сред-нее	ст. откл.
$C_K, \%$	0,2	0,2	1,5	0,2	2,0	0,6	2,3	0,2	2,9	0,3
$C_U \cdot 10^{-4}, \%$	1,2	0,3	1,7	0,5	1,8	0,4	2,3	0,3	1,6	0,4
$C_{Th} \cdot 10^{-4}, \%$	0,8	0,7	2,2	0,6	2,1	0,6	2,0	0,6	1,1	1,5
D, мкР/час	2,3	0,6	4,6	0,3	6,2	0,7	7,5	0,4	8,8	0,8
Кол-во изм.	13		3		25		20		8	

Примечание. C_K, C_U, C_{Th} – содержание калия, урана, тория; D – мощность экспозиционной дозы естественного гамма-излучения

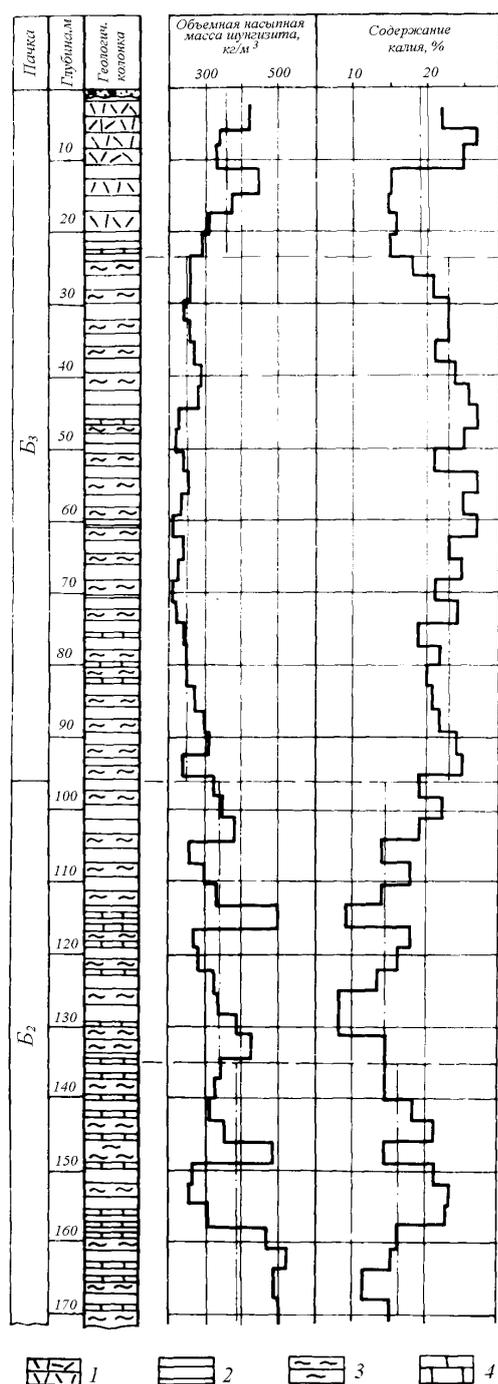
На рис. 53 приведены результаты технологического опробования керна одной из скважин месторождения Мягрозеро и данные определения калия. Относительная среднеквадратичная ошибка определения насыпной плотности шунгизита по уравнению регрессии равна 25,8%. В эту ошибку входит погрешность технологического опробования и методические ошибки, обусловленные тем, что содержание калия в породе не отражает влияние всех факторов, определяющих качество сырья.

Существенные ошибки опробования с использованием уравнения (1) возникают в случаях, когда шунгитоносные породы переслаиваются с бесшунгитовыми аналогами (с сероцветами) или когда ШВ окислено. Появление в разрезе сероцветов и пестроцветов, ведет к значительному увеличению насыпной плотности шунгизита. В то же время в этих породах содержание калия может быть высоким

Экспериментально установлено, что в кондиционном сырье, содержание углерода 0,2-1%, а удельное электрическое сопротивление составляет 0,1-250 Ом-м. Окисление ШВ, развивающееся в интервалах с повышенной трещиноватостью и пористостью, а также в зонах, прилегающих к тектоническим нарушениям, ведет к увеличению электрического сопротивления пород. Таким образом, по удельному электрическому сопротивлению можно выявить интервалы сырья плохого качества.

Сопоставление результатов технологического: опробования керна с данными определения качества сырья только по содержанию в породе калия, а также с учетом удельного электрического сопротивления пород

(табл. 55) показывает, что использование усовершенствованного метода исключает систематическую ошибку технологического опробования. Применение этого способа позволяет определять качество сырья с относительной среднеквадратичной ошибкой уже не более 15%.



Возможности интегрального варианта гамма-метода при изучении скважин иллюстрирует рис. 54. Зоны окисленных пород хорошо выделяются повышенным электрическим сопротивлением и низкими значениями электродных потенциалов. Однако процесс окисления не оказывает заметного влияния на радиоактивность пород, т.е. окисление ШВ идет без выноса урана и калия. Следовательно, появление в разрезе измененных пород не исключает возможности опробования пород по данным гамма-метода.

Метод можно эффективно использовать и при эксплуатационной разведке месторождений, например, для оценки качества сырья непосредственно в эксплуатационных блоках по буровзрывным скважинам. В табл. 56 для ряда блоков Нигозерского месторождения приведены расчетные значения средней радиоактивности пород, коэффициентов ее вариации и результаты обжига щебня, полученные при последующей отработке блоков. Очевидна корреляция данных опробования, свидетельствующая о том, что метод можно использовать для оценки качества сырья в блоке до начала его переработки. Таким образом, имеются предпосылки для избирательной отработки месторождений, нацеленной на выпуск сырья высокого качества. Имеются перспективы применения гамма-метода и для опробования щебня на перерабатывающих предприятиях и на заводах-потребителях шунгизитового сырья.

Рис. 53. Результаты опробования скв. 51 месторождения Мягрозера:

1 – породы пачки В; 2 – грубое переслаивание сланцев и алевролитов; 3 – тонкое переслаивание сланцев и алевролитов; 4 – карбонатные породы

Таблица 55. Результаты сопоставления разных способов опробования (насыпная плотность шунгизита)

Вид опробования	Среднее, кг/м ³	Станд. откл., кг/м ³	Кoeff. коррел. с данными технолог. опробования	Кoeff. Стьюдента при сопоставлении с технологическим. опробованием
Технологическое	414	118	-	
По содержанию калия	325	138	0,66	4,14*
По содержанию калия и удельному электрическому сопротивлению	400	137	0,91	0,55

Примечание. Табличное значение коэффициента Стьюдента для уровня значимости 0,05 равно 1,96.

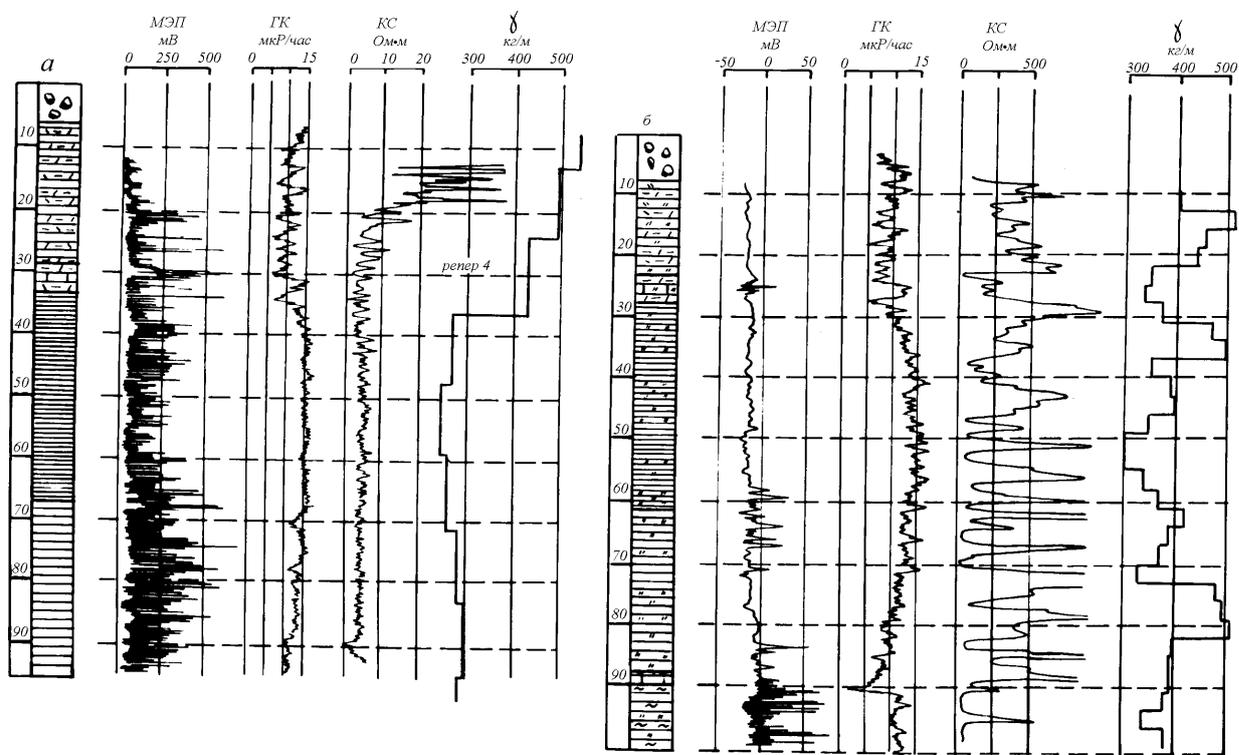


Рис. 54. Геолого-геофизические данные по скважинам с неокисленными (а) и окисленными (б) породами подпачки Бз

Таблица 56. Данные гамма-каротажа буровзрывных скважин и результаты обжига щебня некоторых эксплуатационных блоков Нигозерского месторождения

Номер эксплуатационного блока	Насыпная плотность, кг/м ³		Гамма-активность, мкР/час	
	X	V, %	X	V, %
2	440	16,7	10,5	18,2
3а	440	14,4	11,5	14,9
3б	380	14,6	12,4	8,9
4	407	21,1	10,1	10,9
5	800	-	3,8	27,6
6	790	-	3,7	26,7
7	511	17,5	11,2	19,4

Примечание. X - среднее, V – коэффициент вариации.

Гамма-гамма-метод определения качества шунгизитового сырья

Кроме состава пород на качество сырья оказывает значительное влияние, характер переслаивания сланцев, алевролитов, карбонатных пород. Гамма-метод, не дает такой информации с требуемой детальностью, поэтому и точность его в принципе не может быть высокой. Модификация гамма-гамма-метода (мГГМ), позволяет исключить недостатки предыдущего метода.

В мГГМ используются источники «мягкого» гамма-излучения с энергией квантов 50–100 кэВ. Условия коллимации выбираются так, чтобы на легких средах регистрировались преимущественно однократно рассеянные кванты, а на относительно более тяжелых средах вклад однократно рассеянного излучения был бы незначителен. Регистрируемое в мГГМ излучение зависит от эффективного атомного номера изучаемой среды ($Z_{эфф}$) и от ее плотности. Установка для опробования керна состоит из зондового устройства, регистрирующей аппаратуры и системы перемещения зонда относительно керна (рис. 55). Требуемое линейное разрешение обеспечивается тем, что плоскость зонда, проходящая через оси коллиматора, располагается перпендикулярно к оси исследуемого керна. В этом случае линейное разрешение определяется диаметром коллиматоров или шагом его перемещения. При необходимости можно менять длину зонда, сохраняя линейное разрешение. Контрастность разделения шунгитосодержащих сланцев и карбонатных алевролитов 300%. Воспроизводимость измерений 0,7%, причем ее основная часть определяется статистической ошибкой.

Эффективный атомный номер пород зависит от соотношения алевролит–сланец, от доли карбонатного

материала и пирокластики основного состава (см. табл. 47). Объясняется это тем, что увеличение содержания оксидов Ca и Mg обычно не сопровождается уменьшением концентраций оксидов Fe, а в некоторых случаях идет их параллельный рост. Все это подтверждает предположение о том, что эффективный атомный номер может быть использован для определения типа породы и характера переслаивания пород на интервале опробования. По данным измерения $Z_{эфф}$ можно судить и о гранулометрическом составе пород. Действительно, для вулканогенно-осадочных пород выявлена зависимость состава пород от размерности минеральных зерен. С их увеличением повышается содержание пирокластики основного состава, а значит, и концентрация оксидов Ca и Fe, при одновременном уменьшении первичноглинистой компоненты и кварца.

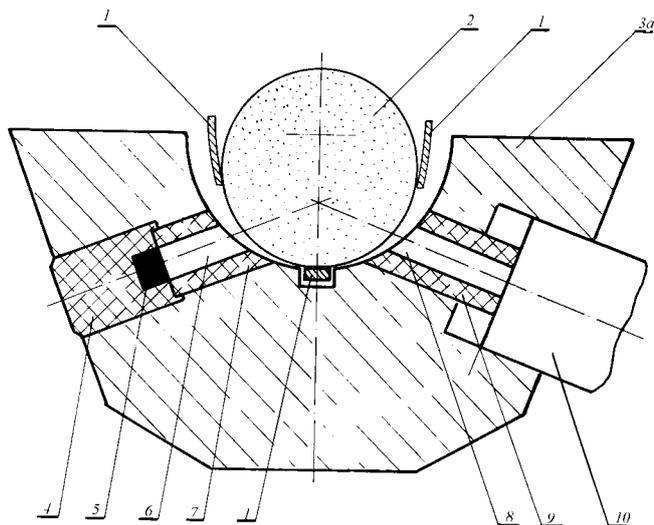


Рис. 55. Схема зондового устройства для опробования керна:

1 – держатель керна; 2 – керн; 3 – корпус зондового устройства; 4 – защитный контейнер источника; 5 – источник излучения; 6, 8 – коллимационные каналы источника и детектора; 7, 9 – коллиматоры; 10 – детектор излучения

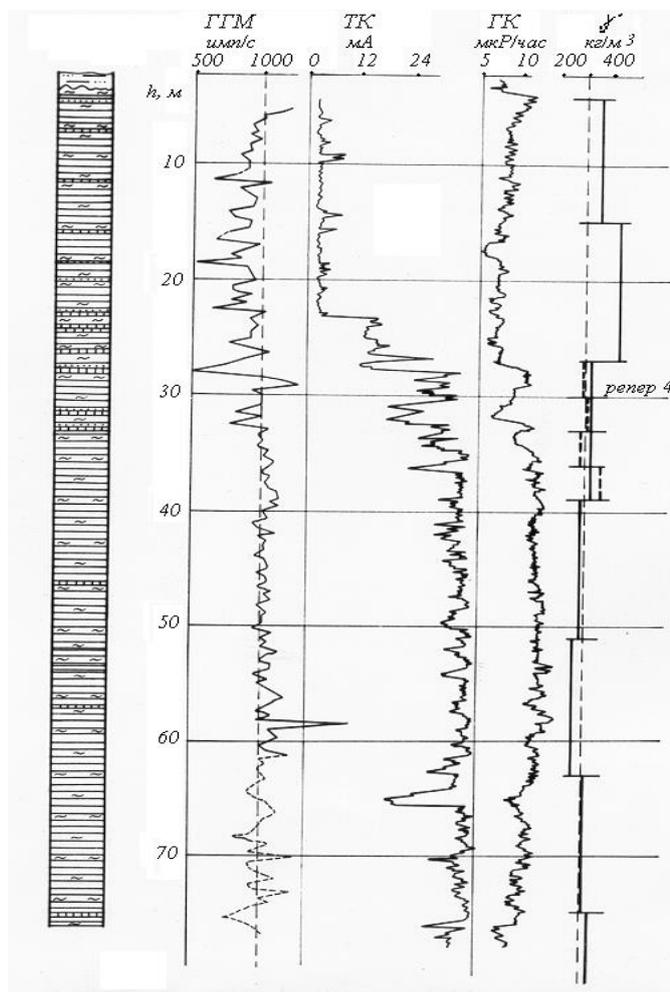


Рис. 56. Диаграммы мГГМ, токового каротажа, гамма-каротажа и результаты обжига уступных проб по скважине, пересекающей подпачку Бз и нижнюю часть пачки В

Возможности мГГМ изучены в процессе детальной разведки северо-восточной части месторождения Мягрозеро. Выделены два фациальных типа сырья. К первому из них отнесены породы с тонким и равномерным переслаиванием сланцев и алевролитов. Ко второму – породы с тонким и средними неравномерным переслаиванием сланцев и алевролитов и содержащие в некоторых количествах карбонатные разновидности пород. Типы сырья отличаются по насыпной объемной массе шунгизита; менее уверенно – по потерям при кипячении. Оптимальные температуры обжига сырья имеют тенденцию к уменьшению при переходе от первого ко второму типу.

Характерные диаграммы мГГМ, гамма-каротажа (ГК), токового каротажа (ТК) и результатов обжига сырья по скважинам приведены на рис. 56. Очевидно, что границы распределения типов сырья можно уверенно провести по мГГМ и однозначно – при совместной интерпретации каротажных диаграмм.

Уравнение регрессии, связывающее насыпную объемную массу шунгизита, среднюю интенсивность рассеянного излучения (J) и коэффициент вариации интенсивности (K_v), имеет следующий вид: $\gamma = 480,8 - 0,214J + 2,41 \cdot K_v$. Между геологическими и геофизическими данными отсутствует систематическая ошибка (табл. 57). Случайная погрешность мГГМ ($S_{я-г}$) составляет $24,2 \text{ кг/м}^3$, что меньше ошибки геологического опробования ($33,3 \text{ кг/м}^3$). Ошибка определения насыпной плотности шунгизита по рядовым пробам (до 3 м) составила $37,6 \text{ кг/м}^3$, что также близко к точности геологического опробования.

Поскольку потери при кипячении зависят от содержания карбонатов, которые имеют максимальные значения $Z_{эфф}$ ($16,2 \div 16,6$), то по данным измерений мГГМ можно выделить такие интервалы и определить их относительную долю. Эта величина и будет показателем, связанным с потерями при кипячении. Сопоставление геофизического и геологического опробования (табл. 58) показывает, что ошибка $S_{я-г}$ при определении этого показателя сравнима со значением $S_{г-г}$ ($50,4\%$

Таблица 57. Сопоставление данных мГГМ и геологического опробования

Вид опробования	Среднее γ , кг/м ³	Стандартное отклонение, кг/м ³	K_v , %	Среднеквадр. расхождение $S_{\gamma-t}$, кг/м ³	Отн. среднеквадр. отклонение S_r , %
Геологическое	299	42,5	14,2	24,2	8,24
мГГМ	290	20,1	6,5		

Примечание. Расчеты выполнены по 41 пробе; коэффициент Стьюдента 0,29.

Таблица 58. Сопоставление методов определения карбонатности проб, %

Вид опробования	Среднее	Стандартное отклонение	K_v	Среднеквадрат. расхождение $S_{\gamma-t}$	Отн. среднеквадрат. Отклонение S_r
Геологическое	0,78	0,58	74,7	0,44	52,5
мГГМ	0,89	0,65	73,3		

Примечание. Расчеты выполнены по 51 пробе; коэффициент Стьюдента 0,18.

Возможности использования других физических свойств мягрозеритов при их опробовании

Показателем качества сырья является цвет пород. Он может быть черным, темно-серым и серым у неизменных пород, бурым – у пород, находящихся в зонах окисления. Цвет характеризует и содержание ШВ, и характер его распределения. Наиболее интенсивно окрашивает породу ШВ, находящееся в рассеянном виде в тонкозернистых породах. Такая форма распределения ШВ и является наиболее благоприятной для обеспечения равномерного газообразования по всему объему породы в процессе ее обжига.

Плотность и магнитная восприимчивость пород по разрезу (табл. 59) продуктивных пачек достаточно выдержаны. Различия пород фиксируются по коэффициенту вариации плотности, отражающему однородность состава пачек. Так, породы пачки А представлены преимущественно – туфопесчаниками, поэтому и изменения плотности не велики. Породы подпачки Б₃ в разных частях разреза имеют существенно отличающиеся соотношения сланцев, алевролитов и карбонатных пород, что и вызывает вариаций плотности. Само ШВ из-за его небольших концентраций практически не оказывает влияния на абсолютные значения плотности и на ее вариации. Между плотностью пород и насыпной объемной плотностью шунгизита не обнаружено корреляционной связи.

Таблица 59. Плотность и магнитная восприимчивость шунгитсодержащих пород (по данным М.И. Голода, С.Я. Соколова, 1978)

Горизонт	Кол-во измерений	Плотность, г/см ³		Магнитная восприимчивость, 10 ⁻⁶ СГС	
		среднее	коэфф. вариации, %	среднее	коэфф. вариации, %
В	56	2,83	1,6	62	17,1
Б ₃	134	2,82	6,7	53	13,3
Б ₂	89	2,82	1,2	58	19,7
Б ₁	44	2,79	2,8	68	20,1
А	44	2,80	1,3	71	13,5

Магнитная восприимчивость хорошо отражает соотношение вулканогенной компоненты пород. Увеличение хемогенной и терригенной составляющих ведет к снижению магнитной восприимчивости и к уменьшению ее вариаций. Следовательно, магнитные свойства пород в некоторой степени отражают особенности состава сырья, влияющие на его качество. Тем не менее строгой корреляционной зависимости между магнитной восприимчивостью и насыпной объемной плотностью шунгизита не выявлено. Магнитная восприимчивость пород связана прямой корреляционной зависимостью с их плотностью.

Удельное электрическое сопротивление ШВ в значительной степени определяется содержанием ШВ, меняясь в пределах продуктивных пачек от 0,1 до 10⁸ Ом·м. У неизменных шунгитсодержащих сланцев и алевролитов средние значения удельного сопротивления составляют соответственно 45 и 400 Ом·м.

Основные параметры поляризуемости мягрозеритов приведены в табл. 60. Эти характеристики фиксируют количество и неоднородность распределения ШВ в породах, следовательно, они слабо связаны с параметрами качества сырья, поскольку присутствие и особенности распределения углерода – важный, но не определяющий качество сырья фактор.

Отмеченные закономерности изменения физических свойств шунгитоносных пород нашли применение при поисках и разведке месторождений геофизическими методами. Как отмечает С.Я. Соколов (1981), над блоками туфопесчаников, подстилающих продуктивную толщу Нигозерского месторождения, наблюдаются более интенсивные естественные электрические поля, низкие кажущиеся сопротивления и несколько

повышенный фон магнитного поля. Зонам тектонических нарушений соответствуют аномалии кажущегося электрического сопротивления и положительные значения потенциала естественного электрического поля.

Таблица 60. Поляризуемость (τ) и величина спада вызванных потенциалов ($\eta_{0,5}$) шунгитсодержащих пород (по данным М.И. Голода, С.Я. Соколова, 1978)

Горизонт	Кол-во измерений	τ		η	
		среднее	коэфф. вариации, %	среднее	коэфф. вариации, %
В	4	0,5	-	1,3	-
Б ₃	57	6,6	48,2	22,8	37,0
Б ₂	39	3,1	55,6	16,4	52,4
Б ₁	43	6,3	56,2	35,6	61,1
А	31	8,3	37,3	46,2	46,1

О качестве сырья, можно судить по величине электродных потенциалов, поскольку этот параметр связан с распределением ШВ по разрезу и характером переслаивания пород на интервале опробования. Однако строгой корреляционной зависимости между электродными потенциалами и насыпной объемной плотностью шунгизита не наблюдается. Это объясняется тем, что на величину аномалий МЭП существенное влияние оказывает техническое состояние стенок скважин.

Заключение

Волна интереса к шунгитоносным породам Карелии, вызванная открытием в них в 1992 г. природных фуллеренов, дала мощный информационный всплеск. Публикации авторов, представляющих разные науки и в большинстве своем не знакомых с новым для них объектом исследования, показали, что при острой потребности в общении его основа – язык фактически отсутствует. Ранее эта проблема не была столь острой, поскольку в этой области работали преимущественно геологи, а технологические разработки на основе шунгитоносных пород в основном выполнялись в Институте геологии РАН (г. Петрозаводск) и в тесном сотрудничестве технологов и геологов. Создавшуюся за последние десять лет ситуацию, когда исследователи с трудом понимают друг друга из-за неправильного или неточного употребления терминов, предлагается разрешить следующим образом.

Во-первых, путем исключения многозначности термина «шунгит», который уже стал настолько неопределенным, что перешел в разряд бытовых (журналистских) терминов и уже в таком виде не может далее использоваться в научной литературе. Рене Декарт говорил: «Определяйте значение слов, и вы избавите свет от половины его заблуждений». Термин «шунгит» предлагается закрепить за породой, которая в XIX веке называлась «олонецким антрацитом», а в последующие годы чаще всего «шунгитом второй разновидности». Известные к настоящему времени научные данные позволяют отнести ее к породам со смешанным органическим веществом (с первично-осадочным и миграционным), сформированным на заключительной стадии развития складок нагнетания, когда завершается процесс дифференциации органоминерального вещества по плотности, идущий параллельно с активным катагенезом органического вещества. Аналогичные по происхождению породы, сформированные, однако, в начальной и в средней стадии подобного процесса, в которых доля миграционного вещества значительно меньше, предложено называть «максовитами». В такой трактовке термины приобретают независимый от контекста смысл (содержание), т.е. искомую однозначность. Термины «максовит» и «шунгит» являются дополнительными (уточняющими) по отношению к общему для такого типа пород термину – «экструзивные сапробитумолиты», несущему смысловую информацию о происхождении пород. Сами породы имеют определенное место в классификации шунгитоносных пород, построенной на основе представлений о новом явлении в литологии – о формировании пород в длительном постседиментационном процессе. При использовании терминов «шунгит» и «максовит» надо отдавать себе отчет в том, что они являются географическими (местными) и могут использоваться лишь до момента, когда для этих пород будут определены аналоги и выработан общий, в литологическом смысле, термин. Рекомендация для широкого использования терминов, конечно же, обусловлена и тем, что именно этот тип пород в ближайшей перспективе будет наиболее востребованным в промышленности.

Терминологические «новшества» необходимо также дополнить строгим использованием термина «антраксолит». Он должен использоваться лишь по отношению к миграционным формам органического вещества, к твердым природным битумам, нерастворимым в органических растворителях и обладающим рядом строго определенных физико-химических свойств. Предложенный в 1884 г. А.А. Иностранцевым для такого типа битумов термин «шунгит», а позднее закрепленный В.И. Крыжановским (1928 г.) и П.А. Борисовым (1956 г.) как «шунгит первой разновидности», следует, наконец, признать излишним. Термин «антраксолит» является хронологически более ранним, он широко используется в специальной научной литературе в России и за рубежом. Более того, в антраксолитах Онежской структуры пока не выявлено признаков, которые бы вынуждали сохранять за ними самостоятельный термин. В работах по природным битумам, где дается определение высших антраксолитов, нередко в скобках пишется – «шунгит», тем самым, подчеркивается синонимическая связь этих терминов. По сути, это лишний синоним, который создает возможности для недоразумений. Например, хотя бы потому, что до сих пор термином «шунгит» называют любые шунгитоносные породы, а значит логически следует, что породы одновременно можно называть высшими антраксолитами (!?).

Все другие термины, используемые в данной работе, не являются новыми, некоторые из них лишь уточнены. Это, прежде всего, термин «шунгитовое вещество», являющийся синонимом терминов «углеродистое вещество», а в более точном выражении – «органическое вещество сапротелевого типа, находящееся на апоантрацитовый стадии углефикации». Термины «мягрозерит» и «книгозерит» сугубо местные и применимы только потому, что они традиционно использовались для обозначения шунгитоносных вулканогенно-осадочных пород кондопожской свиты, имеющих характерное переслаивание сланцев и алевролитов и отражающих разные потребительские качества этого вида сырья для производства пористого материала – шунгизита.

На традиционный вопрос «в чем уникальность шунгитоносных пород Онежской структуры?» читатель может найти в данном издании ответ, характеризующий как его научную, так и практическую стороны. В научном плане можно говорить об уникальности масштабов накопления органического вещества; об уникальности ранее не исследованного явления, которое заключается в формировании необычных структур (куполов, сложно построенных локальных субсогласных тел) концентрированных форм органического вещества. Только на примере карельских месторождений эти процессы выявлены, собраны свидетельства развития структур по аналогии с соляными диапирами. Другая уникальная особенность подобных структур, не характерная для соляных диапиров, – это дифференциация исходного органоминерального вещества по плотности, участие в этом процессе полимеризованных углеводов совместно с органо-глинистыми и

органо-кремнистыми соединениями, создающая сложное внутреннее распределение шунгитового и минерального вещества в пределах залежей максовитов и шунгитов. Уникальна система купольных залежей максовитов, достаточно хорошо исследованная в пределах Толвуйской синклинали структуры. Подобные системы могут быть выявлены и в ряде других аналогичных структурах Онежского синклинория. Уникально разнообразие форм проявления петрифицированных нафтоидов, позволяющее изучать особенности нефтегенерации и миграции углеводородов в докембрии.

Говоря о масштабах накопления органического вещества, необходимо помнить о том, что в кондопожское время отмечен регрессивный этап – разрушение залежей пород с органическим веществом, его рассеивание и переотложение. Признание этой самостоятельной линии формирования шунгитоносных пород позволит более точно проводить расчеты первичных объемов накопления органического вещества в докембрии.

Приведенные в данной монографии классификационные разработки упростят поиск фанерозойских и докембрийских аналогов шунгитоносных пород и их месторождений, что позволит глубже понять закономерности накопления и преобразования органического вещества в докембрии. Как правило, среди таких аналогов чаще всего называют позднепалеозойские шунгитоносные породы Кызылловской зоны разломов Восточного Казахстана. Однако эта аналогия не правомерна потому, что в Казахстане породы следует относить к битумолитовым, поскольку органическое вещество в них представлено преимущественно миграционными формами. Это брекчии, милониты, милонитизированные гидрослюдиты, туфы с миграционным углеродистым веществом, которое по основным признакам можно отнести к высшим антраксолитам с небольшой долей низших антраксолитов, графитоида и графита. Месторождения битумолитовых пород Казахстана относятся к линейно метаморфическому типу, а значит и по этому признаку их не следует рассматривать в качестве аналогов карельских месторождений шунгитоносных пород особенно максовитов и шунгитов. Миграционная природа органического вещества казахских месторождений проявляется и в том, что сорбционная связь его с минеральным веществом вмещающих пород слабая, поэтому породы легкообогатимы. В Карелии битумолитовые породы специально не исследовались, хотя перспективы их широкого распространения весьма благоприятные.

В практическом отношении уникальность месторождений шунгитоносных пород Карелии заключается также в масштабах накопления органического вещества, однако, не просто его суммарного количества, а его концентрированных форм в пределах относительно локальных структур. Уникальна молекулярная структура шунгитового вещества, близкая к структуре технических коксов из нефтяного сырья и некоторых видов стеклоуглерода. Благодаря этому, шунгитоносные породы имеют высокую восстановительную способность, высокую электропроводность, высокую стойкость в агрессивных средах и могут применяться в качестве заменителя кокса, графита, металлов. Уникальна высокая дисперсность минерального и шунгитового вещества максовитов и шунгитов, которая обеспечивает высокую химическую стойкость пород. Структура шунгитового вещества до настоящего времени изучена недостаточно, по этой причине возможно открытие новых структурных форм углерода и новых полезных свойств, которые позволят создать новые технологии практического использования шунгитоносных пород.

Уникальные свойства пород должны найти свое адекватное отражение в соответствующих направлениях их практического использования. К сожалению, пока основным по объему потребления максовитов является такое крупнотоннажное производство как черная металлургия. Для этого направления запасы месторождений и ресурсы максовитов и шунгитов не выглядят уникальными. Более оправдано использование пород в качестве наполнителей стройматериалов, резин и пластмасс для придания им специфических свойств. Нельзя исключать возможное производство фуллеренов и других нанокластеров углерода, в котором шунгитовое вещество могло бы, вероятно, заменить графит.

Приведенные материалы по шунгитоносным породам кондопожской свиты, по замыслу автора, должны способствовать возобновлению интереса к ним как к прекрасному сырью для производства пористых заполнителей бетонов. Намечающаяся тенденция к массовому строительству малоэтажного индивидуального жилья может быть подкреплена производством местного строительного материала, из которого в Карелии уже построены многие дома. На основе Мягрозерского месторождения возможно создание крупного производства легких и объемных блоков для малоэтажного строительства, как это делается за рубежом, правда, на основе менее качественного по ряду параметров керамзита. Некачественная разведка, а затем эксплуатация Нигозерского месторождения без оперативного опробования и избирательной отработки блоков, к сожалению, исказила саму идею широкого внедрения шунгизита в практику строительства жилья. Рыночная экономика может расставить здесь новые акценты: в Карелию пришел газ, а значит, производство шунгизита может стать конкурентноспособным по отношению к другим теплоизоляционным материалам.

Литература

- Айлер Р.К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. М., 1959. 288 С.
- Александров В.И., Морозов В.В., Трофимов Н.Н. и др. Отчет о доразведке Нигозерского месторождения шунгитсодержащих пород // Фонды ККГРЭ, ПГО «Севзапгеология». Петрозаводск, 1972.
- Алексеев В.Н. Об угле из Повенецкого уезда Олонецкой губернии // Зап. Минералогического об-ва. 1898. Ч. XXXV. С. 75.
- Алексеев В.Н. Теплопроизводительная способность и состав ископаемых углей из различных месторождений Российской Империи // Горный журнал. 1886. Т. III. С. 482-487.
- Алексеев П.А. О Балтийском горячем сланце и сравнение его с Олонецким антрацитом и другими горючими материалами // Зап. Императ. Русск. техн. об-ва. 1878. № 1. С. 26-29.
- Алешина Л.А., Никитина Е.А., Фофанов А.Д. Воссоздание пространственного расположения атомов в шунгитах по данным дифракционного эксперимента // Углеродсодержащие формации в геологической истории: Тез. докл. деждунар. домпоз. Петрозаводск, 1998. С. 68-69.
- Америк Ю.Б., Платэ Н.А. Мезоморфизм углеводородов и карбонизированных нефтяных пеков // Журн. Всесоюз. хим. об-ва. 1989. Т. 34. № 6. С. 592-603.
- Аммосов И.И. Предпосылки многообразия органических микрокомпонентов и методы петрографического исследования // Петрология органических веществ в геологии горючих ископаемых. М., 1987. С. 4-17.
- Андреев П.Ф., Чумаченко А.П. О процессах восстановления урана на природных органических соединениях // Геохимия. 1964. № 1. С. 16-22.
- Артамонов В.С., Кекконен А.П. Шунгит в прошлом и настоящем. Петрозаводск, 1935.
- Архивный фонд Горного Департамента, отд. частн. горн. зав., стол 2-й. // ЦГА РК. 1887. Д. 3, с. 498.
- Архивный фонд Канцелярии. Олонец. Губ. 1877 // ЦГА РК. № 9, л. 5.
- Архивный фонд Канцелярии. Олонец. Губ. 1880 // ЦГА РК. № 15-49, л.8.
- Архивный фонд Упр. Гос. Имуш. 1880 г. // ЦГА РК. Д. 5, оп. 22, л. 17
- Аршинов В.В. О включениях антраколита в изверженных горных породах Крыма. М., 1914.
- Асаткин Б.П., Погребов Н.Ф. Полезные ископаемые Ленградской области и Карельской АССР. Ч. 1. Л., 1933. С. 33-69.
- Ахмедов А.М. Бассейны черносланцевой седиментации раннего протерозоя Балтийского щита (этапы развития, режимы седиментации, металлоносность): Дисс. ... докт. геол.-минер. наук. СПб., 1997. 353 с.
- Ахмедов А.М. Закрытые металлоносные углеродаккумулялирующие системы вулканогенно-осадочных бассейнов раннего протерозоя Балтийского щита // Региональная геология и металлогения. СПб., 1995. № 4. С. 122-135.
- Ахмедов А.М., Гуштин В.С., Савицкий А.В. и др. Карелиды Южной Карелии // Сов. геология. 1990. № 1. С. 96-105.
- Бакашева К. Работы Госуд. ин-та прикладной химии по исследованию шунгита // Труды 1-й Карельской геолого-разведочной конференции. Л., 1933. С. 39-43.
- Балашов Ю.А. Геохимия редкоземельных элементов. М., 1976. 265 с.
- Банникова Л.А. Органическое вещество в гидротермальном рудообразовании. М., 1990. 27 с.
- Березкин В.И., Холодкевич С.В., Давыдов В.Ю. Исследование структуры природного стеклоглуглера шунгитов методом рамановской спектроскопии // Углеродсодержащие формации в геологической истории. Тр. междунар. симпоз. Петрозаводск, 2000. С. 111-115.
- Богданова Л.А. Петрография шунгитовых пород // Шунгитовые сланцы Карелии – новый вид сырья для производства эффективных строительных материалов: Отчет по т. 10. Т. 1. Петрозаводск, 1966 (Фонды КНЦ РАН. Ф. 13, оп. 5, ед. хр. 72).
- Богданова Л.А. Преобразование углей в зонах термального воздействия интрузий // Угленосные формации и петрология углей: Тр. ВСЕГЕИ. 1985. Вып. 332. С. 115-122.
- Болдырев А.К., Ковалев Г.А. Рентгенометрические исследования шунгита, антрацита и каменного угля // Зап. ЛТИ. 1937. Т. 10, вып. 2. 12 с.
- Бондарев В.П., Волков Н.И., Дерягин А.А. и др. К геохимии шунгитов // Седикахиты на разных этапах литогенеза. М., 1982. С. 147-152.
- Бондарь Е.Б., Клесмент И.Р., Кузник М.Г. Исследование структуры и генезиса шунгита // Горючие сланцы. 1987. 4/4. С. 377-393.
- Борисов В.И. Сжигание шунгита в топках паровых котлов // Сжигание местных топлив: Тр. ВНИИ тепло-гидроэнергетического оборудования. Вып. 7. 1934. С. 74.
- Борисов П.А. К вопросу об агрономическом использовании черных углистых сланцев Ленобласти и Карелии // Известия Кар.-Фин. фил. АН СССР. 1949. № 2.
- Борисов П.А. Карельские шунгиты. Петрозаводск, 1956. 92 с.
- Борисов П.А. Очерк геологии полезных ископаемых Олонецкой губ. // Материалы по статистико-экономическому описанию Олонецкой губ. Петрозаводск, 1910.

- Борисова Р.И., Климов Н.И. Отчет о результатах ревизионно-опробовательских работ на вспучивающиеся сланцы и о предварительной разведке Красносельгского месторождения шунгитсодержащих пород // Фонды ККГРЭ. Петрозаводск, 1974.
- Боровский И.Б., Блохин М. Рентгено-анализ карельского шунгита: Отчет Механообра. 1932. 18 с. // Фонды КарНЦ РАН. Ф.1, оп. 24, ед. хр. 71.
- Бугров Н.М., Калинин Ю.К. и др. Изотопный состав шунгитов: Отчет по теме 365. Петрозаводск, 1971 // Фонды КарНЦ РАН. Ф. 13, оп. 5, ед. хр. 166, л. 71-78.
- Булах А.Г., Абакумова Н.Б. Каменное убранство центра Ленинграда. Л., 1987. 296 с.
- Вассоевич Н.Б. Основные закономерности, характеризующие органическое вещество современных и ископаемых осадков // Природа органического вещества современных и ископаемых осадков. М., 1973. С. 11-59.
- Вернадский В.И. Описательная минералогия. Т. 1, вып. 4. СПб., 1912. 556 с.
- Виленкин В.А., Бершов Л.В. Спектроскопические методы исследования природного органического вещества: ВИЭМС. Обзорн. инф. М., 1983. 35 с.
- Виноградов А.П. Распространенность элементов в горных породах // Краткий справочник по геохимии / Ред. Г.В. Войткевич и др. М., 1977. С. 77.
- Винокуров С.Ф., Новиков Ю.Н., Усатов А.В. Фуллерены в геохимии эндогенных процессов // Геохимия. 1997. № 9. С. 937-944.
- Возжеников Г.С., Бреднев И.И., Трофимов В.Л. О возможности экспрессной оценки зольности углей активационным методом // Изв. Вузов. 1968. № 11. С. 21-26.
- Войткевич Г.В., Мирошников А.Е., Поваренных А.С. и др. Краткий справочник по геохимии. М., 1987. 183 с.
- Волкова И.Б. Органическая петрология. Л., 1990. 300 с.
- Волкова И.Б., Богданова М.В. О новых растительных структурах в шунгитах Карелии // ДАН СССР. 1983. Т. 270. № 2. С. 410-414.
- Волкова И.Б., Богданова М.В. Шунгиты Карелии // Сов. геология. 1985. № 10. С. 93-100.
- Вологдин А.Г., Сергиенко И.З., Егоров И.А., Бобылев М.А. Открытие аминокислот и сахаров в породах докембрия Карелии // ДАН СССР. 1970. Т. 191. № 5. С. 1142-1145.
- Вульчин Е.И. О процессе графитации в условиях метаморфизма горных пород // Минералогический сборник. 1969. № 23, вып. 4. С. 373-378.
- Галдобина Л.П. Металлогения шунгитсодержащих и шунгитовых пород Онежской мульды // Материалы по металлогении Карелии. Петрозаводск, 1987. С. 100-113.
- Галдобина Л.П. Предполагаемый канал поступления углеводородных флюидов в нижнем протерозое Онежской структуры // Геология и рудогенез докембрия Карелии: Опер.-информ. материалы за 1990 г. Петрозаводск, 1991. С. 18-23.
- Галдобина Л.П., Горлов В.И. Литогенез среднепротерозойских вулканогенно-осадочных толщ Карелии // Проблемы вулканогенно-осадочного литогенеза. М., 1974. С. 103-108.
- Галдобина Л.П., Горлов В.И. Фициально-циклический анализ шунгитсодержащих толщ заонежской свиты (верхний ятулий) Карелии // Геология и полезные ископаемые Карелии. Петрозаводск, 1975. С. 103-109.
- Галдобина Л.П., Горлов В.И., Калинин Ю.К. Типы и свойства шунгитовых и шунгитсодержащих пород // Шунгиты Карелии и пути их комплексного использования / Под ред. В.А. Соколова и Ю.К. Калинина. Петрозаводск, 1975а. С. 20-29.
- Галдобина Л.П., Горлов В.И., Соколов В.А. Прогнозная геологическая оценка шунгитовых пород // Шунгиты Карелии и пути их комплексного использования // Там же. 1975б. С. 218-220.
- Галдобина Л.П., Дербасова А.Л. Ртуть в шунгитовых породах протерозоя Карелии // Геохимия. 1989. № 3. С. 451-455.
- Галдобина Л.П., Калинин Ю.К., Купряков С.В. Эндогенное происхождение шунгитовых пород протерозоя Карелии // 2-е Всесоюз. совещ. по геохимии углерода: Тез. докл. М., 1986. С. 79-81.
- Галдобина Л.П., Шидловски М., Соколов В.А. и др. Исследования шунгитов нижнего протерозоя Карелии методом углеродных изотопов // 27-й Междунар. геол. конгр.: Тез. докл. М., 1984. Т. 2. С. 292.
- Галкин С. Промышленное освоение шунгита и план работ на 1933 г. // Труды 1-й Карельской геолого-разведочной конференции. Л., 1933. С. 36-39.
- Гельмерсен Г.П. Геогностическое исследование Олонецкого горного округа, проведенное в 1856, 1857, 1858 и 1859 гг. // Горный журнал. 1860. Кн. 4. № 12.
- Геология шунгитоносных вулканогенно-осадочных образований протерозоя Карелии / Ред. В.А. Соколов. Петрозаводск, 1982. 208 с.
- Герасименко Л.М., Заварзин Г.А. Реликтовые цианобактериальные сообщества // Проблемы доантропогенной эволюции биосферы. М., 1993. С. 222-254.
- Гецева Р.В., Дерягин А.А., Созинов Н.А. и др. Геологические особенности и ураноносность черных сланцев. М., 1981. 120 с.
- Глебашев С.Г. Минеральное сырье. Шунгит. М., 1999. 17 с.

- Голикова Т.Г., Понкин В.П., Горлов В.И., Калинин Ю.К. Получение цветного черного цемента с применением шунгитовой породы в качестве пигмента. Техн. отчет по теме. НИИГпроцемент // Фонды КарНЦ РАН. Петрозаводск, 1967.
- Головенко В.К. Докембрийские микрофоссилии в кремнях и их биостратиграфическое значение // Сов. геология. 1989. № 8. С. 41–48.
- Голод М.И., Соколов С.Я. Пути использования геофизических методов при поисках и разведке шунгитосодержащих пород // Геофизические и петрофизические исследования в Карелии. Петрозаводск, 1978. С. 28–33.
- Голубев А.И., Ахмедов А.М., Галдобина Л.П. Геохимия черносланцевых комплексов нижнего протерозоя Карело-Кольского региона. Л., 1984. 192 с.
- Голубев А.И., Галдобина Л.П. Углеродсодержащие породы заонежской свиты нижнего протерозоя Карелии и их геохимическая специализация // Проблемы осадочной геологии докембрия. М., 1985. Вып. 10. С. 100–105.
- Голубев А.И., Светов А.П. Геохимия базальтов платформенного вулканизма Карелии. Петрозаводск, 1983. 191 с.
- Голубев Е.А. Локальные надмолекулярные структуры шунгитового углерода // Углеродсодержащие формации в геологической истории. Тр. междунар. симпоз. Петрозаводск, 2000. С. 106–110.
- Голубев Е.А. Сканирующая зондовая микроскопия в изучении субмикро- и наноструктуры природных некристаллических твердых тел // Некристаллическое состояние твердого минерального вещества. Сыктывкар, 2001. С. 48–51.
- Горелик М.В. Современное состояние проблемы ароматичности // Успехи геохимии. 1990. Т. 59, вып. 2. С. 197–228.
- Горлов В.И. Генезис шунгита // Шунгитовые сланцы Карелии – новый вид сырья для производства эффективных строительных материалов: Отчет по т. 10. Т 1. Петрозаводск, 1966 (Фонды КарНЦ РАН . Ф. 13, оп.5, ед. хр. 72).
- Горлов В.И. Онежские шунгиты (геология, генезис, прогнозная оценка): Дис. канд. геол.-минер. наук. Петрозаводск, 1984. 226 с.
- Горлов В.И. Распределение шунгитового вещества в вулканогенно-осадочных образованиях суйсарского комплекса Южной Карелии // Углеродистые отложения докембрия и нижнего протерозоя: Тез. докл. Фрунзе, 1978. С. 144.
- Горлов В.И., Богданова Л.А. Разработка технологии и геологическое изучение шунгитовых пород как комплексного сырья: Отчет по т. 10. Ин-та геологии Кар. фил. АН СССР. Петрозаводск, 1967. С. 8–20 // Фонды КарНЦ РАН. Ф.13, оп. 5, ед. хр. 71.
- Горлов В.И., Калинин Ю.К. Геолого-технологическое изучение лидитов Тетюгинского и Шунгского участков на предмет использования их в качестве сырья на карбид кремния и металлического кремния Петрозаводск, 1967 // Там же, ед. хр. 70. 90 л.
- Горлов В.И., Калинин Ю.К. Стрoение осадочной толщи нижнего суйсария и качество сырья для производства шунгизита // Операт.-информ. материалы за 1976 год. Петрозаводск, 1977. С. 72–76.
- Горлов В.И., Калинин Ю.К., Иванова И.Е. Разработка технологии и геологическое изучение шунгитовых пород как комплексного сырья: Отчет по т. 30 // Фонды КарНЦ РАН. Петрозаводск, 1967.
- Горлов В.И., Калинин Ю.К., Костинюк Г.П. и др. Опробование и изучение Нигозерских сланцев, как сырья для производства легких пористых заполнителей: Отчет. Петрозаводск, 1962 (Фонды КарНЦ РАН).
- Горлов В.И., Калинин Ю.К., Мартынов В.П. и др. Шунгитовые породы и пути их практического использования // Новые пути использования минерального сырья Карелии. Петрозаводск, 1965. С. 12–21.
- Горлов В.И., Калинин Ю.К., Филиппов М.М. и др. Комплексное изучение малоуглеродистых шунгитосодержащих пород суйсарской свиты: Отчет по т. 56. Петрозаводск, 1981. 256 с. // Фонды КарНЦ РАН. Ф. 13, оп. 10, ед.хр. 292.
- Горлов В.И., Филиппов М.М. О генезисе шунгитового углерода пород суйсарской свиты нижнего протерозоя Карелии // Методика и результаты геофизических исследований докембрийских пород восточной части Балтийского щита. Петрозаводск, 1987. С.105–122.
- Горнозаводская производительность России в 1878, 79, 80 и 81 гг. / Зап. Горного комитета СПб, 1881. Т. 1.
- Горохов С.С., Петрова Н.И., Коваленко В.С. Экспериментальное изучение эволюции биогенного углерода при высоких температурах и давлениях // ДАН СССР. 1973. Т. 209, № 1. С. 197–200.
- Горштейн А.Е., Барон Н.Ю., Сыркина М.Л. Адсорбционные свойства шунгитов // Изв. Вузов, химия и химич. технология. 1979. Т. 22, 6. С 711–715.
- Горючие сланцы / Под ред. Т.Ф. Иена, Дж. Чилингаряна. Л., 1980. 250 с.
- Григорьев К.А. О некоторых особенностях формирования кларковых концентраций урана в осадочных породах // Тр. ВСЕГЕИ, нов. сер. 1972. Т. 188. С. 98–115.
- Грязнов Н.С., Сулимов Г.И. Механизм пиролиза углей // Химия твердого топлива. 1984. № 5. С.107–111

- Дар природы на благо человека: Тр. 1-й городской науч.-практ. конф. «Опыт применения минерала шунгит в курортологии» (январь 1998 г.). С.Пб., 2000. 47 с.
- Дворников А.Г., Кирикилица С.И. Ртутоносность углей Донецкого бассейна. М., 1987. 158 с.
- Дербасова А.Л., Галдобина Л.П. О ртути в шунгитовых породах протерозоя Карелии // 2-е Всесоюз. совещ. по геохимии углерода: Тез. докл. М., 1986. С. 81.
- Дербасова А.Л., Муканов К.М., Коваленко Л.П. О формах нахождения ртути в пиритах Жайрема // Вестн. АН КазССР. 1979. № 8. С. 66–67.
- Дербасова А.Л., Филиппов М.М. Некоторые экологические аспекты переработки шунгитоносных пород Карелии // Геология и охрана недр Карелии. Петрозаводск, 1992. С. 11-20.
- Докладные записки о запасах, исследованиях и возможном использовании шунгита Карелии (1931-1935 гг.) // ЦГА РК. Ф. 970, оп.1, ед. хр. 3/33. 67 с.
- Дюккиев Е.Ф. Пористая структура и удельная поверхность // Шунгиты – новое углеродистое сырье. Петрозаводск, 1984. С. 105-106
- Дюккиев Е.Ф., Калинин Ю.К., Загуральская Л.М., Зайденберг А.З. Перспективы использования шунгитовых пород при водоочистке и водоподготовке // Геология и охрана недр Карелии. Петрозаводск, 1992. С. 20-42.
- Дюккиев Е.Ф., Калинин Ю.К., Туполев А.Г. Основные физические и физико-химические характеристики шунгитов Загогинского карьера // Технологические свойства и характеристики минерального сырья Карелии. Петрозаводск, 1986. С. 28-32.
- Дюккиев Е.Ф. Туполев А.Г. Спектры поглощения шунгита-1 в видимой, УФ- и ИК-областях // Шунгиты – новое углеродистое сырье. Петрозаводск, 1984. С. 52–53.
- Евик В.Н., Бочкарев А.В. Механизмы формирования коллекторской емкости и залежей нефти в черных сланцах олигоцене Центрального Предкавказья // Геохимия, минералогия и литология черных сланцев. Сыктывкар, 1987. С. 115–116.
- Едемский М. О шунгите // Природа. 1916. № 1. С. 105-110.
- Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены и структуры углерода // Успехи физических наук. 1995. Т. 165. № 9. С. 977-1009.
- Жмур С.И., Горленко В.М., Розанов А.Ю. и др. Цианобактериальная система – продуцент углеродистого вещества шунгитов нижнего протерозоя Карелии // Литология и полезные ископаемые. 1993. № 6. С. 122–127.
- Жумалиева К. Рентгенографическое исследование структуры и термических преобразований шунгита: Автореф. дис. ... канд. геол.-минер. наук. Фрунзе, 1974. 15 с.
- Зайденберг А.З., Ковалевский В.В., Рожкова Н.Н. и др. О фуллереноподобных структурах шунгитового углерода // Журн. физ. химии. 1996а. Т. 70. № 1. С. 107-110.
- Зайденберг А.З., Рожкова Н.Н., Ковалевский В.В. и др. О микроэлементном составе шунгитов первой разновидности // Вопросы геологии, магматизма и рудогенеза Карелии: Операт.-информ. материалы за 1995 г. Петрозаводск, 1996. С. 39–42.
- Зеленин Н.И., Озеров И.М. Справочник по горючим сланцам. Л., 1983. 248 с.
- Зискинд М.С. Декоративно-облицовочные камни. Л., 255 с.
- Иванкин П.Ф., Галдобина Л.П., Калинин Ю.К. Шунгиты: проблемы генезиса и классификации нового вида углеродистого сырья // Сов. Геология. 1987. № 12. С. 40–47.
- Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н. и др. Термический анализ минералов и горных пород. Л., 1974. 399 с.
- Иванюкович Г.А., Куликов В.Д., Филиппов М.М. Расчет и применение зондов для исследования шунгитоносных пород гамма-гамма методом. Петрозаводск, 1985. 48 с.
- Игнатьева Т.С. Петрофизическая характеристика разреза среднего протерозоя Заонежского полуострова // Геофизические и петрофизические исследования в Карелии. Петрозаводск, 1978. С. 54-78.
- Игнатьева Т.С., Голод М. И., Галдобина Л. П., и др. Петрофизическая характеристика шунгитовых пород // Петрофизическая характеристика советской части Балтийского щита. Апатиты, 1976. С. 110–114.
- Игнатьева Т.С., Кищенко Н.Т. Физические свойства горных пород центральной Карелии // Физические и механические свойства горных пород и минералов Карелии. Петрозаводск, 1974. С. 4–17.
- Иностранцев А.А. Геологический очерк Повенецкого уезда и его рудных месторождений. Материалы по геологии России. Т. VII. 1877. 722 с.
- Иностранцев А.А. Новый крайний член в ряду аморфного углерода // Горный журнал. 1879. Т. 11. № 5–6. С. 314-342.
- Иностранцев А.А. О происхождении шунгита. Труды СПб. об-ва естествоиспытателей. 1914. Т. 35. в. 5.
- Иностранцев А. А. О шунгите // Горный журнал. 1886. № 2. С. 35-45.
- Калинин Ю.К. Классификация шунгитовых пород // Шунгиты – новое углеродистое сырье. Петрозаводск, 1984. С. 4-16.
- Калинин Ю.К. Углеродсодержащие шунгитовые породы и их практическое использование. Автореф. дис. ... докт. техн. наук. М., 2002. 50 с.

- Калинин Ю.К. Черный шунгитовый пигмент // Шунгиты Карелии и пути их комплексного использования. Петрозаводск, 1975а. С. 210-211.
- Калинин Ю.К. Шунгит в противопожарных красках // Там же. 1975б. С. 212-213.
- Калинин Ю.К. Шунгитовые породы: структура, свойства и области практического использования // Зап. ВМО. 1990. Ч. 119, вып. 5. С. 1-8.
- Калинин Ю.К. Шунгитсодержащие породы в производстве шунгизита // Шунгиты Карелии и пути их комплексного использования // Петрозаводск, 1975в. С. 110-140.
- Калинин Ю.К., Галдобина Л.П., Горлов В.И. и др. Изучение свойств шунгитовых пород и возможности комплексного использования шунгитов в народном хозяйстве: Отчет по теме 36. Т. 2. Петрозаводск, 1976. С. 44-55.
- Калинин Ю.К., Горлов В.И. Вещественный состав шунгитового вещества // Шунгиты Карелии и пути их комплексного использования. Петрозаводск, 1975. С. 44-55.
- Калинин Ю.К., Горлов В.И. Сырье для производства черного пигмента // Строительные материалы. 1968. № 7.
- Калинин Ю.К., Горлов В.И., Лазарева Т.Н. Литогенез и качество шунгитового сырья // Шунгитовые породы Карелии. Петрозаводск, 1981. С. 22-45.
- Калинин Ю.К., Горлов В.И., Прозоров А.П. Изыскание материалов, стойких в производстве фосфора, фосфорной, серной и других кислот (углеграфитовые композиции): Отчет по т. НИР № 235-69. Петрозаводск, 1970 // Фонды КарНЦ РАН. Ф. 13, оп. 5, ед. хр. 20.
- Калинин Ю.К., Каляда Т.В., Соловов В.К. Строительные материалы на основе шунгитовых пород – эффективное средство биологической защиты населения от электромагнитных полей // Геология и охрана недр Карелии. Петрозаводск, 1992. С. 51-60.
- Калинин Ю.К., Ковалевский В.В. Электронно-микроскопическое исследование структуры шунгитов // Минеральное сырье Карелии. Петрозаводск, 1977. С. 119-124.
- Калинин Ю.К., Пекки А.С. Шунгитовые породы как адсорбент // Там же. С. 212.
- Калинин Ю.К., Пунка А.П. Электропроводность // Шунгиты – новое углеродистое сырье. Петрозаводск, 1984. С. 53-58.
- Калинин Ю.К., Усенбаев К.У., Ковалевский В.В. Структура шунгита как функция условий его формирования // Минералогия и геохимия докембрия Карелии. Петрозаводск, 1979. С. 111-123.
- Калинин Ю.К., Филиппов М.М., Капутин Ю.Е., Мутыгуллин Р.Х. Качество и эффективность использования шунгитового сырья Карелии. Петрозаводск, 1988. 147 с.
- Калмыков Г.С. Свойства метаморфизованного сапропелита (на примере Карельского шунгита) // Проблемы геологии нефти. М., 1974. Вып. 4. С. 264-274.
- Калмыкова К.И., Куткин С.Ф., Шацких М.М. Изучение и цеховое опробование шунгита в качестве противопожарных красок на крупном чугунном литье, силлитов и аллитов в качестве связующего материала в формовочных и стержневых смесях вместо огнеупорных глиен... Отчет. Трест Союзформпески, «Формразведка». Л., 1956 (Фонды КарНЦ РАН).
- Калмыкова К.И., Куткин С.Ф., Шацких М.М. Промышленное опробование шунгита в качестве краски при стальном литье, изучение и опробование шунгита в качестве красок на среднем стальном литье. Отчет. Трест Союзформпески, «Формразведка». Л., 1955. (Фонды КарНЦ РАН).
- Касаточкин В.И., Золотаревская Э.Ю., Разумова Л.Л. Изменения тонкой структуры ископаемых углей на различных стадиях метаморфизма // ДАН СССР. 1951. Т. 79. № 2. С. 315-318.
- Касаточкин В.И., Элизен В.М., Мельниченко В.М. и др. Субмикropористая структура шунгита // Химия твердого топлива. 1978. № 3. С. 17-21.
- Клер В.Р., Волкова Г.А., Гурвич Е.М. и др. Металлогения и геохимия угленосных и сланцесодержащих толщ СССР // Геохимия элементов. М., 1987. 229 с.
- Клесмент И.Р., Бондарь Е.Б. Биогеохимические аспекты эволюции сапропелитов по данным молекулярной палеонтологии // Горючие сланцы. 1988. 5/2. С. 129-145.
- Клокова А.В., Лившиц Э.А. Отчет о геолого-съёмочных работах в Заонежском р-не КФССР за 1949-50 гг. Л., 1950 (Фонды ПГО «Севзапгеология»).
- Клубова Т.Т., Колев Ю.М., Резникова А.П. и др. Поровое пространство и органическое вещество коллекторов и покрывок М., 1986. 96 с.
- Кобранова В.Н. Петрофизика. М., 1986. 392 с.
- Ковалев В.А. Геохимические аспекты исследования Th/U в осадочных породах // Геохимия. 1965. № 9. С. 1171-1173.
- Ковалевский В.В. Надмолекулярная и молекулярная структуры шунгитового вещества // Органическое вещество шунгитоносных пород Карелии. Петрозаводск, 1994. С. 129-136.
- Ковалевский В.В. Электронно-графическое исследование шунгитов: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. М., 1986. 17 с.
- Ковалевский В.В., Имамов Р.М., Пинскер Г.З. Электронно-графическое исследование структурных превращений в шунгите под действием нейтронного облучения и термической обработки // Кристаллография. 1985. Т. 30. № 6. С. 1192-1193.

- Кодина Л.А., Галимов Э.М. Формирование изотопного состава углерода органического вещества «гумусового» и «сапропелевого» типов в морских отложениях // *Геохимия*. 1984. № 11. С. 1742-1756.
- Комаров. И.К. Геогностические примечания к карте Олонецкого горного округа // *Горный журнал*. 1842. Ч. 1, кн. 2. С. 171-219.
- Коневский М.Р., Минин В.И. Шунгиты как комплексный сырьевой материал фосфорного производства // *Шунгиты Карелии и пути их комплексного использования*. Петрозаводск, 1975. С. 150-167.
- Константинов А. Перспективы развития добычи полезных ископаемых С.-З. края // *Карело-Мурманский край*. 1928. № 8. С. 25-28.
- Конткевич С. Описание месторождений антрацита близ с. Шунги в Олонецкой губернии в Повенецком уезде // *Горный журнал*. 1878. Т. 3. Кн. 7. С. 64-78.
- Конткевич С. Описание месторождений антрацита близ села Шунги в Повенецком уезде Олонецкой губернии // *Зап. Минералогического об-ва*. 2-я сер. Ч. XIV. 1879. С. 189-204.
- Конюхов А.И. Органическое вещество в мезозойско-кайнозойской истории Атлантики // *Органическое вещество современных и ископаемых осадков*. М., 1985. С. 85-91.
- Королев Ю.М. Рентгенографическое исследование органического вещества сапропелевого типа // *Геология нефти и газа*. 1989. № 9. С. 50-53.
- Корчагина Ю.И., Четверикова О.П. Методы исследования рассеянного органического вещества пород. М., 1976. 229 с.
- Кривандин А.В., Рожкова Н.Н., Соловьева А.Б. Характеристика минеральной фазы шунгитовых пород методом МУРР// *Углеродсодержащие формации в геологической истории: Тр. междунар. симпоз.* Петрозаводск, 2000. С. 115-117.
- Крутов В.И. Использование шунгитовой мульчи для ускорения снеготаяния в лесных питомниках и на вырубках // *Минеральное сырье Карелии*. Петрозаводск, 1977. С. 175-179.
- Крыжановский В.И. Геохимия месторождений шунгита // *Минеральное сырье*. ВИМС. М., 1931а. № 10-11. С. 955-968.
- Крыжановский В.И. Шунгит в Карелии // *Советская Карелия*. 1931б. № 8-10.
- Куликов В.С., Куликова В.В., Лавров Б.С. и др. Суйсарский пикрит-базальтовый комплекс палеопротерозоя Карелии (опорный разрез и петрология). Петрозаводск, 1999. 96 с.
- Купряков С.В. Геология и генезис шунгитовых пород Зажогинского месторождения // *Органическое вещество шунгитоносных пород Карелии*. Петрозаводск, 1994. С. 93-98.
- Купряков С.В. Отчет о результатах поисковых работ на шунгитовые породы, проведенных в Онежской мульде в 1985-1988 г. Л., 1988. 148 с. (Фонды ПГО «Севзапгеология»).
- Купряков С.В., Михайлов В.П. Зажогинское месторождение шунгитовых пород // *Новое в геологии Северо-Запада РСФСР*. М., 1988. С. 79-86.
- Купряков С.В., Михайлов В.П. Отчет о результатах геолого-разведочных работ на шунгитосодержащие вспучивающиеся породы, проведенных на Мягрозерском месторождении в 1977-1980 гг. Петрозаводск. 1980 (Фонды ПГО «Севзапгеология»).
- Купряков С.В., Михайлов В.П. Отчет о результатах поисково-оценочных работ на шунгитовые породы, проведенных на Зажогинском и Фоймогубском участках в 1972-1974 гг. Петрозаводск, 1974 (Фонды ПГО «Севзапгеология»).
- Кучер М.И., Носик В.Л., Седой Л.С. Изотопный состав предбиологического углерода Земли. Ст. 1: Углерод земных эндогенных образований // *Изв. Вузов, сер. геол. и разв.* 1987. № 8. С. 26-32.
- Лазарева Т.Н., Зверев А.А., Соловов В.К. Радиоэкранирующие материалы для строительства на основе шунгитовых пород // *Проблемы геоэкологии Карелии*. Петрозаводск, 1997. С. 90-93.
- Ларская Е.С. Трансформация органического вещества при метаморфических преобразованиях // *Сов. геология*. 1988. № 12. С. 22-31.
- Лебедева Г.В. Вторичные изменения органоментмориллонитовых соединений в доманикитах // *Закономерности размещения коллекторов сложного строения и прогноз нефтегазоносности*. Л., 1985. С. 94-99.
- Левин А.С. Основные вопросы геологии месторождений горючих сланцев. М., 1982. 78 с.
- Левинсон-Лессинг Ф.Ю. Сообщение об олонецкой черной земле // *Тр. СПб. об-ва Естествоиспытателей*. 1885. Т. XVI, вып. 3. С. 91-95.
- Леманов В.В., Балашова Е.В., Шерман А.Б. и др. Акустические свойства шунгитов // *ФТТ*. Т. 35. № 11. С. 3082-3086.
- Лисенко К.И. Исследование антрацита из с. Шунги, на берегу Онежского озера в Олонецкой губернии // *Горный журнал*. 1877. Т. 4, кн. 12. С. 392-394.
- Лисенко К.И. Шунгское ископаемое есть ли антрацит? // *Горный журнал*. 1879. Т. IV.
- Лобзова Р.В., Галдобина Л.П. О шунгитообразовании (на примере Карелии) // *Новые и дефицитные виды неметаллических полезных ископаемых*. М., 1987. С. 51-57.
- Лопатин Н.В. Образование горючих ископаемых. М., 1983. 191 с.
- Макарихин В.В., Кононова Г.М. Фитолиты нижнего протерозоя Карелии. Л., 1983. 156 с.
- Макаров А.Н., Лебедев М.Г. Микрогамма-гамма каротаж // *Разведочная геофизика*. 1984. № 98. С. 85-95.

- Макаров А. Н., Пышкин А. С., Филиппов М. М. Исследование возможностей гамма-гамма метода для выделения шунгитовых пород // Петрофизические исследования Карело-Кольского региона. Петрозаводск, 1979. С. 176-182.
- Марченко Л.Г., Нарсеев В.А., Шибко В.С. Рудоносные вулканиты, обогащенные углеродистым веществом // ДАН СССР. 1978. Т. 240. № 5. С. 1188–1190.
- Материалы о значении шунгита и его добыче. 1934. ЦГА РК, ф. 690, оп. 3, д. 55/458. 375 л.
- Медведев П.В. Палеонтологические предпосылки образования биогенного органического вещества // Органическое вещество шунгитоносных пород Карелии. Петрозаводск, 1994. С. 25-31.
- Медведев П.В., Макарихин В.В. Следы жизни в углеродсодержащих толщах раннего протерозоя // Углеродсодержащие формации в геологической истории: Тез. докл. междунар. симпоз. Петрозаводск. 1998. С. 27.
- Медведев П.В., Ромашкин А.Е., Филиппов М.М. Природа исходного органического вещества и особенности микроструктуры кремнистых шунгитовых пород // Геология и полезные ископаемые Карелии. Петрозаводск, 1998. С. 120-128.
- Мейер В.А., Пшеничный Г.А., Макаров А.Н. и др. Определение зольности углей с использованием когерентно и некогерентно рассеянного мягкого гамма- и рентгеновского излучения на базе полевого полупроводникового спектрометра // Вестн. ЛГУ. Л., 1979. № 12, вып. 2. С. 22-28.
- Мележик В.А. Седиментационные и органо-породные бассейны раннего протерозоя Балтийского щита // Дис. ... докт. геол.-минер. наук. Апатиты, 1987.
- Методы геологического контроля аналитической работы. М., 1982. 25 с.
- Методы определения диоксида углерода карбонатов. ГОСТ 13455-91. Топливо твердое минеральное. М., 1992. 12 с.
- Методы определения зольности. ГОСТ 11022-90. Топливо твердое минеральное. М., 1991. 15 с.
- Методы определения углерода и водорода. ГОСТ 2408.1-88. Твердое топливо. М., 1989. 25 с.
- Мефферт Б.Ф. Шунгинское месторождение антрацита в Повенецком уезде Олонецкой губернии // Естественные производительные силы России. 1919. Т. 4, вып. 20. С. 275–288.
- Михайлов В.П., Купряков С.В. Отчет о результатах детальной разведки Юго-Восточной (Максовской) залежи Жабогинского месторождения шунгитовых пород за 1982-1985 гг. Петрозаводск, 1985 (Фонды ПГО «Севзапгеология»).
- Михеев С.П. Опыт газификации шунгита на газогенераторе полузаводского типа с плоской колосниковой решеткой на заводе «Электросила». Отчет ЦКТИ. 1932 (Фонды КарНЦ РАН).
- Мицюк Б.М., Горогоцкая Л.И. Физико-химические превращения кремнезема в условиях метаморфизма. Киев, 1980. 234 с.
- Мишунина З.А. Литогенез органического вещества и первичная миграция нефти в карбонатных формациях. Л., 1978. 152 с.
- Мишунина З.А., Глебовская Е.А., Корсакова А.Г. Некоторые результаты комплексного геохимического изучения шунгитовых сланцев Карелии: Предв. отчет по т. 15/190 ВНИГРИ. Л., 1973. 33 с. // Фонды КНЦ РАН. Ф. 13, оп. 5, ед. хр. 11.
- Мишунина З.А., Корсакова А.Г. Геохимия керогена графитоидных и шунгитовых сланцев и карбонатов протерозоя Южной Карелии // Сов. геология. 1977. № 3. С. 40–54.
- Мокржинский В.В. Проблема шунгита и шунгитовых сланцев южной Карелии. // Вестник Всесоюз. геолого-разведочного объединения. 1932. Т. VII, № 1-2.
- Муравьев В.И. О природе глобулярного опала в опоках и трепелах // ДАН СССР. 1975. Т. 222, № 3. С. 684-686.
- Муратов В.Н. Опыт построения генетической классификации органических минералов // Тр. Ленингр. об-ва естествоиспытателей. 1961. Т. 71, вып. 1. С. 50–52.
- Мутыгулин Р.Х. Отчет по детальной разведке Мягрозерского месторождения. Петрозаводск, 1988. 150 с. (Фонды ПГО «Севзапгеология»).
- Нартов А.А. О пользе минералогии в отношении к хлебопашеству // Труды Вольного экономич. об-ва. 1798. III.
- Негруца В.З., Негруца Т.Ф. Черносланцевые реперы докембрийской предистории материков // Углеродсодержащие формации в геологической истории. Петрозаводск, 1998. С. 9-10.
- Неручев С. Г. Уран и жизнь в истории Земли. Л., 1982. 208 с.
- Неручев С.Г., Рогозина Е.А., Парпарова Г.М. и др. Нефтегазообразование в отложениях доманикового типа. Л., 1986. 200 с.
- Никифоров В. Исследование состава шунгита Карельского месторождения: Отчет Механобра. 1932. // Фонды КарНЦ РАН. Ф. 1, оп. 24., ед. хр. 312.
- Новые месторождения ископаемого горючего в России // Горный журнал. 1877. Т. IV. № 10-12. С. 117-122
- Озерецковский Н.Я. Путеводитель по озерам Ладожскому и Онежскому. Изд. Акад. наук. 1792.
- Озерецковский Н.Я. Путешествие по озерам Ладожскому, Онежскому и вокруг Ильмена. СПб., 1812. 559 с.

- Органическое вещество шунгитоносных пород Карелии (генезис, эволюция, методы изучения) / Под ред. М.М. Филиппова и А.И. Голубева. Петрозаводск, 1994. 207 с.
- Орлов Н.А., Успенский В.А., Шаховцев И.Н. Опыт химического исследования шунгита // Химия твердого топлива. 1934. Т. 5. вып. 7. С. 601–619.
- Пак Ю.Н., Старчик Л.П. К методике контроля зольности угля по спектрометрии нейтронного гамма-излучения // Там же. 1981. № 8. С. 41-45.
- Парпарова Г.М., Неручев С.Г., Гинзбург А.И. и др. Новые данные о биопродуктах сапропелевого органического вещества «черносланцевых» отложений (в связи с формированием их нефтегазоматеринского потенциала) // Горючие сланцы. 1988. Т.5, № 4. С. 356–364.
- Парфенева Л.С., Волконская Т.И., Тихонов В.В. и др. Теплопроводность, теплоемкость и термоэдс шунгитового углерода // ФТТ. 1994. Т. 36. № 4. С. 1150-1153.
- Пацевич В.Л. Материал по месторождению шунгита в Карельской республике. 1931. 31 с. // Фонды КарНЦ РАН. Ф. 1, оп. 24, ед. хр. 333.
- Пекки А.С. Использование шунгитовых пород в сельском хозяйстве // Шунгиты Карелии и пути их комплексного использования. Петрозаводск, 1975. С. 214-216.
- Пеньков В.Ф. Генетическая минералогия углеродистых веществ. М., 1996. 224 с.
- Перевозчикова В.А., Лутковская Т.А., Михайлюк Е.М. Отчет о геолого-съёмочных работах в восточной части Петровского и западной части Кондопожского р-нов КФССР летом 1948 г. // Фонды ЛГУ. 1949.
- Перельман А.И. Геохимия. М., 1979. 423 с.
- Петтиджон Ф. Дж. Осадочные породы. М., 1981. 751 с.
- Пирятинская О.Н., Грибанова Т.В., Лалаева А.М. и др. Клиническая оценка эффективности шунгитовой наружной терапии в практике дерматологии // Тр. 1-й городской научн.-практ. конф. «Опыт применения минерала шунгит в курортологии» (январь 1998 г.). СПб., 2000. С. 15-17.
- Подкопаев В.А., Громова З.Т., Галдобина Л.П. и др. Отчет о геолого-разведочных работах, проводимых Великогубской партией СЗТГУ в Медвежьегорском р-не КАСССР в 1967-69 гг. (Фонды ПГО «Севзапгеология». 1970).
- Поленов И., Иешина А., Архипов А. Медицинские сенсации: быль или легенда? // Ленинская правда. 1986. 18 апр.
- Полеховский Ю.С., Резников В.А. Фуллерены – новое природное сырье // Образование и локализация руд в земной коре. СПб., 1999. С. 123-147.
- Поляцкий. Сводный материал по газификации шунгита и сожжению его в топках паровых котлов. Отчет ВИТГЭО. ЦКТИ. 1932. // Фонды КарНЦ РАН. Ф. 1, оп. 24, ед. хр. 297.
- Потулов. Отчет по опытному сжиганию шунгита в смесях с донецким углем. 1933. 15 л. // Там же, ед. хр. 453.
- Предовский А.А. Геохимическая реконструкция первичного состава метаморфизованных вулканогенно-осадочных образований докембрия. Апатиты, 1970. 114 с.
- Преображенская Н.А. Рентгеновская кристаллография и структура углеродистых веществ // Химия твердого топлива. 1992. № 5. С. 93-99.
- Пукконен Э.М. Макроэлементы и малые элементы в граптолитовом аргиллите Эстонии // Горючие сланцы. 1989. 6/1. С. 11–18
- Пунанова С.А., Чахмачев В.А. Экспериментальные исследования микроэлементного состава нафтидов при процессах их миграции, катагенеза и гипергенеза // Моделирование нефтеобразования. М., 1992. С. 119.
- Радченко О.А., Успенский В.А. Генетические типы битумов и условия их образования // Закономерности формирования и размещения скоплений природных битумов: Тр. ВНИГРИ. Л., 1979. С. 32–51.
- Рамберг Х. Сила тяжести и деформации в земной коре. М., 1985. 399 с.
- Рапорт землемера Олонецкой палаты госимуществ о Цилопольской глине, употребляемой на выработку черной краски и смазку машин. 14.04.1842 // ЦГА РК. Истарх, ф. 33, оп. 31, ед. хр. 1/4, л. 158.
- Резников В.А., Полеховский Ю.С. Аморфный шунгитовый углерод – естественная среда образования фуллеренов // Письма в ЖТФ. 2000. Вып. 15. С. 94-102.
- Резников В.А., Полеховский Ю.С., Холмогоров В.Е. Концентрация и распределение фуллеренов в заонежских шунгитах // Углеродсодержащие формации в геологической истории: Тез. докл. междунар. симпоз. Петрозаводск, 1998. С. 71-72.
- Резолюция по шунгиту // Труды 1-й Карельской геолого-разведочной конференции. Л., 1933. С. 46-49.
- Рембашевский А.Г. Исследование шунгита // Тр. ЛТИ им. Ленсовета. Вып. 45. 1958. С. 115-131.
- Рожкова Н.Н. Влияние шунгитового наполнителя на физико-механические и проводящие свойства полимерных композиционных материалов. Дис. ... канд. техн. наук. 1992
- Рожкова Н.Н. Механические характеристики // Шунгиты - новое углеродистое сырье. Петрозаводск, 1984. С. 62-65
- Рожкова Н.Н., Андриевский Г.В. Фуллерены в шунгитовом углероде // Фуллерены и фуллереноподобные структуры. Минск, 2000. С. 63-69.

- Розен О.М. Пересчет химических анализов седиментогенных кристаллических сланцев на компоненты осадочной породы // Сов. геология. 1970. № 7. С. 31–44.
- Русьянова Н.Д., Ерхин Л.И. Новые данные о химическом строении углей // Химия твердого топлива. 1978. № 4. С. 29–35.
- Рылеев А.В. Трещиноватость шунгитовых пород Карелии // Шунгитовые породы Карелии. Петрозаводск, 1981. С. 67–73.
- Рысьев О.А. Опыт использования шунгита в качестве средства оздоровления и профилактики ряда заболеваний // Тр. 1-й городской научно-практической конф. «Опыт применения минерала шунгит в курортологии» (январь 1998 г.). СПб., 2000. С. 3–6.
- Рысьев О.А. Шунгит – национальный камень России. СПб., 1997. 79 с.
- Рысьев О.А. Шунгит вечный хранитель здоровья. СПб., 2001. 189 с.
- Рычанчик Д.В., Ромашкин А.Е. Особенности внутреннего строения Максиковской залежи шунгитовых пород // Углеродсодержащие формации в геологической истории: Тр. междунар. симпоз. Петрозаводск, 2000. С. 73–79.
- Рябов Н.И. Отчет о геолого-разведочных работах на Шунгском месторождении шунгита за 1932–33 гг. Петрозаводск, 1933а. С. 22–25 // Фонды КарНЦ РАН. Ф.1, оп.24, ед. хр. 397.
- Рябов Н.И. Очерк шунгитовых месторождений Карелии. Петрозаводск. 1948. 51 с. (Фонды КПСЭ).
- Рябов Н.И. Шунгиты Карелии // Тр. 2-й Карельской геологоразвед. конф. 1933б. С. 30–35.
- Саранчук В.И., Ковалев К.Е., Темерова Г.П. и др. Надмолекулярная организация и структура углей в ряду метаморфизма // Структура и свойства углей в ряду метаморфизма. Киев, 1985. С. 108–129.
- Сафронов А.Н., Германов Е.П. Структурные особенности углерода шунгитов из анализа дифракционного профиля (002) // Структура и типоморфизм нерудных минералов Карелии. Петрозаводск, 1988. С. 29–34.
- Сеченов В.А. Окончательный отчет по работам Кочкомской шунгитовой партии. 1932. 43 л. // Фонды КарНЦ РАН. Ф.1, оп. 24, ед. хр. 407.
- Сиваев В.В. Строение шунгито-карбонатно-сланцевой толщи верхнего ятулия в северо-западном Прионежье // Геология и полезные ископаемые Карелии / Ред. В.М.Чернов. Петрозаводск, 1975. С. 91–102.
- Сиверцев А.П. Исследование свойств шунгита. Отчет. Фонды КарНЦ РАН. Л., 1957. 99 с.
- Сидоренко А.В., Сидоренко Св. А. Органическое вещество в докембрийских осадочно-метаморфических породах // Сов. геология. 1971. № 5. С. 3–20.
- Сидоренко Св. А. Органическое вещество и биолитогенные процессы в докембрии. М., 1991. 104 с.
- Сидоренко Св. А., Сафронов В.Т. Органическая геохимия углеродистых пород свиты кейв (Кольский полуостров) // Геохимия, минералогия и литология черных сланцев. Сыктывкар, 1987. С. 94.
- Сидоренко Св. А., Сидоренко А.В. О распространенности предположительно биогенного углерода в докембрии // ДАН СССР. 1968. № 1. С. 181–184.
- Сидоренко Св. А., Сидоренко А.В. Шунгиты и шунгитовые породы Заонежья (КАССР) // Тр. ГИН АН СССР. 1975. Вып. 277. С. 35–42.
- Сидоренко Св. А., Теняков В.А. О периодичности возникновения в докембрии седиментогенных комплексов, обогащенных органическим веществом // Органическая геохимия нефти, газов и органического вещества докембрия. М., 1981. С. 215–220.
- Симонейт Б.Р.Г. Созревание органического вещества и образование нефти: гидротермальный аспект // Геохимия. 1986. № 2. С. 236–254.
- Смыслов А.А. Уран и торий в земной коре. Л., 1974. 231 с.
- Советский энциклопедический словарь. М., 1986.
- Созин Н.А., Сидоренко С.А. О формационных типах углеродистых сланцев докембрия и фанерозоя // ДАН СССР. 1976. Т. 227. № 3. С. 684–687.
- Соколов Б.С. Органический мир Земли на пути к фанерозойской дифференциации. // Вестн. АН СССР. № 1. 1976. С. 126–143.
- Соколов В.А. Южно-Карельская впадина. Онежская структура (мульда) // Этапы тектонического развития докембрия Карелии. Вып. 16. Л., 1973. 204 с.
- Соколов В.А., Галдобина Л.П., Голубев А.И. и др. Литология шунгитоносных толщ: Отчет по т. 36. Петрозаводск, 1976. 160 с. // Фонды КарНЦ РАН. Ф. 13, оп. 11, ед. хр. 918.
- Соколов В.А., Галдобина Л.П., Сацук Ю.И. Геология и литология шунгитовых пород Карелии // Проблемы осадочной геологии докембрия. М., 1985. Вып. 10. С. 27–37.
- Соколов В.А., Калинин Ю.К. Тектонические и практические аспекты проблемы шунгитов. Вестник АН СССР. № 5. 1976. С. 76–84.
- Соколов С.Я. Геофизические методы картирования тектонических нарушений на месторождениях вспучивающихся шунгитосодержащих сланцев // Шунгитовые породы Карелии. Петрозаводск, 1981. С. 58–67.
- Соколов С.Я. Петрофизическая характеристика шунгитовых пород Онежской структурно-фациальной зоны // Проблемы изучения докембрийских образований геофизическими методами. Петрозаводск, 1990. С. 82–90.

- Соловьева А.Б., Рожкова Н.Н., Глаголев Н.Н. и др. Органическое вещество шунгитовых пород // Углеродсодержащие формации в геологической истории: Тез. докл. междунар. симпоз. Петрозаводск, 1998. С. 103–104.
- Старцев Н. Карасозерский родник: загадка остается // Ленинская правда. 1981. 26 апр.
- Старчик Л.П., Пак Ю.Н. Ядерно-физические методы контроля качества твердого топлива. М., 1985. 224 с.
- Судовиков Н.Г. Геологический очерк полуострова Заонежья // Северная экскурсия XVII сессии Междунар. геол. конгр. 1937.
- Сюняев З.И. Нефтяной углерод. М., 1980. 269 с.
- Теннер Д.Д. Дискуссия по докладам о шунгитах Карелии // Труды 1-й Карельской геолого-разведочной конф. Л., 1933. С. 43-46.
- Тимофеев Б.В. Растительные остатки протерозоя Южной Карелии // Остатки организмов и проблематика протерозойских образований Карелии. Петрозаводск, 1966. С. 101-107.
- Тимофеев В.М. Геология и полезные ископаемые Карелии // Труды 1-й Карельской геолого-разведочной конф. Л., 1933. С. 18-26.
- Тимофеев В.М. К генезису Прионежского шунгита // Тр. Ленингр. об-ва естествоиспытателей, отд. геол. и минерал. 1924. Т. 39, вып. 4. С. 99–122.
- Тимофеев В.М. Петрография Карелии. Акад. наук СССР. 1935. 175 с.
- Тимофеев В.М., Орлов Н.А., Рябов Н.И. Заключение подкомиссии по геологоразведочным работам на шунгит Шунгского месторождения. 4.10.1932. // Материалы о значении шунгита и его добыче. 1934. 375 л. // ЦГА РК. Ф. 690, оп. 3, д. 55/458.
- Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. М., 1981. С. 175-176.
- Ткаченко Ф.Я. Геология и гидрогеология Шунгского месторождения. 1933. 80 л. // Фонды КарНЦ РАН. Ф. 1, оп. 24, ед. хр. 450.
- Тойкка М. А. Шунгит как местное удобрение. Уч. записки КФГУ. Т. 1. Петрозаводск, 1946. С. 215-269.
- Труды 1-й Карельской геолого-разведочной конференции. Л., 1933. 80 с.
- Туполев А.Г., Дюккиев Е.Ф. Теплопроводность. Теплоемкость. // Шунгиты - новое углеродистое сырье. Петрозаводск, 1984. С. 82-84.
- Тяганова В.И. Калинин Ю.К. Термическое расширение. Термическая стойкость. // Там же. Петрозаводск, 1984. С. 71-77.
- Углерод. Инструкция 14-Х. М., 1965. 12 с.
- Угли бурые, каменные, антрацит, сланцы горючие и торф. Ускоренный метод определения углерода и водорода. ГОСТ 6389-81. М., 1981. 12 с.
- Усенбаев К., Жумалиева К., Рыскулбекова Р.М. Исследование структуры и химической термодинамики шунгита: Отчет о НИР. 1973. 126 л. // Фонды КарНЦ РАН. Ф. 13, оп. 11, ед. хр. 946.
- Усенбаев К., Жумалиева К., Рыскулбекова Р.М., Калинин Ю.К. Структура минерала шунгит-1 // ДАН СССР. 1977. Т. 232. № 5. С. 1189–1192.
- Успенский В.А., Радченко О.А., Глебовская Е.А. Основы генетической классификации битумов. Л., 1964. 266 с.
- Успенский В.А., Радченко О.А. и др. Основные пути преобразования битумов в природе и вопросы их классификации: Тр. ВНИГРИ. Л., 1961. Вып. 185. 314 с.
- Уткин В.И. Селективный гамма-гамма каротаж на угольных месторождениях. М., 1975. 180 с.
- Фейгин М.В. О месторождении шунгита в Карелии. 1932. 3 с. // Фонды КарНЦ РАН. Ф. 1, оп. 24, ед. хр. 456.
- Фиалков А.С. Углеграфитовые материалы. М., 1979. 320 с.
- Филиппов М.М. Гамма-каротаж при разведке месторождений шунгитсодержащих пород // Результаты геофизических исследований докембрийских образований Карелии. Петрозаводск, 1983. С. 62–71.
- Филиппов М.М. Исходное органическое вещество шунгитовых пород Карелии // Очерки геологии докембрия Карелии. Петрозаводск, 1995. С. 33-51.
- Филиппов М.М. Модели формирования месторождений шунгитоносных пород Онежского синклиория: Дис. ... докт. Геол.-минер. наук. 2000. 310 с. (Фонды КарНЦ РАН).
- Филиппов М.М. Определение свободного углерода шунгитовых пород по отношению интенсивностей когерентно и некогерентно рассеянного рентгеновского излучения // Проблемы изучения докембрийских образований геофизическими методами. Петрозаводск, 1990а. С. 57-68.
- Филиппов М.М. Оценка качества шунгитового сырья в эксплуатационных блоках месторождения Нигозеро по данным гамма-каротажа взрывных скважин // Технологические свойства и характеристики минерального сырья Карелии. Петрозаводск, 1987. С. 39-42.
- Филиппов М.М. Разработка методики неразрушающего опробования керна шунгитсодержащих пород месторождения Нигозеро: Отчет по хозяйственной т. 74. Петрозаводск, 1989. 26 с. (Фонды КарНЦ РАН).
- Филиппов М.М. Ядерно-геофизические методы определения свободного углерода шунгитовых пород (постановка задачи) // Проблемы изучения докембрийских образований геофизическими методами. Петрозаводск, 1990. С. 40-57.

- Филиппов М.М., Бискэ Н.С., Медведев П.В., Ромашкин А.Е. Контактный метаморфизм на Максовском месторождении шунгитоносных пород. 1. Основные признаки // Геология и полезные ископаемые Карелии. Вып. 5. Петрозаводск, 2002.
- Филиппов М.М., Голод М.И., Горлов В.И. и др. Геофизические методы при изучении физических и технологических свойств шунгитовых и шунгитосодержащих пород Карелии: Отчет по т. 75, раздел 2, кн. 2: Фонды КЦН РАН. Петрозаводск, 1986. 154 с. (Фонды КарНЦ РАН).
- Филиппов М.М., Голубев А.И. Изотопный состав углерода шунгитоносных пород Карелии // Очерки геологии докембрия Карелии. Петрозаводск, 1995. С. 51-71.
- Филиппов М.М., Голубев А.И., Дербасова А.Л., Ахмедов А.М. Изотопное фракционирование углерода шунгитовых пород в процессах миграции органического вещества // Геология и магматизм докембрия Карелии: Операт.-информ. материалы за 1992 г. Петрозаводск, 1993. С. 29-35.
- Филиппов М.М., Голубев А.И., Ромашкин А.Е., Рычанчик Д.В. Минеральная составляющая шунгитовых пород Карелии: первичный состав, источники вещества и связь с шунгитовым углеродом // Литология и полезные ископаемые. 1995. № 5. С. 513-524.
- Филиппов М.М., Горлов В.И. Методика изучения месторождений шунгитосодержащих пород: Отчет по договору о передаче научно-технической разработки. Петрозаводск, 1987. 46 с. (Фонды КарЦН РАН).
- Филиппов М.М., Горлов В.И. Прогнозная оценка качества сырья второго промышленного горизонта месторождения Нигозеро и рекомендации по его отработке. Петрозаводск, 1986. 14 с. (Фонды КарЦН РАН).
- Филиппов М.М., Горлов В.И., Кузьмин С.А. Геолого-геофизическое исследование нефтоидной природы шунгитов Карелии // Результаты геофизических исследований докембрийских образований Карелии. Петрозаводск, 1983. С. 71-87.
- Филиппов М.М., Дербасова А.Л. Ртуть в процессах преобразования шунгитоносных пород Карелии // Горючие сланцы. 1993. Т. 10. № 2-3. С. 135-146.
- Филиппов М.М., Дербасова А.Л., Ромашкин А.Е. и др. Ядерногеофизические методы изучения шунгитовых пород: Закл. отчет по т. 103 «Физико-химические и технологические исследования по созданию на основе шунгитовых пород композиционных материалов». Раздел 2. Петрозаводск, 1991. 212 с. (Фонды КарНЦ РАН).
- Филиппов М.М., Калинин Ю.К., Горлов В.И. и др. Способ разведки месторождений полезных ископаемых. Авт. свид. № 915052, СССР, МКИ³ G01 9/00. Оpubл. 23.03.82. Бюл. № 11.
- Филиппов М.М., Клабуков Б.Н. Новое о месторождении Шуньга // Геология, петрография и геохимия докембрийских образований Карелии. Петрозаводск, 1997. С. 33-37.
- Филиппов М.М., Клабуков Б.Н., Ромашкин А.Е. и др. Закономерности формирования, развития и размещения шунгитоносных структур Онежской мульды: Отчет по т. 152. Петрозаводск, 2000. 197 с. (Фонды КарНЦ РАН).
- Филиппов М.М., Медведев П.В., Ромашкин А.Е. Метаколлоидная природа шунгитовых пород // Углеродсодержащие формации в геологической истории: Тез. докл. междунар. симпоз. Петрозаводск, 1998. С. 60-61.
- Филиппов М. М., Медведев П.В., Ромашкин А.Е. О природе шунгитов Южной Карелии // Литология и полезные ископаемые. 1998. № 3. С. 323-332.
- Филиппов М.М., Моторина Р.С. Установка для неразрушающего опробования керна шунгитосодержащих пород // Информ. листок Кар. ЦНТИ. Петрозаводск, 1984. № 61-84.
- Филиппов М.М., Мутыгуллин Р.Х. Способ оценки качества шунгитового сырья по керну месторождений шунгитосодержащих пород. Авт. свид. № 1549357. G01V5/00. Оpubл. 8.11.89.
- Филиппов М.М., Ромашкин А.Е. Оценка однородности эксплуатационных блоков Зажогинского месторождения шунгитов ядерно-геофизическими методами // Геология и магматизм Карелии. Петрозаводск, 1993. С. 40-46.
- Филиппов М.М., Ромашкин А.Е. Шунгитовые породы – генезис, классификация, методы определения $S_{св}$. Петрозаводск, 1996. 90 с.
- Филиппов М.М., Савицкий А.И., Соколов С.Я. Способ разведки месторождений полезных ископаемых. Авт. свид. № 1166043, СССР, МКИ G01 9/00. Заявлено 03.02.84. Оpubл. 07.07.85. Бюл. № 825
- Фирсова С.О., Ципурский С.И. Гюмбелит. Новые находки в шунгитосодержащих породах Карелии, проблемы диагностики, генезиса // Литология и полезные ископаемые. 1990. № 1. С. 93-94.
- Фирсова С.О., Шатский Г.В. Брекчии в шунгитовых породах Карелии и особенности их генезиса // ДАН СССР. 1988. Т. 302. С. 177-180.
- Фирсова С.О., Якименко Е.Ю. Еще раз к вопросу о шунгите // Литология и полезные ископаемые. 1985. № 1. С. 88-94.
- Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Л., 1974. 352 с.
- Хант Дж. Геохимия и геология нефти и газа. М., 1982. 704 с.
- Харитонов Л.Я. Отчет о поисково-съёмочных работах на шунгит Спасогубской-Кондопожской партии. 1932. 244 с. // Фонды КарНЦ РАН. Ф. 1, оп. 24, ед. хр. 463.
- Харитонов Л.Я. Стратиграфия и тектоника карелид Восточной части Балтийского щита // Материалы по геологии и полезным ископаемым Северо-Запада. Вып. 8. М., 1966. 360 с.

- Хворова И.В., Дмитрик А.П. Микроструктуры кремнистых пород. М., 1972.
- Хейсканен К.И. Раннепротерозойские седиментационные бассейны Балтийского щита: Автореф. дис. ... докт. геол.-минер. наук. СПб., 1996. 54 с.
- Холодкевич С.В., Бекренев А.В., Донченко В.К. и др. Экстракция природных фуллеренов из Карельских шунгитов // ДАН. 1993. Т. 330. № 3. С. 340-342.
- Холодкевич С.В., Поборчий В.В. Спектры КРС и природа повышенной стабильности естественного стеклоуглерода и шунгитов // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20, вып. 3. С. 22-25.
- Хондросс Л. Шунгитные сланцы для лако-красочной промышленности // Сов. Карелия. 1933. № 3-4. С. 98-99.
- Цеслин Я.М. Использование золы шунгита для получения соединений ванадия и окиси алюминия: Отчет ГИПХа. 1932. (Фонды КарНЦ РАН).
- Чаженгина Е.А., Сальникова Р.Д., Галдобина Л.П. Селен в углеродсодержащих породах Карелии // Микроэлементы в биосфере Карелии и сопредельных районов. Петрозаводск, 1985. С. 32-39.
- Чекалова П.М. Минерало-петрографическое исследование Карельского шунгита. Отчет Механобра. 1932. (Фонды КарНЦ РАН).
- Шванов В.Н., Баженова Т.К., Фролов В.Г. Органические породы // Систематика и классификации осадочных пород и их аналогов. СПб., 1998. С. 249-269.
- Шемякин А.П. и др. Исследование и возможности использования шунгитовых пород III при выплавке ферросилиция и силикомарганца взамен кварцита и кокса: Отчет по НИР № 19-IV-40-139-72. 1973. (Фонды КарНЦ РАН).
- Шулепов С.В. Физика углеграфитовых материалов. М., 1972. 252 с.
- Шунгитовые породы для производства противопопригарных покрытий для форм и стержней. Техн. усл. на опытную партию. ГОСТ 10772-78. Покрытия литейные противопопригарные водные. 1982. (Фонды КарНЦ РАН).
- Шунгитовые породы для производства электропроводящих строительных материалов. ТУ 21-РСФСР-768-79. МПСМ РСФСР. 1982.
- Шунгитовые фильтры / Краткий каталог изделий фирм ООО «Фильтры ММ», «Минеральная продукция». СПб., 2000. 43 с.
- Шунгиты – новое углеродистое сырье / Под ред. В.А. Соколова и Ю.К. Калинина. Петрозаводск, 1984. 184 с.
- Шунгиты Карелии и пути их комплексного использования / Под ред. В. А. Соколова и Ю. К. Калинина. Петрозаводск, 1975. 240 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Геохимия черных сланцев. Л., 1988. С. 271.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Селен в черных сланцах Пай-Хоя // Геохимия. 1984. № 11. С. 1767-1774.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Черные сланцы и нефтегенез: Обзор // Горючие сланцы. 1993. Вып. 10. № 2-3. С. 221-236.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Мерц А.В. Геохимия и рудогенез урана в черных сланцах. Сыктывкар, 1990. 67 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Мерц А.В. Элементы-примеси в черных сланцах. Екатеринбург, 1994. 304 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Шулепова А.И. и др. Геохимическая диагностика вулканогенного материала в черносланцевых отложениях Лемвинской зоны Урала // Геохимия. 1987. № 10. С. 1464-1475.
- Юшкин Н.П. Глобулярная надмолекулярная структура шунгита: данные растровой туннельной микроскопии // ДАН СССР. 1994. Т. 337. № 6. С. 800-803.
- Юшкин Н.П. Конденсированное некристаллическое состояние вещества литосферы // Минералоиды. Сыктывкар, 1989. С. 4-5.
- Яхонтов Н.П. Шунгит. Справочник // Полезные ископаемые Ленобласти и АКССР. Горно-геолог. нефтеиздательство. Ч. II. 1933. С. 17-25.
- Яшин П.И. Отчет о работе по приготовлению проб шунгита ГИПХу: Отчет Механобра. Инв. № 977. 1932 // Фонды КарНЦ РАН. Ф. 1, оп. 24, ед. хр. 492.
- Яшин П.И. Отчет о работе по приготовлению пылевидного шунгита: Отчет Механобра. Инв. № 978. 1932 // Там же.
- Яшин П.И. Отчет о работе по шунгитам на Северной Судостроительной верфи: Отчет Механобра. Инв. № 821. 1932 // Там же.
- Яшин П.И. Отчет об испытании обогатимости блестящего шунгита: Отчет Механобра. Инв. № 1167. 1932 // Там же.
- Яшин П.И. Отчет об испытании обогатимости Карельского шунгита: Отчет Механобра. Инв. № 1132. 1932 // Там же.
- Bell K.G., Hunt J.M. Native bitumens associated with oil shales // Organic Geochemistry / Ed. A.E. Igeron. N.Y., 1963. P. 333-355.
- Beny C., Jehlicka J. Application of the Raman microspectrometry to study natural carbonaceous matter. An example of Kerogens and antraxolites // Bull. Geol. sur. Prague. 1991. V. 66. № 1. P. 1-12.
- Blumer M. Polycyclic aromatic compounds in nature // Scient. Amer. 1976. V. 234. № 3. P. 35-45.

- Boyce I.S., Clayton C.G., Pade D. Some consideration relating to the accuracy of measuring the ash content of coal by X-ray backscattering // Nuclear techniques and mineral resources. Vienna. IAEA, 1977. P. 135-165.
- Brozolo F.R., Bunch T.E., Fleming R.H. et al. Fullerenes in an impact crater on the LDEF Spacecraft // *Nature*. 1994. V. 369. P. 37-40.
- Buseck P.R., Galdobina L.P., Kovalevski V.V. et al. Shungite: The C-rich rocks of Karelia, Russia // *Canadian Mineralogist*. 1997. V. 35. Part 6. P. 1363-1378.
- Buseck P.R., Huang B.J. Conversion of carbonaceous material to graphite during metamorphism // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1985. V. 49. P. 2002-2016.
- Buseck P.R., Huang B.J., Miner B.P. Structural order and disorder in Precambrian kerogens // *Org. Geochem*. 1985. V. 12. P. 221-234.
- Buseck P.R., Tsipursky S.J. Response // *Science*. 1995. V. 268. P. 1635.
- Buseck P.R., Tsipursky S.J., Hettich R. Fullerenes from the geological environment // *Science*. 1992. V. 257. P. 215-217.
- Clayton C.G., Wormald M.R. Coal analysis by nuclear methods // *Selected papers on applications of nuclear techniques in mineral exploration mining and process control*. N.Y., 1983. P. 3-12.
- Dalay T.K., Buseck P.R., Williams P. et al. Fullerenes from a fulgurite // *Science*. 1993. V. 259. P. 1599-1601.
- Dale L.S., Matulis C.E. Application of the coherent-to-incoherent intensity ratio to the measurement of mineral matter in coals // *X-ray spectrometry*. 1987. V. 16. P. 113-121.
- Ebbesen T.W., Hiura H., Hedenquist J.W. et al. Origins of fullerenes in Rocks // *Science*. 1995. V. 268. P. 1634-1635.
- Einsele G., Gieskes J.M., Curray I. et al. Intrusion of basaltic sills into highly porous sediments and resulting hydrothermal activity // *Nature*. 1980. V. 283. № 5746. P. 441-445.
- Fitzer E. et al. Recommended terminology for the description of carbon as a solid // *Pure and Appl. Chem*. 1999. V. 67. № 3. P. 473-506.
- Heymann D., Chibante L.P.F., Brooks R.R. et al. Fullerenes in the Cretaceous-Tertiary boundary layer // *Science*. 1994. V. 265. P. 645-647.
- Hoefs J., Frey M. The isotopic composition of carbonaceous matter in a metamorphic profile from the Swiss Alps // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1976. V. 40. P. 945-951
- Jehlicka J., Frank O. Fullerenes from solid bitumen accumulations in pillow lavas cutting black shale formation of precambrian age (Mitov, Bohemian massif) // *Eurocarbon*. 2000. P. 1037-1038.
- Jehlicka J., Rouzaud J.N. Transmission electron microscopy of carbonaceous matter in precambrian shungite from Karelia // *Bitumens in ore deposits*. Berlin. 1993. P. 53-60.
- Khavari-Khorosani G., Murchison D.G. The nature of Karelian shungite // *Chemical Geology*. 1979. V. 26. № 1/2. P. 165-182
- Kovalevski V.V., Buseck P.R., Cowley J.M. Comparison of carbon in shungite rocks to other natural carbons: An X-ray and TEM study // *Carbon*. 2001. 39. P. 243-256
- Kovalevski V.V., Melezhik V.A. The Karelian shungite: Unique geological occurrence, unusual and properties, new practical applications // *Applied Mineralogy*. Rotterdam, 2000. P. 363-366.
- Kovalevski V.V., Rozhkova N.N., Zaidenberg A.Z. et al. Fullerene-like structures in shungite and their physical properties // *Mol. Mat*. 1994. V. 4. P. 77-80.
- Kwiecinska B. Investigation of shungite // *Bull. Acad. Poli. Sci*. 1968. V. 16. P. 61-65.
- Lane D. Cheap fullerenes // *Nature*. 1994. V. 371. P. 384.
- Lemanov V.V., Balashova E.V., Sherman A.B. et al. Are there Fullerenes in Precambrian rock shungite? // *Mol. Mat*. 1994. V. 4. P. 205-208.
- Lokka L. Beitrage zur Kenntniss des Chemismus der finnischen Minerale // *Bull. Comm. Geol. Fin*. 1943. № 129
- Mancuso I.I., Kneller W.A., Quick I.C. Precambrian vein pyrobitumen: evidence for petroleum generation and migration 2 Ga ago // *Precambrian Res*. 1989. № 44. P. 137-146.
- Marmo V. Shungite, a Precambrian carbon // *Geol. Foren. Stockholm Forh*. 1953. № 75. P. 89-96.
- Martin T.C., Mathur S.C., Morgan J.L. The application of nuclear techniques in coal analysis // *International journal of applied radiation and isotopes*. 1964. V. 15. P. 331-338.
- Masterov V.F., Chudnovski F.A., Kozyrev S.V. et al. Microwave absorption in fullerene-containing shungites // *Mol. Mat*. 1994. V. 4. P. 213-216.
- McKirdy D.M., Jmbus S.W. Precambrian petroleum: a decade of changing perceptions // *Early organic evolution*. Berlin, 1992. P. 176-192
- Melezhik V.A., Fallick A.E., Filippov M.M., Larsen O. Karelian shungite – an indication of 2.0-Ga-old metamorphosed oil-shale and generation of petroleum: geology, lithology and geochemistry // *Earth-Science Reviews*. 1999. V. 47. P. 1-40.
- Mycke B., Michaelis W., Degens E.T. Biomarkers in sedimentary sulfides of Precambrian age // *Org. Geochem*. 1987. Vol. 13. № 4. P. 619-625.

- Parthasarathy G., Srinivasan R., Vairamani M. et al. Occurrence of natural fullerenes in low grade metamorphosed Proterozoic shungite from Karelia, Russia // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1998. V. 62. № 21/22. P. 3541-3544.
- Philp R.R., Oung J.N. Biomarkers // *Anal. Chem.* 1988. V. 60. № 15. P. 887–894.
- Podladchikov Yu., Talbot C., Poliakov A.N.B. Numerical models of complex diapirs // *Tectonophysics*. 1993. V. 228, №3/4. P. 189-198.
- Rankama K. New evidence of the origin of precambrian carbon // *Bull. Geolog. Society of America*. V. 59. № 5. 1948.
- Rhodes J.R. Determination of the ash content of coal by means of X-rays: US patent N 3270204. 250-83.3. 12.02.1962.
- Rhodes J.R., Daghish J.C., Clayton C.G. A coal-ash monitor with low dependence on ash composition // *Radioisotope instruments in industry and geophysics*. Vienna: IAEA, 1966. P. 447–463.
- Shopf J.W., Klein C. (eds). *The Proterozoic biosphere*. N.Y., 1992. 1348 p.
- Weinberg R.F., Schmeling H. Polydiapirs: multiwavelength gravity structures // *J. Structural Geology*. 1992. V. 14. № 4. P. 425–436.
- Yen T.F., Erdman J.G., Pollack S.S. Investigation of the structure of petroleum asphaltenes by X-ray diffraction // *Anal. Chem.* 1961. V. 33. № 11. P. 1587-1594.
- Zaidenberg A.Z., Rozhkova N.N., Kovalevski V.V. et al. Physical chemical model of fullerene-like shungite carbon // *Mol. Mat.* 1996. V. 8. P. 107-110.

Словарь использованных терминов

Алканы. Углеводороды с открытой цепью (ациклические) без двойных или тройных связей в молекуле; общая формула C_nH_{2n+2} ; нередко их называют насыщенными (парафиновыми) углеводородами; алканы с неразветвленной цепью называют *нормальными*, с разветвленной – *изоалканами*.

Алкены (олефины). Углеводороды с открытой цепью, в молекуле которых есть одна двойная связь.

Антраксолиты. Групповое классификационное название метаморфизованных природных битумов. Нерастворимы в хлороформе и в других аналогичных растворителях, при нагревании не плавятся и не дают жидких продуктов разложения; выход беззольного кокса выше 90%. Цвет черный, излом раковистый, блестящие; плотность 1,30-2,00 г/см³; твердость от 2-3 до 4,5. Содержание углерода обычно выше 90%, водорода - от десятых долей процента до 4-5%, содержат также азот, серу, кислород. Встречаются в виде жильных включений и гнезд обычно с минералами гидротермального генезиса (кварц, кальцит и др.). Различают низшие, средние и высшие антраксолиты. *Низшие антраксолиты* не электропроводны, плотность 1,3-1,4 г/см³, при нагревании выделяют небольшое количество воды и газа, внешне напоминают каменный уголь. *Средние антраксолиты* частично электропроводны, их плотность 1,4-1,7 г/см³, на сколе имеют металлический блеск. *Высшие антраксолиты* – завершают метаморфический ряд природных битумов; блеск металлический, плотность 1,8-2,0 г/см³, внешне напоминают антрацит, электропроводны, растрескиваются при нагревании с выделением сорбированной воды, часть которой удаляется лишь при температуре 150-200 °С; содержание углерода 96-99 %.

Арены, или ароматические углеводороды. Содержат шестичленные кольца с тремя двойными связями между атомами углерода.

Асфальтиты. Природные твердые битумы, хрупкие с блестящим смолисто-раковистым изломом, легкоплавкие, полностью растворимые в хлороформе и сероуглероде, содержание масел до 25 %, плотность 1,05–1,2 г/см³, оптически изотропны.

Биомаркеры. Органические соединения с унаследованной от исходного материала структурой молекул. В качестве таковых обычно рассматривают распределение нормальных алканов, изопреноидов, металлопорфиринов, изотопный состав углерода.

Битумоиды. Органические вещества, извлекаемые без их деструкции из пород неполярными, слабо полярными органическими растворителями или сероуглеродом. Дифференцируются по типу растворителя (эфир, хлороформ, бензол и т.д.) и по условиям экстрагирования (температура, давление, способ предварительной подготовки пробы и т. д.).

Вызванная поляризация. Электрохимическая поляризация пород под действием короткого импульса тока. В электронно-проводящих породах она заключается в явлениях нарушения равновесия в двойных электрических слоях и разновременности разрядки или образования ионов при окислительно-восстановительных реакциях, происходящих под действием тока на границах раствора с электронным проводником. Величина наблюдаемого после прохождения тока сигнала зависит от числа этих границ, поэтому она возрастает с увеличением дисперсности распределения электронно-проводящих минералов в горных породах.

Гамма-гамма-каротаж (метод, опробование). Метод, основанный на измерении характеристик рассеянного γ -излучения, возникающего при облучении горных пород внешним источником γ -излучения.

Гамма-каротаж. Каротаж, основанный на измерении характеристик γ -излучения естественных радиоактивных элементов.

Гетероциклические соединения. Органические соединения, в которых наряду с углеродом в образовании трех-десятичленных циклов (колец) участвуют и другие элементы (гетероатомы), обычно азот, сера, кислород.

Диapiroвая структура. Формы проявления некоторых пластически деформированных осадочных пород (соль, глина), образованных путем их выдавливания и смятия; в зависимости от степени развития структуры образуются купола, штоки, локально ограниченные субпластовые тела, имеющие сложную мелкую складчатость.

Доманикоиды. Отложения, содержащие сапропелевое органическое вещество; накапливаются в эпохи тектонического покоя, глобальных трансгрессий в условиях интенсивного растяжения и повышенной проницаемости земной коры, способствующей интенсивному поступлению глубинного материала (рифтогенез). Для них характерно высокое содержание кремнезема, поступающего из областей активного подводного вулканизма; глинистые минералы представлены исключительно монтмориллонитом; органическое вещество обычно связано с минеральными прочными химическими связями; обилие органического вещества определяет специфику процессов диагенеза и катагенеза, в общем случае они существенно замедляются. В них повышенное содержание урана, молибдена, ванадия, никеля, меди, причем наблюдается пропорциональная связь концентраций с ростом $C_{орг}$.

Карбонизация. Технологический процесс преобразования ОВ, как правило пиролиз в условиях инертной атмосферы, при котором образуется твердый остаток с повышенным содержанием углерода; основные конкурирующие реакции пиролиза – это дегидрогенизация, конденсация, гидрогенизация, изомеризация; при температуре 1200 К содержание углерода в нефтяном пиролизате достигает 90 вес. %, при 1600 К – 99 вес. %.

Каротаж сопротивлений (КС). Электрический метод исследования скважин, основанный на измерении удельного электрического сопротивления горных пород и руд с помощью трехэлектродного зонда.

Керамзит. Легкий пористый материал, получаемый путем быстрого обжига глин в определенных физико-химических условиях: стекловидная масса с мелкоячеистой пористой структурой, обладает малой объемной массой при значительной прочности и высокими теплозащитными свойствами.

Кериты. Природные твердые, хрупкие битумы, не растворимые нацело в органических растворителях, внешне напоминают каменные угли, не плавятся без разложения. В ряду природных битумов располагаются между асфальтитами и антраксолитами. К низшим керитам относится *альбертиты*, к низшим – *импсониты*. *Альбертиты* – при нагревании спекаются и выделяют большое количество летучих веществ и жидкий дистиллят; плотность 1,05–1,11 г/см³. *Импсониты* – при нагревании не спекаются и выделяют небольшое количество жидкого дистиллята; плотность 1,1–1,3 г/см³.

Кероген. Органическое вещество осадочных пород нерастворимое в кислотах, щелочах и в органических растворителях; является полимером (геополимером) сложных высокомолекулярных соединений; способно при нагревании давать газообразные и жидкие углеводороды.

Кокс неразвитый (незрелый). Продукт карбонизации высококипящих углеводородных фракций при температуре менее 900 К; содержит до 15 % летучих веществ; имеет мезофазную надмолекулярную структуру.

Коллоидная структура. Возникает в результате седиментации и кристаллизации коллоидов.

Липиды. Сложные эфиры карбоновых кислот с длинной, обычно неразветвленной цепью; наиболее распространенными липидами в тканях растений и животных являются жиры, представляющие собой сложные эфиры глицерина.

Максовиты. Шунгитоносные породы, содержащие от 10 до 45% ШВ смешанного типа, серовато-черные, матовые, плотные, пелитоморфные, относятся к группе экструзивных сапробитумолитовых пород; стратиграфически приурочены к верхней подсвите заонежской свиты людиковийского надгоризонта нижнего протерозоя; слагают куполообразные залежи.

Мацералы. Компоненты органической части углей (эквиваленты минералов горных пород), отличаются по составу смесей химических соединений, характеризуются определенными свойствами в проходящем и отраженном свете; выделены три основных группы мацералов: витринит, инертинит и экзинит.

Метод электродных потенциалов (МЭП). Метод исследования скважин, основанный на измерении электрохимических свойств горных пород и руд. Природные электронные проводники – сульфиды, графит, шунгитоносные породы по электрохимическим свойствам близки к «благородным» металлам, которые имеют высокие положительные значения электродного потенциала. В качестве электрода сравнения в методе обычно используется цинк, имеющий высокий отрицательный электродный потенциал.

Мягрозериты. Вулканогенно-осадочные породы, сложенные невыдержанными по мощности тонкими прослоями серицит-альбит-хлоритовых или кварц-альбит-хлоритовых сланцев и алевролитов того же состава, содержат от 0,5 до 2,5 % ШВ; черные, тонкозернистые, матовые, имеют раковистый излом; относятся к переотложенным сапробитумолитовым породам; стратиграфически приурочены к средней части кондопожской свиты калевийского надгоризонта нижнего протерозоя.

Нанокластеры углерода. Замкнутые структуры, подобные фуллеренам, но значительно превышающие их по размерам; могут содержать несколько слоев (луковичные структуры).

Нанотрубки. Вытянутые структуры углерода, состоящие в основном из шестичленных колец.

Нафтоиды. Продукты деструкции органического вещества в условиях контактового метаморфизма: газовые, нефтеподобные, асфальтовые, асфальтитовые, керитовые разности, т.е. полный спектр веществ, известный для битумообразования, связанного с нефтями, в которых, однако, присутствуют неопределенные углеводороды. Химический состав битумов-возгонов близок к составу угольных или горюче-сланцевых дегтей. Аккумуляция возгонов часто осуществляется в процессе гидротермальной деятельности, поэтому состав битумов может быть в разной степени дифференцированным: от чистых бессольных углеводородных масс парафинистого состава (β -нафтоиды) до асфальтовых битумов (α -нафтоиды).

Нигозериты. Разновидность мягрозеритов, сложены более грубыми невыдержанными по мощности прослоями альбит-хлоритовых или кварц-альбит-хлоритовых сланцев и алевролитов того же состава.

Пиробитумы. Нерастворимые в сероуглероде органические вещества. Условно делятся на неметаморфизованные ($H/C > 1$) и метаморфизованные ($H/C < 1$), с высоким содержанием кислорода (лигнит, кероген) и с низким – (альбертит, импсонит, антраксолит).

Пиронафтоиды. Природные битумы, образованные при сильном и быстром прогреве пород, содержащих органическое вещество. В основе их образования лежит процесс крекинга керогена; битумы отгоняются во вмещающие породы, где охлаждаются и конденсируются.

Полидиапиры. Диапировые структуры, имеющие внутренние купольные тела, образованные при дифференциации поликомпонентного материала питающего слоя по плотности; структуры типа «купол в куполе».

Пристан. Относится к изопреноидным алканам: 2, 6, 10, 14-тетраметилпентадекан (C_{19}); благодаря особому строению насыщенной цепи природного полиизопрена рассматривается в качестве биологической метки (хемофоссилии) обычно совместно с фитаном; используется для установления генетических связей нефтей с потенциальными нефтематеринскими породами; в нефтях, образованных из органического вещества

морского происхождения, в восстановительной обстановке, обычно преобладает фитан; из органического вещества континентального происхождения - в окислительной фациальной обстановке преобладает пристан.

Сапропелевое ОВ. Происходит в основном из остатков обитателей водных экосистем, поэтому его часто называют аквагенным. В его структуре преобладают унаследованные от липидов цепочки жирных кислот и новообразованных углеводов.

Стеклоуглерод. Продукт карбонизации твердых термореактивных полимеров, обычно фенол-альдегидных резольных смол, относится к неграфитируемым материалам. При полимеризации смол в основном образуются глобулярные структуры за счет сворачивания лентовидных макромолекул полимера, так как эффект сокращения внешней поверхности термодинамически выгоден. Клубки-глобулы – это либо беспорядочное переплетение молекул, либо конгломерат из сложенных в параллельные ряды молекул, либо совокупность свернутых в правильные ряды плоских макромолекул полимера. Внутри глобул сохраняется полость, обусловленная минимально возможным радиусом изгиба сегмента макромолекулы. За счет сшивки параллельных участков соседних макромолекул, сегментов или витков форма сферической глобулы фиксируется. На стадии завершения карбонизации участки контактов макромолекул деформируются и глобулы превращаются в полиэдры, а затем и в рои полиэдров. При наличии границ раздела в системе полимерный рой – вмещающая среда может развиваться процесс укладки макромолекул по границам раздела в достаточно протяженные ориентированные участки со слоистой укладкой. Обладает очень низкой проницаемостью для жидкостей и газов.

Тектонафтоиды. Природные битумы, образованные в условиях мягкого термического воздействия на кероген; слабо дифференцированы по составу; их миграция осуществляется путем выжимания в трещины, газовые пустоты и т. д.; как правило, они находятся возле материнской породы.

Токовый каротаж (ТК). Электрический метод исследования скважин, основанный на измерении электрического сопротивления горных пород и руд с помощью одноэлектродного зонда (упрощенный вариант электрокаротажа).

Углеводороды. Соединения углерода и водорода, классифицируемые по типу расположения атомов углерода в молекуле.

Углефикация. Геологический процесс постепенного обогащения органического вещества любого типа углеродом в диагенезе, катагенезе и при метаморфизме. Для гумусового и сапропелевого ОВ различают несколько стадий углефикации, основными из них являются: торфяная стадия, буроугольная, каменного угля, антрацитовая, графитовая. Углефикация идет под действием постепенного повышения температуры и давления; в основном за счет дегидрогенизации ОВ, ее скорость на несколько порядков медленнее по сравнению с аналогичным процессом искусственного обуглероживания – с карбонизацией ОВ; степень углефикации оценивают по отношению содержания водорода к углероду (С/Н), а также по остаточному содержанию кислорода, серы, азота. В процессе углефикации постепенно меняется молекулярная структура ОВ, на заключительных стадиях существенно изменяется также его надмолекулярная структура.

Фитан. Относится к изопреноидным алканам: 2, 6, 10, 14-тетраметилгексадекан (C₂₀); является биомаркером, используется совместно с пристаном (см.) для выявления генетических связей нефти и потенциальных материнских пород.

Фуллерены. Молекулярная форма организации углерода с 60, 70, 76, 84 и т.д. атомами, которые находятся на поверхности сферы или сфероида; это замкнутые структуры; имеют специфические свойства и большие перспективы использования в электронике, оптоэлектронике, в медицине и во многих других областях.

Фуллериты. Твердые фуллерены, молекулярные кристаллы фуллеренов.

Черные сланцы. Водно-осадочные породы, пелитоморфные и сланцеватые, обогащенные сингенетичным биоорганическим веществом преимущественно аквагенного типа. Термин свободного пользования, пришедший из англоязычной научной литературы (black shales), применим как для неметаморфизованных пород (горючие сланцы), так и для шунгитоносных пород, в которых органическое вещество находится на метаантрацитовой стадии углефикации.

Шунгизит. Искусственный пористый материал, изготавливаемый путем обжига мягрозеритов и нигозеритов; по основным физическим свойствам является аналогом широко известного керамзита.

Шунгитовое вещество (ШВ). Органическое вещество, входящее в состав осадочных, вулканогенно-осадочных пород, которое может быть сингенетичным (сапропелевое ОВ, истощенный кероген), миграционным (бывшие углеводороды) или смешанным; находится на метаантрацитовой стадии углефикации, является минералом; синоним – углеродистое вещество.

Шунгитоносные породы. Осадочные, вулканогенно-осадочные породы, в которых присутствует шунгитовое вещество.

Шунгиты. Шунгитоносные породы, содержащие от 45 до 80% ШВ смешанного типа с преобладанием миграционного вещества, имеют серый графитовый блеск, параллелепипедальную отдельность, пелитоморфные, относятся к группе экструзивных сапробитумолитовых пород, внешне напоминают антрацит; слагают субпластовые тела или обособленные участки среди маковитов.

Ядерная геофизика. Методы изучения состава и свойств полезных ископаемых, основанные на измерении характеристик ионизирующих излучений.

Список сокращений

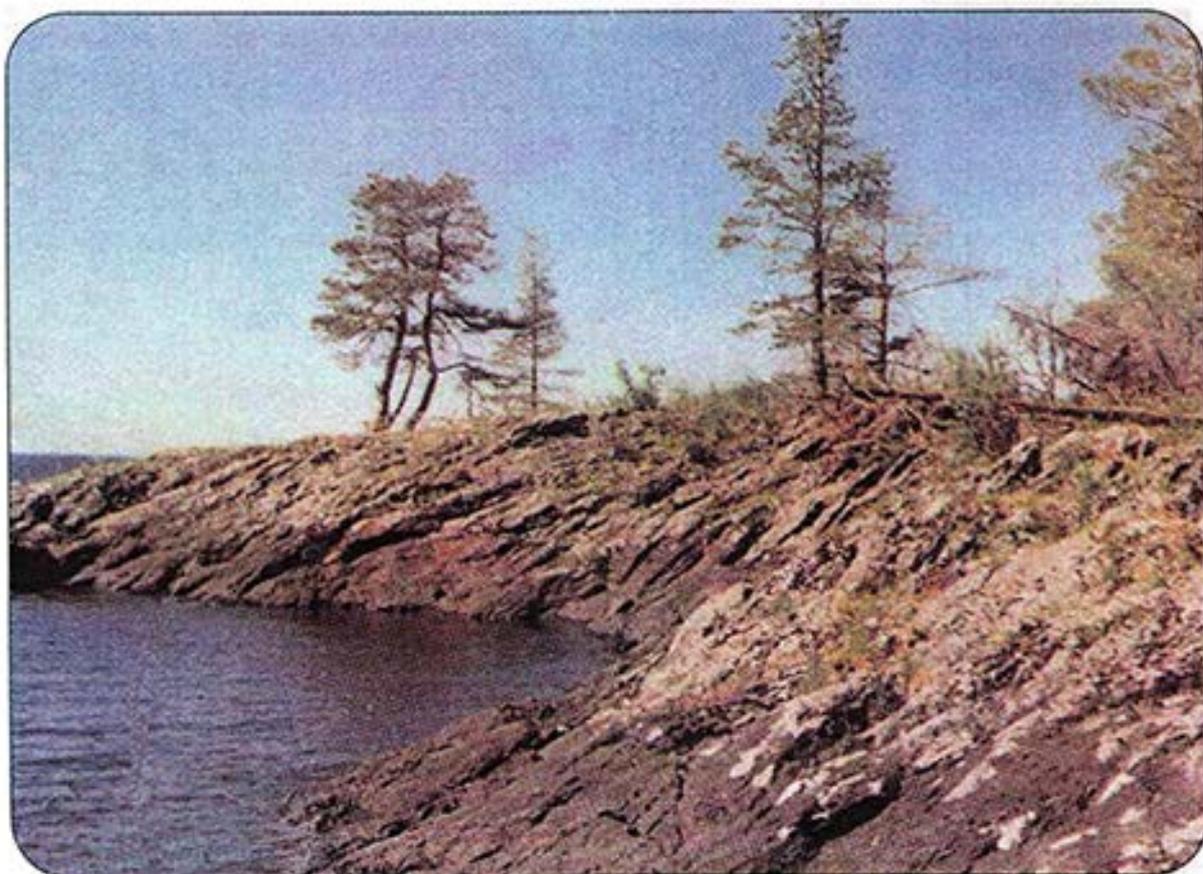
АВПД – аномально высокое пластовое давление
ВСЕГЕИ – Всероссийский геологический институт
ГК – гамма-каротаж
ГМ – гамма-метод
ГС – горючие сланцы
ИНАА – инструментальный нейтронно-активационный метод
КМ – калиевый модуль
КС – каротаж сопротивлений
КРС – комбинационное рассеяние света
мГГМ – микрогамма-гамма-метод
МК – мезокатагенез
МЭП – метод электродных потенциалов
ОВ – органическое вещество
ПГО – производственное геологическое объединение
ппк – потери при кипячении
РЗЭ – редкоземельные элементы
РФА – рентгено-флуоресцентный анализ
РЭМ – растровая электронная микроскопия
СЗГТУ – Северо-западное территориальное геологическое управление
С_{св.} – углерод, входящий в состав ШВ
ТК – токовый каротаж
УВ – углеводороды
ШВ – шунгитовое вещество
ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

Оглавление

Введение	3
Глава 1. Общие сведения	5
Экскурс в раннюю историю открытия, изучения и практического использования шунгитоносных пород	5
Термины и определения	17
Стратиграфическая приуроченность шунгитоносных пород	23
Классификация шунгитоносных пород и антраксолитов	26
Глава 2. Шунгитоносные породы заонежской свиты - максовиты и шунгиты	40
Текстура максовитов	41
Минеральный состав шунгитов и максовитов, их микроструктура	45
Химический состав максовитов и шунгитов, природа минерального вещества	54
Шунгитовое вещество	56
Состав шунгитового вещества	56
Изотопный состав углерода	58
Структура шунгитового вещества	59
Состав остаточных битумоидов максовитов и шунгитов	63
Геохимическая характеристика максовитов, шунгитов и вмещающих пород	64
Основные физико-химические свойства максовитов и шунгитов	70
Условия катагенеза и метаморфизма максовитов	73
Месторождения максовитов и шунгитов	75
Максовское месторождение	75
Зажогинское месторождение	79
Шуныгское месторождение	79
Основные представления о генезисе месторождений	82
Сырьевые ресурсы максовитов и шунгитов	87
Естественные обнажения максовитов и шунгитов	89
Основные направления практического использования максовитов и шунгитов	95
Опробование месторождений максовитов и шунгитов	100
Промышленная классификация максовитов и шунгитов	100
Химические методы анализа на углерод	101
Термография	103
Методы ядерной геофизики при опробовании максовитов	104
Глава 3. Шунгитоносные породы кондопожской свиты - мягрозериты и нигозериты	107
Петрографическая характеристика разрезов кондопожской свиты	107
Химический состав пород кондопожской свиты	109
Геохимическая характеристика пород кондопожской свиты	111
Месторождения мягрозеритов и нигозеритов	111
Нигозерское месторождение	112
Мягрозерское месторождение	112
Основные представления о генезисе месторождений нигозеритов и мягрозеритов	116
Особенности производства шунгизита и опробование месторождений мягрозеритов	118
Методика определения основных показателей качества сырья	119
Заключение	126
Литература	128
Словарь использованных терминов	142
Список сокращений	145

М. М. Филиппов

**ШУНГИТОНОСНЫЕ ПОРОДЫ
ОНЕЖСКОЙ СТРУКТУРЫ**



КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ

М.М. Филиппов

**ШУНГИТОНОСНЫЕ ПОРОДЫ
ОНЕЖСКОЙ СТРУКТУРЫ**

Петрозаводск
2002

УДК 553.9

М.М.Филиппов. Шунгитоносные породы Онежской структуры. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН. 2002. 280 с.: ил.56+5 фото вкл., табл. 60. Библиогр. 410 назв.

Актуальность справочного издания обусловлена рядом причин. Во-первых, выпущенный в 1998 г. Министерством природных ресурсов Российской Федерации справочник под названием «Шунгит» (автор – С.Г. Глебашев) очень краткий (1,2 печ. листа), содержит многочисленные грубые ошибки и неточности, в нем не нашли отражения результаты геолого-геофизических и технологических исследований последних 10-15 лет. Во-вторых, именно в этот период по проблеме шунгитов научная литература практически удвоилась, появились публикации за рубежом, наблюдается мощный всплеск интереса к шунгитоносным породам. Физики изучают их в связи с проблемой природных фуллеренов; технологи исследуют новые возможности практического использования пород; медики начали активное изучение эффектов оздоровительного воздействия шунгитового вещества на человека. Во многих публикациях остро ощущается недостаток элементарных знаний о природе шунгитового вещества, о его свойствах, о распространенности шунгитоносных пород и т.д.; в ряде из них присутствует мистический налет.

Предлагаемое издание призвано упорядочить терминологический аппарат, дать сведения о главных типах месторождений, о составе и текстурных особенностях пород, о молекулярной и надмолекулярной структуре шунгитового вещества, о происхождении пород, о возможности развития сырьевой базы в Карелии, о перспективах использования пород для получения фуллеренов и т.д. и т.п.

Книга рассчитана на широкий круг читателей, она может быть полезной и для научных работников, занимающихся проблемами докембрийского органического вещества, для практиков, использующих шунгитоносные породы в качестве сырья, а также для всех, кто интересуется карельскими полезными ископаемыми.

Р е ц е н з е н т

Докт. геол.-минер. наук В.В. Щипцов

Публикуется при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 00-05-64078а.

ISBN 5-9274-0089-2

© М.М.Филиппов, 2002

© Карельский научный центр РАН, 2002

Введение

Докембрийские осадочные и вулканогенно-осадочные породы, содержащие метаморфизованное органическое вещество, широко представлены в различных структурах на территории Карелии. Из них наиболее изучена Онежская синклиниорная структура, в пределах которой органическое вещество встречается в отложениях нижнего протерозоя общей мощностью до 1000 м и на площади около 10 тыс. км². Суммарное количество углерода, накопленное в этой структуре, оценивается в 25×10^{10} тонн. Органическое вещество по уровню углефикации соответствует метаантрацитовой стадии и традиционно называется шунгитовым веществом (ШВ). Формы проявления ШВ в породах самые разнообразные. Большая его часть представлена в рассеянном виде, однако существуют и концентрированные формы: породы с содержанием ШВ до 80 %, а также древние твердые битумы (миграционные формы ОВ), по уровню углефикации соответствующие высшим антраксолитам.

В Онежской структуре шунгитоносные породы приурочены к двум надгоризонтам – к людиковию и калевию. Необычная по масштабам накопления ОВ эпоха, фиксируемая в Онежской структуре, коррелирует с аналогичными по возрасту отложениями других регионов и знаменует наиболее благоприятные условия в истории Земли для высокой биопродуктивности морских водоемов и для последующей сохранности ОВ. К этим факторам можно отнести активную вулканическую деятельность, теплый климат, широкое проявление гидротерм, относительно высокие скорости седиментации, низкое содержание кислорода в атмосфере, отсутствие развитых трофических цепочек.

Органическое вещество в осадках является важным фактором, определяющим специфику процессов литификации на любых ее стадиях. В диагенезе оно создает особые окислительно-восстановительные условия, способствующие накоплению биофильных элементов; в результате химического взаимодействия ОВ с водными алюмосиликатами и с водным кремнеземом существенно замедляется скорость литификации минерального вещества и обеспечивается защита ОВ от биодеградации. В катагенезе ОВ генерирует в больших объемах газы (СО₂, СН₄ и др.), способствующие созданию вторичной пористости, а также жидкие углеводороды, которые мигрируют и накапливаются как в пределах материнских горизонтов, так и на значительное расстояние от места своего образования.

Генезис ОВ, его источники, этапы развития, специфика условий накопления, взаимодействие с минеральным веществом, образование концентрированных форм – это проблемы, интересные в первую очередь для науки.

Шунгитовое вещество в структурном отношении относится к мезофазному органическому веществу с гетерогенной молекулярной и надмолекулярной структурой. Особенности структурного состояния ШВ и разнообразие минерального состава шунгитоносных пород определяют их необычные физико-химические свойства и ценные качества как полезного ископаемого. Практическое использование пород возможно в металлургии, в химической промышленности, в строительстве специальных сооружений, способных экранировать высокочастотное излучение, в процессах водоочистки, в том числе от органических и неорганических веществ, патогенных бактерий и тяжелых металлов. История практического использования шунгитоносных пород насчитывает почти три столетия, поскольку в первые годы строительства Санкт-Петербурга нигозерские сланцы применялись для изготовления декоративных ваз Летнего сада. К сожалению, практический интерес к шунгитоносным породам носил спорадический характер; наиболее мощные всплески интереса относятся к периодам с 1877 по 1880 гг., с 1914 по 1916 гг., с 1928 по 1933 гг, т.е. к времени, когда Россия либо воевала, либо переживала последствия войны. В указанное время наблюдался дефицит топлива и потому взоры обращались к «олонецкому антрациту», найденному в 1842 г. в окрестностях с. Шуньга. Наиболее продуктивный период изучения полезных свойств шунгитоносных пород после 1933 г. приходится на 70-е 80-е гг. прошлого столетия. Постоянная промышленная разработка Нигозерского месторождения шунгитоносных пород для производства пористого материала – шунгизита, началась в 1972 г.; рядом с карьером было создано дробильно-сортировочное производство – «Кондопожский шунгитовый завод». Выпуск шунгизита был организован на 12 заводах Северо-Запада России и в Прибалтике, общий объем добываемой горной массы до конца 80-х годов составлял около 300 000 м³ в год. В последние годы выпуск щебня для производства шунгизита резко снизился, часть его идет не по прямому назначению, а для строительства дорог. Разработка Зажогинского месторождения пород с высоким содержанием ШВ по заказу заводов черной металлургии началась в 1991 г. и осуществляется специализированной организацией ООО «Карбон-Шунгит»; объемы добычи составляют около 50 000 тонн в год.

На фоне этих скромных показателей востребованности шунгитоносных пород весьма многообещающей является программа создания новых материалов и изделий на основе шунгитоносных пород для городского хозяйства и промышленности г. Москвы, созданная в 1999 г. московскими научно-исследовательскими и производственными организациями и поддержанная Правительством Республики Карелия. Программа нацелена на улучшение экологической ситуации в Москве и создание принципиально новых конструкционных материалов: резинопластов, электропроводящих и антистатических пластмасс и резин, электропроводных красок.

Можно надеяться, что судьба этого начинания окажется более благоприятной по сравнению со всеми предыдущими, в том числе и с «фуллереновым» бумом, который до настоящего времени еще не завершился. Ажиотажный всплеск интереса к шунгитоносным породам в последние 10 лет был вызван открытием природных фуллеренов в антраксолите Шунгского месторождения (Buseck et al., 1992). Это событие послужило мощным толчком к углубленному изучению структуры ШВ, ряда физико-химических свойств в зависимости от воздействия как низких, так и высоких температур.

Поток публикаций специалистов – физиков, химиков, минералогов, медиков, технологов, а также журналистов ярко высветил несколько проблем, накопившихся за длительную историю изучения шунгитоносных пород. Главная из них – это проблема научного общения на одном языке. Оказалось, что до сих пор, несмотря на длительную историю исследования пород, не выработан строгий терминологический аппарат, исключающий многозначные термины. В результате создаются ситуации, когда, в принципе, невозможно понять какого типа исследуется или применяется порода. Это тем более недопустимо для публикаций медицинской направленности, в которых рекламируется тот или иной оздоровительный эффект. Наиболее широко используется термин «шунгит»; однако объем термина в настоящее время настолько большой (любые породы с любым содержанием ШВ, любые антраксолиты), и он так часто используется не по назначению, т.е. не в качестве синонима высших антраксолитов, как это было предложено в 1884 г. А.А. Иностранцевым, что ситуация далее становится вовсе нетерпимой. По этой причине одна из главных целей предлагаемой работы – обновление терминологического аппарата, используемого для описания шунгитоносных пород. Это сделано путем детального анализа публикаций, в которых в той или иной мере затрагивались проблемы классификации и терминологии, детального описания основных разновидностей шунгитоносных пород, которые востребованы практикой, которые активно изучают и с которыми связаны перспективные направления технологической переработки. Этому служат также материалы, определяющие место шунгитоносных пород среди известных геологических образований с органическим веществом. В данном издании предлагаемый терминологический ряд иллюстрируется цветными фотографиями, которые должны создать зрительный образ основных типов шунгитоносных пород.

Предлагаемое издание содержит справочную информацию о минеральном и химическом составе пород, о геохимических особенностях, о физико-химических свойствах, о наиболее перспективных направлениях использования. Большой по объему материал содержится о месторождениях шунгитоносных пород, приводятся сведения о генезисе ШВ, пород и месторождений, о запасах и ресурсах; приведены данные об естественных обнажениях пород, которые могут быть объектами для научного туризма. Самостоятельная цель издания – опубликование наиболее полной библиографии по проблемам изучения шунгитоносных пород. В целом справочное издание нацелено на осознание степени изученности шунгитоносных пород, а также на выявление реальной уникальности пород и месторождений в научном, и в практическом смыслах.

Наконец, еще одна цель издания справочной монографии – опубликование неоправданно забытых материалов по геологии Шунгского месторождения и весьма ценных наблюдений и выводов Н.И. Рябова, сделанных в 1932 г.; знакомство широкого круга читателей с практически неизвестной классификацией шунгитоносных пород В.И. Горлова 1984 г., а также представление российскому читателю безукоризненно сделанных В.А. Мележином цветных фотографий шунгитоносных пород и антраксолитов, которые опубликованы лишь в зарубежных изданиях.

В справочном издании использованы материалы производственных организаций, прежде всего Карельской геолого-съемочной экспедиции – в основном отчеты о разведочных работах на месторождениях шунгитоносных пород С.В. Купрякова, В.П. Михайлова и Р.Х. Мутыгуллина. В нем приведены также геологические схемы разных участков и описание текстур шунгитоносных пород, выполненные сотрудниками Института геологии КарНЦ РАН Д.В. Рычанчиком и А.Е. Ромашкиным. В данном издании помещены многочисленные фотографии микроструктур шунгитоносных пород, полученные на электронных микронзондах П.В. Медведевым и А.Р. Нестеровым. Всем названным коллегам автор искренне благодарен. При подготовке книги неоценимую помощь в оформлении рукописи оказала Р.С. Моторина.

ЭКСКУРС В РАНнюю ИСТОРИЮ ОТКРЫТИЯ, ИЗУЧЕНИЯ И ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ШУНГИТОНОСНЫХ ПОРОД

Мягкая «черная Олонецкая земля» и «земля Челмужан», вероятно, уже с половины XIV века использовалась местным населением для приготовления черной краски. Наиболее ранние документальные сведения об этом содержатся в архивах Санкт-Петербургской Берг-Директориум (Горном Департаменте), куда в 1739 г. обратился «вольный торговый человек» Иван Глухов с заявкой на разработку «черняди кряжа Барыженцы» (Архив..., 1740). Подробное описание одного из проявлений «черной» земли содержится в рапорте землемера Казновского (Рапорт..., 1842): «В исполнение предписания палаты от 05.12.1841 г. за № 9963-м составленный мною план прииска черной олонецкой глины ископаемой Повенецкого уезда Кяппесельгской волости в полях деревни Цилополья, при сем на благоусмотрение палаты представить честь имею пояснить, что черная земля или глина так называемая олонецкою с давнего уже времени добывалась – по правую сторону ручья Пирика в пустопорожном горбуне земли, – в 80 саженях от деревни Цилополья, по истощении же там оной отыскан прииск такой же земли в горбуне земли по левую сторону того же ручья в полях той же деревни в 150 саженях от оной: шириною в пять, а длиною в 25 сажень, где добывалась до 500 пудов в год, а в настоящем году исчезла уже и на сем месте сей прииск в пудном добывании до 200 пудов. Земля сия состоит под почвою земли в двух аршинах глубиною между ломким хрящем, кусками разной величины – после толкут оные куски на мельницах в мелкую пыль и отдают оную закупоренную уже в бочки вольным промышленникам по 20 копеек серебром за пуд, которые отправляют оную в С-Петербург, а оттуда в Москву и другие места на фабрике, где употребляется за немалую цену для смазки осей у машин и особо в деле черной краски».

Первое известное применение шунгитоносных пород связано со строительством Санкт-Петербурга. Так, чаши для фонтанов Летнего сада в 1706 г. изготавливались из белого мрамора и аспидного сланца, доставляемого из Карелии (Булах, Абакумова, 1987). При строительстве Казанского собора (1803-1811 гг.) использовался «аспидный сланец» Нигозерского месторождения для мозаичных полов наряду с мрамором Белогорского месторождения и шокшинским малиновым кварцитом. В более позднее время сланцы использовались при отделке Исаакиевского собора (1818-1858 гг.) и Нового Эрмитажа (1839-1852 гг.) (Зискинд, 1989). Арсеньев К.И. еще в 1819 г. докладывал на заседании Российского минералогического общества о нигозерских сланцах: «Здесь такое множество шиферу, что кажется, целая Россия могла бы снабжаться отсюда аспидными досками» (Булах, Абакумова, 1987, с. 60).

Первые литературные сведения об «углистых сланцах» Карелии содержатся в работе Н.Я. Озерецковского, вышедшей в 1792 г. А.А. Нартов в 1798 г упоминает «карандашные гнезда» Олонецкого края (Нартов, 1798). Академик Г.П. Гельмерсен в 1860 г. описывает древние «глинистые» черные сланцы «Олонии», «изобилующие графитом» (Гельмерсен, 1860). Шунгское месторождение пород с высоким содержанием углерода открыто Н.И. Комаровым в 1842 г. В примечаниях к геологической карте (Комаров, 1842) он указывает на «...месторождения землистого антрацита: одно близ деревни Шунги, другое у залива Святухи, известного в торговле под именем черной олонецкой земли». Упоминание о торговле свидетельствует о том, что это полезное ископаемое задолго до открытия месторождения использовалось местными жителями. Есть сведения о том, что некоторые капитаны судов, плавающих между Петербургом и Петрозаводском, брали породы в качестве топлива (Новые месторождения..., 1877, с. 117).

В 1875 г. московский купец А.И. Попов, узнав об «антраците» от жителя с. Шунья Щетинина, произвел раскопку выхода «угольного пласта». К сожалению, сведения о дальнейшей судьбе этого начинания найти не удалось. Через Рейхенбаха сведения о «шунгском антраците» доходят и до Великого Князя Константина Николаевича Романова, который посчитал их очень важными, поскольку в России уже шла подготовка к Крымской войне (1877-1878 гг.). Англия была на стороне Турции, а значит, существовала реальная угроза лишиться поставок английского кардифа, на котором в основном работала промышленность Петербурга и военный флот Балтики. Для сбора более полных сведений о месторождении в Шуньгу был командирован горный инженер Н.Ф. Мещерин на пароходе Морского ведомства «Ладога». Он проводит первые разведочные работы по двум «разрезам» (вероятно, канавам), заложенным на расстоянии 120 м друг от друга, делает заключение о благоприятных условиях разработки месторождения и отгрузки «угля» и оценивает его запасы в «100 миллионов пудов до глубины 100 сажень*» (Новые месторождения, 1877). В письме Олонецкому

* Один сажень равен 3 аршинам, 7 футам, 2,1336 метрам.

губернатору Н.Ф. Мещерин сообщает: «Разведочные работы в Шунге на уголь привели к довольно удовлетворительным результатам. Пласт угля имеет правильное залегание и хорошую толщину. Сделано испытание его качества на пароходе «Ладога». Уголь горит хорошо и им были разведены пары, так что можно рассчитывать на употребление этого угля, а следовательно, и на промышленное значение самого месторождения» (Архивный фонд., 1877, л. 5).

В том же 1875 г. начальник гидрографических работ полковник Андреев и секретарь статистического комитета Олонецкой губернии А.И. Иванов по просьбе профессора Санкт-Петербургского университета А.А. Иностранцева через станového пристава Рейхенбаха присылают ему образцы шуньгского «угля». Среди них были две разновидности: «землистая, сильно марающая» и «плотная, разбитая массою трещин, из которых некоторые выполнены асбестом; трещины сообщают этой разности параллелепipedальную отдельность и поверхности кусков, распавшихся при ударе, обнаруживают местами графитовый блеск. Местами в этой плотной разности наблюдаются включения землистой разности...» (Иностранцев, 1877, с. 722). Зольность первой разновидности 64,51%, второй – 32,68%. В 1876 г. А.А. Иностранцев на заседании отделения геологии и минералогии Петербургского общества естествоиспытателей указывает: «...как по своим физическим качествам, так и по составу эту породу мы не имеем права называть каменным углем, характер же золы прямо указывает на то, что мы имеем дело здесь с глинистым сланцем богатым углеродом, который, судя по трудной сгораемости его, находится здесь в виде графита».

Образцы Н.Ф. Мещерина через Г.Д. Романовского были также переданы профессору Горного института К.И. Лисенко, известному специалисту по химии углей. В 1877 г. он публикует сведения о двух разновидностях шуньгского «антрацита»: о первой – «смолисто-черного цвета и блестящей, с раковистым изломом» и о второй – «плотного, черного матового цвета, ломающегося на прямоугольные отдельности, по направлению трещин, заполненных кварцем», они не «марают» бумагу и не дают явственной черты, т.е. «не могут быть отнесены к графиту» (Лисенко, 1877). Зольность разновидностей 2,03 и 32,24%, содержание углерода «в коксе» 84,91 и 59,68%, влаги, летучих веществ, определен удельный вес (1,84 и 2,09 г/см³). «Обе разности, при накаливании в закрытом тигле, пламени не дают, но первая из них замечательна способностью растрескиваться при нагревании с большою силою, так что при нагревании даже больших кусков они все разлетаются на мелкие пластинки. Разность вторая растрескивается также от жара, хотя в меньшей степени» (Лисенко, 1877, с. 392). В обеих разностях было определено содержание углерода, водорода и кислорода в расчете на исходный состав и на «органическую массу». На основании этих данных сделаны следующие выводы: «...за исключением значительного уд. веса и малого содержания водорода, уголь этот близко подходит к антрациту. ... Что касается до технического значения этого угля, то разность первую нужно пока исключить из подобных соображений, так как она встречается только в виде включений и весьма сильно растрескивается в жару, так что сжигание ее на колосниковой топке вряд ли возможно. Разность же 2-я представляет, несомненно, тот же недостаток, а кроме того (имеет) довольно значительное содержание золы» (Лисенко, 1877, с.393). Полемизируя с А.А. Иностранцевым, К. Лисенко призывает к осторожности в выводах о плохих перспективах нового горючего ископаемого, поскольку он надеялся, что «...тщательная разведка и разработка... месторождения может принести пользу, так как в глубине пласта содержание золы в угле может уменьшиться» (Лисенко, 1877, с.394).

На основании сведений Н.Ф. Мещерина Горное ведомство России оформляет заявку на месторождение и для проведения разведочных работ в августе 1877 г. командирует в с. Шуньгу горных инженеров Таскина* и С. Конткевича. Данные о проведенных в 1877 г. работах опубликованы С. Конткевичем в 1878 и 1879 гг. (Конткевич, 1879). В работах сразу оговаривается, что «...этот, так называемый шунгинский антрацит не вполне заслуживает данного ему названия и представляет собою, по-видимому, новый, до сих пор неизвестный, вид ископаемого угля. Однако для краткости, я позволю себе при описании употреблять для него название антрацита» (Конткевич, 1879, с. 190). Далее приводится детальное описание топографии окрестностей с. Шуньга, план местности, геологическая карта и разрезы месторождения. Сведения о нем были получены на основании описания 19 канав («разрезов») и расчисток, пройденных перпендикулярно берегу оз. Путкозеро, и двух штолен. Первая штольня длиной более 10 сажень пройдена по «антрациту»; в штольне № 5 - до 18 сажень (рис. 1), пройдено два штрека общей длиной более 30 сажень. В месте их пересечения дополнительно была заложена «шахта» для определения мощности круто падающего пласта, а из шахты – еще одна горизонтальная выработка. «Шунгинский антрацит... представляет, по большей части, породу темно-серого цвета, с неровным изломом, твердостью немного меньше известкового шпата, со слабым металлическим блеском, и дающую серовато-черную, блестящую черту. Удельный вес его больше всех известных видоизменений ископаемого угля. Описанные качества, однако, непостоянны и наружный вид этого антрацита часто меняется. Из других его разновидностей ...одна имеет меньшую твердость, так что даже марает пальцы, более светлый серый цвет, и довольно сильный металлический блеск; другая представляет переход первой, обыкновенной разновидности в глинистый сланец, и отличается более значительным удельным весом и твердостью, серым цветом и слабым блеском. антрацита, особенно в его обыкновенной разности, замечается довольно ясно выраженная, тонкая, но неровная, сланцеватость, параллельная напластованию, и два перпендикулярных к ней и между собою направления отдельности; более явственная и более мелкая отдельность идет по направлению,

* К сожалению, инициалы Таскина не удалось обнаружить, поскольку в приказах по Горному ведомству указывались только фамилии.

перпендикулярному к выходу пласта, а другая – менее явственная и более грубая – параллельно к этому последнему» (Конткевич, 1879, с. 196). В пласте отмечается много включений – пропластков сланца и доломита, прожилков, конкреций и вкраплений. «Но самое интересное включение составляет блестящий антрацитовидный минерал, найденный в штольне № 1... не больше 5-ти дюймов толщины, часто суживается и следует за всеми изгибами пласта антрацита. Найденный в штольне № 5 прослойка этого ископаемого раздувается в одном месте до 3½ футов толщины. Цвет этого минерала черный, со слабым бронзовым отливом, блеск смолистый, весьма сильный, излом плоско-раковистый, твердость немного более известкового шпата, удельный вес меньше, чем окружающего антрацита» (Конткевич, 1879, с. 196, 197). «Подобный же блестящий антрацит встречается иногда в виде тонких прожилков в глинистом сланце и доломите... а в одном месте в этом последнем было найдено весьма интересное включение, состоящее из серного колчедана, внутри которого находится неправильная пустота, стенки которой усеяны мелкими кристалликами этого минерала, а сама она выполнена отчасти таким же блестящим антрацитом» (Конткевич, 1879, с. 197). Запасы «антрацита» С. Конткевич оценивает в 37½ миллионов пудов. В статье приводятся данные лаборатории министерства финансов о химическом составе «антрацита»: в наиболее чистых от примесей образцах содержание углерода 68,34%, влаги и летучих веществ 7,41%, золы – 24,25%; «нагревательная способность, определенная по способу Бертье, 5387 единиц теплоты» (Конткевич, 1879, с.202). Приводятся также данные анализа блестящей разновидности, полученные в 1875 г. К. Лисенко.

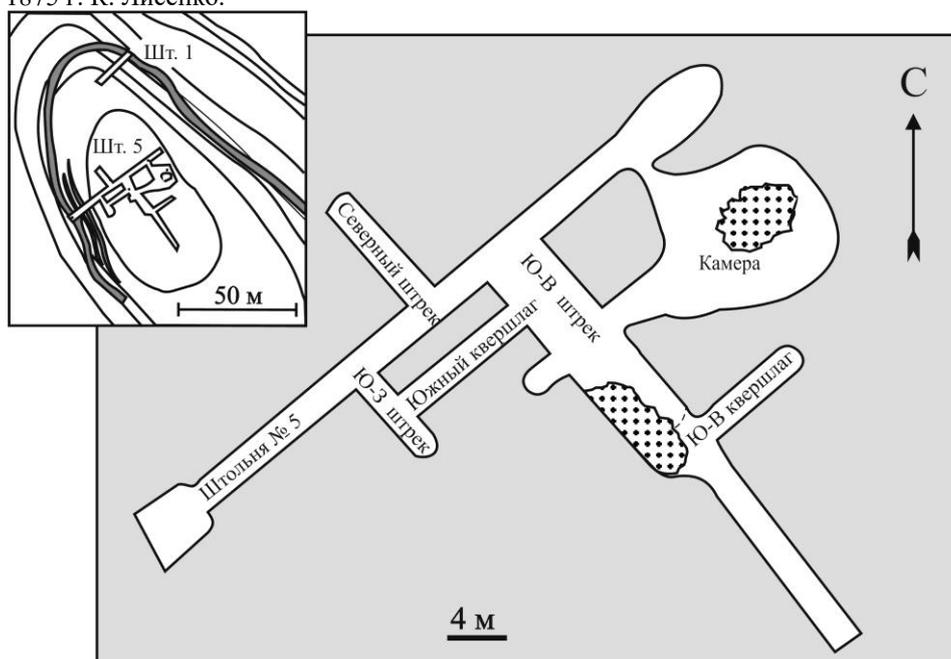


Рис. 1. Штольня № 5 1877 г. С. Конткевича, задокументированная В.И. Крыжановским в 1928 г. (Крыжановский, 1931а); на врезке - местоположение штолен № 1 и № 5 на «холме Конткевича». Темное (на врезке) - пласт «антрацита»

Привезенные из Шунги пробы «обыкновенной разновидности» были испытаны в топках паровых котлов, результаты оцениваются как неудовлетворительные. «Антрацит этот отличается весьма трудною сгораемостью, при слабой тяге он не горит вовсе, при более сильной загорается с трудом, и горит, или лучше сказать калится, почти без пламени, а при весьма сильной тяге, или при искусственном дутье, посторонние вещества, входящие в его состав, сплавляются в шлак, облепляют несгоревшие куски и тем затрудняют дальнейшее горение. При этом получается однако весьма высокая температура, масса накаливается до бела и на ней можно весьма хорошо сваривать железо, даже со сталью» (Конткевич, 1879, с. 202). В заключительной части статьи С. Конткевич указывает на то, что в нескольких местах вероятно нахождение подобных Шуньгскому месторождений «антрацита»: на берегу залива Святухи и около селения «Толвуй».

К концу 1877 г. на Александровском заводе г. Петрозаводска горным инженером В.В. Перловским проведено три этапа производственных испытаний «шунгинского угля, добытого из шурфов Мещерным Н.Ф. в количестве 200 пудов (Новые месторождения..., 1877, с. 121). Получены следующие результаты. «1. Разгораясь в приборах с дутьем с сильным растрескиванием и обильным выделением сернистой кислоты, уголь тотчас же размягчается и, сплавляясь в компактную массу, залепляет фурмы и тухнет, обволакиваясь шлаком; 2. Трудно разгораясь в самодувных приборах, он горит сопровождаясь теми же явлениями, причем однако уголь не плавится, а обгорая с поверхности, скоро тухнет, оставляя мало измененные по объему и очертанию куски сланцевой породы; 3. На колосниках и в печах, раскаляясь от подтопки, он самостоятельно вовсе не загорался». Общий вывод – результаты неблагоприятные. Дополнительные испытания в том же году были выполнены на двух паровых яхтах. В газете «Олонекские губернские ведомости» за 8 октября 1877 г. есть много

интересных подробностей проведения испытаний: 29 сентября «...в половине десятого часа утра на яхту («Стрельна») изволил прибыть Его Императорское Высочество Великий Князь Генерал-Адмирал, пожелавший положить начало первому крупному испытанию Олонецкого антрацита, которому предстоит, по всей вероятности, внести много перемен в экономический быт русского севера. ...По приказанию Его Высочества, для присутствия при опыте были приглашены свободные от службы командиры и старшие механики всех судов флота. С тою же целью из Петербурга прибыли горные инженеры: вице-директор горного департамента статский советник Гразгоф., профессор химии в горном институте статский советник Лисенко. ...Всего в 6 топков обоих котлов было положено 12 вершков сосновых дров и 48 пудов антрацита». От Кронштадта до Николаевского моста яхта пришла «вдвое тише, чем она ходит обыкновенно», т.е. употребила на этот переход 3½ часа (обыкновенно пароходы идут 1½ часа) и притом, как сообщает газета, к антрациту подмешивали английский уголь. Всего в течение 10 часов было потрачено 207 пудов «антрацита»; после топки вынута мелких кусков растрескавшегося «антрацита» 5 пудов, 18 пудов золы и 70 пудов «мусора» В заключении отмечено, что все опыты проведены в топках без всяких особых приспособлений, поэтому необходимо продолжить испытания до получения определенного результата.

В обзорном докладе Горного ведомства (Новые месторождения..., 1877) подводятся первые результаты геологоразведочных и опытных работ за 1877 г., которые по своему объему и оперативности, объясняемой ситуацией подготовки к русско-турецкой войне, весьма впечатляют.

Высокая оперативность разведочных работ была обусловлена не только военной ситуацией, но прежде всего высокой квалификацией горных инженеров, их умением организовать работу. Это было возможно, благодаря принятой в России системе образования. В «Правилах для практических занятий горных инженеров в первое время по выпуску их из института» (1877) указывается, что в течение одного – двух лет горный инженер должен близко познакомиться с различными видами горнозаводского производства. Этот период делился на три этапа. «В первый – занятия практикующихся инженеров ограничиваются одним каким-либо заводом или горным округом, по назначению главного местного начальства и роду специальности их, т.е. горной или заводской. Во второй – осматриваются ими более значительные, по своей технике, заводы и рудники других округов, в том числе и частные, представляющие, в горнозаводском отношении, особый интерес. В третий – они допускаются, вместе с другими должностными, более опытными, чиновниками, к непосредственному участию в различных делах по горной или заводской части, к производству опытов, составлению некоторых, менее важных, проектов, исполнению их и т.п. По прибытии в назначенное для занятий место, практикующиеся инженеры делают, прежде всего, общий обзор производимых в нем операций или работ и, затем, приступают к изучению каждой из них в частности. В программу их занятий, по какой-либо избранной части, должны входить следующие, более важные или существенные предметы...». Далее подробно описываются требования к знаниям «по заводской части», «по горной части», «по административно-хозяйственной части». Для примера, укажем лишь основные требования и без их подробного описания. «1) Состав местного заводского управления, обязанности заведующих отдельными частями лиц... 2) Способы заготовления главных припасов и материалов; наем рабочих, порядок заключения в том и другом случае договоров... 3) Порядок приема и расходования материалов... 4) Ассигнование денежных сумм на заводское действие... 5) Порядок заводского счетоводства...». «О ходе своих занятий они доносят главному местному начальству каждые три месяца, и по окончании их обязаны представить описание какого-либо производства или целого завода... Практикующиеся инженеры, не ограничиваясь одним объяснением существующей работы или производства, обязаны сделать полную, сколь возможно, оценку завода, как в техническом так и в экономическом отношении; выяснить, в какой мере устройство завода и принятые в нем методы соответствуют требованиям науки... вообще те главные факторы заводского действия, по которым они могли бы составить себе понятие о выгоде или невыгоде его...»

Несмотря на достаточно полные данные о скромных запасах и невысоком качестве шуньгских пород как топлива, в 1877 и 78 гг. появляются газетные материалы об огромных запасах «угля» в 100 и даже 300 млн. тонн. «Антрацит» преподносится как горючее ископаемое, которое лучше донецкого антрацита и даже английского кардифа; утверждается, что на его основе можно организовать олонецкую черную и цветную металлургию. А.А. Иностранцев в 1878 г. в газете «Новое время» публикует открытое письмо авторам различных статей о шуньгском «антраците», в котором предостерегает от излишних увлечений этим видом топлива и призывает к его детальным исследованиям. В 1879 г. он публикует обстоятельную работу, в которой сопоставляет химические и физические свойства шуньгских пород с графитом и антрацитом (Иностранцев, 1879).

Все образцы, привезенные из Шуньги, по внешним признакам он разделил на 4 группы: 1 – «черный, блестящий, алмазно-металлический углерод, легко чертящий исландский шпат и довольно трудно дающий черту от плакивого шпата, следовательно, по твердости стоящий между 3½–4; цвет черты черный, слабо-блестящий. Отдельные куски его представляют две ровных и параллельных друг другу поверхности с сильным блеском; местами, сравнительно редко, на таких поверхностях наблюдаются небольшие возвышенности, от которых лучеобразно расходятся тонкие трещинки. В других кусках на этих поверхностях наблюдаются веерообразно-расходящиеся и дугообразные трещинки, пересекаемые иногда, в свою очередь, перпендикулярно новой и параллельною системою трещинок; ... в тех же кусках наблюдаются еще две (поверхности) также параллельные друг другу и перпендикулярные двум предыдущим..., они представляют или слабо волнистую поверхность раковистого излома, или покрыты штрихами» (Иностранцев, 1879, с. 17). Трещины, перпендикулярные к поверхности «прослая» имеют ровную и блестящую поверхность; трещины параллельные плоскости «наслоения» обуславливают волнистые поверхности или со штрихами. Трещины заполнены кварцем, кальцитом и окислами железа. Кварц и кальцит кристаллизуются в виде волокон, вытянутых

перпендикулярно стенкам трещин. 2 – «более тяжелый с большим содержанием золы углерод, представляющий собою черную массу также с призматической отдельностью и слабым графитовым блеском. Некоторые куски его на плоскостях отдельности представляют побежалость и в большинстве случаев покрыты окисью железа, а иногда и тонкими отложениями кварца; местами наблюдаются тонкие вкрапления пирита. Излом слабо-раковистый, на нем более сильный графитовый блеск. Наблюдается в тонких прослоях «асбест». Цвет черты от черно-серого до серо-черного. В группу вошли четыре образца под номерами II-У. 3 -землистая разность. Раньше именно эти породы называли черной Олонецкой землей. Порода имеет черный цвет, мягкая, «на воздухе твердеет». Другая ее разность, черно-серого цвета, еще более тяжелая за счет большего содержания золы. Черта серая. 4 - черный толстослоистый сланец», некоторые из его разновидностей напоминают лидит.

В работе детально описывается процедура определения состава пород и некоторых физических и физико-химических свойств. Зольность первых трех разновидностей оказалась равной соответственно 1,01; 23,95–32,17; 59,6–77,92%. Показано, что состав органического вещества пород 2–4 разностей очень близок (в анализах, правда, не учтена сера). «По химическому составу изученный мною углерод представляет значительное различие со всеми известными нам антрацитами» (Иностранцев, 1879, с. 332). По содержанию углерода оно сопоставимо с лучшим цейлонским графитом. Правда, при обработке смесью азотной и серной кислоты не дает ни графитовой кислоты, ни графита Броди, а ведет себя как аморфный уголь. Среднее значение электропроводности, измеренной И.И. Боргманом для первой разновидности, 74 Sim/m (у графита 22,14, у антрацита 5400 Sim/m). Теплоемкость этой же разновидности 0,1922 ккал/(кг К) близка к теплоемкости графита и аморфного угля (измерения Р.Э. Ленца). В заключение сделаны следующие выводы: «первая разность обладает твердостью, несколько превосходящей твердость антрацита, содержит, хотя и ничтожное, количество водорода и азота, не дает графитовой кислоты, графита Броди и относится к окислительным реакциям как и другие аморфные разности» (аморфных углей), поэтому он является «новым крайним членом аморфного углерода». Свое название «шунгит» первая разновидность получила в 1884 г. (Иностранцев, 1886). Запасы первой разновидности «...настолько ничтожны, что рассчитывать на эксплуатацию его не представляется никаких данных» (Иностранцев, 1879, с. 341). Вторая разновидность «...образующая собой толщу от 10 до 14 футов, содержит в себе почти третью часть золы, серу, в массе многочисленные посторонние включения... и крепко связанную с углеродом воду, способствующую сильному растрескиванию его при горении. Все это, вместе с особенным характером углерода, едва ли дает какую-нибудь возможность применять это минеральное вещество как топливо» (Иностранцев, 1879, с. 341). В более поздних работах А.А. Иностранцева (Иностранцев, 1886, 1914) содержатся сведения о том, что «чистая разность шунгита» пропитывает мощные толщи «глинистого сланца», а ее содержание колеблется в пределах от 5 до 76%.

О шунгском «антраците» говорится и в работах В.Н. Алексеева (Алексеев, 1886, 1898), в которых он оценивает качество «угля» весьма высоко. Наиболее богатая углеродом разность сгорает не только не труднее грушевого антрацита, но даже несколько скорее и без растрескивания; уголь в струе кислорода горит ровно, ослепительно белым светом. Даже для «матового угля» предполагалось выгодное применение, например, при выплавке руды.

Помимо исследований специалистов и ученых есть указания на работы, основанные на частной инициативе: в 1878 г. Мещерину Н.Ф. и купцу Николаеву выдано разрешение для частной разработки месторождения (два отвода в 1 км²) и в этом же году было добыто 8000 пудов «чистой разновидности шунгита». Правда, судно, на котором топливо было отправлено в Петербург потерпело аварию, и груз был оставлен на о. Бруско у западного берега Онежского озера (Пацевич, 1931)». Повенецкий уездный исправник в 1880 г. сообщает Олонецкому губернатору: «наиболее значительные по размерам производительности каменоломни по добыванию антрацита находятся в Шунгском Погосте. Разработка антрацита производится на полях деревни Большого Двора... какового добыто до 200 000 пудов» (Архивный фонд..., 1880, л. 8). Н.Ф. Мещерин организует опыты по брикетированию «шунгинского антрацита» с английским углем и газовой смолой. Разработка «Шунгской копи» проводилась в течение 4 лет и по официальной отчетности Горного департамента за это время было добыто антрацита: в 1878 г. – 65 000 пудов («казною», т.е. государством), в 1879 г – 100 000 (частная добыча), в 1880 – 200 000 пудов (частная добыча) (Горнозаводская производительность..., 1881). «24 февраля 1881 г. Петрозаводское Уездное Полицейское Управление донесло Управлению Госимущества о том, что крестьянин Петрозаводского уезда Толвуйской волости, села Онежан Иван Фомич Карманов сообщил, что он, произведя поиски полезных ископаемых на основании дозволенного свидетельства, открыл месторождение антрацита на казенных свободных землях в Толвуйской волости в следующих местах: 1. В 200 саж. к северу от деревни Кошкиной Кузаранского общества, в урочище «в углу на бору» против колодца. 2. В 5-ти вер. к западу от деревни Римской, Вырозерского общества, в урочище «Кабочих». 3. В 200 саж. на запад от деревни Зажогинской, Толвуйского общества в урочище на «Баранщине». 4. В ¾ вер. к северу от дер. Корбы, Толвуйского общества, в урочище на «Эскиной щелье». 5. В ¼ вер. на восток от деревни Типиниц, Типиницкого общества, в урочище на Ильиной Горе. 6. В Великогубской волости, в ¼ вер. от дер. Ольхинской к западу, рядом с часовой. 7. В ¼ вер. от дер. Сергичевской к западу» (Архивный фонд., 1880, л. 17). «В 1886 г. гражданину Красильникову, одновременно с отводом медных рудников, был произведен также отвод заявленного им антрацитового рудника, названного Кочкамским и расположенного в Тихвиноборской казенной даче по течению реки Пажи» (Архивный фонд., 1877). Вплоть до 1897 г. Красильников рекламирует месторождение, вероятно, надеясь на организацию его

разработки (Борисов, 1956, с. 20). Есть упоминание также о работах горного инженера Н. Горлецкого в 1896 г. (Едемский, 1916).

Вторая волна интереса к шунгскому «антрациту» возникает опять из-за трудностей, с которыми Россия столкнулась уже в первую мировую войну (1914-1918 гг.). С началом войны поставки угля из-за границы прекратились, стало невозможно эксплуатировать месторождения Домбровского бассейна в Польше, были трудности в доставке донецкого угля и бакинской нефти; Петербург к середине 1916 г. стал ощущать топливный голод. Особое Совещание по топливу при Российском правительстве приступило к немедленной организации заготовок древесного топлива, торфа и к оценке возможности использования «шунгинского угля» и прибалтийских горючих сланцев. Весной 1916 г. по поручению Центрального Военно-Промышленного Комитета комиссия под руководством горного инженера С.Ф. Малявкина выехала в с. Шуньга, провела ревизию подземных горных выработок, сохранившихся от прошлых работ, организовала добычу небольшой партии «угля» и доставку ее в Петербург. Испытания пробы выполнены в том же году в инженерной лаборатории Технологического института под руководством профессора Г.Ф. Делпа, результаты испытаний признаны неудовлетворительными. «Матовый уголь» добытый из штольни № 5 в 1916 г. имел влажность 2,01%, зольность от 40 до 44%, теплотворную способность 4100 кал. Зола угля содержала SiO_2 – 61,75%, $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ – 30,35, CaO – 2,30, MgO – 4,15%; при горении «она обычно шлакует несгоревшие куски; при усиленном дутье возможно, однако, получение довольно высокой температуры» (Мефферт, 1919, с. 285). Геологические материалы работы комиссии на месторождении опубликованы в статье Б.Ф. Мефферта (Мефферт, 1919). В них коротко анализируются данные изучения месторождения за все прошлые годы. Основной промышленный пласт называется «твердым матовым углем». Выделяется две разновидности. «Слабо блестящий матовый уголь, составляющий главную массу угольного пласта; ...характеризуется своей твердостью, плотным сложением плоско-криволинейными поверхностями излома, имеет темно-серый цвет со слабым тусклым блеском. Матовый уголь отличается лишь «меньшим содержанием кварцевого шлама, рассеянного в угольной массе в виде неправильных пятен и обильных отдельных частиц... Рыхлые землистые видоизменения матового угля... не представляют сами по себе какой-либо особой разновидности угля, а являются результатом разложения породы под действием минеральных растворов...» (Мефферт, 1919, с. 282). Отмечается повсеместное присутствие «тонких и быстро выклинивающихся прослоек твердого, весьма чистого, и сильно блестящего антрацита» ...распределение их в пласте матового угля совершенно спорадическое; ...большой частью они наблюдаются в верхней ее части, и в одной из выработок можно наблюдать слой (1,5 верш.) блестящего антрацита, залегающий непосредственно под доломитом и над матовым углем» (Мефферт, 1919, с. 279) и « названного проф. Иностранцевым «шунгитом». Этот антрацит, обычно распадающийся на кусочки, ограниченные плоскораковистыми поверхностями излома и ровными зеркальными плоскостями кливажа, ничем не отличается в сущности от многих других чистых и малозольных антрацитов и не представляет какого-либо особого антрацитовидного минерала, а тем более похожей на смолу особой разновидности углистого вещества...» (Мефферт, 1919, с. 282). «...Все эти образования, постоянно переслаивающиеся между собой, начиная с матового угля и кончая сланцами и углистыми доломитами, представляют водные осадки, отложившиеся при более или менее сходных условиях» (Мефферт, 1919, с. 283). Доломиты, кремнистые сланцы и матовый уголь отнесены к морским осадкам. «Незначительные мощность и размеры прослоек блестящего антрацита, связанных как с матовым углем, так и со сланцами и доломитами, подтверждают предположение о приносе углистого вещества течениями, благодаря которым совершалась местами тщательная сортировка шлама по удельному весу и выделение весьма чистого углистого осадка... При приносе углистого вещества, входящего в различной мере составной частью во все эти осадки, состав его должен быть одинаковым, что... подтверждается сравнением состава органической массы этих углистых образований» (Мефферт, 1919, с. 283). «Возраст Шунгинской свиты, заключающей в себе доломиты, глинисто-кремнистые сланцы и слои антрацита, генетически связанные с этими породами... правильнее признать палеозойским, уже по одному тому, что в докембрийских образованиях неизвестны ископаемые угли, и углеродистое вещество обычно представлено только графитом, к которому шунгинские угли во всех своих разновидностях ни в какой степени не приближаются» (Мефферт, 1919, с. 284).

В 1914 г. В.В. Аршинов по внешним признакам провел аналогию между антраколитами в изверженных породах Крыма и «блестящей» разновидностью шунгских жильных образований (Аршинов, 1914).

В работе В.М. Тимофеева (Тимофеев, 1924) приведены результаты детального исследования, «чистой разности шунгита» из месторождения Шуньга. «Шунгит, известный в практике под названием первой разности, встречается также как продукт выполнения миндалинов в диабазовых породах. Ясно, что вещество, давшее впоследствии шунгит, могло проникнуть в пустоты плотной магматической породы только в газообразном или жидком состоянии... Можно считать достаточно твердо установленным, что блестящая разность шунгита представляет собой типичный жильный минерал и не может быть признана за образование типа обычного угля, просто механически отложенное в том или другом месте» (Тимофеев, 1935, с. 175). «Аналогия в условиях развития шунгита с антраколитами и близость к ним его химического состава склоняют к мысли, что источником для образования шунгита являлись битумы, и что черные шунгитовые сланцы и доломиты представляют метаморфизованную толщу битуминозных пород» (Тимофеев, 1935, с. 176). «...Шунгит должен быть отнесен генетически к... группе вторичных минералов. ... Не исключена возможность существования и двух или нескольких фракций этого вещества, обладающих различной способностью фильтрации» (Тимофеев, 1924, с. 114). «Зональное строение черных агатов с чередующимися зонами шунгита и халцедона указывает на

одновременность образования обоих минералов и, притом, при невысокой сравнительно температуре; ...очевидно в водной среде и вообще в условиях, свойственных жильным секреторным процессам... прионежский шунгит не имеет ничего общего с обычными углями, а сближается... с группой антраксолита и альбертита, встречающихся в аналогичных условиях и представляющих крайние продукты изменения битумов. Решить вопрос, какого типа углеводород, путем полимеризации и ряда других сложных изменений, дал... шунгит – едва ли является возможным. Подходом к этому могло бы, быть может, служить тщательное сравнительное химическое исследование шунгита и его золы, в отношении содержания редких элементов. ... Процесс окончательного превращения в шунгит протекал с довольно сильным сокращением объема, повидимому, проходя через стадию коллоидального состояния, о чем свидетельствует своеобразная трещиноватость шунгита из месторождения Шунги» (Тимофеев, 1924, с. 115). «В этом же явлении находит себе объяснение и своеобразная точечная структура, наблюдающаяся в шунгите, покрывающем грани кварца в миндалинах из Педра-Кары, получившаяся очевидно так же, как результат сжатия тонкой пленки... Весьма возможно, что эти первичные углеводородные соединения... представляли углеводороды типа нефтей или близких к ним соединений. ...Шунгит, по своему составу, должен быть поставлен ближе всего к антраксолиту, имея с ним много общего и генетически» (Тимофеев, 1924, с. 116). Обоснование этой аналогии В.М. Тимофеев проводит на примерах антраксолитов Крыма и Сибири. Переходя к анализу «многозольного матового угля», «углистых сланцев» и «черных доломитов» месторождения Шунга, В.М. Тимофеев повторяет известный тезис А.А. Иностранцева: «углеродистая составная часть всех пород Шунгской свиты принадлежит одному и тому же веществу... Анализы... перечисленные на свободное от минеральных примесей углистое вещество, указывают на один и тот же состав последнего для всех разновидностей, отличаясь лишь количеством минеральных примесей... Или... все они в своем составе содержали первоначально одно и то же исходное первичное углеводородное соединение, перешедшее затем в шунгит, или что вещество различного исходного состава путем ряда превращений дало один и тот же конечный продукт» (Тимофеев, 1924, с. 117). Вопрос требует дальнейших исследований. В.М. Тимофеев считает, что более вероятно одинаковое происхождение «шунгита в породах и жилах». То есть при подтверждении этого предположения можно будет рассматривать всю «Шунгскую свиту» не как «толщу обычных углей, а ряд изменившихся за столь продолжительный период времени битуминозных пород» (Тимофеев, 1924, с. 118).

В 1928 г. Управление треста «Карелгранит» решает провести ревизию месторождения Шунга, поскольку намечается возможность использования «блестящей разновидности шунгита» в качестве наполнителя для микрофонов. В августе 1928 г. на месторождении работает полевая «партия» под руководством В.И. Крыжановского. В статье (Крыжановский, 1931а), приводятся результаты обследования месторождения и подробные данные о составе основных разновидностей пород. «...Промышленным сортом нужно считать серую, цвета графита, разновидность шунгита – шунгит 2-й, «антрацит» инж. Конткевича (Крыжановский, 1931а, с. 958)... Даже в тех забоях, где шунгит 1-й встречен сравнительно в большом количестве, его масса не превышает 1-2 % от площади забоя. Его расположение в массе шунгита 2-го и особенно в... трещинах доломита совершенно убеждает нас в его антраксолитовом характере, как продукте возгона легких, летучих углеводородов, полимеризовавшихся затем в твердую черную блестящую разновидность – шунгит 1-й, что уже впрочем блестяще доказано работой В. Тимофеева» (Крыжановский, 1931а, с. 961). Анализ золы «шунгита-2» позволил сделать В.И. Крыжановскому несколько важных выводов. «Нахождение в золе шунгита 2-го окиси ванадия (V_2O_5) в количестве от 0,89 до 1,54% совершенно меняет всю картину месторождения, отодвигая на второй план необходимость рассматривать шунгит 2-й как «горючее» и на первое место ставя проблему шунгита, как ванадиевой руды... В высшей степени интересно присутствие в шунгите CuO , NiO , MoO_3 , также чрезвычайно любопытно содержание в золе шунгита 2-го 4,08-4,78% K_2O » (Крыжановский, 1931а, с. 964). «Рассматривая весь комплекс углеводородных тел Шунгского месторождения – шунгит I, II, III, сопровождающие их минералы гюмбелит, пирит, и строящие их характерные элементы C, Fe, K, Na, S, V, Cu и даже Zr, нельзя отказать от мысли видеть в них в большинстве характернейшую и типичную группу, собранную воедино жизнедеятельностью живой клетки» (Крыжановский, 1931а, с. 967). В.И. Крыжановский связывает происхождение «шунгита 2-го и 3-го» с «весьма древними и сложными по своему первичному составу органогенными осадками, подвергавшихся затем воздействию покрывших их диабазов... Особенно интересным моментом в истории воздействия диабазовой магмы на первоначальный шунгит является наличие в самом шунгском диабазе углистых веществ, близких шунгиту 1-му, несомненно под горячим воздействием магмы, летевших и частично захваченных еще достаточно жидкой магмой» (Крыжановский, 1931а, с. 967).

Сообщение В.И. Крыжановского о возможности использования «шунгитов» в качестве комплексного полезного ископаемого (ванадий, топливо) стимулировало начало разведочных работ на месторождении Шунга. Они велись с февраля 1932 по январь 1934 гг. Ленинградским Геолого-Гидро-Геодезическим Трестом по договору со специализированным трестом «Шунгит». Использовались методы геологического картирования, бурение 42 скважин со средним расстоянием между ними 146 м, проходка шурфов и канав, опробование пород на углерод, V, Mo. Ведущий разведочные работы Н.И. Рябов в отчете (Рябов, 1933а) рассматривает породы как древнейшие органогенные образования – сапропелиты, а первую разновидность (по В.И. Крыжановскому) – как продукт глубокой переработки углеводородной составляющей пород. Он пишет: «Вероятнее всего предполагать, что исходным материалом для образования шунгитового вещества явились остатки примитивных организмов смешанного растительного и животного происхождения» (Рябов, 1933а, с. 22). Н.И. Рябов детально описывает взаимоотношение пород разреза (доломитов, лидитов, «глинистых сланцев», «шунгитов»), структуру

месторождения (сложную складчатость, «перематость и осложненность мелкими, но многочисленными складчатыми формами как по простиранию, так и по падению» основного промышленного пласта, «куполовидные формы, по своим размерам значительно превосходящие мелкие вторичные складки»), впервые высказывает гипотезу о происхождении Шуньгского месторождения путем миграции ОВ. Он так описывает основные разновидности «шунгитов. «2-я разность обладает мелкой параллелепипедальной отдельностью и серым графитовым блеском. Величина отдельности колеблется от 0,4x0,5x0,4 см, иногда несколько больше – до 1x0,5x5 см. Такое сложение... в особенности при очень мелкой отдельности, напоминает, в известной степени, внешнее сходство его с антрацитом. Зольность 2-й разности колеблется от 30 до 50%. 3-я разность лишена блеска, не обладает какой бы то ни было правильной формы отдельностью и представляется серовато-черной плотной породой, в некоторых случаях с ощущимой очень тонкой зернистостью. Зольность ее высока, обычно выше 50%... В образцах с зольностью выше 60% появляется сланцеватое сложение... 60% золы и было принято нами за предельное содержание ее в шунгите... 2-я и 3-я разность шунгита не отграничиваются резко одна от другой ни в вертикальном, ни в горизонтальном направлениях. 3-я разность представляет собой разнообразные по величине и форме включения в наиболее развитом шунгите 2-м. ... Линзы, гнезда и пропластки шунгита 3-го самым различным образом, не укладывающимся в рамки какой бы то ни было закономерности, сочетаются с шунгитом 2-м... В совершенно аналогичных по форме, но несколько меньшей величины и также незакономерно распределяющихся по пласту включениях, наблюдается серый кристаллический доломит, в литологическом отношении совершенно тождественный с подстилающими и перекрывающими шунгит доломитами... Блестящая разность шунгита является, по-видимому, пестрым в отношении золы материалом (доли % и до 20%)... В данный момент можно выделить два типа... 1 – сплошную с тонким раковистым изломом и 2 – с тонкопараллелепипедальной отдельностью, совершенно такой же как и во 2-й разности» (Рябов, 1933б, с. 33, 34). «...Состав органической массы 2-й и 3-й разностей шунгита, а также сланцев, более или менее одинаков и постоянен. Обращает на себя внимание особенно малое содержание Н в органической массе всех их, для шунгитов же в среднем около 1%... Постоянное содержание Н в них (в шунгитах – 2, 3) дает больше оснований рассматривать органическую массу обоих, наиболее распространенных, разностей шунгита, как сложное органическое соединение, а не как аморфный углерод. По степени полимеризации органической массы шунгита они должны занимать, по-видимому, промежуточное положение в ряду антрацит-графит... Что же касается золы шунгита (2-го), то ее влияние на топливные свойства обуславливается, по-видимому, не столько количеством золы, сколько главным образом равномерным мелкодисперсным характером распределения ее в органической массе» (Рябов, 1933а, с. 13, 14). Это и объясняет «очень слабую эффективность различных методов обогащения». Далее Н.И. Рябов пишет: «В связи с намечающимся в настоящий момент использованием шунгита в металлургии, необходимо отметить, что помимо высокой зернистости – в среднем 4,5-5% - шунгит включает в себе и другие вредные компоненты, как, например, Р и As» (Рябов, 1933а, с. 16). Содержание V₂O₅ в золе «шунгита 2-го и 3-го» непостоянно и колеблется соответственно в пределах 0,21-1,15 и 0,27-0,64%, а в золе «глинистого сланца» от 0,20 до 1,15%.

В 1932 г. уже было ясно, что разведочные работы должны были опираться на некую модель формирования месторождений. «Очень важно подойти к вопросу генезиса второй разновидности шунгита для направления поисковых работ, т.к. есть основание рассматривать ее как материал, образованный тем же путем, что и первая, т.е. путем метаморфизма бывших когда-то жидких битумов. Т.е. возможна методика поисков, аналогичная методике поисков нефтяных месторождений. В этом случае особое внимание будет обращено на выявление антиклинальных структур в шунгитоносных породах с последующим их разбуриванием» (Тимофеев и др., 1934, с. 345).

В 1948 г. Н.И. Рябов (Рябов, 1948) возвращается к анализу материалов разведки 1932-33 гг. Обращается внимание на некоторые характерные особенности строения Шуньгского месторождения: на локальное утолщение и пережимы, ветвление, непараллельное залегание верхнего и нижнего пласта; на многочисленные будины доломитизированных известняков, располагающиеся на разных гипсометрических уровнях; на наличие мелкой складчатости, создающей волнисто-гофрированную поверхность пласта; на отсутствие в ряде мест какой-либо закономерности в переходах от высокоуглеродистых пород к менее углеродистым; на следы течения вещества; на резкие границы между «шунгитами», доломитами и лидитами. Уточняется, что ОВ, накопленное одновременно с глинистым материалом на дне мелководного водоема, вероятно, в прибрежной части моря, постепенно преобразовывалось в жидкие, легко подвижные и вязкие ОВ. При увеличении давления вышележащих пород наиболее подвижные ОВ «выдавливались и поднимались из более уплотненных нижних слоев в менее уплотненные – верхние» (Рябов, 1948, с. 6), т.е. переходили из слоя в слой. Следовательно, уже в диагенезе шло разделение ОВ по его миграционной способности.. В период складчатости миграция ОВ по вертикали была затруднена из-за уплотнения пород, поэтому жидкие ОВ перемещаются внутри одного слоя и устремляются в наиболее высокие части возникающих складчатых структур, к сводам антиклинальных складок за счет давления между апикальными и краевыми частями антиклинальных складок. И в том, и в другом случае предполагается *обособление* ОВ от минеральной части пород. «При воздействии диабазов часть дистиллятов, и, вероятно, большая, были газами, часть же – жидкостями» (Рябов, 1948, с. 8). «...Равномерное распределение и тесное смешение с минеральными частицами органического вещества как в шунгите (2-ом и 3-ем), так и в глинистых сланцах и отсутствие в них каких-либо структурных элементов, какие наблюдаются, например, в углях, являются достаточно убедительными доводами в пользу предположения о жидкой консистенции

органического вещества шунгита и глинистых сланцев в дометаморфическую фазу формирования месторождения» (Рябов, 1948, с. 9).

Одновременно с разведкой Шунгского месторождения Л.Я. Харитоновым в 1932 г. проводятся поисково-съемочные работы на «шунгит» в районе Спасской губы, на о. Лычном (оз. Сандал), в районе Кондостроя (г. Кондопога) (Харитонов, 1932); В. Сеченовым - на восточном берегу Онежского озера (Сеченов, 1933); в районе д. Фоймо-губа и в Туломозерском районе. На 1933 г. помимо разведочных работ на месторождении Шуньга планируются поисковые работы в районах: с. Кузаранда - Толвуя, Шуньга – Кяппесельга, Кяппесельга – Кондопога (Резолюция., 1933, с. 48). В 1933 г. проведены полномасштабные работы по гидрогеологии Шунгского месторождения (Ткаченко, 1933), завершены горные и буровые работы, подсчитаны запасы.

Появившиеся в конце 1932 г. данные о невозможности использования «шунгита-2 и 3» в качестве минерального топлива без разработки топков специальной конструкции явились причиной резкого сокращения разведочных работ, а в 1933 г. - их полного прекращения. Подсчитанные по категории А₂ запасы месторождения составили 2 384 225 тонн, из них 2-ой разности 1 680 108 и 3-ей разности 704 116 тонн; запасы V₂O₅ в золе 2-ой разности составляют 3869 и в золе 3-ей разности 1 369 т тонн (Рябов, 1933а, с. 45, 46)

Разведочные работы в условиях плохой обнаженности могли быть более эффективными, если бы использовались геофизические методы. В 1932 г. В. М. Тимофеевым ставился вопрос о необходимости применения электроразведки (Теннер, 1933), однако из-за отсутствия средств это предложение не было реализовано.

Почти одновременно с организацией разведочных работ на месторождении закладывается карьер для его промышленной отработки («Шунгский рудник»). По договору с трестом «Шунгит» научно-исследовательские институты в период с 1931 по 1935 гг. проводят активные технологические испытания «шунгитов», причем основной объем добычи и последующих испытаний приходится на 1932 г. Так, за год было добыто из старых выработок (штолен) 5949 тонн второй разновидности и 34,3 тонны первой разновидности «шунгита»; для работ на месторождении были привлечены 207 человек, из них 68 специалистов из Америки (Фейгин, 1932).

Поражает размах исследований по энергетическому использованию «шунгита-2». Эксперименты проведены на «чистом шунгите» и на смесях «шунгита» с донецким углем марки «Г» и «ПЖ», в топках различных конструкций на ленинградском заводе «Красный путиловец», «Ижорский завод, на ленинградской мусоросжигательной станции, в топках Северной судостроительной верфи, в котельной второй ГЭС и Кировского завода. Признано нерациональным сжигание «шунгита» в антрацитовых топках вследствие трудностей его разжигания и растрескивания, шлакования золы (Рембашевский, 1958, с. 123). Достаточно устойчивое горение в антрацитовых топках получалось только при добавлении 30-50% донецкого угля, правда, при этом паропроизводительность была несколько понижена, а обслуживание топков очень трудоемкое. Экономические расчеты по использованию «шунгского топлива» показали, что сжигание его будет рентабельным, если отпускная цена составит 3–5 рублей за тонну, в то время как реальная стоимость его в 1932 г. была 30 рублей за тонну. Такое топливо можно рассматривать только как местное (Потулов 1933). Обнадеживающие результаты были получены лишь в порошковой топке на заводе «Красный путиловец» и в установке с жидким шлакоудалением, специально разработанной на фабрике «Красный ткач». Это направление технического использования не было закончено, поскольку, как стало известно из разведочных данных, запасы 2-ой разновидности «шунгитов» оказались скромными, а потери при разработке месторождения прогнозировались большие.

Н.А. Орлов в 1934 г. пишет: «трудно объяснить, почему до сих пор так упорно держались мнения о шунгите, как о новом заманчивом виде топлива: и история его образования, и те данные, правда немногочисленные и несистематические, которые дают химические исследования, не могут служить предлогом для утверждения названного взгляда» (Орлов и др., 1934). На первой Карельской геологоразведочной конференции, открывшейся 29 ноября 1932 г. С. Галкин (Галкин, 1933, с. 37, 38) говорит: «Может ли трест Шунгит сейчас настаивать перед ленинградской промышленностью на употреблении шунгита, как топлива? Я бы сказал, что ни в коем случае; мы даже не имеем права это сделать, потому, что при ничтожных запасах шунгита в 1 146 000 т по кат. А+В мы предлагать его Ленинграду, конечно не можем.... По постановлению Союзного совнаркома надо было дать 10 новых месторождений... При большой сложности и серьезности задачи поисков шунгита, во всех поисковых отрядах поиски ведутся работниками, не соответствующими своему назначению вследствие малой квалификации и ответственности». На этой же конференции в докладе Т.Н. Пономарева говорится, что «шунгит для сжигания требует специальной конструкции топочных устройств, а между тем имеющиеся запасы не могут оправдать передельку существующих топков...Высокая зольность ограничивает радиус транспортировки шунгита, который можно расценивать лишь как топливо с местным применением...» (Теннер, 1933, с. 44). На конференции прения заканчиваются выступлением секретаря Ленинградского Облисполкома и Карело-Мурманского Комитета. Он «категорически заявляет, что шунгит как топливо нужен Ленинграду, который не остановится и перед реконструкцией топочного хозяйства, если получит достаточные запасы шунгита... Ленинград делает заказ не на 1 млн. т шунгита, а на десятки миллионов. Тов. Мильнер обращается с просьбой к разведчикам в скорейшее время дать этот социалистический подарок Союзу...» (Теннер, 1933, с. 46).

Главным результатом работ 1933 г. явилось осознание того, что «шунгит 2-ой», с которым в основном связывали решение топливной проблемы Ленинграда, достаточно редко встречается среди углеродистых сланцев Карелии. Это явилось основной причиной ликвидации в 1935 г. треста «Шунгит».

Положительно оценивались результаты экспериментов 1932 г. на ленинградских заводах «Электросила», «Салонин», на «Ижорском заводе» и на «Трубном заводе» по воздушной и воздушно-паровой газификации «шунгита» в промышленных генераторах и в лабораторных установках. При воздушной газификации в составе газа присутствовал CO_2 , CO , H_2 , CH_4 , N_2 (Сиверцев, 1957, с. 36); теплотворная способность газа 810–925 ккал/м³; при воздушно-паровой газификации доля CO составляла около 32%, H_2 27,9–33,2%, теплотворная способность до 2000 ккал/м³. Качество газа не уступает газу, получаемому из высокосортных углей; при газификации не образуются жидкие продукты; газ имеет калорийность, достаточную для отопления коротко-пламенных печей; углерод используется лишь на 47–50%. Для промышленного использования «шунгита» необходимо реконструировать существующие газогенераторы и создать приспособления для более мощного золоудаления, желательного в жидком состоянии.

В этот же период предложено использовать «шунгиты» в качестве противопригарных красок в металлургии. Испытания проведены на заводах «Ленстанколите» и «Трудовые резервы» г. Ленинграда. Показано, что «шунгитовая краска», состоящая из размолотой породы до крупности не более 100 меш, небольшого количества бентонита и связующих – кормовой патоки или сульфитной барды, позволяет получать чугунное литье с чистой поверхностью, соответствующей краске, изготовленной на графите. В ряде случаев отливки были даже более чистыми (Сиверцев, 1957, с. 36).

Институтом прикладной химии (г. Ленинград) в 1932 г. проведены опыты по извлечению ванадия и алюминия из золы «шунгита-2» (Докладные записки..., 1935; Сиверцев, 1957). Зола из обычных топок оказалась непригодной для экспериментов, поскольку содержала большое количество остаточного углерода (12–30%), поэтому необходимо было дополнительно выжигать углерод, доводя его содержание до 0,1–0,2%. В золе содержание V_2O_5 составляло 0,26–0,55% и от 9,5 до 13,69 Al_2O_3 , для лучшей из трех методик их выход соответственно составил 78% и Al_2O_3 75%.

В институте «Механобр» в 1932 г. проводились работы по механическому обогащению «шунгитов» с целью получения малозольного сырья для извлечения ванадия (Докладные записки..., 1935; Сиверцев, 1957). Использовались методы ручной разборки «рядового шунгита» и «блестящего шунгита», дробление с последующим рассевом на фракции, и с использованием отсадочных машин, а также обогащение методом флотации и в тяжелых жидкостях. В результате констатируется, что процесс обогащения затруднен из-за «весьма тонко вкрапленных минеральных примесей; следует проводить обогащение только «рядового шунгита» и без дробления породы перед обогащением; не удается получить концентрат из «рядового шунгита» с зольностью ниже 29% (выход всего 6–7%); ванадий концентрируется в «углеродном веществе шунгита». В экспериментах использовано 12,4 тонны «шунгита».

На Онежском заводе в 1932 г. проводились успешные опыты по использованию «шунгита-2» в качестве топлива для вагранок при чугунном литье (Борисов, 1956), т.е. в качестве заменителя кокса. В более поздний период (1954 г.) А.Г. Рембашевским на этом же заводе были специально организованы опытно-промышленные плавки уже на строго научной основе (Рембашевский, 1958). «Шунгит» предварительно проходил тепловую обработку для перевода его в термически устойчивую форму. Для плавки использовались смеси из «термошунгита» и литейного кокса. Получен легированный ванадием чугун с более высокими механическими свойствами по сравнению с чугуном, выплавленным на одном коксе. Реакционная способность кокса «шунгита» изучена в лабораторных условиях во Всесоюзном научно-исследовательском институте по переработке сланцев в 1957 г. (Сиверцев, 1957). Кокс, полученный при прокаливании «шунгита» с зольностью 36,7–38,7% в токе азота, обладал достаточно хорошей реакционной способностью по отношению к углекислому газу» и к парам воды.

В Институте прикладной химии г. Ленинграда по договору с трестом «Шунгит» в 1932 г. проведены также работы по выяснению возможности использования порошков из «шунгита» с зольностью 11,63% («блестящая разновидность») в качестве наполнителя для микрофонов (Сиверцев, 1957). В качестве подготовительных операций использовалось дробление и обжиг при температуре от 800 до 1480 °С и дополнительное хлорирование для уменьшения зольности. Сделан вывод о пригодности материала для приготовления микрофонных порошков любого сорта.

Графитирование «шунгита 2-ой разности» в институте проводились в лабораторных условиях (Бакашева, 1933). Графит обладал скрытокристаллической структурой большой дисперсностью и по внешнему виду напоминал природный графит Курейского месторождения. В процессе графитирования происходило и удаление золы. Полученный графит использовался для экспериментов по созданию элементов питания (батарей) и щелочных аккумуляторов. Результаты оцениваются как весьма положительные.

В этом же институте в 1933 г. выполнены испытания графитированного «шунгита» с зольностью 0,43% для получения коллоидной смазки. Технология ее получения включала: измельчение в водной среде и в присутствии органического стабилизатора, классификацию в отстойниках, обезвоживание и сушку, растирание в шаровой мельнице с маслом и в присутствии стабилизатора, центрифугирование. Получен высокодисперсный препарат по стоимости, «по-видимому, будет не выше обычных расходов по изготовлению смазки на основе графита» (Сиверцев, 1957).

Таким образом, в 1931–32 гг. наметились два основных направления (табл. 1) возможного практического применения «шунгитов» – топливное и сырьевое: производство желтого фосфора, ферросилиция, чугуна, электродов, карманных батарей, графита, микрофонных порошков, цемента, кислотоупорных материалов для

химической промышленности, абразивных и строительных материалов, черного пигмента; использование в качестве пробирного камня (лидиты), удобрения (Бакашева, 1933; Борисов, 1956; Сиверцев, 1957).

В работе Н.А. Орлова и др. (Орлов и др., 1934) приведены результаты первых детальных геохимических исследований состава «шунгитов» I–III разновидностей. Установлена связь Mo, Ni с шунгитовым веществом, высказано предположение о прижизненном накоплении V и Ni «морскими растениями и животными». Фиксируется характерная особенность «шунгитов-1» - большее содержание Ni в расчете на органическое вещество по сравнению с «шунгитами-2 и 3», объясняемая большей подвижностью никеля при возгонке углеводородов. Отмечается большое сходство «шунгита –1» с антраксолитами по внешнему виду, по характеру залегания и химическому составу. По мнению авторов, доказательством жидкой консистенции органического вещества сланцев в метаморфическую фазу формирования месторождения может служить «обогащение шунгитовым веществом верхних частей крыльев складок и равномерное смешение с минеральной частью пород». В более поздних работах В.А. Успенского с соавторами все проявления «шунгитов-1» называются антраксолитами (Успенский и др., 1964) и включаются в единую систематику природных битумов.

Таблица 1. Основные направления исследований 1931–1960 гг. по практическому использованию шунгитоносных пород

Направление исследований	Условия испытаний	Оцениваемый результат
1. Использование в качестве топлива	а) Ручные колосники	–
	б) Механические цепные решетки	–
	в) Переталкивающие механические решетки	–
	г) Сжигание в виде пыли	+
	д) Сжигание в лотковой топке	+
	е) Сжигание в специально сконструированной топке с жидким шлакоудалением	++
2. Газификация	ж) Сжигание в вагранке	+
	а) Получение генераторного газа в генераторе с плоской решеткой	–
	б) То же – в генераторе «Гильгера»	+
	в) То же – в генераторе «Корпели»	–
	г) То же - в генераторе «Пинча»	–
	д) Получение водяного газа в генераторе с плоской решеткой завода «Электросила»	+
3. Использование в качестве сырья для производства	е) То же - завода «Салолин»	+
	а) желтого фосфора	++
	б) искусственного графита	+
	в) коллоидных смазок	+
	г) электродов	+
	д) батарей электропитания	+
	е) микрофонных порошков («шунгит-1»)	+
	ж) чугуна	++
	з) ферросилиция	++
	и) извлечения из золы ванадия, молибдена, силикогеля	+
	к) добавок к цементу	+
л) удобрения	+	
м) кровельных материалов	+	
4. Обогащение	Механическое обогащение «шунгита-2 и 1	–
5. Хлорирование		–
6. Строительств	Облицовочный материал	++

Примечание. Таблица составлена по данным работ: Труды..., 1933; Докладные записки..., 1935; Борисов, 1956; Сиверцев, 1957. Минус – отрицательный результат, плюс - положительный, два плюса - весьма положительный результат.

Первая дебаграмма «шунгита» получена С. Конобеевским в 1929 г. В переводе А.К. Болдырева и др. (Болдырев и др., 1937, с. 18) основные результаты этих исследований заключаются в следующем: «...рентгенограмма обладает многими линиями, из которых некоторые совпадают с линиями графита. Характеристична первая сильная линия снимка шунгита, которая вполне аналогична интенсивной линии (002) графита. Она представляет отражение второго порядка на плоскости базиса решетки графита. Большинство других линий графита (111), (004), (310), (312) или слабо выражены, или совершенно отсутствуют. Однако они появляются после того, как шунгит обработан концентрированной H₂SO₄... что говорит за родство решеток шунгита и графита». В 1933 г. П. Боровский в связи с изучением возможности обогащения «шунгита» в институте «Механобр» исследует структуру основных его разновидностей. Полученные дебаграммы порошков и пластинок позволили сделать следующие выводы: «Наиболее характерные линии графита совпадают с большой точностью с наиболее интенсивными линиями шунгита. Часть графитовых линий отсутствует на рентгенограммах шунгита, две графитовые линии (110) и (111) слиты в одну». По формулам Шерера и Лауэ-Брилля определен размер кристаллитов (среднее $1,2 \cdot 10^{-6}$ см). Отмечается близость структуры

шунгита первой разновидности со структурой шунгитов второй и третьей разновидности обработанных плавиковой и азотной кислотой. Получено «резко неоднородное по толщине диффузионное кольцо, относящееся к кристаллографическим плоскостям (001) ... что указывает на наличие некоторой действовавшей в определенном направлении силы, давления при растяжении» (Боровский, 1933, с. 7). В этом же исследовании определены основные минералы-примеси в шунгитах: β -кварц, пирит, доломит, линейные размеры кварца – 1-5 мкм, во второй разновидности выявлены 3 диффузных ореола, близкие к аморфному кварцу.

В 1935 г. А.К. Болдырев и Г.А. Ковалев (Болдырев, Ковалев, 1937) выполняют более тщательное исследование структуры «шунгита» наряду со структурой графита, антрацита и каменного угля. Отмечается, что более слабые линии графита у антрацита и шунгита (первой разновидности) отсутствуют, а «близко стоящие пары более сильных линий сливаются в одну с максимумом в промежутке» (Болдырев, Ковалев, 1937, с. 21). Рассчитанный средний размер кристаллитов составил 22,5 Å (по формуле Шерера) и 15,3 Å (по формуле Лауэ). Введено понятие коэффициента графитации углей и шунгита (относительное содержание кристаллического графита), для последнего он равен 62%. Выявлена связь степени графитации и размеров кристаллитов углей с химическими свойствами и с уровнем метаморфизма углей и их генезисом.

В 1951 г. В.И. Касаточкин и др. (Касаточкин, 1951) провели уже электронно-микроскопическое и рентгенографическое исследование основных петрографических составляющих углей, находящихся на разных стадиях катагенеза и метаморфизма, одновременно изучен также «шунгит» Шуньгского месторождения. Установлено, что шунгит, как и антрацит, дает интерференционные полосы, близкие к линиям графита (002), (100), (004) и (110). Первый и третий максимумы обусловлены межмолекулярной интерференцией и свидетельствуют об образовании пакетов параллельных атомных сеток углерода, отличающихся от графита углом поворота вокруг направления, перпендикулярного к плоскости сеток; второй и четвертый максимумы – результатом внутримолекулярной интерференции на плоских атомных сетках углерода. Рентгенограмма «шунгита» ближе всего совпадает с витреном гумусовых углей. Преобразование молекулярной структуры витрена при метаморфизме представлено как переход пространственного полимера органического вещества в плоский полимер углерода.

В сообщении Ф.Ю. Левинсона-Лессинга еще в 1885 г. приводились сведения о своеобразных черных почвах Олонецкого края, на которых местные жители получали хорошие урожаи зерновых; он называет почвы «quasi-черноземом». В конце 30-х годов прошлого века и в более позднее время М.А. Тойкка (1946) провел специальные агрономические опыты. Выяснилось, что при выветривании шунгитоносных пород освобождаются калий, фосфор, ванадий, медь, никель, молибден, кобальт, которые усваиваются растениями. Помимо этого отмечается, что черный цвет почв, определяемый шунгитовым веществом, способствует раннему снеготаянию и создает равномерный, в течение суток, тепловой режим; в почве, формируемой из разрушенных шунгитоносных пород, мало глинистого материала, поэтому структура почв хорошо проницаема для воздуха. По мнению В.И. Волковой, самостоятельную ценность представляют шунгитоносные доломиты, которые можно использовать в качестве местного удобрения (Шунгиты Карелии., 1975, с. 216).

В 1941 г. Б.Ф. Мэрфи, а затем К. Ранкама (Rankama, 1948) в своих работах приводят первые определения изотопного состава «углерода жильного» из месторождения Шуньга. Эти данные К. Ранкама сопоставил с результатами анализа углерода метеоритов, изверженных пород, карбонатов, горючих сланцев, нефти и сделал вывод о том, что шунгитовое вещество образовано при участии организмов и что его миграционные формы являются продуктом преобразования пелитовых сланцев с ОВ.

Помимо упоминавшейся уже работы Н.И. Рябова 1948 г., следует отметить отечественные и зарубежные публикации, в которых либо имеются сведения о шунгитоносных породах, либо они полностью посвящены этой проблеме: Судовиков Н.Г. (1937), Л. Локка (Lokka, 1943), В. Мармо (Marmo, 1953).

Первая монографическая работа, посвященная «шунгитам» Карелии, вышла в 1956 г. (Борисов, 1956). В ней П.А. Борисов привел краткие сведения по истории их исследования, области возможного практического использования и высказал свое представление о генезисе пород. Накопление ОВ проходило «в обстановке стоячих мелководных водоемов», где интенсивно развивалась примитивная жизнь, преимущественно водоросли. ОВ и минеральный осадок накапливались в «форме песчано-глинистых масс», «донные осадки постоянно обогащались растительными остатками богатой флоры». В дальнейшем эти осадки превращались в «сапропели» и «битуминозные» породы, а ОВ преобразовывалось в «чисто углеродистый материал шунгит». В пользу такой трактовки приводятся геохимические данные более ранних исследований, изотопные данные К. Ранкама. «Из шунгитсодержащих сланцев углеродистое вещество в форме вторичного минерала шунгита выносилось горячими растворами» вместе с кальцитом, пиритом, гюмбелитом – это шунгит I (первой разновидности). Шунгитсодержащие породы названы осадочно-метаморфическими, отнесены к нижнему протерозою, их формирование шло на фоне напряженной вулканической деятельности. П.А. Борисов создает первую классификацию «шунгитов» (см. раздел). В монографии сделано очень важное заключение «...шунгиты Карелии по своей природе являются комплексным минеральным сырьем» (Борисов, 1956, с. 83). Эта работа П.А. Борисова, имеющая своей основной целью привлечь внимание на потенциально ценное, но невостребованное полезное ископаемое, относится к жанру изданий для широкого круга читателей. Одновременно ее можно считать работой, в которой подведена некоторая черта под первым, условно, столетним периодом изучения «шунгитов» Карелии. К этому же виду можно отнести и работу А.П. Сиверцева (Сиверцев, 1957).

Систематическое изучение шунгитонесущих пород началось в 1962 г, когда в Институте геологии (ИГ) Карельского филиала АН СССР была образована специализированная «лаборатория шунгитов» (Ю.К. Калинин). Наиболее значимые публикации специалистов Института геологии и других научных и производственных организаций России и зарубежных стран проанализированы в соответствующих разделах.

ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Термин *шунгиты* в настоящее время является многозначным, географическим (местным) и не научным термином: так называют все породы, содержащие любую концентрацию *шунгитового вещества*; одновременно им обозначают разнообразные проявления твердых битумов (антраксолитов). Термин, к сожалению, излишне широко используется в научных публикациях по геологии, геохимии, физике, геофизике, технологии.

В «Советском энциклопедическом словаре» 1986 г. можно прочитать: «*Шунгит – минеральное вещество, состоящее из аморфного углерода и сильно диспергированного графита, с примесью неорганических веществ. Продукт воздействия интрузивных пород на битуминозные осадки. Черный, блестящий, твердость около 4, плотность 1848-1980 кг/м³. Заполнитель для легкого бетона (так называемый шунгизит)*». Очевидно, что определение, исключая последнее предложение, относится к шунгиту-1 (по классификации П.А. Борисова, 1956) или к миграционному метаморфизованному битуму, к антраксолиту. Правда, здесь не видно разницы между шунгитом и шунгизитом.

В. Рык и А. Малишевская пишут в «Петрографическом словаре» (1986, с. 550): «*Шунгиты, шунгитовые породы – горные породы, слабометаморфизованные, состоят из плотного угля (96-99%) водорода и других элементов (O, 5-1%); характеризуются более высокой степенью упорядочения структуры угля, чем антрацит, и менее высокой, чем. Здесь шунгит и шунгитовая порода – это одно и то же, т.е. малозольный уголь.*

В «Геологическом словаре» (1973) дано сразу два определения: 1. «*Шунгит (по поселку Шуньга, Карелия) – минерал (?), содержащий 93-98% С и до 3-4% соединений Н, N, O, S, H₂O; в золе содержатся V, Ni, Mo, W, Se, As. Промежуточный продукт между аморфным углеродом и графитом. Содержит кристаллическую фазу в виде тонкодисперсного графита. Черный. Блеск сильный полуметаллический. Тв. 3,5-4. Уд. в. 1,84-1,98. Продукт метаморфического воздействия интрузивных пород на битуминозные осадки*». 2. «*Шунгиты (по пос. Шуньга, близ Онежского оз.) – богатые высокометаморфическим органическим веществом породы протерозойского возраста. Содержат включения антраксолита, явно генетически связанного с органическим веществом вмещающих пород. Своеобразие этих древнейших представителей высокометаморфизованных каустобиолитов послужило основанием для присвоения им особого названия. Антраксолитовые включения получили название I разности шунгитов, вмещающие антраксолит горные породы типа высокометаморфизованных углей и горючих сланцев называют II (и III) разностью III. В применении к антраксолитам высшей степени метаморфизма термин III. приобрел общеклассификационное значение: III. Именуются антраксолиты, содержащие С 91-99%, Н – менее 1% (обычно до 0,5). Цвет черный, излом раковистый, блестящий, тв. 3--4. Уд. Вес 1,8-2,0. Обладают значительной электропроводностью*».

Не ясно, почему после слова «минерал» стоит вопросительный знак (?); в чем принципиальная разница между *шунгитом* в п. 1 и *антраксолитом* в п. 2. Если предположить, что первое определение характеризует *шунгитовое вещество* пород, тогда почему в п. 2 упоминаются породы «богатые высокометаморфизованным органическим веществом» и одновременно антраксолиты. Наконец, почему обязательно вмещающими для антраксолитов породами названы *угли и горючие сланцы* (шунгиты II и III)?

В этом же словаре есть определение антраксолитов: «*Антраксолиты – групповое классификационное название антрацитоподобных битумов высшей степени метаморфизма. Термин введен канадским исследователем Э. Чэпменом в 1871 г. Нерастворимы в хлороформе и др. аналогичных растворителях, при нагревании не плавятся и не дают жидких продуктов разложения; выход беззольного кокса выше 90%. Излом раковистый, блестящий; уд. в. 1,30-2,00; тв. от 2-3 до 4,5. Содержит Н от десятых долей процента до 4-5%, С выше 90%. Встречаются в виде мелких жильных включений и гнезд обычно в сочетании с магматическими породами и минералами гидротерм. генезиса. Различают А. низшие и высшие (шунгиты)*».

К антраксолитам отнесены твердые битумы, завершающие естественный ряд метаморфического преобразования нафтидов или нафтоидов. Следовательно, термин *шунгит* в такой трактовке – это лишний термин. Добавим, что хронологически термин *антраксолит* предложен раньше термина *шунгит*.

В справочнике С.Г. Глебашева «Шунгит» 1998 г. содержащем, сведения и термины *рекомендательного* характера, можно прочесть следующее: «*Шунгит – элементарный углерод с метастабильной глобулярной надмолекулярной структурой*». Во-первых, в состав шунгитового вещества постоянно входят Н, О, N, S, V, Ni и др. элементы. Во-вторых, метастабильность прежде всего характеристика молекулярной структуры. Далее: «*Основной компонент шунгита – углеродное вещество (УВ)...рентгенографически УВ гетерогенно. Установлено не менее пяти структурных модификаций УВ – от битумоидов до графита – среди которых преобладает шунгитовая модификация (30-98% состава УВ для разных руд)*». Здесь уже очевидна серьезная путаница. Получается, что битумоиды являются шунгитом (?!), шунгит одновременно и углеродное вещество и элементарный углерод. «*Известны два промышленных типа месторождений шунгитового сырья: благороднометалльно-шунгитовый... Зажогинская группа месторождений в Карелии... и шунгит-платиноидно-золотосульфидная... месторождения Восточного Казахстана*». «*Подземным способом обрабатываются*

глубокозалегающие пологие залежи (Карелия)...». И в других местах справочника содержатся подобные абсурдные, неправильные или неточные данные.

Определение *шунгита* и *шунгитоносных пород* содержится и в работе Шванова В.Н. и др. (Шванов и др., 1998, с. 264): «*Шунгит – групповое географическое название высокоуглеродистых пород, относящихся к разным надклассам углеродных некарбонатных пород: 1) Шунгит жильный – черная твердая блестящая порода, представленная наиболее высокоуглеродистой разностью минерала антраксолита (C = 96-99%), H = 0,2-0,5%), относится к классу неуглеводородных пород надкласса битумолитов; 2) шунгит пластовый – осадочная порода, более чем на 50 об. % состоящая из углеродистых минералов, вероятно группы альгинита, утратившая биоморфную структуру и обладающая скрытокристаллитовой структурой; относится к классу сапропелитов надкласса карболитов*». В определении сделано важное уточнение через дополнительную характеристику (жильный, пластовый); принимается, что в породе содержится не миграционное ОВ, т.е. не антраксолит (не шунгит) в трактовке (1), а сапропелитовое органическое вещество; многозначность термина *шунгит* сохраняется; здесь минералоид (не минерал!) шунгит назван породой

В некоторых научных публикациях сохраняется также термин *антрацит* по отношению к высокоуглеродистым разновидностям пород и даже по отношению к антраксолиту месторождения Шуньга. Так, в работах И.Б. Волковой и М.В. Богдановой (1983, 1985), приводятся научные доводы в пользу принадлежности пород к гумолитам. Одновременно с этим используются термины *шунгит-II разности*, *шунгит-I разности*, *блестящая разность шунгита*, *полуматовые*, *полублестящие*, *тусклоблестящие угли* (Волкова, Богданова, 1985, с. 94).

Зарубежные авторы (Khavari-Khorosani et al., 1979), вводят собственные термины для обозначения антраксолита и высокоуглеродистой породы - *bright shungite* и *dull shungite*.

Хронология становления терминов в исследовании шунгитоносных пород

Первые классификационные определения «шунгитов» даны С. Конткевичем в 1878 г. при изучении месторождения Шуньга (Конткевич, 1878). Углеродистые образования, которые предположительно могли служить заменителем каменного угля, подразделялись на 3 разновидности: 1) черная порода с интенсивным алмазным блеском; 2) серая порода с графитовым блеском и параллелепипедальной отдельностью; 3) матовая порода.

Термин *шунгит* введен А.А. Иностранцевым в 1884 г. (Иностранцев, 1884) для обозначения только блестящей разновидности (первой по С. Конткевичу), выделенной в особый минеральный вид, трактуемый как «новый крайний член в ряду аморфного углерода».

В.М. Тимофеев в 1924 г. приводит развернутое определение *шунгита* «...шунгит в виде своей блестящей разности встречается как жильный минерал, парагенетически связанный с кальцитом, стронциано-кальцитом, пиритом и другими вторичными минералами...» (Тимофеев, 1924, с. 113). Он «...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 не имеет ничего общего с обычными углями, а сближается в этом отношении с группой антраксолита и альбертита, встречающихся в аналогичных условиях и представляющих крайние продукты изменения битума» (Там же, с. 115); «шунгит... самостоятельная разность аморфного углерода, как это было предложено проф. А.А. Иностранцевым и позднее более широко развито акад. Вернадским» (Там же, с. 116).

Несмотря на эти исчерпывающие определения миграционного *шунгита*, условное деление полезного ископаемого месторождения Шуньга на три разновидности закреплено В.И. Крыжановским в 1931 г. (Крыжановский, 1931а). Первая из них названа шунгитом-1 (Ш-I), вторая – шунгитом-2 (Ш-II) и т.д. При этом автор соглашается с В.В. Аршиновым (1914) и с В.М. Тимофеевым (1924) в том, что Ш-I является антраксолитом – «продуктом возгона легких, летучих углеводородов, полимеризовавшихся затем в твердую черную блестящую разновидность...» (Крыжановский, 1931а, с. 961). Шунгит-II и Ш III В.И. Крыжановский считал полными аналогами шунгита-I, имеющими лишь более высокую зольность. Предполагалось, что в качестве источника миграционного ОВ при образовании шунгита-II и Ш III служили подстилающие их битуминозные отложения.

Н.И. Рябов справедливо критикует принятое деление, поскольку находит признаки, указывающие на то, что блестящая разность (Ш-I) – «это без сомнения образовавшаяся в наиболее позднюю стадию формирования месторождения, т. е. (она) не должна называться первой» (Рябов, 1933б, с. 33). Отмечается, что состав углеродистого вещества шунгитов-II, Ш III и других пород (сланцев) близок к постоянному. Присутствие водорода, по мнению Н.И. Рябова, дает право рассматривать вещество как *сложное органическое соединение*. Найдены многочисленные признаки формирования пород (Ш-II, Ш III) при участии миграции (выдавливании) ОВ из нижележащих горизонтов в выше лежащие и накапливании в сводах антиклинальных складок. Таким образом, Н.И. Рябов считал, что «блестящая разность шунгита... не должна быть обозначена 1-й разностью, а для обозначения номерами остальных двух разностей – просто нет достаточных геологических обоснованных данных». Тем не менее, «предложенная В.И. Крыжановским классификация шунгита в силу своей простоты укоренилась и стала общеизвестной, поэтому мы сохранили ее в описаниях буровых скважин, сохраняем ее и в тексте настоящего отчета» (Там же, с. 33).

П.А. Борисов (Борисов, 1956), не анализируя сомнения Н.И. Рябова, расширил объем термина *шунгит*. В его классификации шунгитоносные образования делятся уже на 5 разновидностей (шунгит-I, II,...V) в зависимости от содержания $C_{нк}$: I – природные битумы, находящиеся на стадии метаморфизма, соответствующей высшим антраксолитам и содержащие $C_{нк} > 95\%$; II–V – это метаморфические горные породы разного генезиса (осадочные, вулканогенно-осадочные, хемогенные): шунгиты-II – 35–70%, шунгиты-III – 20–35%, шунгиты-IV – 10–20% и шунгиты-V – <10% $C_{нк}$.

В «химико-генетической классификации» 1975 г. Л.П. Галдобино и др. кроме содержания $C_{нк}$ в качестве ведущего признака используется химический состав пород. Выделены «шунгиты нестратифицированные», т.е. шунгиты-I (по П.А. Борисову) и «стратифицированные» – «шунгитовые породы, образующие стратифицированные пласты в осадочных и вулканогенно-осадочных породах» (Галдобина и др. 1975а, с. 21). Каждая разновидность (I–V по классификации П.А. Борисова) в зависимости от содержания свободного кремнезема делится на группы: А – высоко-, Б – средне-, В – малокремнистые. Группа В дополнительно делится на калиевые ($K_2O/Na_2O > 1$) и натровые ($Na_2O/K_2O < 1$). Введены новые термины: «шунгитовые породы группы IА» или «IА(К)» и т.п. Миграционные шунгиты соответственно обозначались как «III-IА», «III-IB», «III-IV», причем авторы классификации отмечают, что такое деление «условное», т.е., что для этого нет никакого генетического или другого основания.

Следующая классификация была предложена в 1984 г. Ю.К. Калининым. Здесь сохраняется традиционное деление пород на разновидности в зависимости от содержания $C_{нк}$ (II–V). Породы II–III разновидностей в основном имеют хемогенный состав минеральной основы, III–IV – хемогенно-терригенный, IV–V – терригенный за исключением лидитов, которые отнесены к пятой разновидности с хемогенной минеральной основой. Соответственно потребовалось ввести новые термины: «III-II-X-K», «III-III-X-K» (III-III-X-T-Na), «III-V-X», «III-V-T», «III-IV-X-T», «III-IV-T»; за породами группы III-II, III закреплен дополнительный термин – «высокоуглеродистые породы, или собственно шунгитовые» (Калинин, 1984, с. 13); III-IV – «среднеуглеродистые, или шунгитистые», III-V – «малоуглеродистые, или шунгитсодержащие».

Первая геолого-генетическая классификация шунгитоносных пород и битумов разработана В.И. Горловым в 1984 г. (Горлов, 1984). В ней также сохранен принцип деления образований на разновидности (I–V) по содержанию $C_{нк}$. Высокоуглеродистые образования I–III разновидностей с $C_{нк}$ от 25 до 99% называются *шунгитовыми породами*; среднеуглеродистые IV разновидности ($C_{нк}$ от 6 до 25%) – *шунгитистыми*, малоуглеродистые V разновидности ($C_{нк}$ до 5%) – *шунгитсодержащими*. Впервые использован признак, учитывающий тип ОБ или его способ накопления: *первично-осадочное, миграционное и переотложенное*. Как видно и в этой классификации сохраняется многозначность терминов *шунгит*, *шунгитоносная порода* и др.

Можно констатировать, что в основе приведенных классификаций и терминов лежит сразу несколько признаков – содержание углерода, состав минерального вещества и его генезис, генезис и форма проявления шунгитового вещества. По этой причине накопились многочисленные термины, часто не имеющие однозначного смысла.

Способы упорядочивания терминологии

В принципе, можно было бы отказаться как от термина *шунгит*, так и от производных терминов, например, *шунгитовое вещество*, *шунгитоносные породы* и т.п. Действительно, более понятны и достаточны синонимы этих терминов: *антраксолит*, *углеродистое вещество*, *углеродсодержащие породы*. В ряде случаев можно использовать более широкий термин – *черные сланцы*. Зачем, например, *лидит* или углеродсодержащие вулканогенно-осадочные сланцы, алевролиты, песчаники называть *шунгитом-V-м*, когда они уже имеют принятое название? Однако в этом подходе есть существенные изъяны. Например, в термине *углеродистое вещество* отсутствует всякая специфика ОБ и по составу, и по генезису.

В настоящее время имеются веские основания для выделения в *шунгитоносных породах* по крайней мере *двух типов* метаморфизованного ОБ: первичного, имеющего сапропелевую природу, т.е. вещества, исчерпавшего свой нефтегенерационный потенциал (это *истощенный и метаморфизованный кероген*); и вторичного, выделившегося из керогена во время катагенеза. Оно может оставаться в материнской породе, либо мигрирует на дальние расстояния, накапливаясь в породах-коллекторах. В составе и в физических характеристиках остаточного керогена и миграционного ОБ на *шунгитовой (метаантрацитовой) стадии углефикации* сохраняются генетические признаки: остаточный кероген в одинаковых условиях структурно более упорядочен; в его составе меньше водорода и азота, заметно меньше отношения Н/С, N/C, более тяжелый изотопный состав углерода (см. гл. 2).

Учитывая это, все шунгитоносные породы можно разделить на 4 группы в зависимости от типа ОБ, входящего в их состав (табл. 2).

1 - породы с **первично-осадочным** ОБ; по времени накопления оно сингенетичное, а по ряду признаков – сапропелевое.

2 - породы со **смешанным** ОБ: оно может быть частично первично-осадочным, частично - экструзивным – выжатым вместе с некоторыми компонентами осадка из первичного слоя в процессе развития складок нагнетания, и миграционным. Первично-осадочное – это и реликты первичного ОБ, и само экструзивное ОБ, перераспределенное в пределах слоя, дифференцированное по плотности. Миграционное ОБ может быть

привнесено как из самого слоя, так и за счет миграции УВ из других горизонтов. Породы обычно имеют о высокое содержание $C_{нк}$, пелитовую структуру.

3 – породы с **миграционным ОВ**. Это породы бывших нефтяных ловушек (коллекторов), в них ШВ заполняет межзерновое пространство.

4 - породы с **переотложенным ОВ**, которое входит в состав терригенных частиц вулканогенно-осадочных пород или присутствует в них в виде редких послойных включений антраколита.

При изменении содержания ШВ меняется облик пород, т.е. появляются дополнительные признаки, поэтому в третьей подгруппе второй группы выделены 2 разновидности пород. Менее углеродистая из них – это плотная, без блеска, не обладающая отдельностью, серовато-черная порода с едва ощутимой тонкой зернистостью; при снижении $C_{нк}$ до 20% в ней начинает проявляться сланцеватость и визуально фиксируется флюидальная текстура. Такие породы в основном встречаются в пределах купольных структур, аналогичных Максовскому, по этой причине их предложено называть *максовитами* (Филиппов, 2000).

Таблица 2. Классификация шунгитоносных пород

Группа	Характеристика первичного ОВ	Под-группа	Содержание $C_{нк}$, %	Название
1. Сапропелитовые породы	ОВ сапропелевого типа, сингенетичное Умеренно рассеянное	1	0,1-0,5	Субдоманикоиды
		2	0,5-5	Доманикоиды
		3	5-10	Доманикиты
2. Сапробитумолитовые породы	ОВ смешанного происхождения: сапропелевое сингенетичное, миграционное в виде УВ, оставшихся в материнской породе, миграционное (перемещенное, выжатое) в составе органо-минеральных соединений Слабokonцентрированное	1	До 5	Сапробитумолитовая порода
		2	5-10	То же
		3	10-80	Экструзивные сапробитумолиты
			в т.ч. 10-45 45-80	Максовиты Шунгиты
3. Битумолитовые породы	ОВ миграционное (нафтоиды, нафтиды) Слабokonцентрированное	1	До 5	Битумолитовые породы
		2	5-10	То же
4. Переотложенные сапробитумолитовые породы	ОВ переотложенное Умеренно рассеянное	1	0,5-2,5 редко до 5	Песчаники, алевролиты, сланцы, в т.ч. нигозериты, мягрозериты (грубое и тонкое переслаивание алевролитов и сланцев)

Более углеродистая разновидность сапробитумолитов обладает мелкой параллелепипедальной отдельностью и серым графитовым блеском; размеры отдельности около 1 x 0,5 x 0,5 см; внешне порода напоминает антрацит и потому не случайно до 1916 г. такую породу называли *олонецким антрацитом*. Этот тип пород хорошо исследован на Шуньгском месторождении, где они слагают маломощные субпластовые тала. По современным представлениям (Филиппов, 2000) порода образована в процессе формирования складок нагнетания, сопровождаемом дифференциацией органо-минерального вещества и миграционного ОВ по плотности. В классификационной схеме оба типа пород включены в одну подгруппу – *экструзивных*

сапробитумолитов. Особый генезис пород, наличие четких визуальных диагностических признаков позволяют, как и в первом случае, присвоить этой породе самостоятельное название - *шунгит**.

Высокоуглеродистые метаморфизованные породы Я.Э. Юдович и М.П. Кетрис (1988, с. 25) предлагают называть *былыми кахитолитами* (термин *кахит* предложен Н.Б. Вассовичем взамен термина *органическое вещество*, это аббревиатура слов: *carbon – ка* и *hydrogen – хи*). Поскольку шунгитовое вещество постоянно содержит в своем составе водород, азот, серу, т.е. имеет признаки исходного ОВ, *максовиты* и *шунгиты* можно называть *кахитолитами* без добавления слов *былые, бывшие*. *Максовиты* и *шунгиты* с полным правом могут быть также названы *твердыми каустобиолитами* (углями, горючими сланцами), при этом необходимо добавление – *метаморфизованные, бывшие*. Для экструзивных сапробитумолитов не найдено полного аналога среди каустобиолитов.

Породы IV группы, используемые для производства шунгизита, традиционно называются мягрозеритами и нигозеритами. Эти термины также связаны с месторождениями (Нигозеро, Мягрозеро), они приняты многими исследователями и поэтому они используются в настоящем издании.

Исключен термин *шунгит первой разновидности*, вместо него используется термин - *высший антраксолит*. Вполне возможны синонимы: *антраксолит нефтоидного ряда (по тектонафтоидам, по пиронафтоидам)*. Тем самым подчеркивается их специфика (исходный состав, катагенез керогена в жестких температурных условиях и при малых давлениях, высокая стадия углефикации битумов).

Эта классификация открывает возможность исключения других терминов: *шунгитсодержащие, шунгитистые, шунгитовые, шунгит-II – V*. Действительно, например, термин *шунгитсодержащий сланец* становятся неопределенным: это порода, содержащая сингенетичное ОВ (*остаточный кероген*), или это древний коллектор с миграционным ОВ? Порода можно отнести к первично-сапропелитовой или битумолитовой, а, возможно, и к породе со смешанным ОВ только после определения типа (типов) ШВ.

Термином *шунгитовое вещество* ранее обозначали органическое вещество и пород, и антраксолитов Карелии, находящиеся на метаантрацитовой стадии углефикации (стадия метакатагенеза). Предлагается использовать термин *лишь для обозначения ОВ пород*. При достаточном объеме информации о ШВ можно использовать более точное название: *сингенетичное, древнее сапропелитовое ОВ, остаточный кероген, истощенный кероген, миграционное ОВ, смешанное ОВ*.

Предлагаемая классификация создана с учетом принципов известной классификации осадочных пород, содержащих ОВ (Шванов и др., 1998) (табл. 3). В отличие от нее включен новый надкласс сапробитумолитов – пород со смешанным ОВ (гр. 2, табл. 2). Надкласс битумолитов и сапробитумолитов со временем может быть разделен на подгруппы, если будет достаточно оснований для деления миграционного ШВ, например, на α - и β -нафтоиды.

Таблица 3. Место шунгитоносных пород в классификации углеродных некарбонатных пород

Разряд	Надкласс	Класс, группа
Углеродные некарбонатные породы	Карболиты	Гумолиты
		Сапропелиты – из остатков водорослей и бактерий
	Битумолиты	Углеводородные
		Полууглеводородные
		Неуглеводородные
	Сапробитумолиты (сингенетичные и экструзивные)	
	Графитолиты	

Примечание. Заштрихованы области, куда попадают шунгитоносные породы.

Отнесение пород к различным надклассам карболитов, битумолитов или графитолитов осуществляется в случае, когда содержание ОВ составляет более 50% объема породы. Учитывая потери ОВ в катагенезе, для определения нижней границы $S_{нк}$, превышение которой позволит отнести породу к этим надклассам, примем обоснование Я.Э. Юдовича и М.А. Кетрис (1988, с. 24, 25). В нем для такого рода расчетов принята плотность ОВ, равная 1,45 г/см³ (торфяная стадия преобразования ОВ), а плотность минеральной составляющей 2,72 г/см³ (промежуточное значение между средними плотностями силикатов 2,65 и карбонатов 2,80 г/см³). В начале

* Термины *максовит* и *шунгит* предложены по аналогии с такими, например, терминами как *кукерсит* (Прибалтийский горючий сланец), *тасманит* (Австралийский горючий сланец), *богхед* (сапропелевый уголь Англии) и т.д. и т.п. Предлагаемые термины имеют общее географическое основание (д. Максово, д. Шуньга), их объединяет особый генезис (дифференциация органоминеральных веществ по плотности в процессе формирования складок нагнетания), они являются результатом разных стадий одного процесса, для них пока не найдены аналоги.

Автор отдает себе отчет в том, что изменить сложившийся за многие годы терминологический аппарат весьма непросто. Необходимость этого продиктована прежде всего тем, что уже во многих научных публикациях невозможно (или трудно) понять — что исследуется, т.е. теряется смысл работы. Это очевидное свидетельство существования некоторого кризиса в области изучения «шунгитов Карелии».

катагенеза 50% по объему ОБ составляет 26,6% по массе. При содержании $C_{нк}$ в ОБ, равном 60%, нижняя граница содержания будет равна 16%. С учетом приближенных коэффициентов для аквагенного ОБ пород разной степени катагенеза-метаморфизма, (Там же, с. 15), граничное значение $C_{нк}$ для шунгитоносных пород составит 7,2%. Поскольку в таких расчетах трудно учесть все факторы, влияющие на потерю ОБ, то при составлении табл. 2 принято значение $C_{нк} = 10\%$ вес.

Для сапропелитов можно указать основную группу *мацералов* – это альгинит, продукт конечного разложения исходного ОБ, представленный бесструктурным гелеобразным веществом (коллоальгинитом), т.е. в шунгитоносных породах основной является *абиоморфная структура* (колломорфная и скрытокристаллитовая – частично кристаллитовая). По степени углефикации шунгитоносные породы включены в группу метаантрацитов.

В *наккласс битумолитов* входят породы, в которых ОБ не имеет биоморфной структуры и более чем на 50% состоит из углеводородов (УВ) и их производных, либо из *продуктов их преобразования*. Включают в себя газы, нефти, маальты и *твердые битумы*. Более старое название – *каустобиолиты нефтяного ряда* (Шванов и др., 1998).

Антраксолиты нижнего протерозоя Карелии, являются представителями нафтоидного ряда. Их можно классифицировать отдельно по ряду ведущих признаков, например, по форме проявления, по степени структурной упорядоченности (Фирсова, Якименко, 1985), по содержанию примесей (Филиппов и др., 1983).

Шунгитоносные породы вне залежей и месторождений купольного типа преимущественно представлены малоуглеродистыми разновидностями, в которых ШВ не составляет 50% объема пород, поэтому они не могут иметь название, идущее от ШВ. Часто это породы смешанного типа, т.е. представлены сочетанием сапропелитовых или битумолитовых пород с карбонатолитами, силицитами, первично-глинистыми породами. Поскольку концентрация ОБ менее 0,1% слабо отражается на свойствах пород (цвет и пр.), среди них выделены 3 подгруппы: $C_{нк} = 0,1 \div 0,5\%$ – *субдоманикоиды*; $C_{нк} = 0,5\% \div 5,0\%$ – *доманикоиды*, $C_{н} > 5,0\%$ – *доманикиты*. Эти названия могут иметь лишь породы заонежской свиты, в которых ШВ является сингенетичным. Малоуглеродистые породы кондопожской свиты в своем названии должны содержать слово *переотложенные*. В классификации В.Н. Шванова и др. (1998) для субдоманикоидных разновидностей присутствие ОБ в названии отражать *не рекомендуется*; в случае доманикоидов и доманикитов рекомендуется добавлять соответствующее прилагательное, например, *доманикоидный доломит*. Для смешанных с битумолитами пород рекомендуется использовать названия, например, *песчаник кварцевый антраксолитистый*.

В тех случаях, когда природа ШВ не очевидна (метаальгинит или миграционное ОБ), используется общий термин - *шунгитоносный*, например, в сочетании *песчаник кварцевый шунгитоносный с умеренно рассеянным содержанием углерода (шунгитового вещества)*.

Итак, в настоящем издании используются следующие основные термины:

– **антраксолит (высший антраксолит)** – природный битум нафтоидного ряда, находящийся на метаантрацитовой стадии углефикации, минералоид; встречается в жилах, жеодах, пустотах, порах в качестве самостоятельной фазы и в породах совместно с сингенетичным ОБ сапропелевого типа;

– **шунгитовое вещество** – органическое вещество, входящее в состав осадочных, вулканогенно-осадочных пород, которое может быть сингенетичным (сапропелевое ОБ, истощенный кероген), миграционным (бывшие углеводороды) или смешанным; находится на метаантрацитовой стадии углефикации, является минералоидом; синоним – углеродистое вещество;

– **шунгитоносные породы** – осадочные, вулканогенно-осадочные породы, в которых присутствует шунгитовое вещество;

– **максовиты** – шунгитоносные породы, содержащие от 10 до 45% ШВ смешанного типа, серовато-черные, матовые, плотные, пелитоморфные, относятся к группе экструзивных сапробитумолитовых пород; стратиграфически приурочены к верхней подсвите заонежской свиты людиковийского надгоризонта нижнего протерозоя; слагают куполообразные залежи;

– **шунгиты** - шунгитоносные породы, содержащие от 45 до 80% ШВ смешанного типа с преобладанием миграционного вещества, имеют серый графитовый блеск, параллелепипедальную отдельность, пелитоморфные, относятся к группе экструзивных сапробитумолитовых пород, внешне напоминают антрацит; стратиграфически приурочены к верхней подсвите заонежской свиты людиковийского надгоризонта нижнего протерозоя; слагают субпластовые тела или обособленные участки среди куполовидных залежей;

– **мягрозериты** - вулканогенно-осадочные породы, сложенные невыдержанными по мощности тонкими прослоями серицит-альбит-хлоритовых или кварц-альбит-хлоритовых сланцев и алевролитов того же состава, содержат от 0,5 до 2,5% ШВ; черные, тонкозернистые, матовые, имеют раковистый излом; относятся к IV группе переотложенных сапробитумолитовых пород; стратиграфически приурочены к средней части кондопожской свиты калевийского надгоризонта нижнего протерозоя; разновидность мягрозеритов – **нигрозериты** сложены более грубыми невыдержанными по мощности прослоями альбит-хлоритовых или кварц-альбит-хлоритовых сланцев и алевролитов того же состава.

Другие термины, использованные в справочнике и рекомендуемые для применения, приведены в словаре.

СТРАТИГРАФИЧЕСКАЯ ПРИУРОЧЕННОСТЬ ШУНГИТОНОСНЫХ ПОРОД

Шунгитоносные породы в разрезах нижнего протерозоя Онежской структуры встречаются в людиковийском и калевийском надгоризонтах нижнего протерозоя (рис. 2, 3) с возрастом $2100 \pm 20 - 1950 \pm 10$ млн. лет (Хейсканен, 1996). Детальное описание разрезов людиковия и калевия приведено в монографической работе Л.П. Галдобинной, А.П. Светова, В.И. Горлова (Геология шунгитоносных..., 1982), в диссертационной работе В.И. Горлова (1984), в отчетах Карельской поисково-съёмочной экспедиции СЗТГУ (Купряков и др., 1974; Купряков, Михайлов, 1980; Михайлов, Купряков, 1985; Купряков, 1988). Ниже приведены лишь некоторые особенности проявления шунгитоносных пород в разрезах людиковия и калевия.

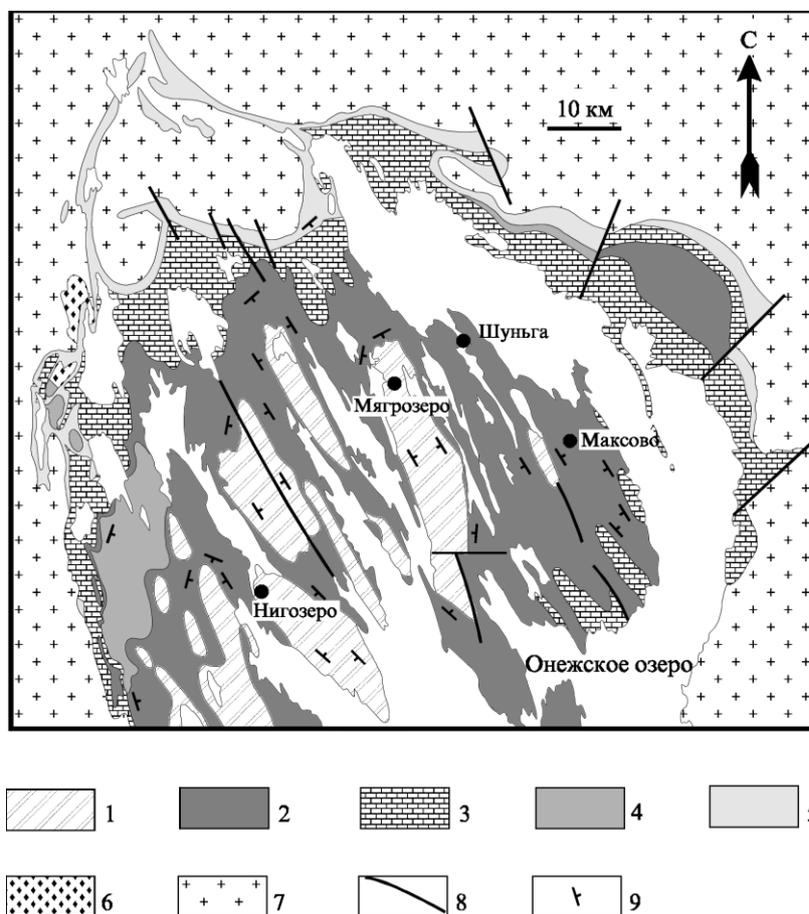


Рис. 2. Геологическая карта северной части Онежской структуры (по: Горлов, 1984, Ахмедов, 1993):

свиты (1–6): 1 – вашозерская, 2 – кондопожская, суйсарская и заонежская, 3 – туломозерская, 4 – медвежьегорская, 5 – янгозерская, 6 – пальозерская; 7 – дюталийские образования; 8 – разломы; 9 – элементы залегания

Людиковий, заонежская свита. На этом стратиграфическом уровне встречаются разнообразные по составу и мощности горизонты шунгитоносных пород. Только в этой свите присутствуют породы с содержанием $S_{св} > 20\%$. В нижней части свиты они появляются спорадически, к средней части приурочены основные объемы таких пород, верхняя часть свиты почти не содержит породы с ШВ. Свита разделена на две подсвиты: нижнюю и верхнюю.

Нижняя подсвита сложена первично-глинистыми (кварц-серицит-хлоритовыми) и карбонатно-глинистыми сланцами, песчаниками, доломитами. В сланцах присутствует ШВ ($S_{св}$ до 5%), эти проявления локальны и приурочены к антиклинальным складкам. Для отложений нижнего протерозоя это первый уровень накопления ОВ с его надкларковым содержанием по сравнению с обычными осадочными породами. В сланцах ШВ присутствует в виде тонких слоёв и линзочек. Переслаивание пород характеризует трансгрессивно-регрессивные циклы разной длительности. Мощность отдельных слоёв терригенных пород от 2–3 см до 30–40 м, а карбонатных – до 30 м. Общая мощность подсвиты – до 200 м.

Верхняя подсвита. Состав отложений подсвиты меняется по латерали Онежской структуры. Обычно по соотношению вулканогенных и осадочных пород рассматривают три типа разрезов: вулканогенный, осадочно-вулканогенный и вулканогенно-осадочный. Для центральной, наиболее изученной части структуры, основным является осадочно-вулканогенный тип разрезов. В подсвите выделяются три пачки, из них две первые являются крупными циклами массового накопления ОВ. Каждый цикл начинается с туфов и высокоуглеродистых пород

(подпачка А), а завершается типичными осадочными породами – доломитами, алевролитами, первично-глинистыми сланцами (подпачка Б). Подпачки, в свою очередь, имеют закономерное строение: в подпачках А низы сложены туфами, кровля – горизонтами шунгитоносных пород; в подпачках Б – доломиты в подошве, алевролиты в кровле. В подпачках А переслаивание пород крупноритмичное, в Б – мелкоритмичное; мощность подпачек 1А, 1Б, 2Б – до 20 м, 2А – около 50 м, общая мощность первой пачки 160-210 м, второй 210-240 м. В первой пачке выявлено 3 цикла накопления ОВ, во второй пачке – 6.

Горизонты шунгитоносных пород (I–IX на рис. 3 а) не выдержаны по мощности. Они могут замещаться туфоалевролитами или, наоборот, разделяться потоками базальтов на два горизонта. По содержанию ШВ ($C_{св}$) это породы малоуглеродистые (единицы %) и высокоуглеродистые (до 75–80%). По составу породы – кремнистые, слюдяные, карбонатные, смешанные; нередко с большим количеством сингенетического пирита. Горизонты V-IX, особенно VII-VIII, между собой разделены вмещающими породами малой мощности, исключая участки, где присутствуют основные породы. В ряде структур второго порядка горизонты III, IV сливаются в единый слой. В горизонтах II и VI выявлены куполовидные антиклинальные складки с размерами до 700–800 м и мощностью шунгитоносных пород в центре до 120 м; не исключено, что и в пределах других горизонтов сформированы аналогичные структуры. Самые крупные складки выявлены в VI горизонте. Только в таких куполовидных структурах встречаются породы с $C_{св} > 10\%$ (максовиты), на периферии складок породы замещаются шунгитоносными туфоалевролитами, в которых $C_{св} < 10\%$. Менее изучены тела максовитов первой пачки. В других горизонтах породы с $C_{св} > 10\%$ встречены на участках, где мощность горизонтов увеличивается. Над купольными структурами, развитыми по II и VI горизонтам, встречаются лидиты и субпластовые тела шунгитов ($C_{св} > 45\%$). Наиболее полно подобные разрезы изучены вблизи пос. Кяппесельга и Шуныга.

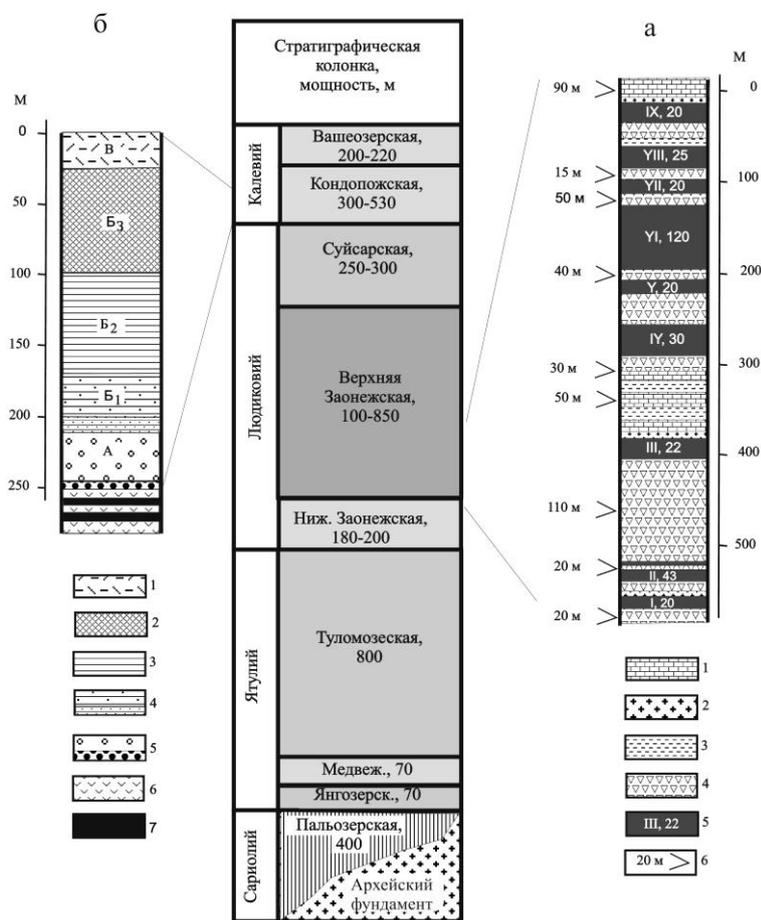


Рис. 3. Общая стратиграфическая колонка для Онежской структуры и колонки первой и второй пачек верхней подсвиты заонежской свиты (а) и нижней подсвиты кондопожской свиты (б):

а) 1 – доломиты; 2 – кремнистые породы; 3 – алевролиты; 4 – базальтовые туфы; 5 – горизонты шунгитоносных пород, их номер и мощность; 6 – положение в разрезе и мощность базальтовых покровов и силлов габбро-долеритов; б) 1 – туфоалевролиты; 2 – тонкое по мощности прослоев переслаивание кварц-альбит-серицитовых сланцев и кварц-альбит-хлоритовых алевролитов (мягрозериты); 3 – то же, но среднее по мощности переслаивание; 4 – переслаивание туфоалевролитов, туфопесчаников и карбонатсодержащих пород; 5 – туфопесчаники и туфоконгломераты с галькой максовитов; 6 – габбро-долериты заонежской свиты; 7 – породы третьей пачки верхней подсвиты заонежской свиты

Третья пачка не содержит горизонтов высокоуглеродистых пород. В ней выделено два цикла осадконакопления. В основании циклов крупно ритмичное переслаивание туфов, сменяющееся на мелко ритмичное; затем идут туфогенно-терригенные породы, в том числе шунгитоносные алевролиты и

туфоалевролиты с прослоями шунгитоносных доломитов. В разрезах присутствуют базальты (до 5 потоков) мощностью от 2 до 40 м и силлы габбродолеритов (от 50 до 90 м). В некоторых участках Онежской структуры встречены туфоконгломераты с галькой шунгитоносных сланцев, а также с обломками шунгитоносных туфоалевролитов, алевролитов, имеющих «рваные», причудливые края. ШВ встречается в рассеянном виде в цементе туфоконгломератов. Общая мощность пачки от 100 до 850 м (Хейсканен, 1996). Максимальная мощность определена с учетом базальтовых покровов и силлов габбродолеритов.

На рис. 3а показаны места проявлений заонежского вулканизма - лав основного состава, подчеркивающих цикличность строения свиты. Магматические породы помимо покровов могут быть представлены силлами и реже дайками. Количество силлов, их мощность, как и покровов, на разных участках сильно меняется. Так, на крыльях Толвуйской структуры их мощность больше (150–200 м.), в центральной части 10–80 м. В ряде случаев в пределах второй пачки силлы могут отсутствовать. Для этих участков отмечается максимальный объем туфовых пород в отложениях выше VI горизонта. Контакты силлов с вмещающими породами обычно согласные, реже - секущие с малыми углами. В шунгитоносных породах под влиянием контактового метаморфизма уменьшается содержание ШВ, меняется изотопный состав углерода, появляется миграционное ШВ и эпигенетичный пирит.

Суйсарская свита завершает людиковийский надгоризонт. В полном объеме она представлена лишь в западной и северо-западной части Онежской структуры. По данным А.М. Ахмедова и др. (1990) в центральной области структуры заонежские образования непосредственно перекрыты туфопесчаниками кондопожской свиты (Мягрозерская структура). В суйсарскую свиту включают плагиоклазовые, плагиоклаз-пироксеновые, пикритовые базальты и туфы с прослоями конгломератов, туфоконгломератов, туфопесчаников, туфоалевролитов и силицитов. Осадочные породы имеют резко подчиненное значение. В составе конгломератов отмечены редкие обломки шунгитоносных пород, ШВ также присутствует в миндалинах и трещинах основных пород. Максимальная мощность свиты составляет 389 м (Куликов и др., 1999).

Калевий, кондопожская свита. Отложения свиты развиты преимущественно в юго-западной части Онежской структуры. Свита (рис. 3б) подразделяется на две подсвиты: нижнюю и верхнюю, каждая из них - на три пачки. Мощность свиты до 530 м. Породы кондопожской свиты залегают с небольшим угловым несогласием на вулканитах суйсарской свиты, имея в основании элювиальную брекчию и (или) маломощные базальные конгломераты, содержащие обломки базальтов суйсарской свиты, которые цементируются крупнозернистыми вулканическими песчаниками (Ахмедов, 1997). В районах, где суйсарские лавы отсутствуют, отложения свиты залегают непосредственно на породах заонежской свиты

В строении кондопожской свиты принимают участие разнообразные терригенные породы (конгломераты, гравелиты, песчаники, алевролиты и аргиллиты), которые, переслаиваясь, образуют ритмы различной мощности: от первых сантиметров до десяти метров. Иногда среди этих пород встречаются карбонатные прослои небольшой мощности. Ритмы начинаются обычно более грубым материалом (мелкогалечниковыми и гравийными конгломератами, песчаниками), постепенно сменяются (часто через взаимное переслаивание) более тонкими алевролитовыми и аргиллитовыми осадками. Границы между разностями пород внутри ритма не всегда отчетливы, а границы между ритмами резкие.

Нижняя подсвита детально изучена при разведке Нигозерского и Мягрозерского месторождений шунгитового сырья. Она делится на три пачки: А, Б и В (рис. 3б). В подошве пачки А лежат конгломераты, затем идет ритмичное переслаивание туфогенных песчаников и туфоалевролитов с мощностью ритмов от 0,5 до 4–5 м. Мощность пачки в разных структурах различна и варьирует от 40 до 100 м. Пачка Б по составу и литологическим признакам может быть подразделена на три подпачки. Нижняя подпачка (Б₁) – крупное и среднее неравномерное переслаивание (0,1–1 м) шунгитоносных – туфоалевролитов и кварц-альбит-хлоритовых, альбит-хлоритовых сланцев, ее мощность 40–80 м. Средняя подпачка (Б₂, нигозериты) представляет собой среднее неравномерное переслаивание шунгитоносных кварц-альбит-хлоритовых и альбит-хлоритовых сланцев с прослоями известняков и известковистых алевролитов (0,01–0,03 м). Мощность подпачки 50–70 м. Верхняя подпачка (Б₃, мягрозериты) – это тонкое равномерное переслаивание шунгитоносных альбит-хлоритовых сланцев и кварц-альбит-хлоритовых алевролитов. Мощность подпачки в разных структурах от 10 до 80 м. Прослои карбонатных пород здесь, единичны и в плане локальны. Третья пачка (В) – бесшунгитовые альбит-хлоритовые сланцы и алевролиты, нередко карбонатсодержащие.

На территории центральной и юго-западной части Онежской мульды вулканогенно-осадочные породы кондопожской свиты слагают шесть синклинальных структур второго порядка: Мягрозерскую, Вакнаволоцкую, Кондопожскую, Илемсельгско-Мягрозерскую, Викшозерскую и Задельскую. Формы проявления шунгитового вещества в кондопожских вулканогенно-осадочных породах связаны с общими закономерностями строения разрезов всех структур. В основании разреза присутствует галька конгломератов, часто представляемая шунгитоносными породами заонежской свиты. В туфогенных песчаниках присутствуют обломки шунгитоносных пород и ШВ в составе цемента. В шунгитоносных туфогенных алевролитах и сланцах слоистость обусловлена чередованием прослоев, в разной степени обогащенных ШВ. Важной особенностью разрезов кондопожской свиты являются включения антракосолитов в туфогенных песчаниках и алевролитах пачки А. Детальная петрографическая характеристика пород свиты и проявлений ШВ в породах приведена в главе 3.

КЛАССИФИКАЦИИ ШУНГИТОНОСНЫХ ПОРОД И АНТРАКСОЛИТОВ

До начала исследований А.А. Иностранцева шунгитоносные породы, называли углистыми сланцами, черными глинистыми сланцами, углистым веществом, северным антрацитом, чернядью, олонейской черной землей и даже графитом. О первых попытках деления пород на разновидности говорится в разделе 1.1. Ниже приводятся все известные классификации шунгитоносных пород и антраксолитов.

Классификация шунгитоносных пород и твердых битумов
П.А. Борисова (Борисов, 1956)

Классификация П.А. Борисова предельно проста. Несмотря на достаточно хорошо известные уже к 1932 г. данные о различии пород по составу и техническим свойствам, которые зависят от соотношения шунгитового вещества и минеральных (зольных) примесей, все они делятся лишь по содержанию углерода (табл. 4). Названия пород, как пишет П.А. Борисов, сохранены «по традиции»: «шунгит-I – «минерал» шунгит; шунгиты II и III – шунгитовые сланцы, наиболее богатые углеродом» (Борисов, 1956, с. 25), и т.д. Предполагается, что все породы произошли от сапропелевых морских осадков. Фактически, это промышленная классификация. Очевидные недостатки ее состоят в том, что в одну группу по формальному признаку включаются самые разные по генезису и составу породы. Например, в группу «шунгиты-V» входят лидиты, доломиты, вулканогенно-осадочные сланцы, алевролиты и даже базальты. Авторитет П.А. Борисова и предельная простота классификации, несмотря на ее формальную и упрощенную основу, и явились причиной того, что она просуществовала до 1975 г., а в ряде исследований используется до настоящего времени.

Таблица 4. Классификационная таблица П.А. Борисова

	Разности шунгитов				
	I	II	III	IV	V
Содержание углерода, %	98	60	35	20	5-10
Зола, %	2	40	65	80	90-95

Классификация шунгитоносных пород и твердых битумов Л.П. Галдобинной, В.И. Горлова, Ю.К. Калинина и В.А. Соколова (Галдобина и др., 1975а)

Все шунгитоносные образования делятся (табл. 5) на 2 класса: 1) шунгиты нестратифицированные, слагающие жилы, гнезда; 2) шунгитовые породы, образующие стратифицированные пласты в осадочных и вулканогенно-осадочных породах.

В класс «нестратифицированные шунгиты» включены все проявления миграционных битумов, т.е. шунгиты-I по П.А. Борисову. Они условно разделены на 3 группы: IA, IB, IB. В группу IA включены битумы из пластовых и секущих жил, например, Шунгского месторождения. «Эти породы совершенно черного цвета со смоляным, а иногда алмазным блеском. Цвет черты черный, объемный вес колеблется в пределах 1,84-1,98 г/см³. Твердость невысокая – 3-3,5 (по шкале Мооса). Для них характерен раковистый излом и параллелепипедальная отдельность с размерами от 0,5 x 0,3 x 0,3 до 1,0 x 0,5 x 0,5 см, реже – это сплошные выделения с плоскораковистым изломом, иногда с веерообразно расходящимися трещинами и с концентрической штриховкой, напоминающей годичные слои древесины. В группу IB включены своеобразные «лепешковидные» выделения природных битумов, встречающиеся среди вулканогенно-осадочных пород кондопожской свиты калевия, например, в породах Нигозерского месторождения сланцев (г. Кондопога). Форма включений вытянутая или округлая, линзовидная в сечении; толщина от 0,3 до 1,5 см, размеры от 0,5 до 25 см в диаметре. Для них также характерна параллелепипедальная отдельность, при этом трещины заполнены кальцитами кварцем. В туфопесчаниках такие битумы встречаются в виде мелких округлых, вытянутых и угловатых частиц. По основным физическим свойствам (цвету, блеску, твердости и черте) шунгиты IB близки к группе IA. В группу IB включен антраксолит, редко встречаемый в миндалинах мандельштейнов и в составе минералов, выполняющих газовые пустоты шаровых лав порфиритов (мыс Педра-Кара Кондопожской губы Онежского озера). Размеры пустот достигают 0,4-0,5 м в длину, они заполнены кварцем, халцедоном, хлоритом и антраксолитом. Антраксолит находится в мелкораспыленном виде и чередуется с зонами кварца и халцедона (по В.М. Тимофееву до 90-95 зон на интервале 0,5 мм).

Классификация стратифицированных шунгитоносных пород разработана с учетом геологических, минерально-петрографических, геохимических и физико-химических свойств. Выявлены ряды постепенного изменения состава пород, находящихся в парагенетических ассоциациях. В качестве основной характеристики сохраняется принцип деления пород на разновидности по содержанию шунгитового вещества: II (от 35 до 80%), III (от 20 до 35%), IV (10-20%), V (менее 10%). Вторым классификационным признаком служит состав

Таблица 5. Классификация шунгитоносных пород по Л.П. Галдобинои и др. (1975 г.)

Тип	Группа	Содержание $S_{нк}$, % (средн.)	Цвет/черта	Блеск	Излом	Уд. вес, г/см ³	Твердость	Текстура (структура)	Форма проявления	Места проявления, другие особенности
А	ПА	36-55 (43)	Черный/черная	Графитоидный	Неровный, раковистый	1,90-2,10	3,5	Массивная	Мощные пласты 10-25 м	Оз. Яндомозеро
	ША	20-35 (27)	Черный	Матовый	Раковистый	2,0-2,4	4-4,5	Массивные, псевдобрекчиевидные	Мощные горизонты до 37-70 м	Толвуйская структура, д. Чеболакша, о. Березовец, д. Мунозеро
	IVA	10-15 (14,3)	Сероватый	Матовый	Раковистый	2,3-2,6	5-6		Слои 1-2 м	
	VA (лидиты)	3-3,5	Черный	Матовый		2,64-2,65	~7	Микрогранобластовая	Слои, линзы	Д. Шульга, д. Тетюгино, Шеломки, Гахкозеро, д. Кяппесельга, оз. В.Падозеро
Б	ПБ	35-56 (44,7)	Черный/черная	Графитоидный	Ровный, ступенчатый, иногда параллелепipedальная отдельность	1,9-2,1	3-3,5	Массивная, комковатая	Прослои 4-10 м	В составе ритмов с породами групп ПА, IVA, IVБ, ПБ. Средняя часть 2-й пачки
	ПББ	20-35 (24)	Черный/черная (сажистые)	Матовый, шелковистый	Ровный, плитчатая отдельность		3-3,5	Неяснослоистая	Слои, прослои	Верхняя часть крупных ритмов средней части 2-й пачки совместно с породами групп IVБ, ПБ, ПА, IVA
	IVБ	10-20 (14,6)	Темносерый с зеленоватым оттенком	Матовый, землистый	Зернистый, плитчатая отдельность	2,1-2,55	3-4	Горизонтальнослоистая, микроритмичная	Прослои	Туфопелиты с ПББ, туфоалевролиты, алевролиты. Нижние части разрезов 2-й пачки. Нередко несут богатую сульфидную минерализацию
В	ПВ(Na)	35-75 (52,1)	Черный/черная	Графитоидный	Неровный, раковистый	1,9-2,1	3,5	Массивная, псевдобрекчиевидная	Пласты до 15 м	Основание разреза 1-й пачки Оз. Яндомозеро, оз. Керацкое Верхние части ритмов
	ПВ(Na)	20-35 (31,1)	Черный/черная	Матовый	Раковистый	2,1-2,4	4-4,5	Массивная, псевдобрекчиевидная, нечеткая микрослоистая		

IVB(Na)	10-20 (15,7)	Темно-серый с зеленоватым оттенком / черная с зеленоватым оттенком	Землистый, матовый	Неровный, зернистый	2,1-2,55	4,5-5	Слоистая	Слои малой мощности	В ритмах верхней половины 1-й пачки
VB(Na)	0,1-2	Черный, темно-серый	Землистый, шелковистый и др.	Неровный	2,6-2,8	4,5-5	Слоистая	Слои в составе ритмов	Переслаивание алевритов и нигозеритов, туфопесчаники
ШВ(К)	40-75 (58,4)	Черный	Полуметаллический, реже графитоидный	Ступенчатый, правильная параллелепипедальная отдельность		3-3,5		Слои мощностью 2-5 м	Верхняя часть 2-й пачки; Шуньга
ШВ(К)	20-28 (23,85)	Черный	Матовый, шелковистый			4	Неясная микро-слоистая	Прослои	Совместно с породами ШВ(К) и с доломитами; Шуньга, Максово
IVB(К)	До 20	Черный	Матовый			До 5	Неясная микро-слоистая	Прослои	Краевые части (или приконтактовые) пласта пород гр. ШВ(К)

Вне классификации рассмотрены шунгитоносные доломиты

	До 10	Темно-серый					Неясная микро-слоистая; структура гранобластовая, гетеробластовая, порфиробластовая	Пласты мощностью 0,3-5 м	Среднезернистые породы. ШВ в доломитовых зернах, в виде цемента базального типа, выполнение пор
	Более 10	Черный							

минеральной основы пород. Минеральная составляющая пород может быть хемогенной (кремнезем, карбонатное и глинистое вещество), терригенной (первично-глинистая, алевритовая) и вулканогенной (пирокластик, пепел). Классификация была нацелена на обслуживание перспективных в то время технологических направлений использования нового полезного ископаемого и потому не объясняла все разнообразие пород с ОВ. В частности, в нее не включены карбонатные породы, нередко содержащие $C_{нк} > 30\%$. В основе классификации лежит представление о сорбции ОВ хемогенной алюмосиликатной составляющей.

По данным «частичной» реставрации* первичного состава минеральной основы, выполненной на основе предположения об изохимическом типе метаморфизма пород, выделены основные компоненты: кремнистая, первично-глинистая, пирокластическая, карбонатная. Предполагается, что эти компоненты (за исключением

* Принципы реставрации не опубликованы.

карбонатной) могут образовывать смеси, создавая все разнообразие шунгитоносных пород. Деление пород на разновидности, типы и группы проведено по содержанию углерода (шунгитового вещества), свободного кремнезема и «сложных» силикатов (алюмосиликатов). Расчет свободного кремнезема и алюмосиликатов (L) проведен, исходя из того что CaO целиком связан в анортите (в породах, где термографически не фиксировались карбонаты); Na₂O – в альбите; K₂O и Al₂O₃ в микроклине, биотите и мусковите; FeO, Fe₂O₃ и VgO целиком или частично – в биотите; при наличии хлорита (по данным термоанализа) часть MgO, FeO, и Fe₂O₃ на него, свободный кремнезем рассчитывался как разность между общим содержанием SiO₂ и связанным в указанных силикатах.

На диаграмме (рис. 4) разновидности пород выделены по содержанию углерода (II-V), типы пород – по содержанию свободного кварца (А – высоко-, Б – средне-, В – малокремнистые). В породах типа А содержание свободного кремнезема более 80%, в Б – 67-71%, В – менее 65%. Всего выделено 12 групп шунгитоносных пород (в расчете на минеральное вещество). Поскольку, по данным авторов классификации, в породах типа А и Б калиевые силикаты преобладают над натриевыми, а тип пород В может иметь преобладающее содержание натрия или калия, поэтому в нем выделены подтипы В-Na и В-K. Диаграмма (рис. 4) указывает на существование пород с максимальным содержанием ШВ (78%) и без свободного кремнезема. Породы с минимальным содержанием силикатов отнесены к хемогенным.

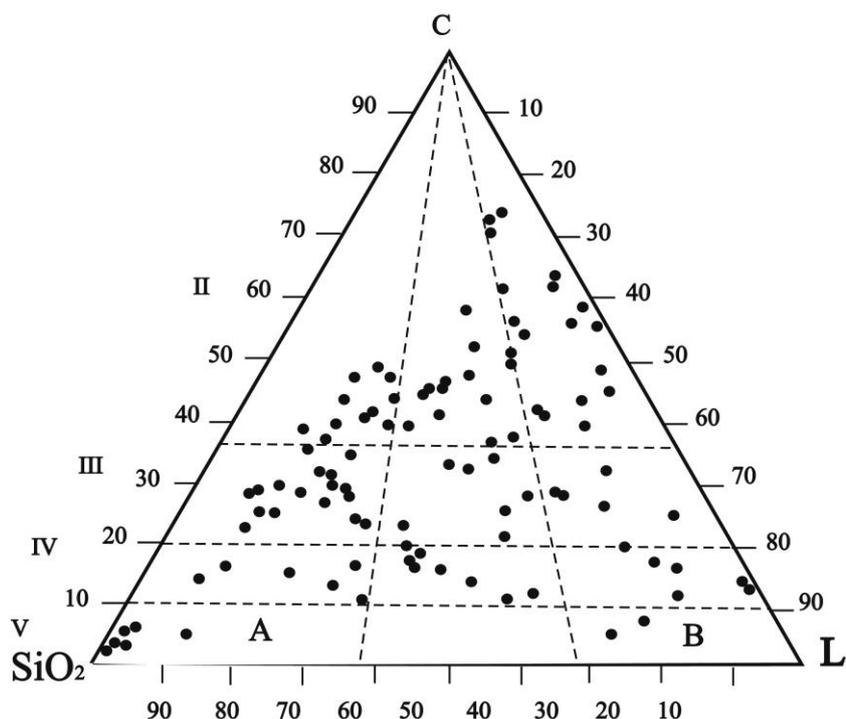


Рис. 4. Химико-генетическая классификация шунгитоносных пород (Галдобина и др., 1975 а):

C – содержание углерода; SiO₂ – содержание кварца; L – содержание сложных силикатов

Авторы классификации рассматривают процесс накопления ШВ как адсорбционный, в котором активным адсорбентом выступают лишь алюмосиликаты. Более подробные сведения о шунгитоносных породах сведены в табл. 5.

В классификации Ю.К. Калинина 1984 г. выделены хемогенные породы, терригенные и смешанные – хемогенно-терригенные. В отличие от предыдущей классификации, несколько изменились пределы содержания C_{нк} для разных групп пород: III-II – 55-80%, III-III – 25-55%, III-IV – 5-25%. Классификация представлена в виде четверной диаграммы (C, свободный кремнезем, алюмосиликаты, хлорит), построенной по данным пересчета химического состава пород на минеральный состав. Все оксиды железа и магния вводились в хлорит, а оксиды щелочных металлов, кальция и алюминия – в алюмосиликаты (серицит, плагиоклаз).

Классификация создана на основе представлений о накоплении протошунгитового вещества в осадке в составе силикатно-органического комплекса, образованного в эндогенных условиях в результате химического взаимодействия силикатов с углеводородами. Свободный кремнезем и терригенный материал при этом рассматриваются как пассивные участники процесса накопления ОВ.

На основе этой классификации строится геолого-промышленная классификация, в которой в качестве ведущих признаков используется содержание C_{нк}, сложных силикатов, общего и свободного кремнезема и некоторые модульные характеристики (см. раздел «Основные направления практического использования максовитов и шунгитов» в гл. 2).

Классификация шунгитоносных пород и твердых битумов В.И. Горлова (Горлов, 1984)

В классификации сохранен принцип деления на разновидности по содержанию углерода, предложенный П.А. Борисовым. Породы представлены в виде непрерывного ряда по содержанию шунгитового вещества от долей % до 99%. Предложено делить шунгитоносные породы на три типа (табл. 6): высокоуглеродистые или шунгитовые, среднеуглеродистые или шунгитистые и малоуглеродистые или шунгитсодержащие. В 1-ю группу вошли разновидности I, II и III (по П.А. Борисову), во 2-ю – IV-я разновидность, 3-я группа включает в себя большое разнообразие пород разного генезиса и минерального состава, которые П.А. Борисов включает в V-ю разновидность. На вербальном уровне «шунгиты» «условно» разделены на нестратифицированные (шунгиты-I) и стратифицированные (шунгиты-II–V).

Помимо содержания шунгитового вещества в классификации используется генетический признак – способ накопления шунгитового вещества. Породы с первично-осадочным ОВ образовывались в морских мелководных бассейнах из сапропелевых осадков. Миграционное ОВ, по В.И. Горлову, может быть только предельно концентрированным – жильные проявления битумов (антраксолитов), либо проявления битумов в миндалинах и пустотах в изверженных горных породах, а также антраксолиты, встречающиеся в средней части кондопожской свиты в виде стратифицированных «лепешек» – переотложенных битумов. Переотложенное ОВ входит также и в состав терригенных частиц – продуктов разрушения горных пород с ОВ, например, в породы кондопожской, вазозерской и других свит, т.е. более молодых по отношению к породам заонежской свиты, в которых содержится первично-осадочное ОВ. Дополнительные классификационные характеристики включают данные о литологических ассоциациях, о характерных фитолитах и условиях образования пород. Для шунгитсодержащих пород используется отношение $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$, указывающее, по мнению автора, на влияние синхронного платформенного базальтового вулканизма: значение $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} > 1$ указывает на присутствие вулканогенного, чаще пирокластического материала, а при $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} \leq 1$ минеральную основу можно считать терригенной или преимущественно терригенной.

Классификационная таблица содержит также основные физические свойства, позволяющие диагностировать породы в полевых условиях.

Классификация шунгитоносных пород М.М. Филиппова (Филиппов, 2000)

Основные положения классификации обсуждались в разделе 1.2. Ниже приводится ее развернутая характеристика – классификационная таблица 7, позволяющая проследить преемственность основных положений с классификацией В.И. Горлова. Принципиальное отличие заключается в том, что содержание шунгитового вещества не является главным признаком, классифицируются только породы, введены новые группы сапробитолимитовых и битумолимитовых пород.

Группы характеризуют определенную *стадию развития* ОВ: 1) начало развития (накопление в осадке); 2) перераспределение в пределах слоя, в основном в составе органо-минерального вещества, дифференциация по плотности и вязкости, создающая вертикальную зональность пород в пределах крупных купольных структур как по составу минерального компонента, так и по содержанию ШВ; 3) дальняя (за пределы материнского пласта) миграция углеводородов; 4) регрессивный этап – размыв отложений с ОВ и переотложение ОВ в составе терригенного материала различной размерности.

Шунгитоносные породы по составу минерального компонента чрезвычайно разнообразны: это кремнистые породы – лидиты, кремнистые сланцы; карбонатные – известняки, доломиты; первично-глинистые породы разного состава; вулканогенно-осадочные породы, например, туфопесчаники, туфоалевролиты. В первой группе состав пород зависит от фациальных условий накопления осадков и жизнедеятельности синезеленых и других водорослей, давших ОВ; во второй группе разнообразие состава обусловлено степенью дифференцирования органо-минеральных соединений (органоглин) при формировании складок нагнетания; в третьей группе состав пород также может быть самым различным, а содержание ШВ зависит от трещиноватости, пористости и проницаемости пород и от условий, способствовавших удержанию УВ в «ловушках». В четвертой группе литологические разновидности формируются в зависимости от состава разрушаемых пород, от фациальных условий накопления осадков и от состава вулканогенного материала.

Классификация высших антраксолитов

Ведущим признаком деления природных твердых битумов на классы является растворимость в хлороформе: предшественником антраксолита (практически нерастворимого) является керит (частично растворим). Дополнительными признаками могут быть: электропроводность (появляется у средних и высших антраксолитов), поведение при нагревании, удельный вес, коксовое число, твердость, элементный состав. Антраксолиты могут завершать битумологический ряд либо нафтидов: нефти, мальты, асфальты, асфальтиты, озокериты, элатериты, альгариты, оксикериты, гуминокериты, кериты; либо нафтоидов – разнообразных природных битумов, образованных при воздействии на ОВ пород магматических и гидротермальных процессов, т.е. при быстром повышении температуры (Успенский и др., 1964).

Таблица 6. Классификация шунгитоносных пород и твердых битумов по В.И. Горлову (1984 г.)

Разновидность по П.А. Борисову	Содержание углерода, %	Способ накопления протосунгитового вещества	Название горной породы	Состав минеральной основы	Форма проявления
Шунгитовые породы					
I	80-99	Миграционный	Шунгит I (аморфная форма природного углерода)	Аксессуарный кварц, альбит	Пластовые секущие жилы
				Единичные зерна кварца, кальцита	Выполнение миндалинов и пустот в магматических горных породах, жеоды
		Переотложенный миграционный		Туфогенный и терригенный материал вмещающих горных пород	«Лепешки» в вулканогенных осадках
II	46-80	Первично-осадочный	Шунгит II	Серицит, биотит, хлорит, кварц, альбит	Пласты до 3 м
				Альбит-хлорит-шунгитовая горная порода	Альбит хлорит, туфогенный материал
III	26-45	Первично-осадочный	Шунгит	Серицит, биотит, хлорит, кварц	Линзы, пласты
				Биотит-хлорит-шунгитовая, альбитовая, альбит-шунгитовая горная порода	Альбит, биотит, хлорит
Шунгитистые породы					
IV	6-25	Первично-осадочный	Шунгитистый биотит-серицитовый сланец, серицит-кварцевый алевролит	Серицит, биотит, кварц	Пласты, прослои
			Шунгитистый известняк, доломит	Кальцит, доломит, биотит, кварц	Пласты, линзы, будины
			Шунгитистый туфоалевролит, туфопесчаник	Альбит, кварц, хлорит, пирокластика	Пласты
			Шунгитистый кремнистый сланец-лидид	Кварц, шунгит 13%	Пласты, линзы
Шунгитсодержащие породы					
V	От долей % до 5 %	Первично-осадочный	Шунгитсодержащий биотит-серицитовый сланец	Серицит, биотит, хлорит, альбит, кварц	Пласты
			Шунгитсодержащий известняк, доломит	Кальцит, доломит	Пласты, линзы, будины
			Шунгитсодержащий кремнистый сланец-лидид	Кварц	Линзы, пласты
		Переотложенный	Шунгитсодержащий серицит-альбит-хлоритовый сланец (мягрозерит)	Серицит, хлорит, альбит	Пласты, прослои
			Шунгитсодержащий альбит-хлоритовый сланец, алевролит (нигозерит)	Хлорит, альбит	
			Шунгитсодержащие альбит-хлоритовые, кварц-альбит-хлоритовые алевролиты	Хлорит, альбит, кварц	
			Шунгитсодержащие туфопесчаники	Вулканическое стекло, диабаз, порфирит, кварц, альбит, хлорит	

Продолжение табл. 6

Разновидность по П.А. Борису	Содержание углерода, %	Способ накопления протунгитового вещества	Название горной породы	Физические свойства				Ведущие микроэлементы
				Цвет черта	Блеск	Излом	Тверд./уд. вес г/см ³	
Шунгитовые породы								
I	80-99	Миграционный	Шунгит I (аморфная форма природного углерода)	<u>Черный</u> черная	Смоляной, алмазный, иногда матовый	Раковистый	3,5/1,98	Ni, V, Zn, As, Mo, Ag
					Алмазный, жирный		3,5/1,90	Ni, V, Zn
		Переотложенный миграционный			Жирный	Неровный	4/2,10	Ni, Co, V, Mo, Sc, Cr, Br, Zn, Ce
II	46-80	Первично-осадочный	Шунгит II	<u>Черный</u> черная	Металлоидный, графитовый	Раковистый	3,5/2,10	Ni, V, Co, As, Mo, Ba, U
			Альбит-хлорит-шунгитовая горная порода		Графитовый		Неровный	4/2,10
III	26-45	Первично-осадочный	Шунгит III	<u>Черный</u> черная	Матовый	Неровный	4,5/2,40	Ni, V, Cu, Mo, U
			Биотит-хлорит-шунгитовая, альбитовая, альбит-шунгитовая горная порода		Матовый, иногда шелковистый		4/2,40	Ni, Cr, V, Mn, P, Ba, Sr
Шунгитистые породы								
IV	6-25	Первично-осадочный	Шунгитистый биотит-серицитовый сланец, серицит-кварцевый алевролит	<u>Черный</u> темно-серая	Матовый	Неровный	3,5/2,5	V, Zn, P, Ba, Sr
			Шунгитистый известняк, доломит	<u>Черный</u> серая			3,5/2,9	Cr, V, Mn, Sr
			Шунгитистый туфоалевролит, туфопесчаник	<u>Черный</u> темно-серая			4,5/2,6	V, Zn, Mo, Mn, As, P, Ba, Sr
			Шунгитистый кремнистый сланец-лидит	<u>Черный</u> нет			7/2,7	Ni, Zn, Zr, Sc, Sb, Ba
Шунгитсодержащие породы								
V	От долей % до 5 %	Первично-осадочный	Шунгитсодержащий биотит-серицитовый сланец	<u>Черный</u> серая	Матовый	Неровный	4/2,8	Ni, Zn, Zr, Ba
			Шунгитсодержащий известняк, доломит	<u>Темно-сер.</u> св.-серая			Матовый сахаровидный	3/3,2
			Шунгитсодержащий кремнистый сланец-лидит	<u>Черный</u> нет	Матовый	Раковистый	7,5/2,6	As, Mo
		Переотложенный	Шунгитсодержащий серицит-альбит-хлоритовый сланец (мягрозерит)	<u>Черный</u> зел.-серая	Матовый	Неровный	3/2,9	Cr, Sc, Co, Ni, Rb, Ba
			Шунгитсодержащий альбит-хлоритовый сланец, алевролит (нигозерит)	<u>Черный</u> зел.-серая	Бархатистый		3/2,9	Cr, Sc, Co, Ni
			Шунгитсодержащие альбит-хлоритовые, кварц-альбит-хлоритовые алевролиты	<u>Темно-сер.</u> серая	Матовый	Неровный	4/3,0	Не изучены
			Шунгитсодержащие туфопесчаники	<u>Темно-сер.</u> серая			4/3,2	Не изучены

Продолжение табл. 6

Разновидность по П.А. Борисову	Содержание углерода, %	Способ накопления протосунгитового вещества	Название горной породы	Na ₂ O/K ₂ O	Литогенетические ассоциации	
Шунгитовые породы						
I	80-99	Миграционный	Шунгит I (аморфная форма природного углерода)	Не характерно	Шунгиты II	
		Переотложенный миграционный			Диабазы, шаровые лавы, шунгиты III, жильный кварц	
II	46-80	Первично-осадочный	Шунгит II	Биотит-серицит-шунгитовая горная порода	<1	Лидиты, доломиты
			Шунгит	Альбит-хлорит-шунгитовая горная порода	>1	Шунгитсодержащие сланцы, алевролиты, шунгитистые сланцы, доломиты
III	26-45	Первично-осадочный	Шунгит	Биотит-серицит-шунгитовая горная порода	<1	Доломиты, шунгитистые сланцы, туфо-алевролиты
			Шунгит	Биотит-хлорит-шунгитовая, альбитовая, альбит-шунгитовая горная порода	>1	Шунгитистые сланцы, известняки, шунгитсодержащие доломиты, туфопесчаники
Шунгитистые породы						
IV	6-25	Первично-осадочный	Шунгитистый биотит-серицитовый сланец, серицит-кварцевый алевролит	<1	Шунгиты III, шунгитистые известняки, доломиты, шунгитсодержащие горные породы	
			Шунгитистый известняк, доломит	~1	Доломиты, шунгитистые сланцы, шунгиты III	
			Шунгитистый туфоалевролит, туфопесчаник	>1	Шунгитсодержащие туфоалевролиты, известняки, доломиты	
			Шунгитистый кремнистый сланец-лидит	~1	Шунгитсодержащие доломиты	
Шунгитсодержащие породы						
V	От долей % до 5 %	Первично-осадочный	Шунгитсодержащий биотит-серицитовый сланец	<1	Шунгитистые доломиты, бесшунгитовые серицит-хлоритовые сланцы	
			Шунгитсодержащий известняк, доломит	≤1	Лидиты, шунгиты II	
			Шунгитсодержащий кремнистый сланец-лидит	≤1	Доломиты, шунгиты II	
		Переотложенный	Шунгитсодержащий серицит-альбит-хлоритовый сланец (мягрозерит)	>1	Шунгитсодержащие алевролиты	
			Шунгитсодержащий альбит-хлоритовый сланец, алевролит (нигозерит)	>1	Шунгитсодержащие туфоалевролиты, мягрозериты	
			Шунгитсодержащие альбит-хлоритовые, кварц-альбит-хлоритовые алевролиты	>1	Шунгитсодержащие туфопесчаники, нигозериты	
			Шунгитсодержащие туфопесчаники	>1	Туфоконгломераты, туфоалевролиты шунгитсодержащие	

Продолжение табл. 6

Разновидность по П.А. Борисову	Содержание углерода, %	Способ накопления протосунгитового вещества	Название горной породы	Характерные фитоциты	Положение в разрезе	
Шунгитовые породы						
I	80-99	Миграционный	Шунгит I (аморфная форма природного углерода)	Отсутствуют	PR ₁ -заонежская свита	
		Переотложенный миграционный			PR ₁ -заонежская и суйсарская свиты*	
II	46-80	Первично-осадочный	Шунгит II	Бiotит-серицит-шунгитовая горная порода	Сфероморфиды: <i>Protoleisphaeridium conglutinatum</i> Tim. и др. (Тимофеев, 1966)	PR ₁ -верхняя заонежская подсвита, 2-я пачка
			Шунгит II	Альбит-хлорит-шунгитовая горная порода	Не изучены	PR ₁ -верхняя заонежская подсвита, 1-я пачка
III	26-45	Первично-осадочный	Шунгит III	Бiotит-серицит-шунгитовая горная порода	Многочисленные реликты растительной ткани (Калмыков, 1974)	PR ₁ -верхняя заонежская подсвита, 2-я пачка
			Шунгит III	Бiotит-хлорит-шунгитовая, альбитовая, альбит-шунгитовая горная порода	Не изучены	PR ₁ -верхняя заонежская подсвита, 1-я пачка
Шунгитистые породы						
IV	6-25	Первично-осадочный	Шунгитистый биотит-серицитовый сланец, серицит-кварцевый алевролит	Сфероморфиды (Тимофеев, 1966)	PR ₁ -верхняя заонежская подсвита, 1-3 пачка	
			Шунгитистый известняк, доломит	Не изучены	PR ₁ -верхняя заонежская подсвита, 2-я пачка	
			Шунгитистый туфоалевролит, туфопесчаник	Не изучены	PR ₁ -верхняя заонежская подсвита, 1-я пачка	
			Шунгитистый кремнистый сланец-лидит	Водоросли: <i>Agamus shungiticus</i> Vol. <i>Gorlovella obvoluta</i> Vol. (Вологдин, 1970)	PR ₁ -верхняя заонежская подсвита, 2-я пачка	
Шунгитосодержащие породы						
V	От долей % до 5 %	Первично-осадочный	Шунгитосодержащий биотит-серицитовый сланец	Не изучены	PR ₁ -верхняя заонежская подсвита, 1 и 2 пачки	
			Шунгитосодержащий известняк, доломит	Микрофитоциты (Макарихин, Кононова, 1983)	PR ₁ -верхняя заонежская подсвита, 2 пачка	
			Шунгитосодержащий кремнистый сланец-лидит	Водоросли <i>Crenularia borisovi</i> Vol. <i>Agamus shungiticus</i> Vol. <i>Gorlovella obvoluta</i> Vol. (Вологдин, 1970)		
		Переотложенный	Шунгитосодержащий серицит-альбит-хлоритовый сланец (мягрозерит)	Не изучены	PR ₁ -нижне-суйсарская подсвита	
			Шунгитосодержащий альбит-хлоритовый сланец, алевролит (нигозерит)	Фитоциты: <i>Cyathotes nigoserica</i> Mak. (Макарихин, 1981)		
			Шунгитосодержащие альбит-хлоритовые, кварц-альбит-хлоритовые алевролиты	Не изучены		
			Шунгитосодержащие туфопесчаники	Не изучены		

* В современной стратиграфии – кондопожская свита.

Окончание табл. 6

Разновидность по П.А. Борису	Содержание углерода, %	Способ накопления протосунгитового вещества	Название горной породы	Условия образования	Опорные участки развития	
Шунгитовые породы						
I	80-99	Миграционный	Шунгит I (аморфная форма природного углерода)	Выжимание битумов в трещины и газовые пустоты	Шуныга, Чеболакша	
				Термальный и гидротермальный взгон	Максово, о-в Суйсарь	
		Переотложенный миграционный		Захоронение сгустков битума в прибрежной зоне	Нигозерское месторождение	
II	46-80	Первично-осадочный	Шунги	Биотит-серицит-шунгитовая горная порода	Лагунные отложения	Шуныга
III	26-45			Шунгит	Альбит-хлорит-шунгитовая горная порода	Яндомозеро, р. Пажа
			Биотит-серицит-шунгитовая горная порода		Максово, Загоино	
Биотит-хлорит-шунгитовая, альбитовая, альбит-шунгитовая горная порода	Максово, Загоино (в скваж.)					
Шунгитистые породы						
IV	6-25	Первично-осадочный	Шунгитистый биотит-серицитовый сланец, серицит-кварцевый алевролит	Континентальный мелководный морской бассейн	Шуныга	
					Загоино (в скваж.)	
					Загоино (в скваж.)	
			Шунгитистый известняк, доломит	Лагунные отложения	Кяппесельга	
Шунгитистый туфоалевролит, туфопесчаник						
Шунгитистый кремнистый сланец-лидит						
Шунгитосодержащие породы						
V	От долей % до 5 %	Первично-осадочный	Шунгитосодержащий биотит-серицитовый сланец	Мелководные морские осадки	PR ₁ -верхняя заонежская подsvита, 1и 2 пачки	
			Шунгитосодержащий известняк, доломит	Лагунные отложения		PR ₁ -верхняя заонежская подsvита, 2 пачка
			Шунгитосодержащий кремнистый сланец-лидит			
		Переотложенный	Шунгитосодержащий серицит-альбит-хлоритовый сланец (мягрозерит)	Континентальный мелководный морской бассейн	Нигозерское, Мягрозерское, Викшезерское месторождения	
			Шунгитосодержащий альбит-хлоритовый сланец, алевролит (нигозерит)			
			Шунгитосодержащие альбит-хлоритовые, кварц-альбит-хлоритовые алевролиты			
			Шунгитосодержащие туфопесчаники			

Таблица 7. Геолого-генетическая классификация шунгитоносных образований нижнего протерозоя Онежской структуры, по М.М. Филиппову, 2000 г.

Группа	Название, содержание $C_{св}$, %	Характер распределения ШВ	Минеральный состав	Структура, текстура, внешний облик	Форма проявления	Условия образования	Стратиграфич. положение	Примеры проявлений										
I. Сапропелитовые породы	Биотит-серицитовые сланцы	Рассеянное, подчеркивает микрослоистую текстуру; тонкие слойки, линзы, глобулярное на поверхности кристаллов кварца, тонкодисп.	Серицит, биотит, хлорит, альбит, кварц	Микрослоистая, пелитовая, бластопелит. Лидиты афанитового сложения, структура микрогранобластовая или мелкокомковатая; ШВ микрочаеистое	Пласты, линзы, будины	Мелководный бассейн	1 Sn^2 , 2 Sn^2	Шуньга, р. Пажа										
	Известняки, доломиты		Кальцит, доломит					Шуньга										
	Лидиты, кремнистые сланцы, до 5%		Кварц					Толвуя										
	Биотит-серицитовые сланцы		То же					Серицит, биотит, кварц	То же	Пласты, прослойки, линзы, будины	Континентальный мелководный бассейн	1-2 Sn^2 Sn^3	Шуньга					
II. Сапробитумолиговые породы	Серицит-кварцевые алевролиты	То же	Кальцит, доломит, кварц	Плотные, неясно-слоистые со следами течения	Линзы	Локальное обогащение пород УВ	1-2 Sn^2 Sn^3	Загогино										
	Туфоалевролиты	Альбит, кварц, хлорит, пирокластик	Линзы, будины					Пласты	То же	1 Sn^2	Загогино							
	Кремнистые сланцы, до 5-15%	Кварц								2 S^2	Кяппесельга							
	Лидиты	Миграционное ОВ распределено по тонким трещинам, сгустки ШВ								Кварц	Пласты	То же	1-2 Sn^2 Sn^3	Кяппесельга				
Туфоалевролиты	Неоднородное распределение	Кальцит, доломит		Тонкослоистые, с элементами сползания, трещинами микродвига	Пласты	То же	1-2 Sn^2 Sn^3			Кяппесельга								
Сланцы разного состава, до 5%		Хлорит, биотит, пирокластик	Биотит, серицит, кварц					Нижние части купольных структур	Локализованы при формировании купольных структур						2 Sn^2	Максово, Загогино, Шуньга, р. Кочкома, Пажа, Яндомозеро		
Кремнистые сланцы, лидиты, 5-20%		Кварц															Массивная, брекчиевидная. Структура пелитоморфная, матовый или шелковистый оттенок	То же
Биотит-серицит-кварцевые сланцы		Биотит, серицит, кварц									Нижние части купольных структур	Локализованы при формировании купольных структур	2 Sn^2	Максово, Загогино, Шуньга, р. Кочкома, Пажа, Яндомозеро				
Максовиты Биотит-хлоритовые;	Тонкая однородная смесь ШВ с криптокристаллическим минеральным веществом	Серицит, биотит, альбит, кварц, кальцит, доломит		Нижние части купольных структур	Локализованы при формировании купольных структур	2 Sn^2	Максово, Загогино, Шуньга, р. Кочкома, Пажа, Яндомозеро											
хлорит-альбитовые	Неоднородное распределение	Биотит, серицит, кварц	Тонкослоистые, с элементами сползания, трещинами микродвига					Пласты	То же	1-2 Sn^2					Кяппесельга			
Карбонатные, 20-45%																Кварц	Биотит, серицит, кварц	Тонкослоистые, с элементами сползания, трещинами микродвига

	<p>Шунгиты Биотит-серицитовые</p> <p>Серицит-кварцевые</p> <p>Альбит-хлоритовые</p> <p>Карбонатные, 45-80%</p>	Миграционное ОВ: пленки ШВ в трещинах	То же	Массивная, характерна параллелепипедальная отдельность. Структура пелитоморфная, блеск металлоидный или графитоидный (антрацитоподобный)	Верхние части купольных структур, отдельные области внутри куполов, субсогласные тела малой мощности	То же	<p>2 Sn²</p> <p>2 Sn²</p> <p>1 Sn¹</p> <p>2 Sn²</p>	Шуньга, Максово, Яндомозеро
III. Бигумолиговые породы	<p>Туфопесчаники, песчаники, алевролиты, туфолевролиты</p> <p>Базальты, габбро-долериты в зоне контактов с ШП</p> <p>Лидиты, доломиты, известняки, до 5%</p>	ШВ в межзерновом пространстве	Кварц, альбит, пирокластика	Слоистая, раковистый излом	Пласты, прослон	Миграция УВ (жидких и газообразных) в поруду-коллектор	<p>1-2 Sn², Sn³, Kп, Pt</p> <p>Людииковый, калевий</p>	Шуньга, Максово, Загогино и др.
	<p>Песчаники, туфопесчаники, 5-15%</p>	ШВ в цементе	То же	То же	То же	То же	То же	То же
IV. Переотложенные сапробитумолиговые и битумолиговые породы	<p>Мягрозериты (серицит-альбит-хлоритовые сланцы)</p> <p>Нигозериты (альбит-хлоритовые сланцы и алевролиты)</p> <p>Альбит-хлоритовые, кварц-альбит-хлоритовые алевролиты</p> <p>Туфопесчаники</p> <p>Конгломераты до 5%</p>	<p>Равномерно рассеянное, иногда послойное концентрированное, приурочено к гранулам прослоев; в виде тонкой пыли.</p> <p>Обломки ШП.</p>	<p>Серицит, альбит, хлорит</p> <p>Хлорит, альбит</p> <p>Хлорит, кварц, альбит, вулканическое стекло, порфирит</p> <p>Галька максовитов, габбро-долеритов</p>	<p>Бархатистый оттенок, структура тонкокристаллическая, частое чередование тонких прослоев сланцев и алевролитов с преобладанием сланцев.</p> <p>Более грубое переслаивание сланцев, алевролитов и карбонатных пород</p> <p>Массивная текстура</p>	Пласты, прослои	Континентальный морской бассейн, условия подводных течений, оползней	Калевий Kп, Pt	Нигозеро и др.

Примечание. Sn – заонежская свита, Kп – кондопожская свита, Pt – петрозаводская свита; затушеваны области, куда попадают востребованные промышленностью породы.

В классификационную таблицу 7 не вошли широко известные для нижнего протерозоя Онежской структуры твердые битумы, которые в более ранних классификациях занимали первое место (шунгиты-1, шунгиты первой разновидности). Антракосолиты не образуют промышленных скоплений, то есть не имеют практического значения. Даже на Шунгском месторождении шунгитов и максовитов, где они наиболее хорошо изучены, их доля в общих запасах пород не превышает 0,2% {по: Рябов, 1933а). Тем не менее, интерес в науке к этому классу природных битумов до настоящего времени очень высокий. Это объясняется тем, что многие из них являются удобным объектом для изучения физико-химических свойств ШВ: они содержат мало зольных примесей, их исследование позволяет оценивать геологические условия формирования шунгитоносных пород, поскольку они сохранили многие генетические признаки. На некоторых этапах исследования шунгитоносных пород антракосолитам придавалось неоправданно повышенное внимание по сравнению с шунгитоносными породами, которые собственно и являются полезным ископаемым. Из последующих разделов справочника будет видно, что ШВ пород всегда более сложное по структуре, более разнообразное по составу, а значит и по физико-химическим свойствам. По этой причине не следует отождествлять свойства антракосолитов со свойствами ШВ пород даже если они находятся в непосредственной близости, а тем более на сами породы. На апоантрацитовой стадии углефикации ОВ стираются различия состава, структуры и физико-химических свойств антракосолитов и ШВ пород, которое является сингенетичным. Только по этой причине в работах А.А. Иностранцева, В.М. Тимофеева и многих других авторов, в том числе нашего времени, не усматривается различие между высокоуглеродистыми породами (максовитами, шунгитами) и антракосолитами, исключая лишь один признак – разную их зольность.

Миграционное вещество шунгитоносных пород онежской свиты, образовывалось в жестких термальных условиях. Процесс катагенеза пород с первичным ОВ шел ускоренно, по сравнению с медленным созреванием ОВ, характерным для типичных нефтеносных бассейнов. В этих условиях, выделялись углеводороды, представляющие самостоятельный генетический ряд нафтоидов, не являющийся полным аналогом ряда, идущего от типичных нефтей (нафтидов). Термин *нафтоиды* введен Н.А. Орловым и В.А. Успенским в 1936 г. (Орлов, Успенский, 1936). Считалось, что местами аккумуляции нафтоидов являются трещины, любые полости или пустоты во вмещающих осадочных и изверженных породах. Нафтоиды, в своем составе имеют много непредельных углеводородов и потому склонны к быстрой и глубокой полимеризации с переходом в твердые (или вязкие) продукты. Именно благодаря этому свойству, нафтоиды в большей своей части остаются в материнской породе, или мигрируют на короткие расстояния.

В исследованиях В.М. Тимофеева, Н.И. Рябова, Н.А. Орлова, В.А. Успенского, И.Н. Шаховцева, Е.И. Глебовской, П.А. Борисова, О.А. Радченко, З.А. Мишуниной, А.Г. Корсакова, Г.С. Калмыкова, В.И. Горлова карельские антракосолиты отнесены к нафтоидам, а по степени их углефикации – к высшим антракосолитам. Среди них выделяют пиро- и тектонафтоиды. Тектонафтоиды образуются в условиях мягкого термального воздействия, а пиронафтоиды – при сильном и быстром прогреве пород. В основе образования пиронафтоидов лежит явление крекинга керогена, отгон (миграция) битума на некоторое расстояние от источника, его охлаждение и конденсация. Способ перемещения тектонафтоидов заключается в выжимании битумов в различные полости, трещины, газовые пустоты.

Пиро- и тектонафтоиды со временем претерпевают существенные преобразования. Так, при сжатии трещин, заполненных битумом, происходит отделение жидких и газообразных компонентов, такие же эффекты наблюдаются и при воздействии на битумы гидротермальных растворов. На определенных этапах своего развития пиро- и тектонафтоиды могут сближаться по углеводородному составу, образуя недифференцированные битумы или α -нафтоиды, близкие по составу битумам асфальтовой серии нафтидов. Своеобразие состава продуктов дифференциации в различных условиях сохраняют лишь продукты, имеющие ярко выраженный метановый характер. Такие битумы называют β -нафтоидами. Недифференцированные битумы имеют более сложную молекулярную и надмолекулярную структуру, содержат значительно больше биофильных элементов, имеют большие вариации физико-химических свойств.

Антракосолиты в классификациях природных битумов выделяют в отдельный класс, в нем высшие антракосолиты завершают ряд углефикации природных битумов. Как правило, они имеют металлический или алмазный блеск, раковистый излом, плотность 1,7-2,0 г/см³, они электропроводны, содержат углерод до 96-99%, водород – около 1%, азот, серу, кислород, не растворяются в органических растворителях, растрескиваются при нагревании. Молекулярная структура антракосолитов и состав не постоянны, поэтому их относят к минералоидам.

Основные генетические характеристики антракосолитов Онежской структуры приведены в табл. 8.

Таблица 8. Классификация твердых битумов (высших антраксолитов) нижнего протерозоя Онежской структуры (по материалам работ В.А. Успенского, В.И. Горлова, В.М. Тимофеева)

Генетический тип	Группа	Подгруппа	Исходный материал	Основной процесс	Формы проявления	Геохимические признаки	Примеры
Текто-нафтоиды			Богатые органическим веществом породы	Выжимание в трещины битумоидов ОВ при динамометаморфизме	Межпластовые полости, крупные пустоты, жилы в люликовитах и максовитах верхней заонежской подсвиты людиковия	Высокое содержание Ni, V, Mo, As, Se, U, Zn, в сумме до 2500 г/т; низкое содержание редкоземельных элементов, Th, Sc, Cr, Ba	Шуньга, Чеболакша
Пиро-нафтоиды	Низкотемпературные недифференцированные по составу (α -нафтоиды)		Доманикоиды, богатые органическим веществом	Деструкция органического вещества, миграция углеводородов в пределах залежей максовитов	Мелкие жилы, прожилки	Повышенное содержание Ni, V, Mo, As, Se, U, Zn; низкое содержание редкоземельных элементов, Th, Sc, Cr, Ba	Шуньга, Чеболакша
				Миграция в пределах залежей максовитов	Жилы, гнезда совместно с кварцем		Максово, Зажигоно
				Миграция за пределы залежей, в т.ч. в составе гидротерм	Гнезда, прожилки (1-3 см), включения в цементе песчаника, миндалины, жеоды в эффузивных породах суйсарской свиты людиковия		Низкое содержание Ni, V, Mo, As, Se, U, в сумме до 50 г/т; относительно высокое содержание Br; низкая зольность
Переотложенные текто- и пиро-нафтоиды				Разрушение древних коллекторов, высачивание нафтоидов и перезахоронение совместно с терригенным материалом	Послойные линзовидные выделения, «лепешки» среди вулканогенно-осадочных пород средней части кондопожской свиты калевия	Относительно высокое содержание Sc, Th, Cr, Ba, редкоземельных элементов; высокая зольность	Нигозеро

Глава 2

ШУНГИТОНОСНЫЕ ПОРОДЫ ЗАОНЕЖСКОЙ СВИТЫ – МАКСОВИТЫ И ШУНГИТЫ

Среди шунгитоносных пород заонежской свиты в настоящее время практическое применение нашли высокоуглеродистые породы – максовиты и шунгиты. Установлено, что максовиты в Онежской структуре распространены более широко по сравнению с шунгитами. Текстурные особенности шунгитов уже были подробно описаны в разделе «Экскурс в раннюю историю открытия, изучения и практического использования шунгитоносных пород» гл. 1, где они фигурировали у разных авторов под названием «антрацит» (Лисенко, 1877; Конткевич, 1878; Алексеев, 1893), а чаще – «шунгит второй разновидности» (Иностранцев, 1977; Крыжановский, 1931а; Борисов, 1956; Галдобина и др., 1975а; Горлов, 1984; Калинин, 1984). Главные макропризнаки шунгитов, отличающие их от максовитов – параллелепипедальная отдельность и графитоидный блеск, внешняя схожесть с антрацитами (фото 1а). Среди шунгитов можно выделить разновидности с явной и с намечающейся отдельностью. Последние приближаются к максовитам с массивной текстурой и обладают матовой поверхностью. Разновидности в пределах одного пласта могут переходить друг в друга (фото 1б). Среди шунгитов есть две разновидности: с калиевой и натриевой специализацией; в первых, алюмосиликаты в основном представлены серицитом, во вторых – альбитом и хлоритом; они на макроуровне отличаются твердостью (см. табл. 6), типом излома, плотностью. Типичные шунгиты с калиевой специализацией слагают промышленные пласты Шунгского месторождения, они также выявлены в пределах отдельных локальных зон на Максовском месторождении; шунгиты с натриевой специализацией - в первой пачке верхней подсвиты заонежской свиты (участок Яндомозеро).





Фото 1. Шунгит (сапробитумолит), месторождение Шуньга (фото В.А. Мележика):

а – «полублестящая» разновидность, $C_{св} = 64,1\%$, хорошо выражена отдельность, диаметр монеты 2 см; б – «полуматовая» разновидность, $C_{св} = 56,7\%$, на отдельных участках видны переходы от породы с массивной текстурой к породе с явно выраженной отдельностью, ширина поля фотографии 2 м

ТЕКСТУРА МАКСОВИТОВ

По текстурным признакам выделены: слоистые, массивные, трещиноватые и брекчированные максовиты (Фирсова, Шатский, 1988; Рычанчик, Ромашкин, 2000).

Слоистые максовиты встречаются только на участках выклинивания купольных тел и в их подошве. Визуально слоистость проявляется при снижении содержания $C_{св}$ ниже 20%. Слоистость максовитов тонкая и неотчетливая, материал обычно алевроитовой размерности.

Массивные максовиты - это пелитоморфные породы от темно-серого до черного цвета с тонкой рассеянной вкрапленностью пирита (фото 2). Встречаются участки, густо насыщенные изометричными и линзовидными выделениями перекристаллизованного пирита. Величина этих выделений 2–3 мм, иногда до 0,5–1,5 см. В полированных срезах при небольшом увеличении порода представляет собой смесь разностей, которые отличаются по содержанию углерода: серая разность менее насыщена ШВ, бурая - содержит относительно больше ШВ, Серая разность отличается чуть более грубозернистым материалом в пределах пелитовой размерности. Их взаимоотношение в пределах одного образца очень сложное. Наличие пламевидных фрагментов обеих разностей свидетельствует об их пластичном состоянии на момент образования смесей. Соотношение разностей может меняться в широких пределах, участки с преобладанием бурой разности часто имеют флюидальную текстуру.

В шлифах наблюдается комковатая структура породы. Однородные непросвечивающие изометричные ступки ШВ отделяются друг от друга цепочками микрозернистых выделений кварца. Участки с флюидальной текстурой несут признаки пластичных деформаций: ступки сплюснены, часто вдавлены друг в друга; появляется неотчетливая микрослоистость, образованная тонкими удлиненными агрегатами кварцевого и кварц-серицитового состава.

Трещиноватые породы отличаются от массивных наличием систем тонких трещин с размерами 1–3, реже до 5 мм (рис. 5а). Система трещин в основном субпараллельная, реже – ортогональная или неправильно ветвящаяся. Трещины выполнены шестоватыми агрегатами кварца, направленными перпендикулярно стенкам, часто с серицитом и мелкими линзовидными обломками породы. Обычно в прожилках содержатся отдельные кристаллы пирита величиной до 1 мм, изредка встречаются участки породы, где прожилки почти нацело заполнены пиритом. Иногда по краям прожилков наблюдаются тонкие оторочки миграционного ШВ. В

трещиноватых породах преобладает бурая разность, по которой и развиваются трещины, быстро затухая в серой разности.

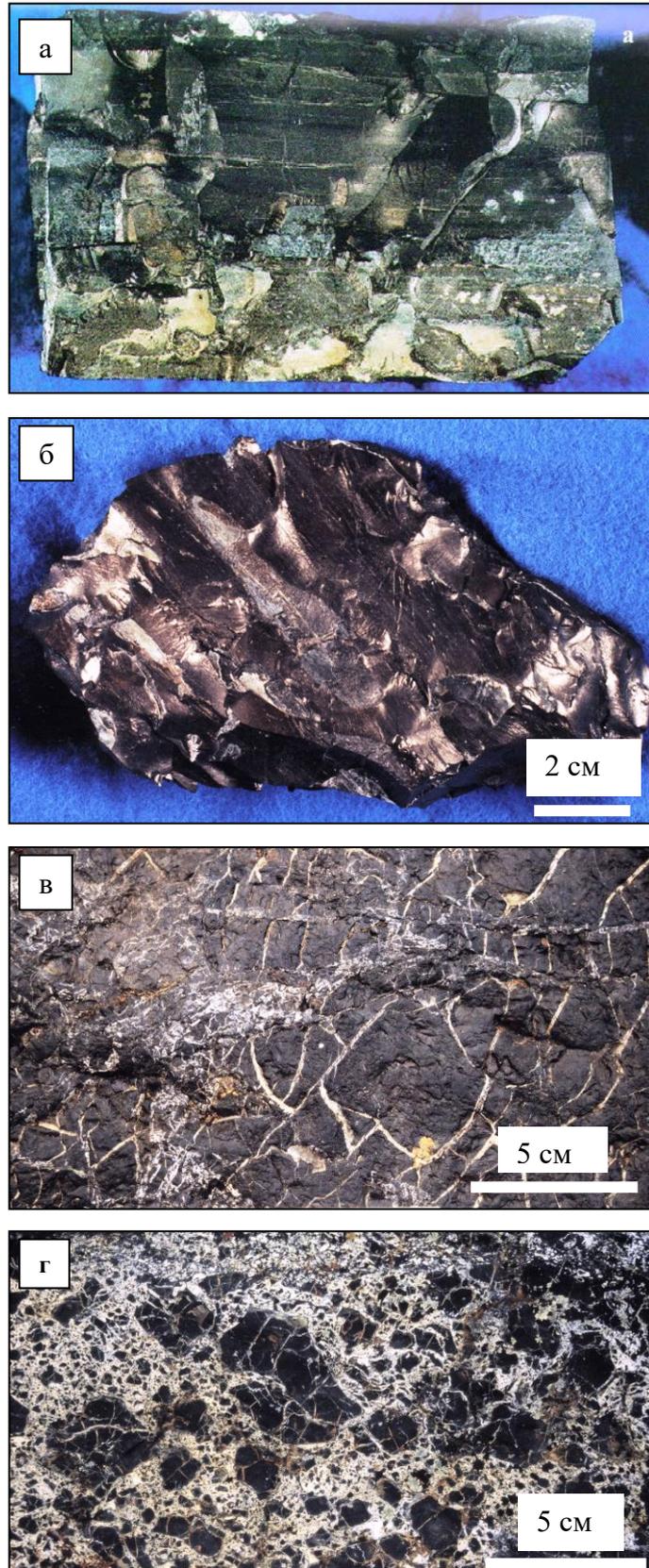


Фото 2. Максовит (сапробитумолит) (фото В.А. Мележика):

а - с намечающейся отдельностью (длина образца 13 см); б - с массивной текстурой (месторождение Шуньга); в, г - слабо- и сильно брекчированный с кварцевым цементом (месторождение Максово)

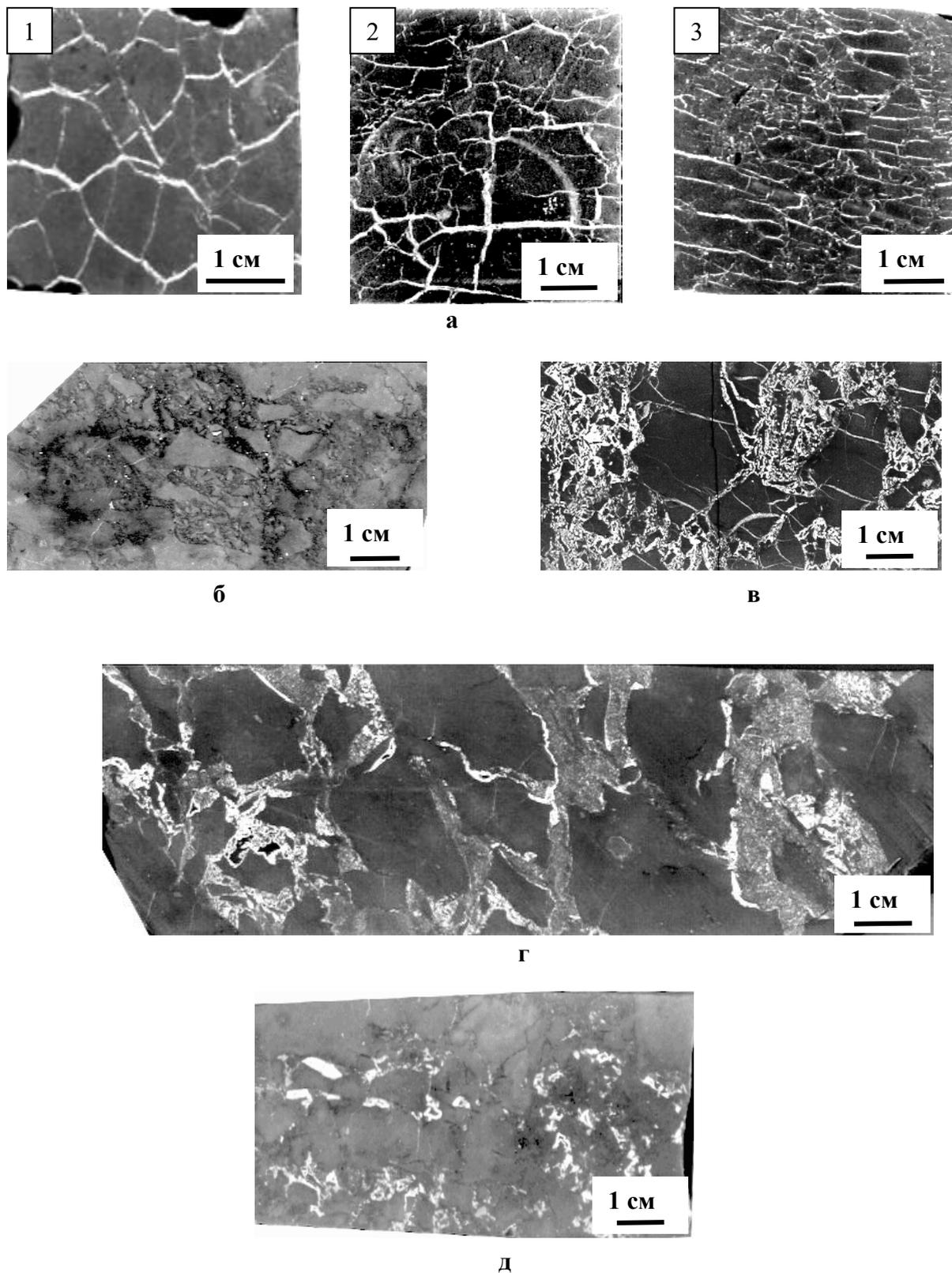


Рис. 5. Текстура максовитов. Полированные срезы (по: Рычанчик, Ромашкин, 2000):

а – трещиноватые максовиты: 1 – полигональная система трещин, 2 – комбинация концентрических и радиальных систем трещин, 3 – ортогональная система; б – скрытая брекчия; в - кварц-шунгитовая брекчия; г – «краевая» брекчия; д – максовит с миндалевидными включениями

Брекчированные породы по количественному соотношению обломков и цемента подразделяются на сильно брекчированные (50-60% обломков), средне брекчированные (60-70%) и слабо брекчированные (80-90%). По составу цемента среди них выделено две разновидности. *Скрытая брекчия* (по С.О. Фирсовой - «псевдобрекчия») (Фирсова, Шатский, 1988) отличается тем, что обломки цементируются близким по составу веществом, в составе которого присутствует также миграционное ШВ (рис. 5б). Скрытая брекчия заметна

невооруженным глазом в спиле штуфа или в керне. Характер взаимоотношений серой и бурой разности такой же, как в массивных породах.

Кварц-шунгитовая брекчия состоит из угловатых обломков величиной до 3–5 см, (рис. 5в), цементированных мелкозернистым, реже среднезернистым, кварцем и, в подчиненном количестве, слюдой, карбонатом и ШВ. Обломки представлены как массивными, так и трещиноватыми породами, в которых преобладает бурая разность. На границах участков развития кварц-шунгитовых брекчий видно, что в начале процесс брекчирования проявляется в виде окварцевания серой разности в массивных и скрыто брекчированных породах. На границах разностей образуются маломощные кварцевые оторочки. Затем отдельные кварцевые прожилки и окварцованные участки сливаются, обособляя обломки и образуя фазу кварцевого цемента. По этой причине обломки не всегда остроугольные, их границы часто расплывчаты или имеют характерные перистые очертания за счет тонких трещин. Вокруг некоторых обломков наблюдаются ореолы рассеянного ШВ. Степень раскristализации кварцевого цемента растет по мере удаления от больших обломков. Нередко в цементе присутствуют жеоды кварца с пиритом, сфалеритом, халькопиритом, ШВ. С увеличением степени брекчированности размеры обломков уменьшаются, а количество кварцевого цемента увеличивается, достигая 1/3 объема породы. В некоторых случаях цемент брекчий представлен пиритом.

«Краевые», с участием вмещающих пород, брекчии (рис. 5г) – специфичные маломощные (менее 10 м) зоны, вдоль крыльев купольных структур - залежей максовитов. Со стороны вмещающих пород брекчия состоит из фрагментов максовита и цемента, представленного веществом, по составу аналогичным вмещающим породам. По направлению к центру залежи текстура быстро меняется за счет увеличения количества фрагментов максовита, которые постепенно замещаются на вмещающие породы, а роль цемента начинает выполнять максовит с большой долей миграционного ШВ. Постепенно величина и количество обломков уменьшаются и брекчия постепенно переходит в ту или иную разновидность максовитов. Обломки любого состава представляют собой изометричные обособления со скругленными краями, либо деформированные фрагменты пород. В местах, где проявляется окварцевание, как и в «скрытой» брекчии, породы постепенно переходят в кварц-шунгитовую брекчию.

Брекчированные породы в залежах максовитов преобладают, например, на Максовском месторождении они составляют около 54% объема.

Породы с миндалевидными включениями (рис. 5д) отличаются наличием округлых, иногда вытянутых или неправильных по форме зональных выделений. Они заполнены кварцем и антраксолитом. Размер включений до 3–5 мм. В полированных срезах видно, что антраксолит стального (графитовидного) оттенка занимает обычно центральную часть включений, мелкие включения могут состоять из него целиком. Часто антраксолит имеет концентрическую зональность, иногда образует оторочку включений (см. об этом подробнее в следующем разделе). Кварц в миндалевидных включениях, обычно, более крупнозернистый, чем в прожилках и в цементе брекчий. Ядра миндалины сложены еще более крупнозернистым черным кварцем, на гранях которого имеются пленки ШВ и оторочки из белого кварца. Изредка встречаются участки, где миндалевидные выделения целиком заполнены пиритом с оторочкой ШВ. Миндалевидные выделения встречаются в породах практически всех типов, в массивных они хорошо заметны, а в насыщенных кварцем брекчиях – плохо различимы.

Мелкие миндалевидные включения зачастую трудно отличить от структур распада органоминеральных комплексов. Это линейные, реже изометричные и неправильной формы сгустки серой разности, преобразованные полностью или частично в однородную черную или темно-серую массу, в которой «плавают» мелкие округлые включения черного кварца и неправильные выделения антраксолита. Мелкие фрагменты серой разности часто целиком превращены в зональные образования колломорфного вида, в которых чередуется черная кварц-шунгитовая и серебристая кварц-шунгитовая смеси, антраксолит и светлый кварц. В относительно больших фрагментах серой разности серебристые и черные, иногда чуть голубоватые, колломорфные структуры могут чередоваться неоднократно.

Другой тип структур распада представлен изометричными, реже линзовидно-овальными, зонами в серой разности. Они состоят из мелких округлых выделений, «капель», черного кварца, «плавающих» в сплошной массе ярко-золотистой бурой разности, содержащей большую долю миграционного ШВ. Иногда черные кварцевые выделения сплюснены в линзы и ориентированы, что указывает на воздействие стресса на эту область. Тонкие извилистые прожилки черного кварца пронизывают фрагменты бурой разности, образуя неправильно-сетчатую структуру. Вещество бурой разности за счет распада органоминеральных комплексов и появления миграционного ШВ приобретает более яркие, золотистые оттенки. В участках интенсивного развития процесса распада комплексов миграционное ШВ образует массу тончайших ветвисто-перистых прожилков, местами сгущающихся, проникающих в обломки, что особенно хорошо видно в наименее углеродистых максовитах. Местами процесс образования структур распада захватывает и бурую разность породы.

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ШУНГИТОВ И МАКСОВИТОВ, ИХ МИКРОСТРУКТУРА

Петрографические исследования структуры максовитов традиционными методами не эффективны, поскольку шлифы прозрачны только при толщине 0,01 мм и менее. Л.А. Богдановой впервые использованы методы углепетрографии - наблюдения в поляризованном отраженном свете с масляной иммерсией (Богданова, 1966). В массивных породах были установлены основные формы ШВ: точечные вкрапления в минеральной массе, бесформенные примазки (пленки), линзообразные включения. Выявлена отчетливая анизотропия ШВ, аналогичная гелефицированному веществу антрацитов. При больших концентрациях $C_{св}$ (~ 70%) минеральные примеси представлены мелкими рассеянными вкраплениями кварцевых, слюдистых частиц и пирита. При использовании масляной иммерсии и большом увеличении (x665) Г.С. Калмыков обнаружил в шунгите них отдельные полосы ШВ, линзы с размерами от нескольких мкм до 10-20 мкм, волокна (Калмыков, 1974). Волокна создают картину микроструйчатости, схожую с некоторыми сапропелевыми и гумусовыми углями. И.Б. Волковой и М.В. Богдановой (1983, 1985) при травлении аншлифов выявлены линзовидные и ячеистые выделения ШВ, сходные с растительными структурами палеозойских гумусовых углей. Породы часто имеют флюидальную макро- и микроструктуру.

В полированных срезах при небольшом увеличении максовиты состоят из разностей, различающихся содержанием углерода и зернистостью минерального вещества. Более богатые ШВ пелитовые разности имеют буроватые оттенки, иногда бронзово-золотистые или чуть серебристые. Максовиты с относительно меньшим содержанием ШВ обычно более крупнозернистые, для них характерны серые, иногда чуть голубоватые оттенки.

Шунгиты в отраженном свете представляют собой нечеткое локальное переслаивание минерального вещества и ШВ (рис. 6). Отдельные микропрослойки имеют мощность от нескольких микрометров до 30-50 мкм. Микрослоистость трассируется цепочками, линзами, вытянутыми в одном направлении скоплениями

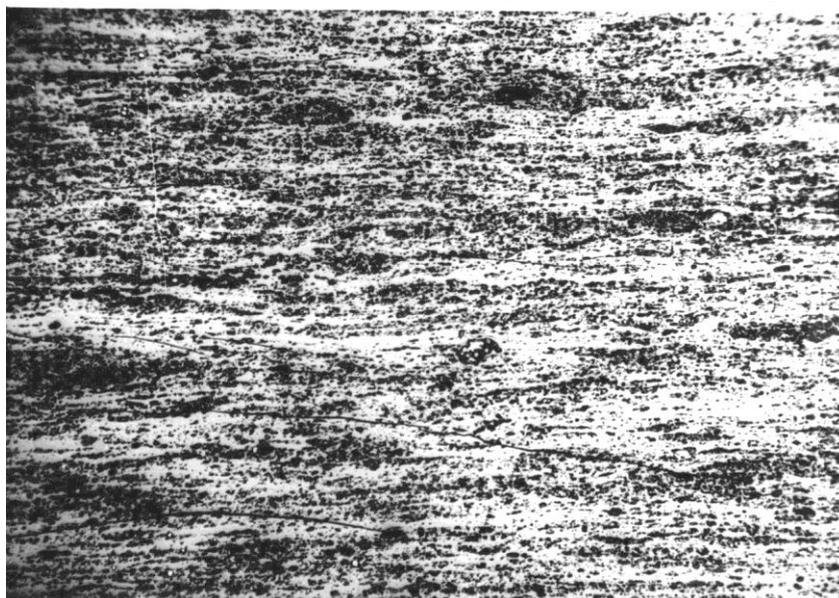


Рис. 6. Шунгит (месторождение Шуньга). Отраженный свет, масляная иммерсия, без анализатора; ув. x50. Фото В.И. Горлова, 1984 г.:

белое – ШВ, черное – минеральное вещество

минеральной фазы. ШВ пропитывает (заполняет) основное пространство, местами как бы обтекает отдельные зерна и скопления минералов. В воздушной среде ШВ кажется однородным даже при большом увеличении; в масляной среде видны отдельные более темные полосы, волокна или линзы длиной до 10-20 мкм, они вытянуты в том же направлении, что и минеральные включения. Г.С. Калмыков (1974) предполагал, что присутствие светлого и темного ШВ является, вероятно, следствием неоднородности в составе исходного органического вещества. При скрещенных николях выявляется сильная анизотропия ШВ. Минеральная составляющая шунгитов, исключая пирит, имеет низкую отражательную способность.

При исследовании шунгитов с использованием сканирующего электронного микроскопа в работе (Khavari-Khorosani, Murchison, 1979; Михайлов, Купряков, 1985) показано, что области повышенного содержания калия и магния в основном совпадают, а кремния – перекрывают их и занимают большую часть наблюдаемого поля. При этом поля повышенных концентраций железа хорошо совпадают только с полями серы. Это указывает на то, что в состав минерального вещества шунгитов входят слюды, кремнезем и пирит. Действительно, по данным дифрактометрии основными минералами шунгитов и максовитов являются кварц, серицит, хлорит, пирит, реже присутствуют кальцит, ярозит (рис. 7).

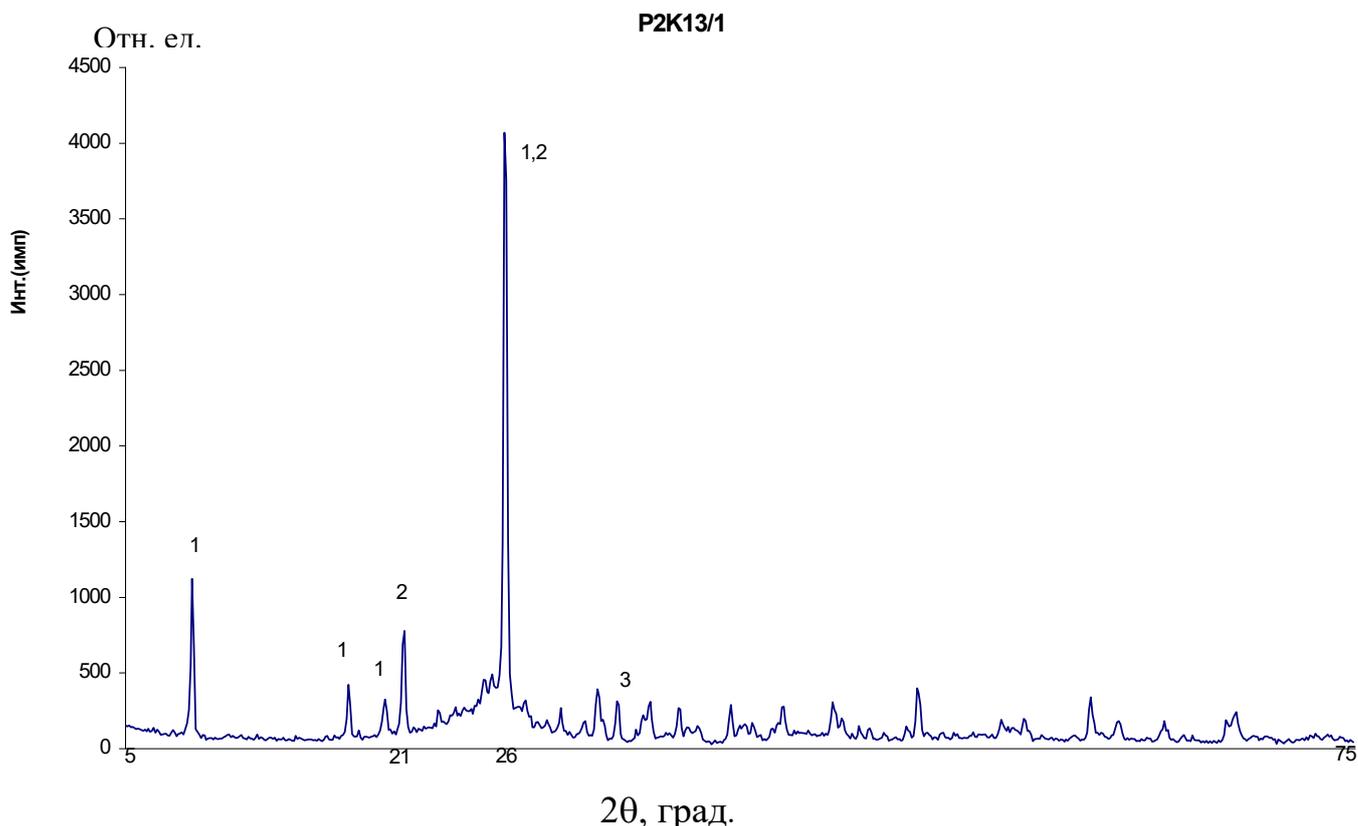


Рис. 7. Рентгеновская дифрактограмма шунгита месторождения Шуньга. Условия съемки: ДРОН-3, Cu K α , 40 кВ, 25 мА, шаг 0,1 град., экспозиция 5 с. Аналитик И.К. Инина.

Цифрами отмечены основные рефлекссы: 1- мусковита (серицита), 2- кварца, 3- пирита. Подъем фона в диапазоне 22-30 градусов обусловлен шунгитовым веществом

Детальное изучение минерального состава шунгитов и маковитов с помощью растрового электронного микроскопа выполнено в ИГ КНЦ РАН. На снимке (рис. 8) представлен наиболее типичный характер взаимоотношения в шунгите минеральной фазы и ШВ. Плотность минеральных включений, их распределение и состав может резко меняться. Присутствуют области, в которых наблюдается микрослоистость, проявленная в разной степени. На участках с явной микрослоистостью (рис. 8а) преобладает слюда (гидрослюда), здесь больше пирита и ШВ. Рентгеновский спектр ШВ (рис. 8в) более сложный с четкими линиями Fe, Si, K, V, что может указывать либо на присутствие тонких минеральных включений в ШВ, либо на малую толщину ШВ, под которым находятся такие же минеральные включения. В данной области помимо гидрослюды присутствует также (рис. 8д) кварц, полевой шпат (альбит), пирит, который нередко частично или полностью замещен ярозитом. Микротрещины (рис. 8е) заполнены гидрослюдой, кристаллы которой расположены перпендикулярно стенкам трещины, и рутилом.

Ярозит представлен не только как псевдоморфоза по пириту (рис. 8д), но и в виде самостоятельной фазы (рис. 8ж). Из сульфидов помимо пирита иногда присутствует сфалерит, представленный аморфными выделениями, вероятно, коллоидной природы (рис. 8б).

Во второй области (рис. 8а), условно не микрослоистой, минеральное вещество представлено преимущественно кремнеземом. Рентгеновский спектр ШВ (рис. 8б) не содержит отдельных пиков Si, Al, K, V, т.е. оно здесь относительно более чистое. Кремнезем присутствует в виде плохо ограненных кристаллов кварца, в виде бесформенной массы, напоминающей пену, в отдельных случаях образует близкие к изометричным глобулярные выделения (рис. 9а, б), состоящие из тонких, изогнутых, связанных между собой пластинок. Спектр рентгеновского излучения, полученный путем сканирования по поверхности глобулы (рис. 9в), подтверждает их преимущественно кремнистый состав. Слабые линии S, K, Fe спектра обусловлены присутствием небольшого количества ШВ и других минералов. На спектре, полученном при сканировании вне глобулы (рис. 9г), хорошо выражен диффузионный максимум (много ШВ), а также линии S, Si, Cl, K, Fe и др. Расчетное содержание элементов на этом участке: C = 99,33%; S = 0,20; Cl = 0,14; O = 0,12; Fe = 0,07; Si = 0,07; Na = 0,06%.

Глобулярная форма аморфного кремнезема характерна для опок и трепелов. Поверхность таких глобул никогда не бывает гладкой – это система ребристых образований, представленных низкотемпературным кристобалитом (Муравьев, 1975). Сферолиты α -кристобалита образуются при кристаллизации из аморфного кремнезема (из структурированного геля). Обычно α -кристобалит образует изометричные пирамидальные

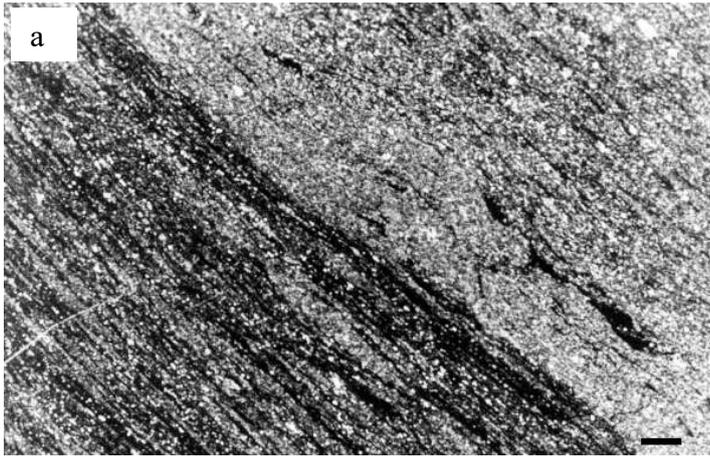
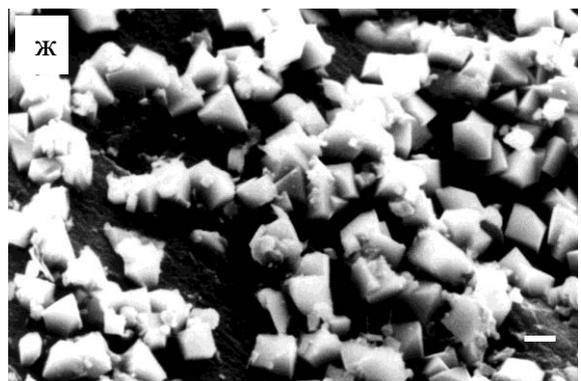
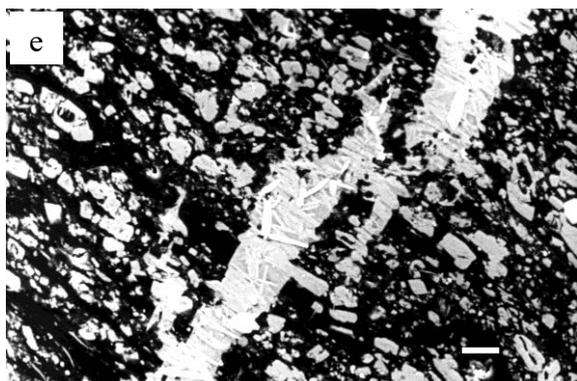
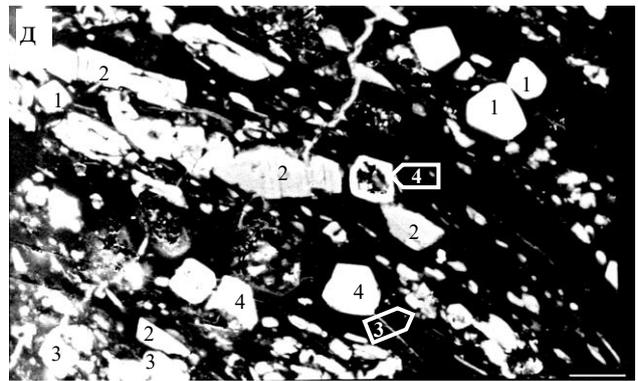
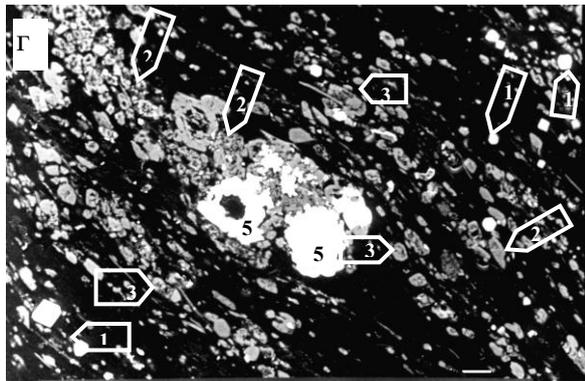
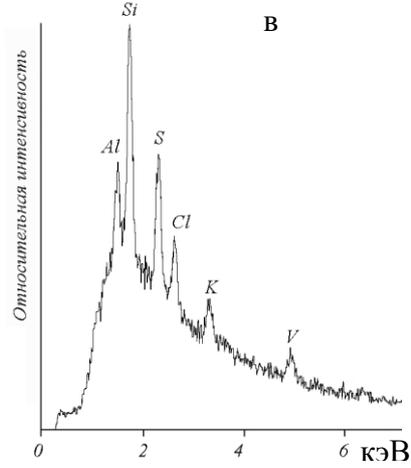
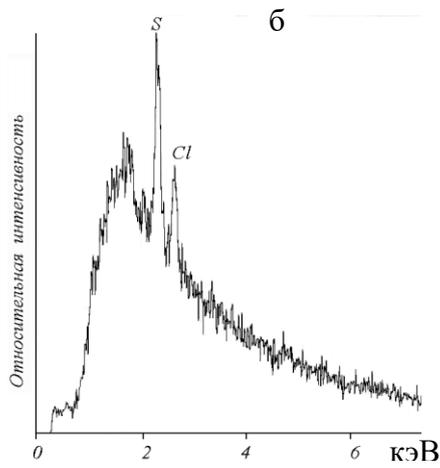


Рис. 8. Микроструктура шунгита и рентгеновские спектры ШВ. Растровый электронный микроскоп SEM-501В (Pfilips), детектор отраженных электронов (фото А.Р. Нестерова):

а – общий вид распределения минеральных включений: черное – ШВ, серое – кварц, слюды; белое – пирит; ШВ присутствует в виде относительно обособленной фазы и в тонкой смеси с минеральными фазами (длина масштабного отрезка 100 мкм); б, в – спектры рентгеновского излучения ШВ соответственно в точке «А» и «В» на снимке «а»; г, д – условно «не микрослоистая» (г) и «микрослоистая» (д) области: 1 – пирит, 2 – гидрослюда, 3 – кварц, 4 – ярозит (псевдоморфоза по пириту), 5 – сфалерит (длина масштабных отрезков 10 мкм); е – секущий прожилок гидрослюда в шунгите. Черное – ШВ, серое – серицит (гидрослюда) и кварц, белое – рутил (длина масштабного отрезка 10 мкм).



кристаллы, однако в условиях пересыщения появляются гексагональные пластины тридимита с различной степенью упорядоченности структуры. Это так называемые структуры КТ-опалов (Мицюк, Горогоцкая, 1980).

Можно констатировать, что исходный кремнезем шунгитов имел коллоидную природу, а его кристаллизация была замедленной. По рентгеноструктурным данным, несмотря на зеленосланцевую стадию метаморфизма шунгитов и максовитов, индекс кристалличности кварца в них равен 4,7 и 4,3, а для сопутствующих лидитов - 4,5, в то время как для идеоморфного кварца он достигает 5,9 (по определению И.К. Ининой). Методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения в максовите фиксируется структура кремнезема, похожая на структуру синтетических силикатных материалов, получаемых из коллоидных суспензий с фрактальной поверхностью частиц (Кривандин и др., 2000). В шунгите можно найти и другие экзотичные формы кремнезема (рис. 9д, е), являющиеся следствием выщелачивания сингенетичных форм пирита.

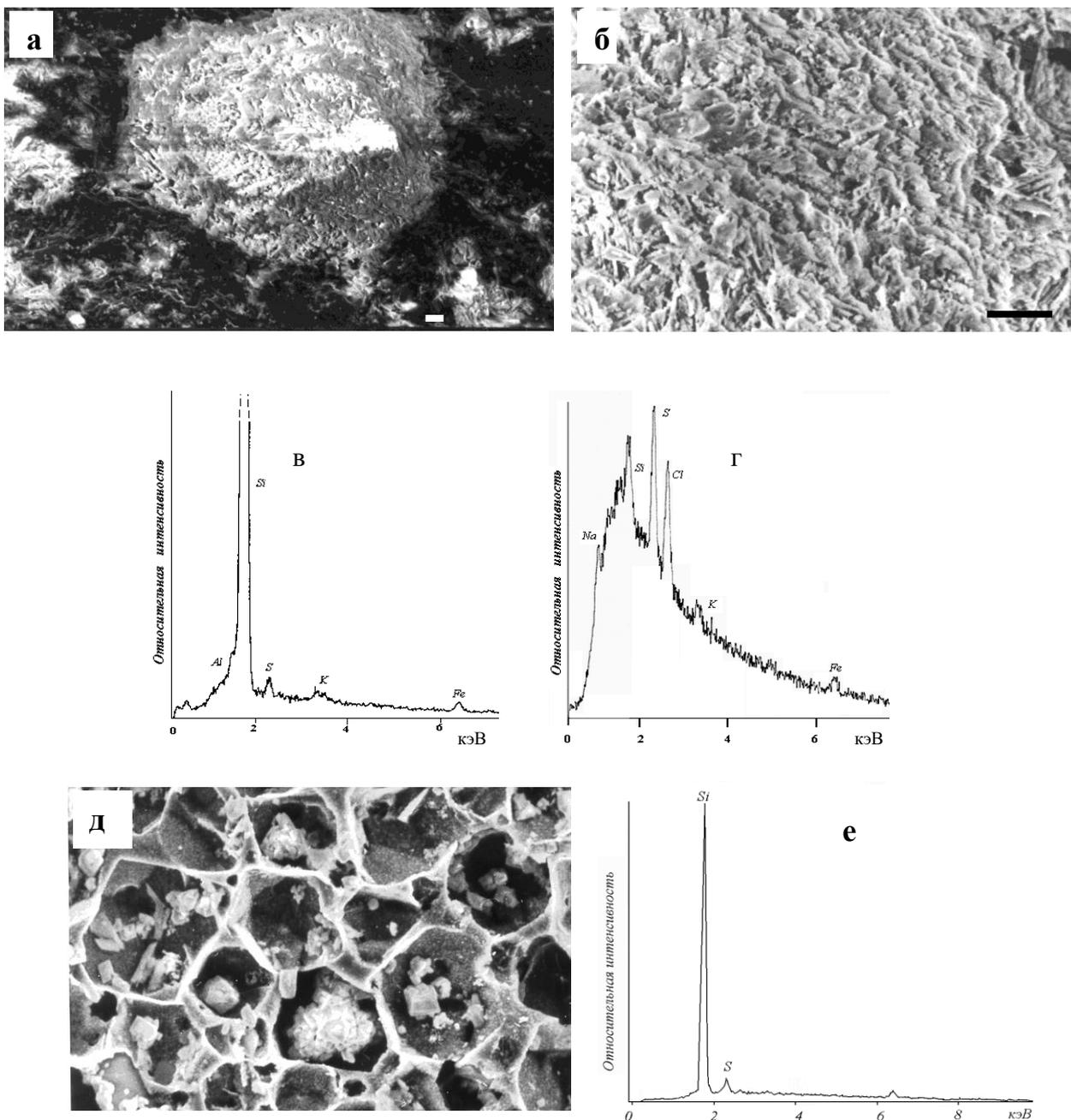


Рис. 9. Микроструктура шунгита. Электронный микронзонд, детектор рассеянных электронов:

а – глобулярное выделение кремнезема (длина масштабного отрезка 10 мкм); б – фрагмент глобулярного выделения кремнезема; в, г – рентгеновский спектр в пределах глобулярного выделения кремнезема (в) и вне его (г); д, е – электроннозондовый снимок (д) и рентгеновский спектр (е) стенки ячеистых участков шунгита

Выделено три основных структурных мотива максовитов: брекчированный, пламевидный и флюидальный. В поляризованном свете в светло-серой основной массе проявляется также трещиноватая микроструктура. Кливаж развивается под различными углами на участках с флюидальной структурой и с

удлиненными фрагментами, что указывает на то, что флюидальные текстуры закладывались не под влиянием тектоники, а являются особенностью диагенетического развития первичного осадочного вещества.

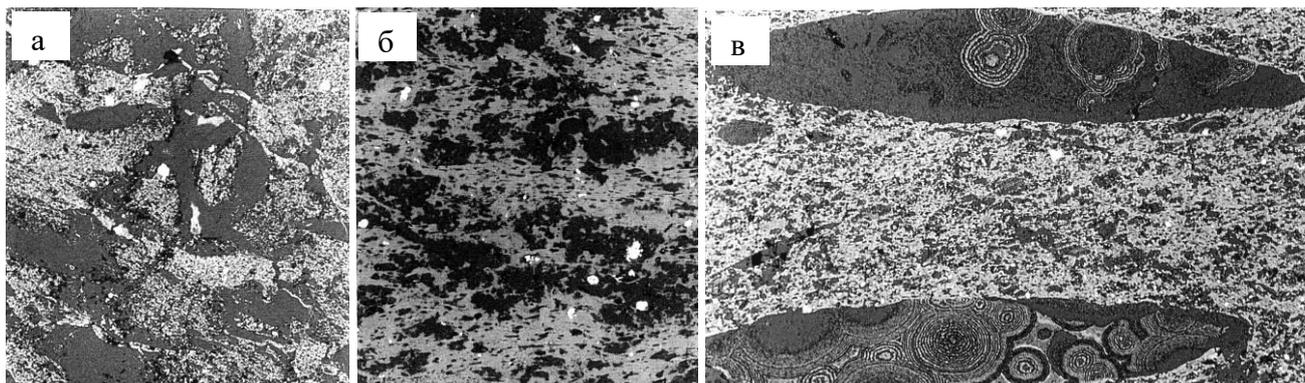


Рис. 10. Структурная организация массивных и скрытобрекчированных пород. Максовское месторождение. Отраженный свет (фото В.А.Мележика):

а – хаотическое расположение темных участков на фоне серой основной массы, подчеркивающее флюидальную микроструктуру (ширина фото 8 мм); б – шунгит с линзовидной (чечевицеобразной) микротекстурой и скоплением идиоморфного пирита (светлое), линзовидные черные включения – агрегаты биотита и хлорита, серое – ШВ (ширина фото – 2 мм); в – концентрически зональные выделения кварц-шунгитового состава (высота фото – 0,5 мм).

В максовитах с массивной и скрыто-брекчированной текстурой при небольшом увеличении выявляется структурная гетерогенность (рис. 10а) - хаотическое расположение областей, имеющих угловатую или пламевидную форму, трещиноватых, темно-серых на фоне светло-серой гетерогенной массы. Эти области, в свою очередь, состоят из более мелких удлиненных, закругленных или неправильной формы фрагментов темно-серого цвета среди светло-серой основной массы (рис. 10б).

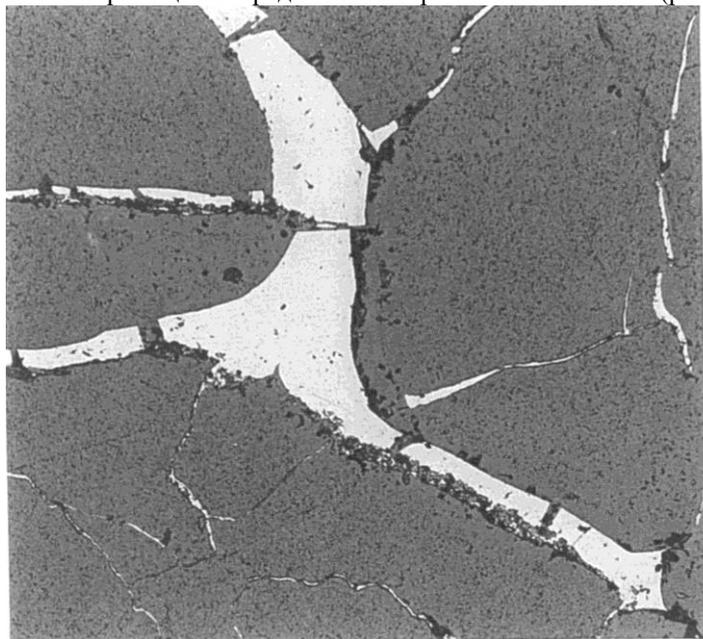


Рис. 11. Глобулярное шунгитовое вещество (черное) на стенках трещин синерезиса, заполненных кварцем (белое). Отраженный свет. Ширина фото 4 мм (фото В.А. Мележика)

В крупных темно-серых фрагментах довольно часто встречаются концентрически зональные или другой формы эффектные включения, заполненные глобулярным шунгитовым веществом (рис. 10в). Образование самих фрагментов, вероятно, связано с явлениями синерезиса, а включения могли быть сформированы за счет газообразных продуктов катагенеза органического вещества (газовые пустоты). Удлиненные фрагменты всегда ориентированы по преобладающему направлению флюидальной структуры. Структурно-текстурные особенности «скрытой» брекчии, объясняются процессами многократного вязкого перемещения. Наличие трещин синерезиса (рис. 11) и многочисленных пор свидетельствуют о том, что органо-минеральное вещество на ранней стадии было в виде геля.

Массивные породы, имеющие «скрытую» структурную неоднородность, часто содержат многочисленные жеоды (рис. 12). Сфероидальные жеоды имеют размеры 3-5 мм в диаметре, жеоды неправильной формы обычно больше по размерам. Первые из них подобны сферическим включениям вторые имеют сходство с жеодами (рис. 10в), образованными за счет выделения газов. Небольшие жеоды заполнены шунгитовым веществом, более крупные обычно имеют зональное строение (ШВ заполняет пространство возле стенок, кварц – в центре). ШВ в жеодах обычно имеет глобулярную структуру и концентрические слои, которые хорошо видны в отраженном свете – светло-серые и серые тона подчеркивают особенности строения и развития жеод (рис. 12б). ШВ в жеодах имеет глобулярную форму, особенно заметную на стенках трещины синерезиса (рис. 12а), что может указывать на то, что оно на ранней стадии было в виде гелей.

И в шунгитах, и в максовитах сохранились другие признаки коллоидной природы кремнезема и алюмосиликатов (рис. 13, 14). На рис.13а представлена метакolloидная структура кремнезема. Порода почти целиком состоит из «палочек» размерами около 1 x 0,3 мкм и их агрегатов. «Палочки» являются, по-видимому, реликтами кристаллов α -кristобалита. Некоторые «палочки» покрыты неравномерной углеродистой пленкой.

Соединяясь, «палочки» образуют агрегаты, разделенные канавками. Соединение агрегатов в одной плоскости приводит к появлению характерных для коллоидных структур кремнезема ступенчатых образований, в которых различимы реликты «палочек» и цепочек. Такая микроструктура напоминает структуру некоторых опок и молодых фтанитоидов (Хворова, Дмитрик, 1972).

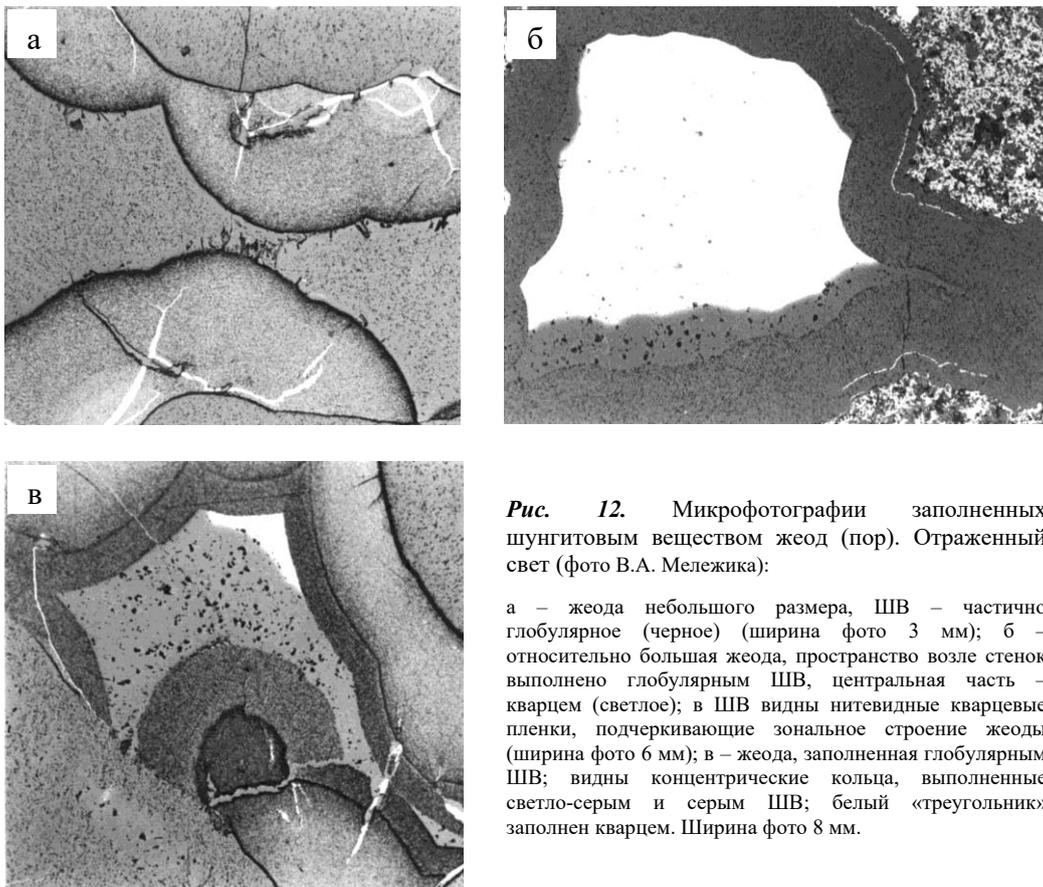


Рис. 12. Микрофотографии заполненных шунгитовым веществом жеод (пор). Отраженный свет (фото В.А. Мележика):

а – жеода небольшого размера, ШВ – частично глобулярное (черное) (ширина фото 3 мм); б – относительно большая жеода, пространство возле стенок выполнено глобулярным ШВ, центральная часть – кварцем (светлое); в ШВ видны нитевидные кварцевые пленки, подчеркивающие зональное строение жеоды (ширина фото 6 мм); в – жеода, заполненная глобулярным ШВ; видны концентрические кольца, выполненные светло-серым и серым ШВ; белый «треугольник» заполнен кварцем. Ширина фото 8 мм.

Метаколлоидно-глобулярная структура (рис. 13б) – округлые или удлиненные частицы кремнезема. В этой массе наблюдаются глобулы с размерами от 5 до 10 мкм, имеющие оторочки ШВ. Оторочки многослойные, часто незамкнутые и размытые. Их толщина от 0,3 до 2-3, редко до 5 мкм. Поры имеют размеры 3-5 мкм изометричны или вытянуты с такими же, как у глобул, оторочками углерода. Видно начало процесса зарождения парных глобул, их агрегатов – зародышей ступеней, образование общей оторочки ОВ для агрегата – отделение ОВ и перемещение к границам формирующегося агрегата. Заметны трещины дегидратации.

Рис. 13в иллюстрирует метаколлоидную структуру с трещинами дегидратации геля. Видны глобулы на разных стадиях образования толщиной до 1,5-2 мкм, система извилистых трещин дегидратации геля шириной до 2 мкм. Присутствие оторочек ШВ толщиной около 0,3 мкм на стенках некоторых трещин свидетельствует о том, что процесс разделения органо-силикатной смеси продолжался после усадки геля.

Рис. 13г, д отражает метасубколлоидную структуру кремнезема. В левой части снимка структура относится к блоковому типу. Блоки кремнезема размерами около 2-4 мкм нечетко выражены, имеют шагреновую поверхность. Оторочки ШВ фрагментарны. Блоки обособляются друг от друга цепочками пор, иногда сливающихся в канавки. Структура правой и верхней части снимка ближе к коллоидной. Блоки кремнезема здесь почти не выражены, это только их зародыши размерами около 1 мкм и меньше. Пористость этой части образца выше, местами видны глобулы кремнезема с размерами 0,3-0,1 мкм, иногда в «рубашке» ШВ. В центре рисунка – ступенчатый агрегат кремнезема, натечного облика, характерного для коллоидной структуры. Он состоит из зародышей блоков, развивающихся в ступенчатых слоях аморфного кремнезема. ШВ образует фрагментарные оболочки вокруг зародышей блоков и по краям слоев агрегата. В процессе роста блоков ОВ вытесняется за их пределы и обособляется в виде самостоятельных глобул. На рис. 13д блоки кремнезема хорошо обособлены.

На рис. 13е видны метасубколлоидная и кристаллоидная структуры. В центре – прожилковидное выделение кварца, сложенное изометричными, хорошо ограниченными кристаллами, размерами от 20 до 30 мкм. На поверхностях граней редкие глобулы ШВ и округлые ямки, возможно, отпечатки глобул с размерами до 1 мкм. Трещины между кристаллами заполнены миграционным ШВ. На границах зоны развития кристаллоидной структуры есть признаки повышенной упорядоченности матрицы в виде крупных плоских блоков кремнезема, образующих, по-видимому, переходную зону. Снимок отражает этап полного отделения ОВ из органо-кремнистого геля, образование идиоморфных кристаллов кварца и миграцию ОВ в трещины.

Микроструктуры слюдяистой составляющей маковитов представлены на рис. 14. На них видны реликты характерной для глин ламинарной микроструктуры и микроагрегатов. Глинистый микроагрегат, его реликт

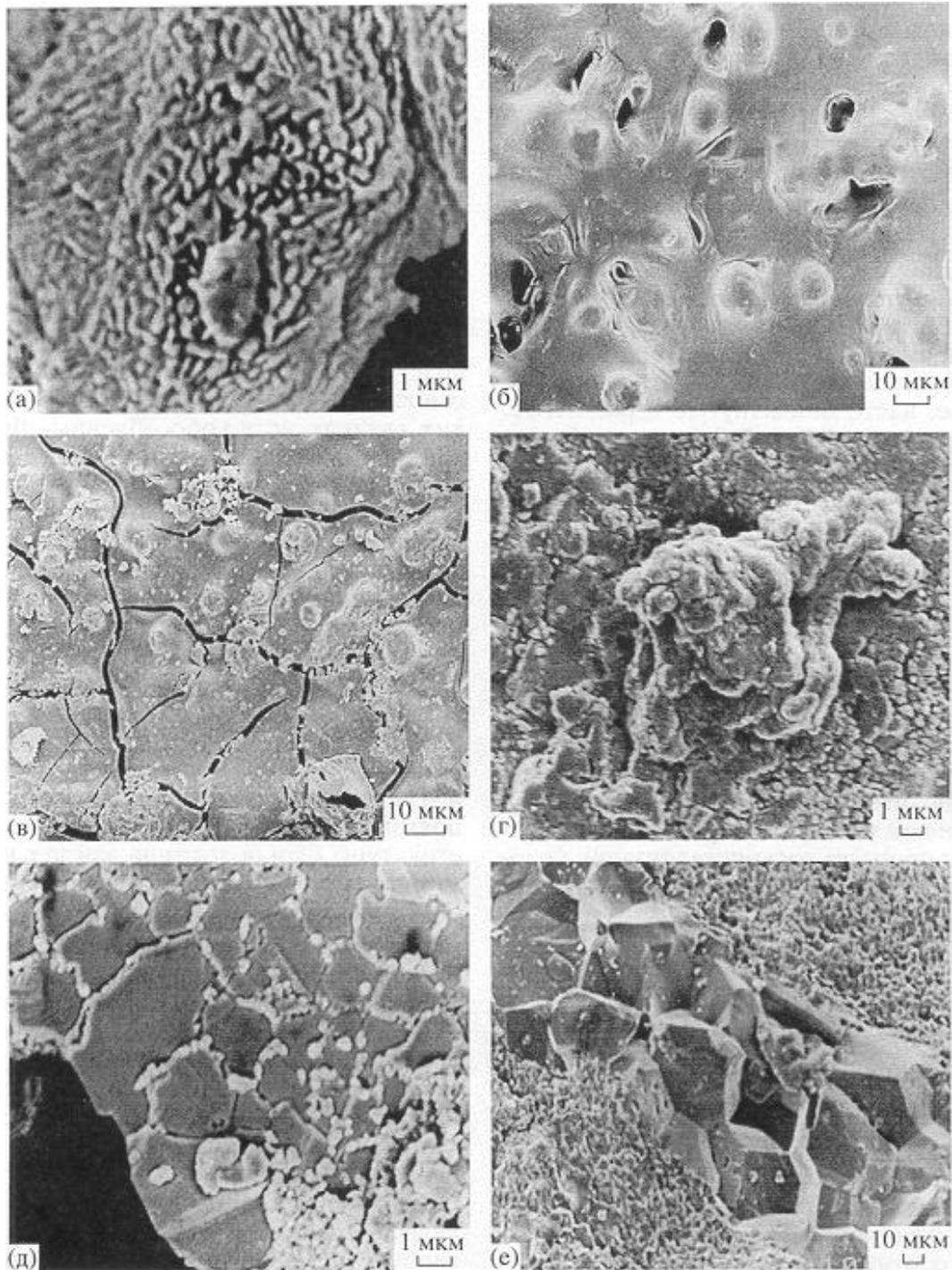


Рис. 13. Микроструктур кремнезема (белое – углерод, черное – поры и трещины, серое – кремнезем). Сканирующий электронный микроскоп VSM 6400, сколы образцов с напылением золота, Институт палеонтологии Венского университета (снимки П.В. Медведева):

а – метаколлоидная структура с реликтами кристаллов кристобалита, Шуньга; б – метаколлоидно-глобулярная структура, Шуньга; в – метаколлоидная структура с трещинами дегидратации кремнеорганического геля, Шуньга; г – метасубколлоидная структура, Тетюгино; д – метасубколлоидная структура блокового типа, Кяппесельга; е – метасубколлоидная и кристаллоидная структуры, Шуньга

серицитового состава (рис. 14а), имеет чешуйчато-слоистое строение. Листоватые частицы контактируют друг с другом по типу базис-базис, иногда базис-скол под небольшим углом. Оторочки ШВ видны на боковых сколах икроагрегата и его слоев. На поверхности – редкие глобулы ШВ до 0,5 мкм в диаметре и микропоры до 0,25 мкм. Заметны реликты коллоидного строения – глобуловидные в плане чешуйки с размытыми оторочками ШВ и характерные для глин ультрамикроагрегаты. Рис. 14б показывает органоглинистое включение ламинарной структуры в органокремнистом веществе. На рис. 14в крупные слоистые агрегаты серицита, развившиеся по органоглинам, имеют изометричный либо дощатый облик. Видно пакетобразное строение агрегатов, их базальные поверхности неровные за счет овальных зародышей с размерам около 0,3 мкм, разделенных канавками. На базальных поверхностях пакетов находятся глобулы ШВ до 0,5 мкм в диаметре.

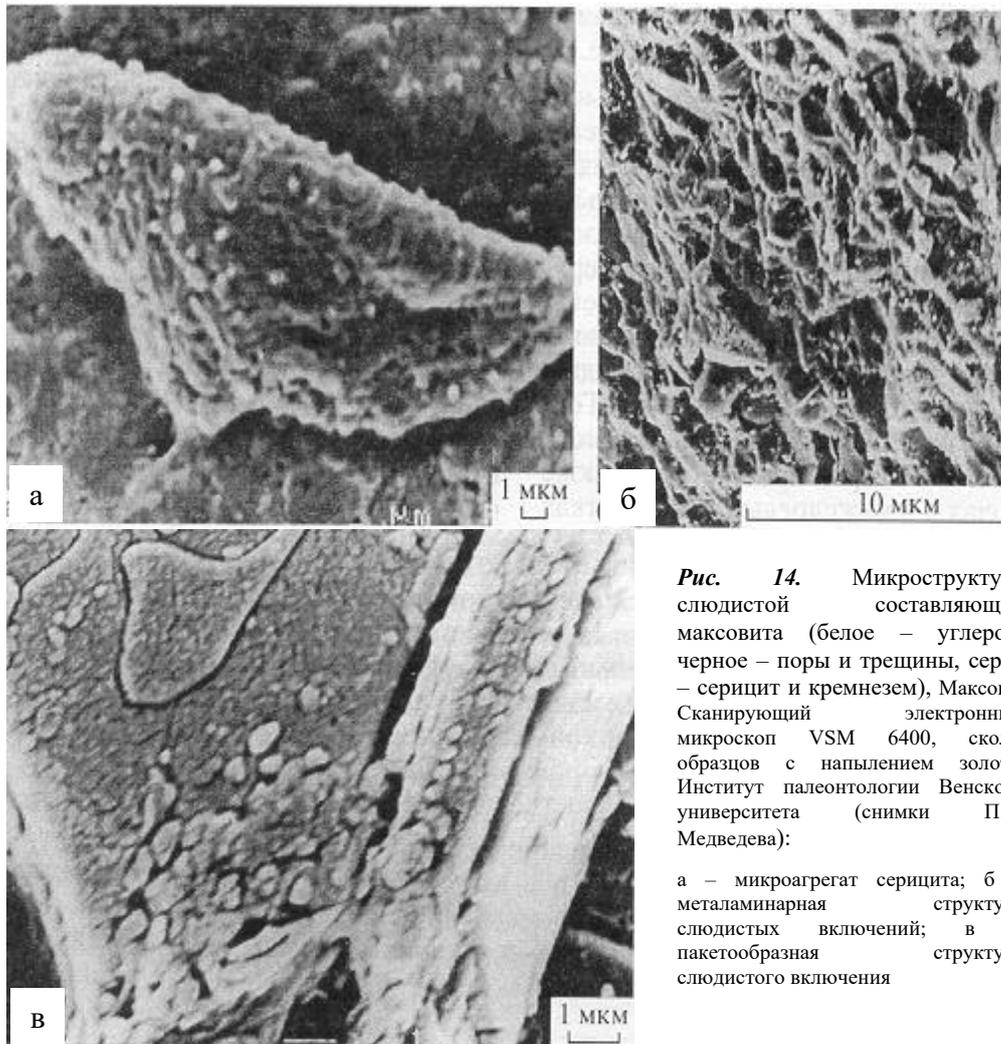


Рис. 14. Микроструктура слюдистой составляющей максовита (белое – углерод, черное – поры и трещины, серое – серицит и кремнезем), Максово. Сканирующий электронный микроскоп VSM 6400, сколы образцов с напылением золота, Институт палеонтологии Венского университета (снимки П.В. Медведева):

а – микроагрегат серицита; б – металаминарная структура слюдистых включений; в – пакетобразная структура слюдистого включения

ШВ присутствует также на боковых сколах и в межслоевых промежутках пакетов. Отдельные слои пакета имеют зональное строение. Видны щели, разделяющие слои пакета, шириной от 0,1 до 0,3 мкм и более, т.е. пакет не является единым кристаллом. Это единичные слои серицита, разделенные углеродом, который одновременно связывает пакет. Таким образом, слюдистая составляющая наследует структуры органоглин, развитие которых в процессе метаморфизма и создает дополнительную микрослоистость, хорошо проявленную на рис. 8а.

Детали строения мелкого миндалевидного выделения в максовите показаны на рис. 15а. Оно имеет зональное, зонально-колломорфное строение. Зоны сложены мелкозернистым кварцем и тончайшими смесями кварц-шунгитового состава с различным содержанием ШВ. Внешняя оторочка имеет кремнистый состав; во внутренних областях видны трещины синерезиса и большое количество глобул ШВ. На рис. 15б приведен фрагмент внешней кварцевой оторочки и растрескавшихся блоков внутренней зоны миндалины. Здесь два вида ШВ – миграционное, имеющее глобулярную форму, и ШВ, связанное с кремнистой матрицей (пленки). Наблюдается чередование зон кремнезема, имеющих разную степень кристаллизации и разное содержание ШВ; видны структуры старения геля в виде шагреновой поверхности блоков, извилисто-ветвистые прожилки, местами переходящие в поры.

Основные отличия минерального состава максовитов и шунгитов заключаются в большем содержании минеральной фазы в максовитах и в большей доле кремнезема по отношению к серициту (табл. 9).

Таблица 9. Содержание минералов в максовитах Максовского месторождения (по: Михайлов, Купряков, 1985)

Минерал	Слоистые	Массивные	Брекчированные		
			Слабо	Средне	Сильно
Кварц	до 4	3-5	3-10	8-25	20-45
Серицит	до 6	1-2	0,5-3	0,5-3	0,5-3
Хлорит	1-2	до 0,1	0-0,5	0-0,5	0-0,5
Кальцит	0-0,6	0,6	0-0,6	0-0,6	0-0,6
Пирит	1-6	0,5-2	0,5-2	0,5-2	0,5-2
Аксессуарные	сл., сфен	сл.	сл.	сл.	сл.

В массивных разновидностях максовитов кварц визуально не диагностируется, в брекчированных он выступает в роли цемента. Содержание серицита (гидромусковита) повышается до 20% возле контактов с интрузивными породами. Сингенетичный пирит в массивных и брекчированных разновидностях присутствует в виде тонкой вкрапленности, иногда наблюдается в виде изогнутых нитеобразных выделений идиоморфных кристаллов (рис.16), в слоистых – в виде линз и гнезд. Вторичные проявления пирита присутствуют в виде прожилков, просечек, гнезд, выделений неправильной формы в прожилках с карбонатом, серицитом и кварцем. Совместно с поздним пиритом ассоциирует халькопирит, сфалерит, пирротин, пентландит и арсенопирит.

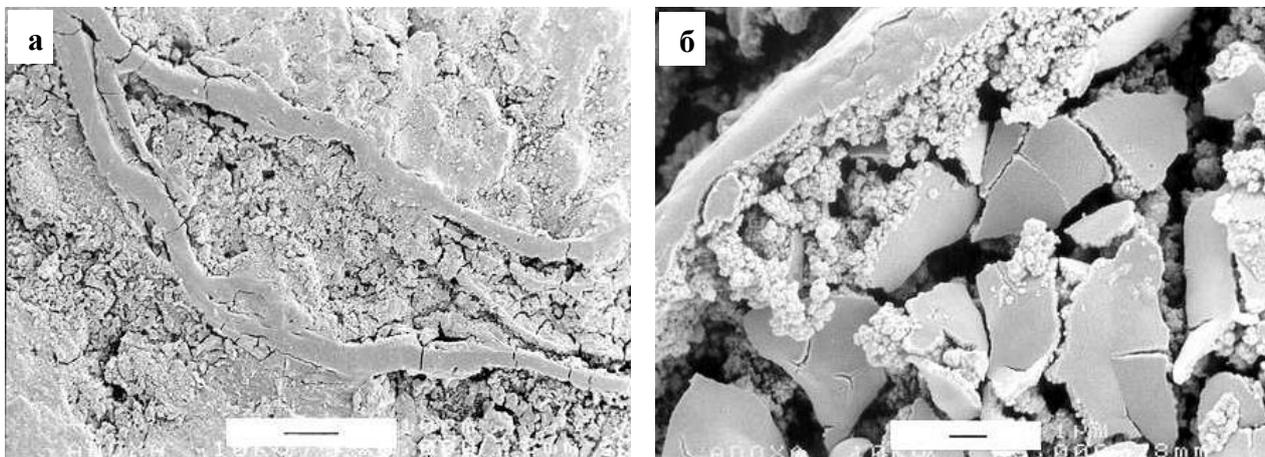


Рис. 15. Миндалевидное выделение в максовите (светлое – шунгитовое вещество, серое – кремнезем, черное – поры, трещины). Сканирующий электронный микроскоп VSM 6400, сколы образцов с напылением золота, Институт палеонтологии Венского университета (снимки П.В. Медведева):

а – общий вид (длина масштабного отрезка –10 мкм); б – деталь строения внешней оболочки и внутренней области (длина масштабного отрезка – 1 мкм)

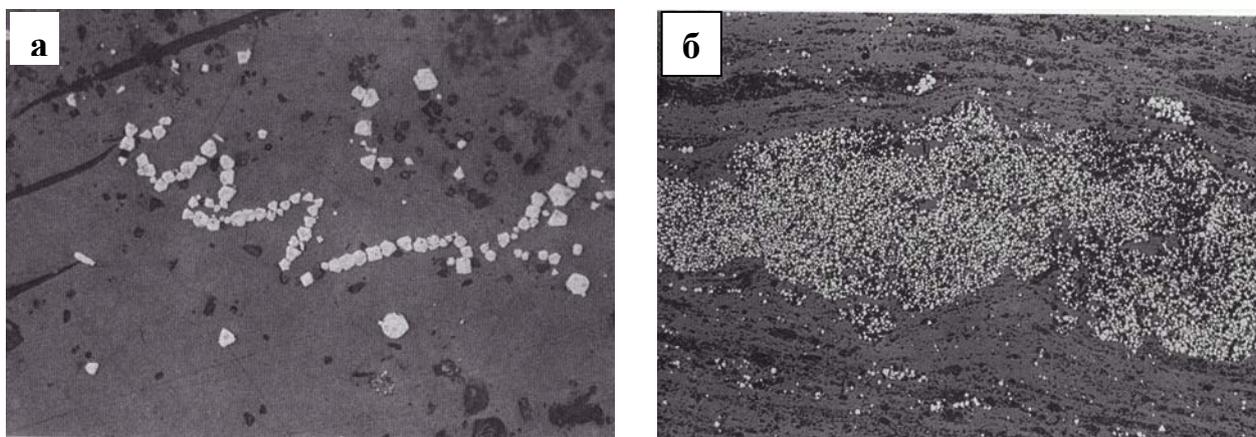


Рис. 16. Формы проявления сингенетичного пирита (фото В.А. Мележика):

а – нитевидные включения (белое) в гомогенной массе шунгитового вещества (максовита); трещины (черное) заполнены гюмбелитом; Максовское месторождение. Отраженный свет (ширина фотографии 0,2 мм); б – скопление эвгедральных кристаллов пирита (белое) в гомогенной массе шунгитового вещества (серое), линзовидные включения (черное) состоят из биотита и хлорита; Месторождение Шуньга. Отраженный свет (ширина фотографии 2 мм).

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ МАКСОВИТОВ И ШУНГИТОВ, ПРИРОДА МИНЕРАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА

Среднее содержание основных породообразующих компонентов приведено в табл. 10 Максовиты второй пачки преимущественно являются кремнистыми разновидностями. Максимальные вариации содержания характерны для CaO, Na₂O, MgO, FeO.

Таблица 10. Средний химический состав максовитов, %

Компоненты	I пачка (34)	II пачка (135)	Компоненты	I пачка (34)	II пачка (135)
SiO ₂	32,3	51,6	MgO	2,8	1,92
TiO ₂	0,6	0,36	Na ₂ O	2,2	0,18
Al ₂ O ₃	8,5	4,27	K ₂ O	1,0	1,44
Fe ₂ O ₃	2,7	3,01	S	1,9	1,18
FeO	4,2	0,44	C _{св}	37,0	29,2
CaO	3,1	1,45			

Примечание. Химический анализ выполнен в Институте геологии КарНЦ РАН и в ПГО «Севзапгеология». В скобках – количество образцов.

Текстурные разновидности максовитов имеют статистически значимые различия в химическом составе (табл.11). Содержание ШВ уменьшается от массивных к брекчированным породам, т.е. более слюдистые разновидности содержат больше ШВ. Содержание Fe и S (пирита) ведет себя аналогичным образом. В брекчированных максовитах меньше содержание Al₂O₃, P и больше – SiO₂. Очевидно, что кварц-шунгитовая брекчия развивается в процессе окварцевания скрытой брекчии за счет перераспределения кремнезема. Массивные разновидности характеризуется самой большой величиной дисперсии основных химических компонентов. Особенно контрастны по составу трещиноватые породы. Они наименее кремнистые и самые обогащенные ШВ, в них меньше всего пирита. Вариации состава пород в залежах определяется уровнем их эрозионного среза. Следует отметить разницу между брекчированными и брекчированными с миндалинами максовитами. Они практически идентичны по содержанию углерода, соотношению кремнистой и глинистой составляющих (SiO₂, Al₂O₃, K₂O), но различаются по содержанию пирита, поскольку в состав миндалевидных выделений входит эпигенетичный пирит, а некоторые выделения могут состоять из него целиком.

Таблица 11. Химический состав максовитов с различной текстурой

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	C _{св}	Собщ.
Трещиноватые (11)											
Среднее	47,04	0,25	4,16	1,13	0,42	0,57	0,08	0,117	1,225	44,57	0,38
Мин.	38,62	0,19	3,11	0,35	0,27	0,43	0,01	0,03	0,94	31,9	0,13
Макс.	61,02	0,38	5,6	2,06	0,52	0,88	0,14	0,52	1,56	53,32	0,93
Массивные (21)											
Среднее	54,42	0,23	3,74	1,49	0,55	0,59	0,17	0,062	1,342	36,57	0,9
Мин.	41,82	0,14	2,1	0,37	0,14	0,21	0,07	0,03	0,58	22,17	0,11
Макс.	71,04	0,3	5,09	2,96	1,72	1,67	0,56	0,12	2,24	50,4	1,9
Кварц-шунгитовые брекчии с миндалинами (10)											
Среднее	60,58	0,201	3,16	1,17	1,06	0,54	0,13	0,048	0,964	31,42	0,73
Мин.	44,57	0,14	2,27	0,21	0,45	0,26	0,01	0,02	0,6	22,8	0,2
Макс.	70,07	0,32	4	4,12	4,04	1,65	0,43	0,1	1,74	44,31	2,65
Кварц-шунгитовые брекчии (23)											
Среднее	62,44	0,182	2,96	1,07	0,42	0,44	0,09	0,039	0,789	31,04	0,38
Мин.	47,72	0,1	2,04	0,3	0,14	0,21	0,01	0,01	0,48	15,63	0,1
Макс.	76,8	0,26	4,14	3,14	0,87	0,87	0,29	0,08	1,51	46,84	1,32

Примечание. В скобках – количество анализов.

Состав максовитов меняется и под влиянием контактового метаморфизма (табл. 12): повышается содержание серицита (мощность зон до 10 м) и пирита. Породы в зоне контакта часто имеют «пропеченный» вид и повышенную пористость. По мере приближения к контакту в породе увеличивается количество кальцитовых, кальцит-шунгит-пиритовых прожилков. Порода на контакте хлоритизирована, частично превращена в брекчию с пирит-карбонатным цементом. Габбро-долериты в приконтактной зоне часто насыщены миндалинами (до 30 об. %), которые заполнены пиритом, иногда ШВ. В эндоконтактах встречены ксенолиты шунгитоносных пород. Из зоны контактов идет вынос ОВ, здесь возрастает содержание Al₂O₃, SiO₂, S

и, конечно, уменьшается концентрация Hg. При метасоматозе максовитов уменьшается содержание Si, K, H₂O, C_{св} и, наоборот, повышается - Na, Ti, Fe, Al, P.

Таблица 12. Изменения состава максовитов под влиянием контактового метаморфизма и метасоматоза

Компоненты	Массивные (n = 672)	Сильно брек- чированные (n = 68)	Из зон контактов с габбро- долеритами (n = 26)	Метасоматиты (n = 17)
C _{св} , %	32,9 (6,6)	24,7 (5,9)	17,2 (10,0)	2,1
SiO ₂	48,6 (20,5)	57,7 (11,4)	55,8 (11,4)	44,9
Al ₂ O ₃	4,4 (0,9)	3,9 (1,3)	6,6 (2,9)	10,3
CaO	0,5	–	–	7,6
S	1,4 (0,9)	1,6 (1,9)	1,8 (0,8)	1,8
P	0,06	0,04 (0,02)	Не опр.	0,33
Hg (x10 ⁻⁶)	36,6	29,7 (14,6)	25,8 (20,0)	–
C _{св} -SiO ₂	-0,76	-0,85	-0,65	
C _{св} -Al ₂ O ₃	0,37	0,27	0,23	

Примечание. В скобках – стандартное отклонение; C_{св} – SiO₂, C_{св} – Al₂O₃ - коэффициенты линейной корреляции.

Минеральную составляющую максовитов второй пачки по модульным характеристикам Дж. Петтиджона (1981), можно отнести к глинистым сланцам, например, по преобладанию K₂O над Na₂O, MgO над CaO, Fe₂O₃ над FeO; по соотношению Al₂O₃/(CaO + K₂O + Na₂O) > 1. Модульная диаграмма, построенная по методике Я.Э. Юдовича и М.П. Кетрис (Юдович и др., 1987) в координатах железистого, титанового, щелочного и алюминиевого модулей: ЖМ = (Fe₂O₃ + FeO + MnO)/(TiO₂ + Al₂O₃); ТМ = TiO₂/Al₂O₃; НМ + КМ = Na₂O/(Al₂O₃ + K₂O); АМ = Al₂O₃/SiO₂, свидетельствует о том, что максовиты, не содержащие больших концентраций серы и не затронутые метасоматическими изменениями, соответствуют кремнистым породам нормального состава. Методика пересчета состава А.А. Предовского позволяет отнести максовиты к высокоглиноземистым и глинистым породам, которые являются производными перемытой и переотложенной пирокластике, т.е. к классу субграувакк, граувакк и мелановакк (Голубев и др., 1984).

Свободный кремнезем в докембрийских осадочных породах, как правило, связывают по происхождению с глубоко преобразованным вулканическим пеплом или с деятельностью гидротерм; глинистое вещество – с накоплением хемогенных и терригенных пелитовых осадков; органическое вещество – с жизнедеятельностью микроорганизмов (сине-зеленых или других водорослей) полностью или частично, или с продуктами абиогенного синтеза углеводов.

Представление о первичном минеральном составе максовитов дают пересчеты химического состава по методике О.М. Розена (1970), которая основана на предположении о сохранности основных элементов первичного состава пород на зеленосланцевой стадии метаморфизма (табл. 13). Между ШВ и составляющими минерального вещества отсутствуют значимые коэффициенты линейной корреляции. Это может свидетельствовать либо о действительном отсутствии генетической зависимости накопления ОВ от какого-либо компонента осадка, либо о влиянии процессов, нарушающих возможные первичные закономерности распределения ОВ, например, о миграции углеводов. Проявления этого процесса на месторождениях широко представлены: это жильные формы антраксолита, пленки, примазки ШВ в брекчированных породах; ШВ в ассоциации с жильными минералами в зонах гидротермальной деятельности.

Таблица 13. Результаты пересчета состава максовитов

Порода (число анализов)	C _{св} , %	Компоненты осадка (расчет на минеральную составляющую), %				
		Кварц	Глинистые минералы	Иллит+ монт- мориллонит	Полевые шпаты	Карбонаты
Максовиты первой и второй пачек						
Первая пачка (34)	37	18,95	22,71	16,86	32,13	13,39
Вторая пачка (135)	31	66,82	19,49	17,17	3,49	4,81
Максовиты с высоким содержанием ШВ						
Кремнистые (26)	43,9	45,0/-0,11	31,0/0,14	27,1/0,13	12,0/0,30	3,3/0,11
Натриевые (6)	50,6	19,5	18,2	13,4	48,3	3,3
Калиевые (11)	58,1	20,9	43,7	32,2	24,7	2,8
Максовиты с относительно низким содержанием ШВ						
Калиевые (91)	26,3	58,9/0,23	26,5/-0,10	18,7/-0,24	5,3/-0,25	2,6/-0,22
Натриевые (10)	27,5	21,5/-0,19	25,8/-0,11	14,3/-0,19	41,6/0,25	2,0/-0,57
Карбонатные (67)	28,3	30,4/-0,20	22,3/0,17	17,7/0,06	6,0/0,20	33,7/-0,11

Примечание. Приведены средние значения; в знаменателе – коэффициенты линейной корреляции с C_{св}.

ШУНГИТОВОЕ ВЕЩЕСТВО

Древнее, метаморфизованное до метаантрацитово́й стадии органическое вещество (ОВ) шунгитоносных пород в научной литературе традиционно называют шунгитовым веществом (ШВ). Оно входит в состав силицитов, доломитов, туфоалевролитов, туффитов, максовитов, шунгитов и т.д.; его концентрация в породах может быть от долей процента до 80%, в породах нередко проявления миграционных форм ОВ – природных битумов, метаморфизованных до стадии высших антраксолитов. В исследовании шунгитоносных пород особенности состава, происхождение ШВ, его физические и химические свойства длительное время не использовались в качестве классификационных признаков. Предполагалось, что между ШВ пород и природными битумами (антраксолитами) нет различий ни в генезисе, ни в физико-химических свойствах. По этой причине большинство аналитических характеристик, полученных при изучении антраксолитов, многие, не задумываясь, переносили на ШВ пород.

Состав шунгитового вещества

Состав ШВ изучают по его концентратам, получаемым путем деминерализации пород. Процедура деминерализации заключается в последовательной обработке дробленого материала соляной и плавиковой кислотами. При изучении состава антраксолитов процедура деминерализации также обязательна. К сожалению, нередко данные о составе ШВ разных лабораторий, полученные по одним и тем же породам несопоставимы. Это можно объяснить методическими ошибками, особенно для анализов, полученных за длительный период времени. Для исключения межлабораторных систематических ошибок в табл. 14 приведены данные о составе ШВ, полученные в одной лаборатории (ВСЕГЕИ) и одним аналитиком (М.В. Богдановой).

Шунгитовое вещество состоит в основном из углерода. Элементы, обычно входящие в состав природных ОВ, - Н, N, S, O - постоянно присутствуют и в ШВ. Состав ШВ близок к составу ОВ природных битумов, находящихся на метаантрацитово́й стадии углефикации, а также коксов, полученных при карбонизации нефтяных крекинг-остатков (табл. 15).

Известно, что ОВ сапропелевого ряда и битумы, образованные при его пиролизе, помимо углерода содержат в своем составе гетероэлементы, включенные в молекулярную структуру ОВ, а также металлы (V, Ni и др.), входящие, например, в состав порфиринов. Даже при самых жестких условиях часть элементов сохраняется в остаточном ОВ. При углефикации шунгитоносных пород часть гетероатомов также осталась в ШВ, другая часть перешла в битумы, некоторое их количество вошло в состав вторичных минералов, рассеянных в ШВ. В ШВ постоянно присутствуют Cl, S, Si, Na, Fe (см. раздел «Минеральный состав шунгитов и максовитов, их микроструктура»), они равномерно распределены в объеме, а их содержание достигает 0,1% (вес.). Наряду с этим присутствуют минеральные фазы, неравномерно распределенные в ШВ: роскоэлит, парагонит, рудные – пирит, миллерит, виоларит, сфалерит, халькопирит. Размер минеральных выделений 2–10 мкм. Характер распределения микровключений, их размеры и состав, является основанием для того, чтобы считать их продуктами распада металлоорганических комплексов, характерных для тяжелых нефтяных фракций.

Водород и другие элементы могут сохраняться в структуре ОВ при очень жестких условиях. В процессе технической карбонизации ОВ рост содержания углерода сопровождается заметным снижением Н, N, O. Сера удаляется из ОВ более медленно. Так, при получении кокса из углеводородного сырья сера остается в тиофеновых кольцах, которые располагаются в периферийных частях ароматических сеток. Сера также может сохраниться в виде цепочечных структур между ароматическими сетками. Предполагается, что и по этой причине элементы сетки деформируются. При удалении серы в результате прокалывания кокса возрастает дефектность его структуры. На определенной стадии получения кокса (~500 °С) органические соединения серы могут разлагаться, а при повышении температуры сера способна вновь реагировать с углеродом, давая термостойкие структуры, которые распадаются лишь при температуре 1500 °С (Сюняев, 1980).

О присутствии кислорода в структуре ШВ свидетельствуют данные ИК-спектроскопии (Дюккиев, Туполев, 1984). Наблюдаются два широких максимума поглощения в области 1030 и 1440 см⁻¹, которые идентифицируются с колебаниями -С-О- или С-О-С связей и алифатических -СН₂ и -СН₃ групп. Слабые полосы поглощения 810–885 см⁻¹ отнесены к колебаниям полициклического ароматического скелета или к C_{ар}-Н связям, 1540 см⁻¹ – к конденсированным ароматическим ядрам, 1670 см⁻¹ – к С=О группам хиноидного типа, происхождение которых, возможно, связано с окислением поверхности. В работе Р.В. Лобзовой и Л.П. Галдобиной (1987) дополнительно выявлены полосы 1029, 1105, 1150 и 1230 см⁻¹, связанные с колебаниями спиртовых функциональных групп.

О вхождении гетероатомов в молекулярную структуру ШВ пород свидетельствует также состав битумоидов (Бондарь и др., 1987). Так, соединения азота обнаружены в битумоиде С максовита, элементарная сера – в битумоидах А и С, в продуктах гидрогенизации максовита (бензольный экстракт из обработанного образца при температуре 380 °С и давлении водорода 22–25 МПа в присутствии молибдена) и в битумоиде В (бензольный экстракт, полученный при температуре 300 °С и давлении 9 МПа).

Таблица 14. Химический состав концентратов ШВ из максовитов, шунгитов, вмещающих пород заонежской свиты и антраксолитов

Название, место отбора образцов	Влажность, 105/180 °С	Зольность	Содержание серы, общ./сульфидн.	Выход летучих, V ^{daf}	Удел. вес, г/см ³	C ^{daf}	H ^{daf}	N ^{daf}	S ^{daf}	O ^{daf}	Н/С атомн.	N/С атомн.
Максовит массивный Максово	6,9/7,4	7,5	5,8/5,7	4,9	Н.д.	98,36	0,45	0,63	0,62	0,24	0,054	0,0055
То же	6,8/7,8	7,2	3,4/3,1	4,6	1,96	97,14	0,42	0,72	0,45	1,27	0,052	0,0063
То же	0,81/1,2	11,1	2,4/2,1	1,9	1,94	97,41	0,52	0,51	0,57	1,42	0,064	0,0045
То же	5,1/6,9	4,7	3,2/2,9	4,8	1,90	96,79	0,49	0,73	1,12	0,11	0,060	0,0065
То же	2,6/3,7	5,3	2,7/2,4	6,5	1,94	97,54	0,53	0,69	0,93	1,74	0,065	0,0061
То же, графитовидный	6,3/7,2	8,3	3,6/3,2	4,2	1,97	96,53	0,59	0,70	0,68	0,15	0,073	0,0062
То же, Шуньга	Н.д./1,1	9,6	4,0/3,5	3,5	1,89	97,16	0,59	0,69	0,64	0,92	0,073	0,0061
Шунгит, Шуньга	Н.д./1,6	10,2	4,0/2,9	3,6	1,90	96,79	0,54	0,76	1,22	0,69	0,066	0,0067
То же	Н.д./1,7	5,4	1,9/0,7	2,6	1,97	96,62	0,48	0,71	0,66	1,53	0,059	0,0063
То же	Н.д./1,6	8,4	2,1/1,5	2,6	1,92	96,95	0,56	0,75	0,72	1,02	0,082	0,0066
Лидит, Максово	2,9/3,4	1,2	0,3/0,1	1,6	2,12	98,30	0,34	0,58	0,32	0,44	0,041	0,0051
Кремнистый туф, Максово	4,1/5,4	1,1	0,2/0,1	2,1	2,08	98,42	0,33	0,51	0,18	0,58	0,040	0,0044
Сланец, Максово	2,8/4,0	4,7	3,6/3,3	3,2	1,93	98,69	0,31	0,51	0,35	0,14	0,037	0,0044
Алевролит Максово	8,1/8,5	6,9	4,3/4,3	4,8	2,0	96,92	0,31	0,69	0,53	1,55	0,038	0,0061
Туфоалевролит, Максово	2,4/3,1	4,1	11,8/10,8	8,3	Н.д.	97,53	0,39	0,52	1,06	0,50	0,048	0,0046
Антраксолит, Шуньга	2,4/3,3	1,2	0,5/0,3	1,9	1,97	97,53	0,64	0,78	0,34	0,71	0,077	0,0069
То же	5,4/6,1	1,1	0,1/0,1	2,0	1,91	97,52	0,66	0,81	0,33	0,68	0,079	0,0071
То же	Н.д./4,1	1,3	0,4/0,1	2,0	1,92	97,54	0,63	0,79	0,33	0,71	0,077	0,0069

Примечание. Деминерализация образцов и анализ выполнены в лаборатории химического анализа органического вещества (ВСЕГЕИ) М.В. Богдановой. Н.д. – данные отсутствуют; daf – в расчете на сухое вещество.

Таблица 15. Состав природных битумов и коксов, получаемых из дистиллятного крекинг-остатка нефти, вес. %

Название, место отбора	Состав ШВ					Н/С атомное
	С	Н	N	O	S	
Антраксолит низший, Квебек ¹	87,10	4,8	8,6	0,6	0,3	0,66
Антраксолит высший, Сёдбери ²	94,92	0,52	3,21	1,04	0,31	0,06
Кокс из крекинг-остатка (500 °С) ³	92,65	3,89	O + N = 2,75		0,57	0,55
Кокс, прокаленный при 900 °С ³	97,44	0,33	O + N = 1,67		0,56	0,04

Примечание. По данным работ: 1 - Успенский и др., 1964; 2 – Bell, Hunt, 1963; 3 - Сюняев, 1980.

Известно, что катагенез керогена сопровождается уменьшением величины Н/С. Как правило, это отношение связано корреляционной связью с другими соотношениями: О/С, N/С. На этом основании построена классификация природных битумов (известная, диаграмма Ван Кревелена в координатах Н/С, О/С). Для древнего ОВ такие диаграммы не всегда информативны, поскольку возможно вторичное окисление ОВ, а также из-за низкой точности определения кислорода. Сохранность азота в составе ШВ позволяет использовать

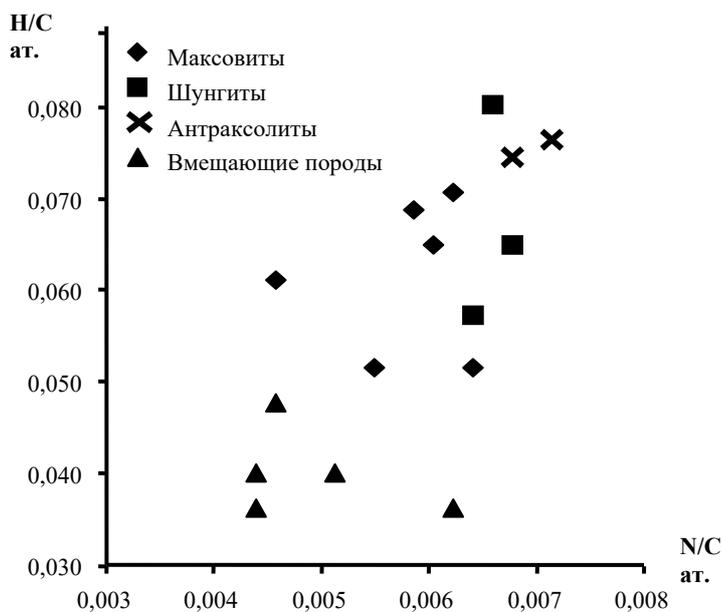


Рис. 17. Атомное отношение Н/С и N/C ШВ максовитов, шунгитов, антраксолитов и вмещающих пород

координаты Н/С и N/C (рис. 17). В этих координатах ШВ пород отличается от антраксолитов, хотя между ними существуют плавные переходы и даже, в ряде случаев, наблюдается полная идентичность. Это свидетельствует о существовании разновидностей пород, содержащих только миграционное ОВ; переходный по составу тип ШВ указывает на присутствие смешанного ОВ; ШВ с низкими значениями Н/С и N/C можно отнести к остаточному (истощенному) керогену. В залежах максовитов породы с высокими значениями Н/С и N/C приурочены к центральным частям; где содержание ШВ существенно больше, чем на периферии (см. раздел «Месторождения максовитов и шунгитов»). В купольном типе месторождений максовитов миграционное ШВ присутствует в нескольких формах: это секущие прожилки антраксолита, пленки серебристого графитоподобного ШВ, прожилки кварц-пирит-шунгитового состава, миндалины того же состава, прожилково-струйчатые выделения в

цементе брекчированных разновидностей максовитов и на краях обломков пород, в виде своеобразных зон пропитки.

Изотопный состав углерода

Первое определение $\delta^{13}\text{C}$ антраксолита месторождения Шуньга выполнено в 1941 г. Б.Ф. Марфи (Rankama, 1948), затем в 1948 г. К. Ранкама опубликовал результаты анализа антраксолита того же месторождения и данные о $\delta^{13}\text{C}$ метеоритов, изверженных пород, карбонатов, горючих сланцев, нефти, природного газа, животных и растений. Сделан вывод о том, что ШВ образовано при участии организмов, а шунгиты (антраксолиты) являются продуктом катагенеза ОВ сланцев. В 1953 г. В. Мармо (Marmo, 1953) получил значения $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ для «черного шунгита с серым блеском и пластинчатой трещиноватостью» и «черного шунгита без блеска, более хрупкого, чем первый образец» из месторождения Шуньга. Исследование В.А. Васильева с соавторами (Шунгиты Карелии., 1975) выполнено на 13 образцах, среди которых «жилые миграционные шунгиты, шунгитовые породы второй и третьей разновидностей (по классификации П.А. Борисова), отобранные из разных месторождений и с разных стратиграфических горизонтов». Констатируется, что изотопный состав углерода шунгитоносных пород и антраксолитов весьма непостоянен, углерод стратифицированных пород по сравнению с антраксолитами имеет более тяжелый изотопный состав, нижние по стратиграфическому уровню горизонты заонежской свиты обогащены изотопом ^{13}C . Большой фактический материал получен в 1984 г. Л.П. Галдобиной с соавторами в Химическом институте им. М. Планка (Галдобина и др., 1984). В последние годы в России и за рубежом появились новые определения изотопного состава углерода ШВ (Buseck et al., 1997; Melezhik et al., 1999). Имеющиеся к настоящему времени материалы позволяют определить основные причины фракционирования изотопов углерода, оценить связь $\delta^{13}\text{C}$ с вещественным составом пород и ШВ, выявить природу ШВ углеродистых базальтов и рассчитать средние значения $\delta^{13}\text{C}$ для отдельных горизонтов и свит (Органическое вещество..., 1994).

Изотопные данные, полученные за последние 10 лет в известных лабораториях Германии, США и Англии (Галдобина и др., 1984; Buseck et al., 1997; Melezhik et al., 1999) для пород заонежской свиты и антраксолитов, приведены в табл. 16. Не все антраксолиты по $\delta^{13}\text{C}$ контрастно отличаются от шунгитоносных пород. Легкий и относительно тяжелый изотопный состав углерода имеют как антраксолиты, так и породы разных типов месторождений и с разным содержанием ШВ. На этом основании ШВ, имеющее относительно тяжелый изотопный состав углерода, можно отнести к истощенному керогену; со средним и легким изотопным составом углерода – к смешанному типу исходного ОВ; ШВ вмещающих пород, имеющее $\delta^{13}\text{C}$, близкое к антраксолитам, следует относить к миграционному ОВ, а породы, его содержащие, – к древним коллекторам углеводородов. Очевидно, что миграционное ОВ разных месторождений первоначально могло иметь и разный углеводородный состав, частично оно могло быть газообразным.

Таблица 16. Средние значения $\delta^{13}\text{C}$ для максовитов, шунгитов, вмещающих пород и антраксолитов

Порода, месторождение, горизонт	$\delta^{13}\text{C}$, ‰	Количество определений
Шунгитоносные породы		
Максовит, Максовское, 6	-26,42	7
То же, 7	-37,16	1
То же, 9	-39,50	1
Максовит, Зажогинское	-26,54	4
Шунгит, Шуньгское	-37,07	4
Максовит сажистый, Декнаволок	-43,3	2
Вмещающие породы:		
Лидит, Шуньгское	-33,34	3
Туфоалевролит, Максовское	-25,92	4
Доломит, Шуньгское	-37,06	4
Антраксолиты		
Максовское	-27,08	3
Зажогинское:	-29,41	5
Шуньгское	-37,36	4

Шунгиты и антраксолиты Шуньгского месторождения имеют более легкий изотопный состав углерода, по сравнению со многими известными докембрийскими пиробитумами (табл. 17). Образцы максовитов с сажистым ШВ, отобранные из зоны контакта с силлами габбро-долеритов Декнаволок, Кочкома) имеют очень низкие значения $\delta^{13}\text{C}$ (-43,3‰). Внешне породы похожи на природный кокс, в них имеются пустоты с размером 0,1–1 см, заполненные рыхлым, пачкающим руки шунгитовым веществом, которое первоначально могло быть газообразным.

Таблица 17. $\delta^{13}\text{C}$ нижнепротерозойских пиробитумов (Mancuso et al., 1989; McKirdy, Imdus, 1992)

Формация, месторождение	Возраст, млрд. лет	$\delta^{13}\text{C}$, ‰
Ганфлинт, Онтарио	2,0–1,8	-32,2 ± 0,2
Байвэбик, Миннесота	2,0–1,9	-34,6 ± 0,5
Онвэйтин, Онтарио	1,9	-31,5 ± 0,5
Мэтайенд, Онтарио	2,4–2,15	-32,6 ± 1,2
Мичигамм, Мичиган	2,0–1,9	-31,1 ± 0,4
Францевиль, Габон	~2,0	-21,0 ± 46,0

Структура шунгитового вещества

Известно положение о том, что на заключительных стадиях углефикации ОВ стираются различия, характеризующие его исходный тип. Тем не менее, по данным И.И. Аммосова (1987), глубина преобразований зависит как от типа исходного ОВ, так и от внешних условий. Я.Э. Юдович и М.П. Кетрис (1988) считают, что существует «структурная память» даже в несовершенных графитах. Степень углефикации исходного ОВ в максовитах находит отражение в оптических, рентгеноструктурных и других физических параметрах ШВ, в особенностях его структуры.

Структура ШВ определяется на двух уровнях – на молекулярном и надмолекулярном. Молекулярная структура характеризуется формой и внутренним строением макромолекул, зависящих от химического взаимодействия атомов углерода, как основы ШВ, и других элементов, прежде всего гетероатомов Н, N, S, O, а в ряде случаев V, Ni, As, Cu и др. К молекулярному уровню организации вещества относят также характер межмолекулярного взаимодействия. Надмолекулярная структура описывает форму и размеры первичных и вторичных (высших) структурных частиц, их физическое состояние (аморфное, кристаллическое).

Молекулярная структура ШВ исследована рентгеноструктурным методом, сканирующей трансмиссионной электронной микроскопией, методом нанодифракции электронов (Шунгиты Карелии..., 1975; Усенбаев и др., 1977; Buseck et al., 1985; Ковалевский, 1986, 1994; Сафронов и др., 1988;) и другими методами.

Как уже было отмечено в главе 1 (раздел «Экскурс в раннюю историю открытия, изучения и практического использования шунгитоносных пород»), 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. По В.В. Ковалевскому (1994), ШВ всех форм проявления делится на 2 вида: некристаллическое изотропное, у которого кольца электронограмм размытые, и некристаллическое анизотропное – кольца не сплошные и стянутые в дуги. По расчетам, молекулярная структура ШВ может быть представлена плоскими и изогнутыми графитоподобными сетками, хаотически смещенными относительно друг друга (Алешина и др., 1998), при этом часть узлов в сетках вакантна.

Размытая линия рефлекса 002 ШВ характерна для многих природных и технических углеродсодержащих веществ – углей, горючих сланцев, битумов, коксов. Большая ширина этого рефлекса объясняется дифракционными эффектами, возникающими из-за малых размеров областей когерентного рассеяния,

искажениями в решетке и дефектами в структуре. Искажения не исчезают даже у коксов при температуре обработки 1200–2000 °С. Предполагается (Yen et al., 1961; Саранчук и др., 1985; Королев, 1989), что на высоких стадиях углефикации ОВ помимо графитовой фазы существуют низкоупорядоченная и труднографитируемая (основная) фазы; первую из них связывают по происхождению с углеводородными структурами алифатического ряда. Уширение дифракционного максимума (002) со стороны малых углов меньше, если доля нерегулярных боковых углеродных цепей по сравнению с регулярной (ядерной) частью меньше.

В ШВ по данным рентгеноструктурного анализа также можно выделить фазы углерода с различной степенью упорядоченности (Сафронов, Германов, 1988). Так, в антраколите из месторождения Шуньга 40% углерода имеет $d_{002} = 3,45 \text{ \AA}$, 33% – $3,55 \text{ \AA}$, а 27% приходится на так называемую «случайную сетку».

При расчетах молекулярной структуры исходят из предположения, что ШВ состоит только из атомов углерода. Действительно, по данным микронзондовых определений часть малых элементов образуют самостоятельные минеральные фазы. Однако характер их распределения в ШВ свидетельствует о том, что они появились, скорее всего, за счет элементов, входящих в состав ОВ. Кроме того, постоянное присутствие в ШВ гетероэлементов (H, N, S и O) позволяет предполагать, что они в том или ином виде входят в молекулярную структуру ШВ. Следовательно, существование вакансий в структуре ШВ, гофрированность сеток, наличие труднографитируемой фазы углерода можно увязывать с присутствием в исходном веществе алифатических УВ, гетероатомов и металлоорганических соединений, например, порфиринов V, Ni и др.

Разнообразие молекулярной структуры ШВ можно интерпретировать как следствие присутствия в исходном веществе различных фракций – ароматической, нафтовой, парафиновой и т.п. Для примера в табл. 18 приведены некоторые характеристики антраколитов п-ова Суйсарь и месторождения Шуньга. Первый из них имеет натечную форму и встречается в жеодах среди шаровых лав, второй – жильную форму. По геохимическим характеристикам (Филиппов и др., 1983) исходное ОВ антраколита п-ова Суйсарь отнесено к легким углеводородным фракциям (к пиронафтоидам), антраколит из м-ния Шуньга – к тектонафтоидам, для которых исходное ОВ, вероятно, содержало много асфальтово-смолистых веществ. Большая дефектности структуры суйсарского антраколита объясняется более высоким содержанием алифатических углеводородов в исходном составе ОВ.

Таблица 18. Рентгеноструктурные параметры антраколитов, имеющих разное содержание примесных элементов

Показатель	Суйсарь	Шуньга
С _{св} , %	98,75	98,03
d_{002} , Å	3,54	3,52
Степень упорядоченности в пакеты (I^{002} / I^{002})	4,6	6,0
Степень упорядоченности в слое (I^{002} / I^{10})	0,6	1,5
Степень дефектности структуры (I^{10} / I^{10})	3,6	1,7
Суммарное содержание элементов H, N, O, S (%)	1,23	2,46
Суммарное содержание элементов V, Ni, Mo, As, U, Co (г/т)	61	1437

Примечание. Рентгеноструктурная диаграмма получена Н.А. Руоколайнен.

В истории изучения молекулярной структуры шунгитового вещества обосновывались различные модели: мелкодисперсного графита (Болдырев, Ковалев, 1937), графита (Kviescinska, 1968), турбостратная модель (Шунгиты Карелии..., 1975; Усенбаев и др., 1977; Khavari-Khorosani, Murchison, 1979; Шунгиты..., 1984), фуллереноподобной глобулы (Kovalevski et al., 1994). С помощью электронного микроскопа высокого разрешения П. Бусеку и Б. Хуангу (Buseck et al., 1985), а позднее В.В. Ковалевскому с соавторами (Kovalevski et al., 2001) удалось расшифровать структуру шунгитового вещества (рис. 18). В ней присутствуют два мотива: это короткие (4-6 нм), деформированные графитоподобные слои, сблокированные в изогнутые пачки, образующие подобие фрагментов изогнутых, перекрывающихся (незамкнутых) лент; другая часть вещества представлена существенно более короткими отдельными слоями, хаотично распределенными в пространстве между лентами. Подобная структура в основном близка структуре природных и техногенных коксов и стеклоглерода. Важно, что субпараллельные слои (ленты) не замкнуты, они как бы погружены или оторочены бахромой из менее структурно упорядоченного шунгитового вещества. Следовательно, можно говорить о гетерогенности структуры (Шунгиты Карелии..., 1975; Beny, Jehlicka, 1991), которая проявляется, например, в кинетических параметрах горения ШВ, в зависимости теплоемкости и других физических свойств от температуры нагревания антраколитов (Шунгиты..., 1984; Парфенева и др., 1994)*. Гетерогенность структуры хорошо наблюдаема на спектрах комбинационного рассеяния света (Beny, Jehlicka, 1991; Холодkevич и др.,

* Структурная гетерогенность шунгитового вещества пород обычно выше по сравнению с миграционными битумами (антраколитами), поскольку в породах могут одновременно присутствовать как остаточный протокероген, так и миграционное вещество.

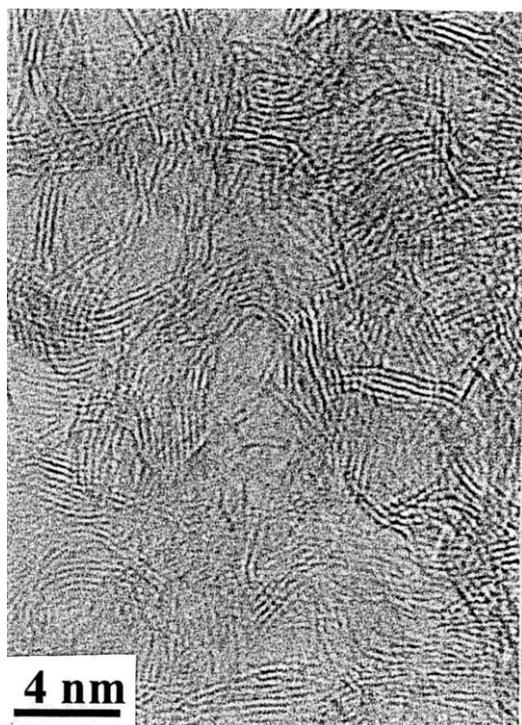


Рис. 18. Молекулярная структура шунгитового вещества. Длинные полосы – отдельные графитоподобные слои. Электронный микроскоп высокого разрешения (по: Kovalevsky, Melexhik, 2000)

подъема в диапазоне 800-1000 °С, уменьшается на два порядка по сравнению с начальной концентрацией (Касаточкин и др., 1978). На этом основании можно утверждать, что слабо упорядоченная часть шунгитового вещества термически менее стойкая.

ШВ относится к неграфитируемому, т.е. при нагревании без давления вплоть до 2800 °С оно не переходит в графит. Это свойство характерно для сапропелевого типа ОВ, для многих природных битумов и для конечных продуктов термической переработки нефти (кокса, сажи). К причинам неграфитируемости ОВ относят (Сюняев, 1980): высокую концентрацию дефектов в структуре ОВ вплоть до заключительных стадий апокатагенеза, обусловленную особенностями полимеризации алифатических УВ; высокую концентрацию гетероэлементов, особенно кислорода, создающих структурные дефекты и прочные мостиковые связи между графитоподобными сетками; присутствие некопланарных структурных элементов, например, искаженных плоскостей конденсированных ароматических колец за счет включенных гетероциклов, нафтеновых и парафиновых структур.

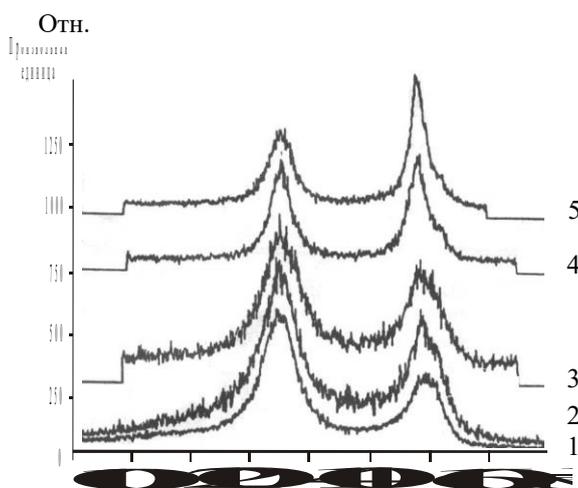


Рис. 19. Спектры КРС антраколита при различных температурах обработки в инертной атмосфере (по: Березкин и др., 2000):

1 – 20 °С, 2 – 500 °С, 3 – 1000 °С, 4 – 2000 °С, 5 – 2700 °С. Кривые смещены по вертикальной оси

1993; Юшкин, 1994; Березкин и др., 2000): в спектрах антраколита две полосы – с максимумом около 1580 см⁻¹ и 1350 см⁻¹, полосы широкие (ширина на половине максимума около 75 см⁻¹). Первый максимум близок к графитовой полосе (1578 см⁻¹), второй совпадает с полосой, характерной для слабоупорядоченных природных и искусственных углеродных материалов (стеклоуглерода), и интерпретируется как линия дефектов. Отношение интенсивностей второй полосы к первой (1,6) очень высокое (Beny, Jehlicka, 1991), судя по площади максимумов, аморфная фаза углерода преобладает. Температурная обработка антраколитов ведет к изменению соотношения интенсивностей основных полос (рис. 19); при 2000 °С они становятся, примерно, близкими по амплитуде (и площади); при более высокой температуре высокочастотная полоса становится преобладающей, а ее ширина – значительно уменьшается (Березкин и др., 2000).

Дефектность структуры шунгитового вещества определяет очень высокую концентрацию парамагнитных центров (до 4·10¹⁹ спин/г) (Касаточкин и др., 1978; Органическое вещество..., 1994), сравнимую только с сажей, полученной из углеводородов (Masterov et al., 1994). С высокой долей вероятности можно утверждать, что дефектность структуры в основном обусловлена относительно слабо упорядоченным веществом антраколитов. Действительно, расчетные значения L_a и L_c графитоподобных структурных единиц, получаемые по данным рентгенографии (Усенбаев и др., 1977; Khavari-Khorosani et al., 1979), при нагреве антраколитов начинают слабо увеличиваться лишь при температуре около 850 °С (L_a) и 1400 °С (L_c). В то же время количество парамагнитных центров постоянно уменьшается до T = 800 °С, а затем, после небольшого

При изменении внешних условий меняется и молекулярная, и надмолекулярная структура ШВ. Например, на контакте максовитов с телами габбро-долеритов повышается степень графитации и анизотропия ШВ, появляются сажистые и коксообразные породы (Михайлов, Купряков, 1985; Фирсова, Якименко, 1985). Измерения, выполненные с помощью электронного микроскопа ЭМ-125 (табл. 19) на тонких сколах максовитов на просвет и методом дифракции электронов, показывают, что мощность зоны теплового влияния силлов составляет 1,6–2,0 м. Это воздействие отражается и на ряде других свойств ШВ и пород в целом (Филиппов и др., 2002). Следовательно, структурное состояние ШВ, даже в пределах одного месторождения максовитов не постоянно. Структура ШВ зависит также от характера его связи с минеральной фазой пород. Отмечается (Ковалевский, 1986), что ШВ, находящееся на поверхности алюмосиликатов, более упорядочено по сравнению с ШВ,

встречаемым на поверхности кристаллов кварца, что отражает особенности взаимодействия ОВ с водными алюмосиликатами и с водным кремнеземом на коллоидной стадии их развития (Филиппов и др., 2000).

Таблица 19. Структурные параметры углерода максовитов в области влияния силлов габбро-долеритов

Место отбора образца	d_{002} , Å	Надмолекулярная структура
Вне зоны влияния силла	3,52	Глобулы
На удалении 1,6 м от кровли силла	3,50	Глобулы, слои
На удалении 0,2 м	3,47	Глобулы, слои
Непосредственно на контакте с силлом	3,42	Глобулы, пакеты слоев

Примечание. Измерения выполнены В.В. Ковалевским.

На Максовском месторождении визуально выделяются матовые и графитоидные породы. Значение d_{002} ШВ для первых обычно около 3,52 Å, для вторых – 3,43–3,47 Å. Графитоидные породы частично имеют глобулярную, частично – пачечную надмолекулярную структуру ШВ с повышенной анизотропностью, только в эти породах обнаружены полиэдры (Ковалевский 1994). Области проявления графитоидных пород удалены от интрузий, а их состав, за исключением более высокого содержания ШВ, практически не отличается от матовых разновидностей. Предполагается, что повышенная структурная упорядоченность ШВ графитоидных максовитов связана с проявлением аномально высоких пластовых давлений, сопровождающих катагенез ОВ*.

Надмолекулярная структура ШВ изучена оптическими и электронно-микроскопическими методами, в том числе с использованием ионного травления, высокочастотного травления кислородной плазмой, термического окисления (Волкова, Богданова, 1985; Ковалевский, 1986; Голубев, 2001). ШВ пород по микроскопическим признакам сходно с коллоальгинитом или сорбомикстинитом горючих сланцев (Волкова, Богданова, 1985). Основные разновидности надмолекулярной структуры – глобулярная, пачечная и чешуйчатая.

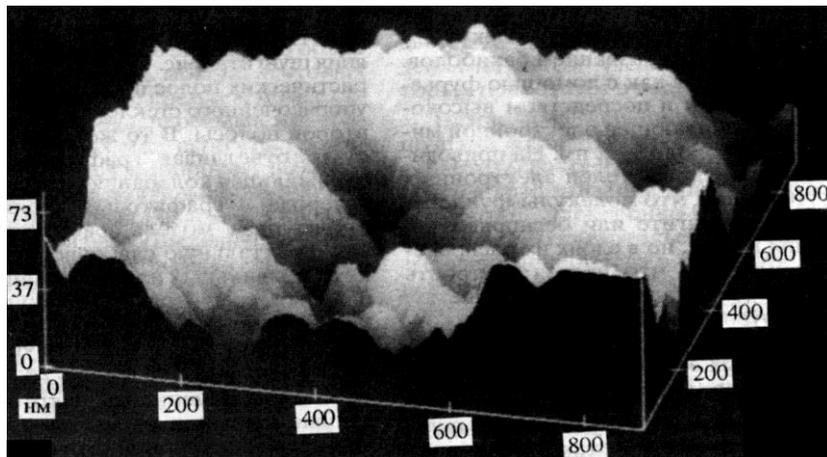


Рис. 20. Глобулярная надмолекулярная структура антракосолита, месторождение Шуньга (по: Юшкин, 1994)

Форма глобул сферическая или эллипсоидальная, размеры – около 10 нм. Пачки ШВ имеют размеры до 2 мкм, чешуйчатые частицы – до 1 мкм. Иногда выделяют пленочную форму ШВ, присутствующую на крупных кристаллах минеральной фазы пород – слои толщиной 20–50 нм и протяженностью до 50 мкм. Наиболее часто встречаемая форма ШВ – глобулярная (рис. 20).

В исследовании Е.А. Голубева (2000, 2001) использовался сканирующий туннельный микроскоп ARIS-2200 и атомно-силовой микроскоп ARIS-3500. Изучена надмолекулярная структура антракосолитов из месторождений Шуньга, Загогино, Максово,

Чеболакша, Нигозеро. Выявлен более высокий уровень организации глобул: в цепочки (3-5 и более звеньев), которые располагаются либо параллельно, либо переплетаются, либо свернуты в кольца; в блоки с размерами 100-1000 нм; в агрегаты или в слои длиной около 1 мкм. Такая структура ОВ обычна для горючих сланцев и, в меньшей степени, для гумусовых углей. Она свидетельствует о наличии в исходном веществе гибких линейных участков молекул, способных под действием внутримолекулярных сил сворачиваться в клубки (закон минимизации внутренней энергии), а затем, при углефикации ОВ, превращаться в глобулы. Стадии развития глобулярной структуры изучены на многих примерах термального преобразования углей, нефти, битумов как в природных, так и в экспериментальных условиях. В процессе углефикации ОВ появляются сферические анизотропные образования, которые затем укрупняются (срываются) и образуют мозаичную структуру (мезофазу). Характер развития мезофазы сильно зависит от состава исходного ОВ, от присутствия гетероатомов, особенно кислорода и серы. При определенных условиях процесс образования мезофазы может приостанавливаться, например, за счет возникновения жестких мостиковых связей между слоями ароматических молекул. Все это ведет к замедлению и даже к остановке процесса графитации (Сюняев, 1980). Углеродсодержащие вещества с мезофазной структурой имеют характерные рентгено- и электронограммы. Их

* Необходимо констатировать, что структура ШВ шунгитоносных пород изучена несопоставимо хуже, чем антракосолитов. Уже было отмечено, что на протяжении длительного времени существовало мнение, что шунгитовое вещество пород и антракосолиты являются полными аналогами по составу, структуре, генезису и т.д. Преимущественное исследование антракосолитов обусловлено и тем, что они более удобным объектом, поскольку в большинстве случаев не требуется их деминерализация.

особенности наиболее ярко выражены у веществ (в том числе твердых) с жидкокристаллической структурой – это утолщение дифракционных колец, вплоть до появления разделенных между собой полудуг. Для всех природных битумов характерна структура с «правильным» расположением отдельных ее элементов.

По виду электронограмм (Ковалевский, 1986) антраксолиты заонежской свиты можно отнести к мезофазным веществам с дискообразными молекулами. Ширина полостей, выявленных И.Б. Волковой и М.В. Богдановой в ШВ методом травления сильными окислителями, составляет 0,08–0,16 мм, т.е. очень близка к размерам мезофазных структурных элементов природных и искусственных битумов (Америк, Платэ, 1989). Мозаичная структура шуньгского антраксолита, похожая на структуру *неразвитых коксов*, выявлена еще в 1979 г. (Khavari-Khorosani, Murchison, 1979) с помощью оптического микроскопа (отраженный свет, масляная иммерсия, николи скрещены) без травления поверхности аншлифа. Мезофазная структура ШВ определяет анизотропию многих его физических свойств (электрических, магнитных, оптических). Благодаря такой структуре срезы антраксолита, выполненные под разными углами к элементам его естественного залегания, могут давать самые разнообразные по форме и размерам структурные элементы, в том числе схожие со структурами гумусовых углей.

СОСТАВ ОСТАТОЧНЫХ БИТУМОИДОВ МАКСОВИТОВ И ШУНГИТОВ

Первое исследование экстрагируемых остаточных битумоидов шунгитоносных пород выполнено А.В. Сидоренко и Св.А. Сидоренко в 1971 г. (1971). Выход хлороформенного экстракта - 0,004–0,006%; в составе битумоида обнаружены бензольные кольца с парафиновыми цепочками средней длины, неуглеводородные компоненты представлены сложноэфирными соединениями, производными карбоновых кислот.

Мишунина З.А. с соавторами (1973) в 1973 г. выполнили исследование битумоидов А и С, экстрагированных из 13 образцов месторождений Шуньга и Максово. Количество битумоидов в расчете на ОВ от 0,06 до 0,96%. Спирто-бензольный экстракт преобладает над хлороформенным, т.е. более кислые битумоиды над нейтральными: их отношение находится в пределах 0,03–0,36 и лишь для отдельных образцов достигает 1. Более окисленному ШВ соответствует и более кислый состав битумоида А, что выражается, например, в соотношении углеводородов и асфальтенов, метано-нафтеновой и ароматической фракций. Выход битумоидов растет при увеличении содержания ШВ. В битумоиде А преобладает метано-нафтеновая фракция (до 81,5%), в большом количестве присутствуют кислородные соединения (алифатические эфиры).

В 1987 г. Е.Б. Бондарь и др. (1987) выполнили детальное исследование максовита Зажогинского месторождения: исследованы битумоиды А (хлороформенный экстракт), С (бензол-метанольный экстракт), В (бензольный экстракт при 300 °С и давлении МПа) и гидрогенизат, извлекаемый бензолом при температуре 380 °С и давлении 22–25 МПа (табл. 20). По мнению Дж. Ханта (1982), унимодельное распределение *n*-алканов битумоида А с максимумом у C_{15} характерно для катагенетически зрелого ОВ нефтематеринских пород, об этом же свидетельствует отношение низших изопреноидов к сумме содержания пристана и фитана (1,06) и отношение суммы пристан+фитан к сумме нормальных алканов C_{17} и C_{18} (1,46). Преобладание фитана над пристаном (0,81) рассматривается обычно как признак восстановительных условий накопления ОВ.

Битумоид С по сравнению с битумоидом А считается более сохранившимся из-за его лучшей связи с минеральной частью пород. Это подтверждается относительно меньшим содержанием низших изопреноидов – продуктов разрушения их высших гомологов (0,25), более высоким коэффициентом нечетности. В составе битумоида С обнаружены жирные кислоты C_9 – C_{24} , главным образом C_9 – C_{18} , максимальное содержание имеют четные гомологи C_{18} , C_{19} . Такой состав жирных кислот наиболее характерен для липидов низших водных организмов. По мнению Е.Б. Бондаря и др. (1987), изо- и антеизокислоты относятся к бактериальным «биологическим меткам». Сохранность ненасыщенных реакционно-способных кислот в ШВ объясняется низким уровнем их метаморфизма. Кислоты на ранних этапах накопления осадков прочно связываются в органо-минеральном комплексе и теряют свою реакционную активность, что способствует их сохранности в процессе бактериальной переработки ОВ и при катагенезе. Обнаружены и конденсированные УВ: фенантрен, антрацен, пирен, флуорантен, хризен, триофенилен, бензатрацен, нафтацен, в незначительном количестве – метиламещенные нафталины - все конденсированные соединения с количеством бензольных ядер не более четырех. В этом сказывается высокий уровень углефикации ШВ. В составе слабополярных гетеросоединений битумоида С идентифицированы азотсодержащие структуры ряда акридина, типичные для каменноугольного дегтя и высококипящих нефтяных фракций. В составе ароматических УВ битумоида В выделены соединения с изолированными бензольными ядрами – дифенил и его производные, в небольшом количестве обнаружены фенилциклогексан, метилфлуорен и др.

В гидрогенизате, как и в битумоиде В, основными являются ароматические УВ, преимущественно с изолированными бензольными ядрами: 3-этил- и 2-этилдифенил (~70% всех ароматических УВ). В незначительном количестве содержатся тетралин, нафталин, метилнафталины, метилтетралин, диметилнафталины, тетраметилтетралины и др. По данным ИК-спектроскопии, в гидрогенизате фиксируется присутствие С-О-С-группы алкилароматических простых эфиров. Особенности битумоидов, полученных в условиях мягкой термической деструкции ШВ, объясняются тем, что производные дифенила образовались при циклизации и последующей ароматизации исходных биогенных *n*-алкановых цепей.

Б. Мик и др. (Mucke et al., 1987) в 1987 г. изучили состав насыщенных УВ холодного экстракта и гидрогенизата. По мнению авторов, условия гидрогенизации позволяют «растворить» сингенетичные пириты и высвободить из них ОВ, законсервированное с момента отмирания древних сульфатредуцирующих бактерий. Изучен образец шунгита из месторождения Шуньга ($C_{орг} - 52,25\%$), содержащий сингенетичный глобулярный пирит. В составе *n*-алканов экстракта (табл. 21) преобладают короткие цепи, среди изопреноидов – пристан и фитан. Преобладание пристана над фитаном объясняется условиями накопления ОВ, которые близки к фациям пересыхающих водоемов. Резкое преобладание нормальных алканов над изопреноидами в гидрогенизате, по сравнению с «холодным» экстрактом, может свидетельствовать о том, что источники ОВ для них могли быть разными. В составе гидрогенизата обнаружены циклические алканы, это позволило авторам сделать вывод о том, что источником ОВ, заключенного в пирите, могли быть термоацидофильные бактерии. Среди полициклических алканов в следовых количествах зафиксированы стераны (C_{29}), которые ранее были обнаружены в кембрийских сланцах и в позднем кембрийской нефти Сибири (Бондарь и др., 1987). Их происхождение обычно связывают с цианобактериями или примитивными водорослями.

Таблица 20. Основные результаты битуминологического исследования максовита (Загогино) (Бондарь и др., 1987)

Показатель	Битумоид			
	А	С	В	Гидрогенизат
Выход на породу, %:	0,02	0,06	0,014	0,08
Нормальные алканы: содержание, %	Преоблад.	25,3	~3	~3
тип распределения в интервале $C_{12}-C_{24}$	Унимодальный max C_{15}	Бимодальный max C_{15}, C_{17}	Бимодальный max C_9, C_{17}	Унимодальный max C_{12}
коэфф. нечетности	1,17	1,22	–	–
Отношение: $\Sigma(i-C_{14}+i-C_{18})/\Sigma(i-C_{19}+i-C_{20})$	1,06	0,25	–	–
$\Sigma(i-C_{19}+i-C_{20})/\Sigma(n-C_{17}+n-C_{18})$	1,46	Нет данных	Нет данных	Нет данных
$i-C_{19}/i-C_{20}$	0,81	Нет данных	Нет данных	Нет данных
Ароматические УВ, %	Сл.	11,1 н-алкилбензолы C_{14}, C_{20}	Преобладает	Преобладает

Таблица 21. Состав «холодного» экстракта и гидрогенизата шунгита (Mucke et al., 1987)

Показатель	Хлороформ-метанольный экстракт	Гидрогенизат
Выход (мг/100 г)	0,3	3,9
Пристан/фитан	1,42	1,25
$n-C_{17}/i-C_{18}$	1,22	18,9
$n-C_{18}/i-C_{20}$	1,20	21,3

ароматических соединений. Состав битумоидов разных экстрактов во всех образцах подобен.

Итак, гетероатомы - азот, сера, кислород, битумоидов входят в состав углеводородов и других структурных единиц. Кислород входит в жирные кислоты), метиловые эфиры кислот алкилароматические простые эфиры. сохранилась. Азот включен в аминокислоты, в акридин и его производные. О вхождении азота в структуру ШВ свидетельствует состав остатка после жесткой гидрогенизации максовита (Бондарь и др., 1987): С – 97,3 %, Н – 1,5%, N – следы, (O+S) – 1,2% (исходное, до гидрогенизации, содержание С – 91,8%, Н – 1,3%, N – 1,0%, (O+S) – 5,9%). Снижение в ШВ содержания азота в процессе гидрогенизации с 1,0% до следовых концентраций говорит о том, что азотсодержащие соединения при температуре 380 °С полностью разрушаются.

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МАКСОВИТОВ, ШУНГИТОВ И ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД

В типичных горючих сланцах уровень содержания ряда малых элементов, как правило, существенно выше, чем в осадочных породах. Органическому веществу отводится важная роль в процессе накопления указанных «биофильных» элементов (Юдович, Кетрис, 1988; Юдович и др., 1994): концентрационная –

накопление живым веществом; барьерная – захват в диа- и катагенезе; средообразующая – создание восстановительных условий, способствующих переводу ряда соединений в труднорастворимые формы и «связывание» их в сульфидах, карбонатах, силикатах; транспортная – перенос в виде органо-минеральных комплексов в места седиментации. Представление об уровне концентрирования малых элементов в максовитах дает табл. 22. Ниже приведены более подробные сведения по некоторым элементам.

Таблица 22. Среднее содержание элементов в максовитах (n = 12)

Элемент	Среднее содержание, %	КК	Элемент	Среднее содержание, %	КК
C _{орг}	36 ± 10	36,3	Hg	0,79 ± 0,41	23,9
K	1,15 ± 0,39	0,5	Au	9 ± 3	9,0
Na	1,35 ± 0,79	0,8	As	39,3 ± 21,1	6,3
Fe	2,3 ± 1,5	0,6	Zn	655 ± 409	5,6
Mo	45 ± 10	22,3	Cu	121 ± 91	3,1
V	430 ± 200	3,6	Ni	263 ± 125	3,3
U	20 ± 6,6	5,9	Cr	275 ± 90	2,9
Se	7,7 ± 4,8	12,8	Th	2,8 ± 0,8	0,3
Sb	3,9 ± 2,1	3,9	La	18 ± 6,4	0,5

Примечание. C_{орг}, K, Na, Fe – в %, Au – в мг/т, остальные элементы – в г/т; n – количество измерений; КК-коэффициент концентрации по отношению к кларкам осадочных пород (Виноградов, 1979)

Ртуть

Среднее содержание ртути в типичных горючих сланцах – 0,5 г/т, пределы колебаний 0,1–1,6 г/т; в нефти и природных битумах – 0,17 г/т. Среди шунгитоносных пород минимальное содержание ртути характерно для изверженных пород (табл. 23), для типичных вулканогенно-осадочных (сланцев, туфов, туфоалевролитов) и для хемогенных пород (лидитов, доломитов, известняков). Примерно на порядок больше содержание ртути в максовитах и в антраксолитах, причем в кремнистых разновидностях максовитов ее больше по сравнению с карбонатными; в брекчированных и в слоистых породах содержание Hg уменьшается по сравнению с массивными породами. Намечается связь ртути с сульфидами. Сингенетичные пириты бедны ртутью (0,09 г/т), вблизи габбродолеритов или непосредственно в них содержание повышается до 0,39 ÷ 0,61 г/т, а пирит из цемента брекчированных максовитов уже содержит до 1,17 г/т что, несомненно, является следствием проявлением гидротермального процесса.

Значимые, но не очень высокие коэффициенты линейной корреляции между C_{орг} и Hg, имеют лишь массивные и слоистые шунгитоносные породы, соответственно 0,60 и 0,42.

Таблица 23. Содержание ртути в шунгитоносных породах заонежской свиты (Дербасова, Галдобина, 1986*, Филиппов и др., 1993)

Название породы, месторождение	Кол-во проб	Среднее содержание Hg (·10 ⁻⁶ %)	Содержание C _{орг} , %
<i>Шунгит</i> , Шуньга	2	78,1	70
Туффит, Загогино:	3	62,9	8,8–25,5
Лидит*	1	5,3	2,04
Брекчия лидита*	2	39	2,9
Доломит*	3	8,4	3,5
Известняк*	1	3,1	Н.д.
Туфоалевролит	1	3,9	9,4
Витрокластический туф*	1	1,1	6,0
<i>Максовиты</i> , Максово: горизонт б	822	34,9	24,4
кремнистые	461	39,0	28,5
карбонатные	106	29,8	24,8
массивные	196	41,6	30,8
сильно брекчированные.	90	35,4	26,0
слоистые	74	27,0	19,4
<i>Метасоматиты</i>	18	5,6	3,0
<i>Базальт</i> *	1	2,1	–
<i>Габбродолерит</i>	13	0,9	–
<i>Габбродолерит</i> на контакте с максовитом	3	2,4	–
<i>Антраксолит</i> (Шуньга, Максово и др.)	5	29,9	89–98,7

Молибден

Среднее содержание молибдена в горючих сланцах 50 г/т, в отдельных районах – 300–500 г/т, редко 3500 г/т. В них он связан как с ОВ, так и с тонкодисперсными сингенетичными сульфидами. В асфальтитах содержание молибдена составляет 100–1000 г/т, в нефти – 0,05–3,2 г/т в зависимости от доли смол и асфальтенов и от содержания серы; при увеличении в нефти тяжелой фракции до 62,5% уровень концентрации молибдена достигает 10,1 г/т (Пунанова, Чахмачов, 1992). Известные данные для шунгитоносных пород приведены в табл. 24. Связь ОВ с Мо не очевидна, хотя и существует тенденция увеличения его содержания при уменьшении зольности пород. Наблюдается обогащение пород в девятом горизонте Максковского месторождения и в шунгитах месторождения Шуныга, Высокое содержание зафиксировано в туффитах, перекрывающих седьмой горизонт, которые имеют также повышенные концентрации Cu, Ni, Cr, V, Pb, Ag, Zn, As за счет высокого содержания сингенетичных сульфидов. В антраксолитах уровень содержания молибдена более низкий (от 1,7 до 240 г/т). Интересно, что отличие между антраксолитом и шунгитом из месторождения Шуныга невелико (240 и 303 г/т), что указывает на близость состава исходного для них ОВ.

Таблица 24. Содержание Mo, V, Ni, Cu в шунгитоносных породах и антраксолитах заонежской свиты, г/т

Порода, месторождение, горизонт	Mo	V	Ni	Cu	V/Ni	Ni/Cu
Шунгит	303	877	315	122	2,8	2,6
Доломит	4,3	100	31	16	3,2	1,9
Туффит	100	3000	300	200	10,0	1,5
Максовит: 9 гор.	73	640	160	100	4,0	1,6
7 гор.	30	400	200	200	2,0	1,0
6 гор.	10	200	200	100	1,0	2,0
Туфоалевролит.	20	600	140	200	4,3	0,7
Лидит	10	174	–	–	–	–
Туфоалевролит	40	450	230	200	2,5	1,1
Антраксолит: Шуныга	240	580	980	36	0,6	27,2
Максово	11	Н.д.	260	220	–	1,2
Чеболакша	8,1	190	850	Н.д.	0,2	–
Суйсарь	1,7	Н.д.	21	Н.д.	–	–

Примечание. Н.д. – нет данных

Ванадий, никель

Считается (Юдович и др., 1994), что основная доля ванадия попадает в осадок из поровых и наддонных вод. Для черных сланцев разного возраста геохимический фон ванадия составляет 100 – 400 г/т, а содержание 800 г/т и более считается рудогенной аномалией. Шунгитоносные породы Карелии являются одним из примеров аномального концентрирования ванадия (см. табл. 24). В.И. Крыжановский (1931а) приводит содержание V_2O_5 в шунгите месторождения Шуныга, равное 1900 г/т. По данным Н.И. Рябова (1933а), в шунгитах этого месторождения среднее содержание V_2O_5 в золе составляет 0,58% (0,22% – на породу) с вариациями от 0,21 до 1,15%; в менее углеродистых породах среднее содержание 0,19%. Очевидна связь ванадия с органическим веществом. В работе Н.А. Орлова и др. (1934) выделены три группы малых элементов: 1) связанные с углеродистым веществом (Ni, Mo, V); 2) с минеральной основой сланцев (Ti, Cr, Co); 3) случайные примеси (Mn, Ba, W, Zr). Среднее содержание ванадия в антраксолите – 0,16%. Для V и Ni также установлена связь с миграционным ОВ, причем устойчивость связи выше для никеля. Содержание никеля в антраксолите – 0,12%, в шунгите – 0,075% (в расчете на ОВ). Таким образом, среднее соотношение V_2O_5/NiO для антраксолита равно 1,2, для пород – 3,7. Особенности распределения ванадия по основным стратиграфическим горизонтам шунгитоносных пород сходны с распределением Мо: верхние горизонты обогащены по сравнению с нижними (см. табл.24).

Никель в сапропелевом ОВ, как правило, содержится в меньших концентрациях, чем ванадий (Войткенвич и др., 1987). Предполагается, что он, как и ванадий, попадает в ОВ за счет порфиринового барьера на стадии диагенеза осадков путем замещения Mg и Fe в первоначальной молекуле хлорофилла. Пределы содержания Ni в горючих сланцах 6 – 1200 г/т.

В расчете на ОВ в шунгитах содержится до 0,075% Ni, а в антраксолите месторождения Шуныга – 0,12%. Н.А. Орлов и др. (1934) считают, что никель приурочен к той части ОВ, которая была способна мигрировать на незначительные расстояния. Действительно, антраксолиты, не имеющие такой четкой привязки к потенциальным материнским породам как на месторождении Шуныга, содержат никель уже на уровне 21 г/т (см. табл. 24). Значения Ni/Cu весьма показательны: в антраксолите месторождения Шуныга это отношение более 20, в то время как для всех других известных антраксолитов Карелии - не превышает 5, что подтверждает ранее сделанный вывод о том, что ОВ пород месторождения Шуныга является смешанным – первично-осадочным и миграционным.

Уран

В окислительной обстановке уран хорошо мигрирует (Смыслов, 1974) и, наоборот, концентрируется на восстановительных барьерах (сероводородном или глеевом). Сорбентами урана могут служить органические вещества и фосфор. По мнению А.И. Перельмана (1979), собственно биогенное накопление урана не играет существенной роли, его доля не превышает 3% от валового содержания в черных сланцах. Основная функция ОВ при осаждении урана – барьерная. Она обусловлена снижением миграционной способности урана при восстановлении его шестивалентных форм в четырехвалентные. Восстановительный процесс идет на поверхности твердой фазы «внутри уран-органических комплексов с участием спиртовых, карбонильных и карбоксильных групп, (...) образующиеся ... окислы и гидроокислы урана-IV находятся в нерастворимой форме в составе твердой фазы» (Андреев и др., 1964). Таким образом, «извлечение урана из придонных вод возможно только при совокупном действии поверхностно-активных (сорбционных) сил и окислительно-восстановительных реакций» (Юдович и др., 1990, с. 10). Я.Э. Юдовичем рассчитаны фоновые и аномальные концентрации урана для черных сланцев разного возраста: 4–25 г/т – геохимический фон, 25–40 г/т – аномалии, 40–55 г/т – сильные аномалии и более 55 г/т – рудогенные аномалии (Юдович и др., 1990). Средние медианные значения (субкларки) урана карбонатных черных сланцев – $10 \pm 1,9$ г/т, кремнистых – 13 ± 2 г/т, терригенных и туфогенных – 14 ± 3 г/т.

В максовитах и шунгитах вероятный уровень концентрации урана $13,4 \div 26,6$ г/т, т.е. близок к черным сланцам с терригенной и туфогенной минеральной основой (табл. 25). Шунгиты месторождения Шуньга ($S_{орг} - 65\%$) содержат уран до 87 г/т. Эти данные, однако, не следует считать свидетельством тесной связи $U - S_{орг}$. Статистические материалы (табл. 25) указывают на то, что характер распределения урана в шунгитоносных породах более сложный. Необычно высокие концентрации имеют лидиты и лидитоподобные породы из зоны развития метасоматитов, что, вероятно, связано с его перераспределением. Значимый коэффициент линейной корреляции (0,56) между U и $S_{орг}$ получен лишь для карбонатсодержащих пород, которые обычно приурочены к подошве пластов и слабо затронуты процессом брекчирования.

Таблица 25. Содержание урана в шунгитоносных породах Максовской залежи, г/т

Геологическая характеристика	Среднее	Ст. откл.	Кол-во анализов
Шунгиты	30,2	7,4	10
Максовиты массивные	9,4	5,1	117
Туфоалевролит	5,3	2,1	30
Максовиты брекчированные	7,2	4,3	102
Лидиты и лидитоподобные породы из зон метасоматоза максовитов	11,0	4,0	26
Карбонатсодержащие породы	4,8	2,2	91
Кремнистые породы	10,7	8,4	185

Примечание. Таблица составлена по рентгеноспектральным данным СЗГТУ, 1985 г. (Михайлов, Купряков, 1985)

Для пород с относительно малыми содержанием ШВ наблюдается связь $K-Th$ (коэффициент корреляции 0,74), что объясняется повышением в осадке доли терригенного материала. Резкие различия в содержании урана в пелитоморфных породах с относительно высокими значениями калия и в более грубозернистых породах позволяют считать, что гранулометрический состав минерального вещества (первично-глинистого), возможно, является одним из ведущих факторов накопления урана. Большинство типичных горючих и черных сланцев имеют отношение содержания тория к урану (Th/U) $\ll 1$. Аналогичные значения у всех шунгитоносных пород, в которых ШВ является первично-осадочным (см. табл.22).

Первичные закономерности распределения урана в шунгитоносных породах нарушаются в зонах контактового влияния габбро-долеритов, а также под влиянием процессов выветривания. Так, на Загогинском месторождении непосредственно под четвертичными отложениями выявлена зона мощностью 1,5–2 м с повышенной трещиноватостью. В ней содержание $S_{св}$, урана и калия равны, соответственно, 24,1%, 6,9 г/т и 0,99%, однако уже на глубине 2 м – 27,4%, 10,2 г/т и 1,8%, т.е. приповерхностное разрушение пород приводит к миграции подвижных элементов (U, K) и к окислению ШВ.

Селен

Селен – один из ведущих элементов, накапливающихся в черных сланцах на контрастных окислительно-восстановительных барьерах (Клер и др., 1987). В щелочной среде он ассоциирует с пиритом либо образует самостоятельные минералы (самородный Se, селенистая сера и др.). ОВ сорбирует гидроселенит – ион $HSeO_3^-$. Не случайно в обычных глинистых сланцах содержание Se составляет 0,3–0,6 г/т (Юдович, Кетрис, 1984), а в диктионемовых горючих сланцах Эстонии – в среднем 2,6 г/т (пределы колебаний 1,5–8,0 г/т) (Пукконен, 1989). В черных битуминозных сланцах содержание Se иногда превышает кларк осадочных пород в 1000 раз; в них он ассоциирует с U, V, Fe, Mo . Селен накапливается в породах, обогащенных остаточным ОВ.

Анализ шунгитоносных пород на селен проведен нейтронно-активационным (Филиппов и др., 1983) и экстракционно-флуориметрическим (Чаженгина и др., 1985) методами; чувствительность анализов – $1 \cdot 10^{-7}\%$

(табл. 26). Очевидна приуроченность повышенных концентраций селена к породам с алюмосиликатной основой, т.е. к первично-глинистому веществу. В доломитах, известняках, туфовых и кремнистых породах, в интрузивных породах содержание селена минимально. Не выявлена связь Se–C_{орг.}. Антраксолиты имеют малые концентрации селена. Не случайны также низкие концентрации селена в шунгитах месторождения Шуньга, в которых, и по другим признакам высока доля миграционного ОВ. Повышение концентраций селена в породах сопровождается увеличением содержания Zn, As, Sb, Co, Cu, Hg, Au.

Таблица 26. Содержание Se в шунгитоносных породах и битумах заонежской свиты

Порода, пачка, пласт, месторождение	Se, г/т	C _{орг.} , %	Кол-во анализов
Максовит, первая пачка, Максовское	10	33,0	7
Максовит, вторая пачка, 6 гор.	31 (12–79)	18–59	43
7 гор.	6,7 (1–28)	10–52	16
Максовит, вторая пачка *	5,4 (1,4–44)	42	4
Доломит*	0,3	~2	4
Лидит*	0,6	~3	4
Шунгитоносный карбонатный сланец*	0,9	~10	1
Шунгит, Шуньга*	7,7 (6,4–9,0)	65	3
Доломит	0,5	Н.д.	6
Известняк	2,6	15,9	2
Туффит	11,5	14,3	2
Сланец	5,5	18,8	1
Кремнистый туффит	2,4	Н.д.	1
Туфоалевролит, туф	1,2	8,0	5
Антраксолит	2,5 (0,2–6,9)	98	7
Габбро-долерит	0,5	Н.д.	6

Примечание. Звездочкой отмечены результаты анализов, взятые из работы: Филиппов и др., 1983, остальные – из работы: Чаженина и др., 1985. В скобках – пределы содержания.

Геохимические особенности антраксолитов

Формы проявления миграционного ШВ самые разнообразные. На месторождении Шуньга они встречаются в виде тонких линзовидных, быстро выклинивающихся скоплений, распределенных без всякой видимой закономерности и связи с определенным горизонтом, т.е. это жильные образования (фото 3). Типичные жильные формы проявлены во вмещающих доломитах и лидитах. В.М. Тимофеевым (1924) описаны

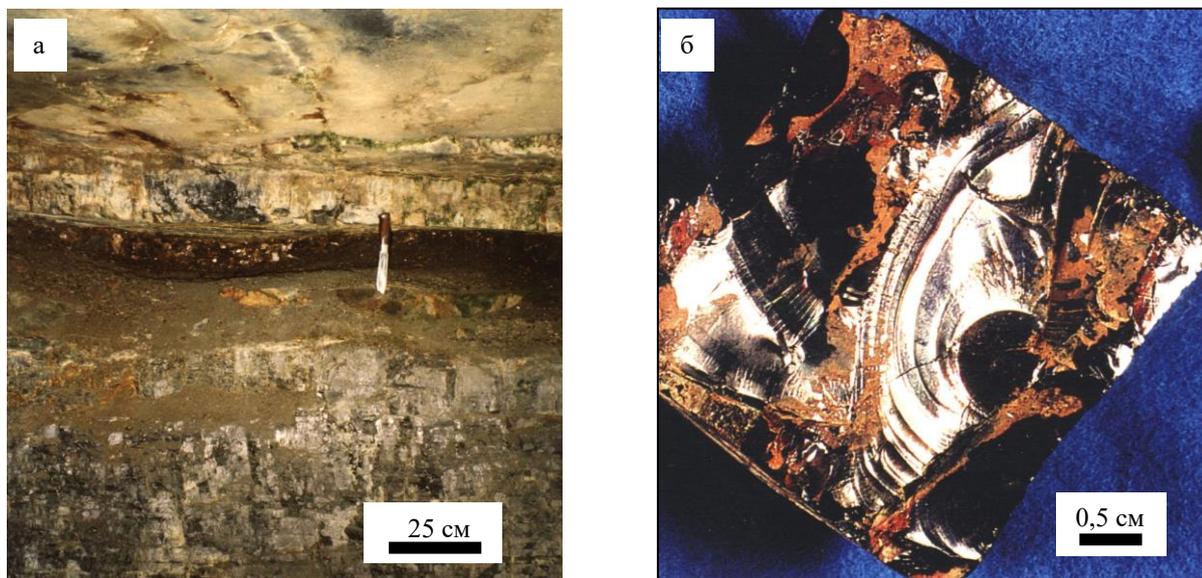


Фото 3. Высший антраксолит (тектонафтоид), месторождение Шуньга (фото В.А. Мележика):

а – субпластовая жила (темно-коричневое) между слоем доломита (светло-серое сверху) и шунгита (внизу), в шунгите видна конкреция доломита (острие ножа); б – антраксолит из субпластовой жилы, Ссв = 98,4%, желто-коричневый налет – пленки ярозита

концентрические скорлуповатые образования, выделенные из раствора или сформированные при возгонке ОВ. В проявлениях на мысе Педра Кара (Кондопожская губа Онежского озера) ШВ отлагалось после завершения

кристаллизации кварца, оно во всех деталях повторяет грани кварца; следующие порции ОВ дублируют все детали предыдущего поступления. Эти признаки объясняются тем, что ОВ было привнесено в жидком или газообразном виде и постепенно заполнило пустоты, жилы, миндалины. В.М. Тимофеев предполагает возможность существования даже нескольких фракций ОВ, обладающих разной способностью к фильтрации, а также считает, что состав УВ должен определять и химический состав ШВ.

Миграционное ШВ известно в максовитах Максовской залежи, возле дер. Чеболакша и в ряде других мест. Следы миграции ОВ наблюдаются в брекчированных максовитах: вокруг обломков обычны ореолы рассеянного углеродистого вещества, в цементе встречаются жеоды кварца, обрамленные пленкой антраксолита, трещины, залеченные ШВ. В ряде случаев обломки осветлены, а пространство между ними заполнено миграционным ШВ. Процесс брекчирования шунгитоносных пород шел, вероятно, под влиянием аномально высоких пластовых давлений (АВПД), развивающихся при пиролизе ОВ и выделении подвижных газовых и жидких углеводородов. Превышение давления над литостатическим вело к флюидоразрыву пород, а сама разрядка напряжений имела импульсный характер. Образующиеся трещины растут со скоростью, близкой к скорости звука, поэтому раскрытие трещин сопровождается явлением кавитации – образованием и схлопыванием газовых пузырьков, что вызывает ударные волны, высокие локальные давления и температуры (Неручев, 1986; Евик, Бочкарев, 1987). Этот процесс стимулирует генерирование УВ и дальнейшее образование трещин. О возможности такого процесса свидетельствуют остроугольные, с неровными краями обломки, нередко развернутые относительно друг друга.

Проявление миграции ОВ в шунгитоносных породах свидетельствует о том, что ОВ прошло этап развития, на котором кероген под действием тепла претерпевает глубокие структурные преобразования, в результате чего выделяются газообразные и жидкие УВ (главная фаза нефтеобразования).

По мнению В.А. Успенского и др. (1964), антраксолиты заонежской свиты являются нафтоидами, т.е. веществами, образованными в результате жесткой термической деструкции ОВ пород в условиях регионального и контактового метаморфизма. Среди нафтоидов выделяют пиронафтоиды, образованные при жестком тепловом воздействии на кероген, и тектонафтоиды, сформированные при более мягком воздействии. Они различаются между собой степенью дифференцированности по УВ составу.

Геохимическая характеристика антраксолита из месторождения Шуныга, который предположительно отнесен (Успенский и др., 1964) к недифференцированным α -нафтоидам, и антраксолита из миндалины суйсарских лав (п-ов Суйсарь), который относят к дифференцированным β -нафтоидам, приведена в табл.27. Предполагается, что α -нафтоиды содержали значительно больше асфальтово-смолистых веществ, чем β -нафтоиды

Большинство исследователей, изучавших Шуныгское месторождение, считает, что миграционное вещество образовано за счет керогена высокоуглеродистых пород. Действительно, миграционное вещество (антраксолит) и потенциальная материнская порода (шунгит) геохимически очень близки (см. табл. 27). На этом основании можно утверждать, что шунгиты в своем составе имеют большую долю миграционного ОВ, поскольку при пересчете содержаний малых элементов на ШВ различия с антраксолитом почти исчезают.

Таблица 27. Содержание элементов-примесей в нафтоидах с разной степенью дифференцированности исходного состава (Филиппов и др., 1983), г/т

С _{орг} , %, месторождение	V	Ni	Mo	Co	Zn	Th	U	As	Se	Hg
Антраксолит, 98,7%, п-ов Суйсарь	19	21	1,7	0,9	4,4	0,02	0,2	4,0	0,2	0,39
Антраксолит, 96,5%, Шуныга	561	980	240	20	260	0,2	2,6	220	2,9	0,31
Шунгит, 66,3%, Шуныга	850	315	303	31	28	3,1	45,0	425	7,7	0,78

Н.И. Рябов (1948) впервые высказал предположение об участии миграционного ОВ в формировании Шуныгского месторождения. По его мнению, ОВ перераспределялось в слое, скапливалось в сводах и верхних частях крыльев антиклинальных складок, при этом миграция УВ шла как в газообразной, так и в жидкой форме с последующей конденсацией в трещинах, пустотах и порах коллектора. Таким образом, миграция УВ – важное свидетельство развития ОВ, она способствовала перераспределению малых элементов между материнской породой и нафтоидами.

Еще одним признаком, указывающим на участие миграционного ШВ в формировании максовитов и шунгитов, может служить отношение содержания серы и углерода. Это отношение в массивных максовитах центральной части Максовского месторождения составляет 0,04 (средние данные по 672 определениям). Существенно, что отношение сильно меняется даже в пределах одной залежи, например, на периферии в слоистых породах оно уже равно 0,16. На месторождении Шуныга отношение S/C_{св} составляет 0,004. Корреляционная связь серы и углерода слабая ($r = 0,4$). Интересно, что при очень широком диапазоне вариаций изотопного состава серы пиритов заонежской свиты ($\delta^{34}\text{S}$ от -22,1 до +32,0‰ (Melezhik et al., 1999), в шунгитоносных породах интервал значения $\delta^{34}\text{S}$ сужается (от +8,0 до +32,0 с максимумом на +18,0‰). По данным А.М. Ахмедова (1995) на периферии Максовской залежи $\delta^{34}\text{S}$ пиритов +8,3 ÷ 8,8‰, в самой залежи – от 8,4 до 29,2‰.

ОСНОВНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАКСОВИТОВ И ШУНГИТОВ*

Свойства максовитов и шунгитов детально изучены при разработке технологий их промышленного применения на материале, отбираемом до 1962 г. на месторождении Шуньга, а затем на Зажогинском и Максовском месторождениях (см. раздел «Экскурсе в раннюю историю открытия, изучения и практического использования шунгитоносных пород» в гл. 1; Шунгиты Карелии..., 1975; Шунгиты..., 1984).

Плотность максовитов, шунгитов и вмещающих пород приведена в табл. 28. Между плотностью (d_n) максовитов (шунгитов) и содержанием в них ШВ существует сильная отрицательная корреляционная связь (коэффициент корреляции 0,85). Эмпирическое уравнение регрессии рассчитанное для массивных и брекчированных максовитов имеет следующий вид: $d_n = (d_{кв} - 0,8 C)$ кг/м³, где $d_{кв}$ – плотность кварца (2650 кг/м³), C – содержание углерода (относительные ед.). По нему можно приблизительно оценивать содержание ШВ в породе. Разброс точек на графике (рис. 21) обусловлен изменениями состава минеральной составляющей пород: при равном содержании ШВ более слюдястые породы имеют меньшую плотность по сравнению с кремнистыми разновидностями; плотность увеличивается также, когда в их состав входит туфовый и карбонатный материал.

Таблица 28. Плотность (объемная масса) шунгитоносных пород

Порода	Количество образцов	Плотность, г/см ³		
		от	до	ср.
Шунгиты (C _{св} 45-75%)	47	2,17	2,40	2,27
в т.ч. массивные	27	2,18	2,44	2,30
Слабо-брекчированные	20	2,20	2,35	2,25
Максовиты (C _{св} 20-40%)	114	2,23	2,45	2,31
в т.ч. массивные	28	2,31	2,45	2,37
трещиноватые	24	2,31	2,42	2,39
карбонатные туфы	24	2,53	2,80	2,67

Примечание. Данные Института геологии КарНЦ РАН и Карельской поисково-съёмочной экспедиции (Михайлов, Купряков, 1985).

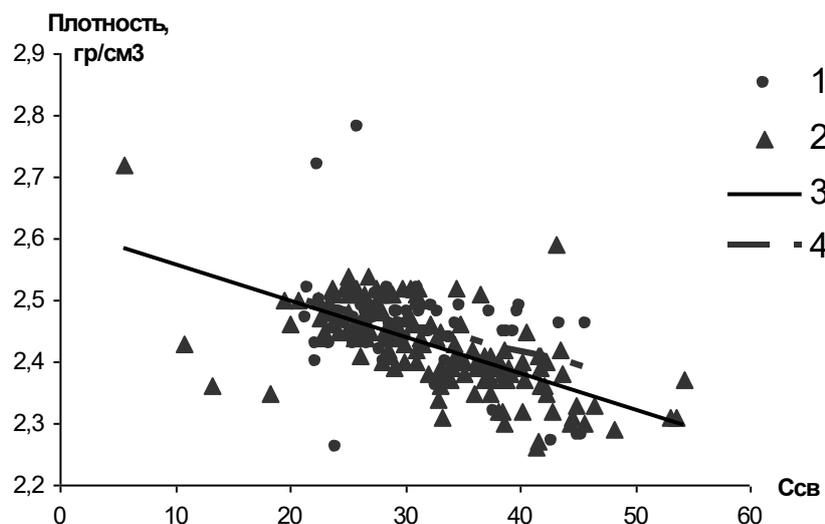


Рис. 21. Зависимость плотности максовитов от содержания шунгитового вещества (C_{св}):

1 – максовиты с массивной текстурой; 2 – максовиты с брекчированной текстурой; 3-4 – расчетная функция $d(C_{св})$, полученная методом наименьших квадратов: 3 – для брекчированных пород, 4 – для массивных

Для верхней части карьера Зажогинского месторождения средняя пикнометрическая плотность максовитов по данным измерений в толуоле (Дюккиев и др., 1986) составляет $2,44 \pm 0,03$ г/см³, средняя открытая пористость по бензолу $0,102 \pm 0,014$ см³/см³ и кажущаяся плотность $2,19 \pm 0,04$ г/см³.

Пористая структура и удельная поверхность максовитов и шунгитов, измеренные методом ртутной порометрии и объемного адсорбционного анализа (Горштейн и др., 1979) характеризуются следующими величинами (табл. 29). Микропоры с радиусами 0,5-0,7 и 1,0-1,4 нм имеют общий объем $5 \cdot 10^{-3}$ см³/г. Пример пористой структуры шунгита приведен на микрозондовом фото (рис. 22).

* Раздел подготовлен при участии Ю.К. Калинина.

Таблица 29. Объем пор, распределение их по эффективным радиусам и удельная поверхность шунгитов и максовитов (Горштейн и др., 1979)

Порода, месторождение	Размер зерен, мм	Суммарный объем пор, см ³ /г	Распределение пор по эффективным радиусам, Å			Удельная поверхность, м ² /г
			30-100	100-1000	10 ⁴ -5,8·10 ⁴	
Шунгит, Шуньга	0,25	0,039	0,003/7,9	0,025/65,8	0,010/26,3	0,285
Максовит, Загогино	0,25	0,1350	0,123/91,1	0,012/8,9	–	11,870

Примечание. Через дробь – объем пор, см³/г, и доля пор от суммарного объема, %.



Рис. 22. Микроструктура шунгита, м-ние Шуньга. Растровый электронный микроскоп SEM-501B (Philips), детектор отраженных электронов. Масштабная линейка равна 10 мкм. Светлое – минеральные включения, серое – ШВ, черное – поры (фото А.Р. Нестерова)

Удельная поверхность определялась по методу тепловой десорбции аргона (Дюкжиев, 1984). На кривых изотерм сорбции-десорбции паров воды максовита, предварительно термообработанного при 200 °С в течение 5-6 часов, наблюдается петля гистерезиса. Это объясняется частично капиллярной конденсацией сорбата в порах, формой пор, а также возможными необратимыми изменениями в структуре сорбента.

Водопоглощение, пористость, естественная влажность и прочность максовитов, отличающихся по текстурному признаку, приведены в табл. 30. Прочность максовитов сильно зависит от степени их выветривания. Так породы верхней части Загогинского месторождения имеют прочность 4490-680 кг/см².

Таблица 30. Среднее водопоглощение и пористость максовитов с различной текстурой (по: С.В. Купрякову, 1988)

Текстура	Водопоглощение, %	Пористость, %	Влажность, %	Прочность в водонасыщенном состоянии, кг/см ²	Прочность в сухом состоянии, кг/см ²
Массивные	0,4	5,4	0,45	1120	1180
Брекчированные	0,6	5,0	0,44	1440	1430
Слоистые	1,9	6,3	2,16	800	890

Магнитные свойства. Шунгиты и максовиты, благодаря диамагнитности ШВ, как правило, диамагнитны. Однако в ряде случаев их магнитная восприимчивость может достигать 50·10⁻⁶ ед. СГС, если в их составе присутствуют сульфиды. Локальное увеличение магнитной восприимчивости обычно наблюдается в непосредственной близости от силлов габбро-долеритов и базальтовых покровов.

Электрическое сопротивление максовитов и шунгитов изменяется от 0,1 до первых единиц Ом·м и в основном зависит от содержания в них ШВ, от текстурных особенностей и в меньшей степени от состава минерального вещества. По данным работы Ю.К. Калинина и А.П. Пунка (1984) связь проводимости (σ) с

содержанием ШВ описывается степенным уравнением $\sigma = 1,5 \cdot C_{св}^{1,87}$). При изучении проводимости пород нельзя их рассматривать просто как двухфазную систему, состоящую из проводящей фазы (ШВ) и диэлектрика (минеральное вещество). Это более сложная система, поскольку сохранилась тесная генетическая связь ШВ с минеральным веществом (ШВ нередко присутствует в виде пленок на поверхности кристаллов кварца и слюды), максовиты и шунгиты имеют криптозернистую структуру и достаточно равномерное распределение ШВ на микро- и макроуровне. Измерения проводимости максовитов Загогинской залежи на монолитных образцах с размерами 10 x 10 x 100 мм (Дюккиев и др., 1986) показали, что ее среднее значение равно 1066 ± 193 См/м, а на образцах из верхней трещиноватой и выветрелой зоны всего 280-790 См/м.

Некоторые *механические свойства* максовитов приведены в табл. 31. С увеличением плотности максовитов (с уменьшением содержания ШВ) наблюдается увеличение модуля Юнга, сдвига, всестороннего сжатия и уменьшение сжимаемости.

Таблица 31. Механические характеристики максовитов (Рожкова, 1984)

Месторождение (содержание $C_{св}$, %)	Динамический модуль упругости, $\cdot 10^{-5}$ кгс/см ²	Динамический модуль сдвига, $\cdot 10^{-5}$ кгс/см ²	Коэффициент Пуассона	Ударная вязкость, $\cdot 10^4$ Дж/м ²	Хрупкость, $\cdot 10^4$ Дж/м ³	Прочность на сжатие, кг/см ²	Сжимаемость, $\cdot 10^{-10}$ см ² /Н	Плотность, г/см ³
Максово (30)	0,31	1,40	0,22	2,25	58,3	1548	0,56	2,13-2,50
Максово (20)	0,51	2,58	0,11-0,20	2,22	58,3		0,44	2,59-2,67

Теплофизические свойства (табл. 32) максовитов изучены с помощью дифференциального dilatометра ДНТ-2 в вакууме при равномерном нагреве со скоростью 5 град/мин (Туполев, Дюккиев, 1984; Тяганова, Калинин, 1984). Характер теплового расширения при первом и втором нагреве может меняться в зависимости от минерального состава. Большие значения имеют разновидности максовитов с более высоким содержанием слюд, карбонатов и сульфидов. Для существенно кремнистых разновидностей максовитов в интервале температурного нагрева 500-600 °С наблюдается аномалия коэффициента теплового расширения, связанная с переходом α -кварца в β -кварц. Термостойкость максовитов в диапазоне температур 600-1000 °С зависит от содержания включений антракосолита и может быть увеличена за счет предварительной температурной обработки при 200 °С в течение 6-10 часов.

Таблица 32. Некоторые теплофизические свойства максовитов и шунгитов

Порода	Тепловое расширение	
	Диапазон нагревания, °С	Коэффициент расширения, 10^{-6} , град. ⁻¹
Максовит: 1-я термообработка 2-я термообработка	100-600	4,3-18,1
	100-600	2,8-17,6

Теплопроводность зависит от содержания ШВ и от минерального состава (Туполев, Дюккиев, 1984); для шунгитов она составляет 2,2, а для максовитов - 3,8 Вт/м²·°С. Зависимость теплопроводности от температуры нагрева образцов (интервал 25-400 °С) не является монотонной (рис. 23): сначала наблюдается рост, затем в интервале температур, примерно, от 150 до 250 °С (у максовитов) и до 340 °С (у шунгитов) наблюдается снижение теплопроводности, которая затем вновь монотонно повышается. Наблюдаемые максимумы обусловлены выделением из пород летучих – H₂O, CO, CO₂. Расчетная теплоемкость максовитов линейно зависит от содержания ШВ, для которого она оценена величиной 229 кал/(кг·К).

Радиоактивность шунгитов и максовитов определяется содержанием естественных радиоактивных элементов урана, тория и калия. Мощность экспозиционного излучения суммы естественных радиоактивных элементов, измеренная сцинтилляционными радиометрами, составляет 15-30 мкР/час с редкими повышениями до 45 мкР/час, и средними значениями 22 мкР/час. Радиационно-гигиеническая оценка максовитов выполнена на основании измерений радиоактивности пород в скважинах и в штучных пробах (Михайлов, Купряков, 1985). Измерения на штучных пробах дают следующее содержание радиоактивных элементов (табл. 33). Суммарная удельная активность максовита с максимальным содержанием радиоизотопов составляет 4,9 пКю/г (пикоКюри на грамм). В соответствии с «Основными санитарными правилами обеспечения радиационной безопасности», выпущенными Минздравом России в 2000 г., максовиты могут быть использованы в промышленности и в строительстве без ограничений.

Таблица 33. Вариации содержания естественных радиоактивных элементов в Максовской и Загогинской залежах максовитов, г/т (по: Михайлов, Купряков, 1985)

Элемент	от	до	Среднее
Уран	<3	7,8	2,8
Торий	<3	7,2	2,2
Калий, %	0,16	1,7	0,9

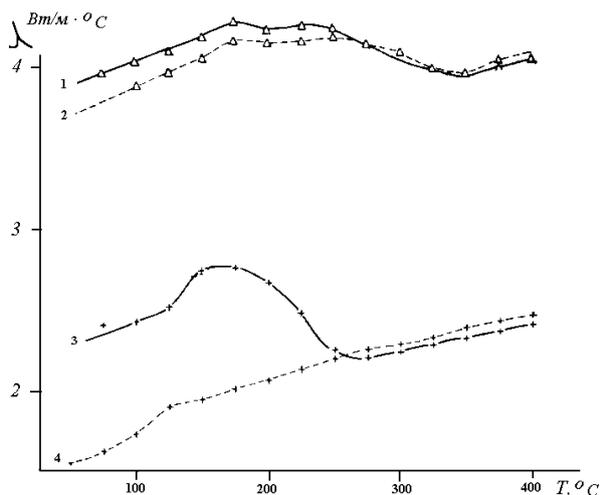


Рис. 23. Теплопроводность максовитов (1, 2) и шунгитов (3, 4) (Туполев, Дюккиев, 1984):

1, 2 – месторождение Загогино: 1 – без предварительной термообработки, 2 – после обработки; 3, 4 – месторождение Шуньга: 3 – без предварительной термообработки, 4 – после обработки

Химические свойства. При нормальной температуре шунгиты и максовиты имеют высокую стойкость к щелочам. При обработке плавиковой кислотой наблюдается практически полная деминерализация пород. Шунгитовое вещество относят к гидрофильным веществам (краевой угол смачивания антракосолита 86°). Гидрофильность объясняют наличием на поверхности ШВ активных кислотных групп; в среднем окисленная поверхность составляет около 30% удельной поверхности. Наличие в максовитах и шунгитах кварца и слюды является причиной гидрофильных свойств их поверхности, соответственно угол смачивания снижается при уменьшении ШВ.

Кинетические характеристики горения. Горение максовитов идет в интервале $450-680^\circ\text{C}$ (максимум при 590°C). Для сравнения максимумы горения антрацита и кокса располагаются соответственно на 610 и 680°C . Кажущаяся энергия активации ШВ равна $30,1 \pm 2,5$ ккал/моль, приведенная энергия активации $4,40$ ккал/моль. ШВ по реакционной активности к кислороду находится между антрацитом и коксом. Разброс величины кажущейся энергии активации в пределах верхней обрабатываемой части Загогинского месторождения от $19,2$ до $39,1$ ккал/моль, что объясняется вариациями молекулярной и надмолекулярной структуры ШВ. При размерах частиц дробленого материала более $0,15-0,20$ мм горение уже осложняется диффузионным фактором. Минеральная фаза максовитов при горении создает зольные прочные микрообласти, затрудняющие поступление кислорода.

УСЛОВИЯ КАТАГЕНЕЗА И МЕТАМОРФИЗМА МАКСОВИТОВ

Как уже отмечалось, шунгитоносные породы сложно изучать традиционными оптическими методами петрографии. Существует также проблема определения палеотемператур с помощью традиционных геотермометров. Криптозернистость максовитов и людиковитов исключает применение метода гомогенезации жидких включений в кристаллах, а неграфитируемость ШВ создает неопределенность оценок по его структурным характеристикам.

По литературным данным можно судить о температуре образования мозаичной структуры битумов, равной $200-300^\circ\text{C}$ [Сюняев, 1980]; битумоиды в игнимбритах переходят в высшие антракосолиты при $250-370^\circ\text{C}$ [Марченко и др., 1978]; антракосолитовая стадия углефикации битумов в гидротермальном процессе наступает при температуре около 360°C [Clayton, Wormald, 1986]; в лабораторных условиях – при $350-500^\circ\text{C}$ [Хант, 1972; Фиалков, 1979]. ОВ нефтей образует сферические частицы с анизотропной структурой, на рентгенограммах появляются дуги рефлекса 002, при $d_{002} \approx 3,47 \text{ \AA}$, что свидетельствует о формировании мезофазы со структурой, аналогичной жидким кристаллам. Нефтяной кокс при $250-400^\circ\text{C}$ изотропен, при $400-450^\circ\text{C}$ существует сферолитовая мезофаза, при $450-500^\circ\text{C}$ – объемная мезофаза. Соответствующие стадии развития ОВ в природных условиях идут при меньших температурах, поскольку помимо тепла воздействуют другие факторы, прежде всего давление. Так, для неграфитируемого ОВ значение $d_{002} = 3,44 \text{ \AA}$ достигается при 600°C , однако повышение давления до 6 МПа уменьшает эту температуру в $1,8-2$ раза [Горохов, 1973]. С.О.Фирсова [Фирсова и др., 1985] по эндо- и экзоэффектам термограмм ШВ оценивает предельную температуру катагенеза в $320-350^\circ\text{C}$.

Для выяснения физико-химических условий формирования рудных месторождений часто используют метод термоэкстракции ртути [Дербасова и др., 1979]. Он основан на известном свойстве соединений ртути переходить в летучее состояние при определенной температуре. Графики термоэкстракции ртути из шунгитоносных пород с разной минеральной основой приведен на рис. 24. Видны два максимума, относительная величина которых зависит от типа минеральной компоненты. Температура первого максимума находится в пределах $330-390^\circ\text{C}$, второй максимум характерен для пород с кремнистой основой (470°C) и с

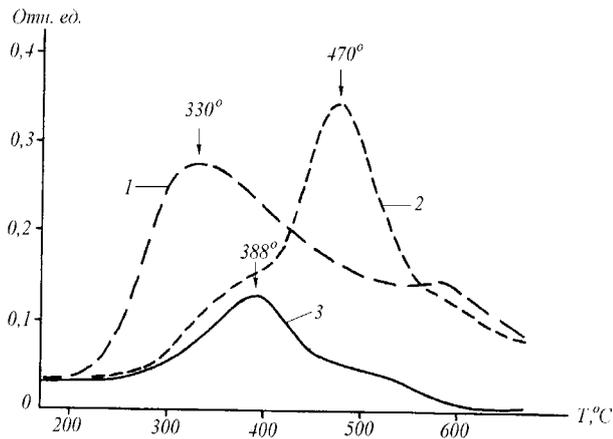


Рис. 24. Графики термоэкстракции ртути:

1 – максовит (скрытая бекчия); 2 – максовит массивный ($C_{св} = 28,5\%$, $SiO_2 = 56,9\%$); 3 – карбонатная порода с ШВ

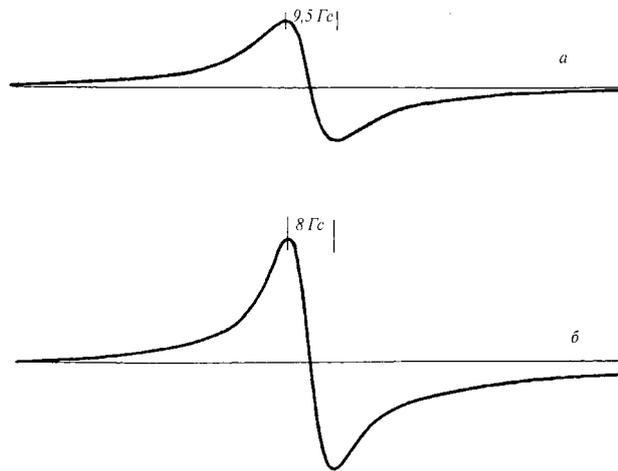


Рис. 25. Спектры ЭПР антракосолита из месторождений Шуньга (а) и Чеболакша (б)

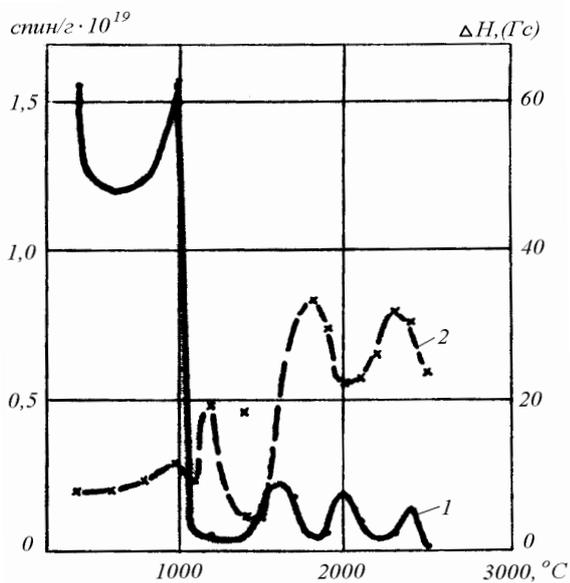


Рис. 26. Концентрация парамагнитных центров (1) и ширина резонансной линии (2) антракосолита месторождения Шуньга (Касаточкин и др., 1978)

высоким содержанием углерода, вероятно его появление связано с разрушением минеральной основы. Криптозернистость максовитов затрудняет высвобождение ртути, т.е. процесс идет при постепенном выгорании ШВ (область 500–700 °C) и перестройке кристаллической решетки кварца (550–580 °C). Предельная палеотемпература метаморфизма максовитов по кривым термоэкстракции таким образом составляет 360 ± 30 °C.

В качестве возможного геотермометра можно использовать метод ЭПР, поскольку количество парамагнитных центров (N), ширина спектральной линии (ΔH) и g-фактор зависят от температуры обработки, например, углей, битумов и т.п. [Виленкин, Бершов,

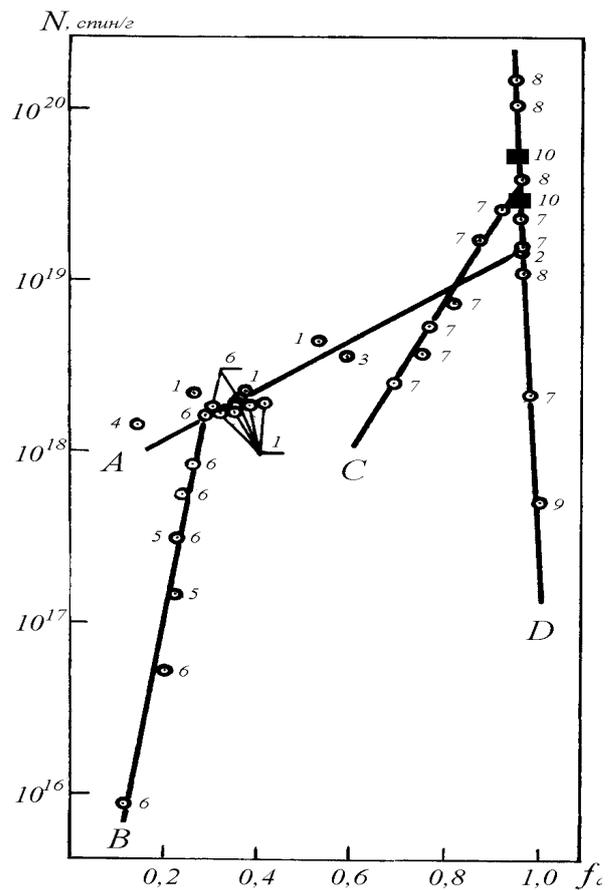


Рис. 27. Концентрация парамагнитных центров в зависимости от ароматичности различных природных и искусственных углеродов [Yen et al., 1961]:

1 – природные нефтяные асфальтены; 2 – кокс из нефтяного асфальтена; 3 – асфальтен месторождения Visbreaker Tar; 4 – гильсонит; 5 – смола из нефти; 6 – смола из асфальтена; 7 – угли с содержанием углерода от 77 до 97 %; 8 – сажа из УВ; 9 – природный графит; 10 – антракосолит месторождений Шуньга и Чеболакша (измерения С.П. Рожкова и Ю.В. Таланова)

1983]. Так, при переходе от буроугольной к антрацитовой стадии катагенеза каменных углей величина N плавно нарастает от $0,3$ до $70 \cdot 10^{17}$ спин/г, затем резко падает. Важно, что параметры ЭПР начинают меняться лишь при температуре, до которой ОБ было ранее нагрето. Сапропелевые угли на любой стадии метаморфизма характеризуются менее интенсивным и более широким сигналом ЭПР по сравнению с гумусовыми углями, поскольку их степень ароматичности всегда меньше. Широкий сигнал ЭПР часто обусловлен разорванными связями, а узкий – делокализацией не спаренных электронов в системе сопряжения по сеткам конденсированных ароматических структур. Онежские антракосолиты исследованы методом ЭПР в 1978 и в 1993 г.г. [Касаточкин и др., 1978; Органическое вещество..., 1994]. Форма спектров ЭПР шунгитов приведена на рис. 25. Значения N равно $4 \cdot 10^{19}$ спин/г (Шуньга), а при нагревании до 400 °С и 2800 °С снижается соответственно до $1,6 \cdot 10^{19}$ и $2,8 \cdot 10^{18}$ спин/г. Изменение N и ΔH начинается при температуре около 250 °С, хотя для ΔH они существенны только при 500 °С рис. 26. Зависимость N от коэффициента ароматичности ОБ (fa) для битумов, углей, сажи, кокса и т.д. (рис. 27) показывает, что N антракосолитов месторождений Шуньга и Чеболакша близко к ацетиленовой саже, несколько выше коксов, полученных из асфальтена при температуре 460 °С, значительно больше, чем у метаантрацитов и графитов ($2,2 \cdot 10^{18}$ и $0,5 \cdot 10^{18}$ спин/г). Видно, что $N(fa)$ для углей проходит через максимум ($2,5 \cdot 10^{19}$ спин/г) когда содержание углерода составляет около 94%. Таким образом, форма сигнала ЭПР, величина N и ΔH свидетельствуют о невысокой степени упорядоченности углерода, о присутствии разных типов делокализации электронов и о существовании вакансий в структуре ШВ.

В качестве критерия ароматичности ШВ можно использовать анизотропию диамагнитной проницаемости. У графитов высокая анизотропия диамагнитной проницаемости ($\Delta\chi$) объясняется тем, что составляющая χ по оси, перпендикулярной плоскости ароматических сеток, всегда значительно больше, по сравнению с составляющими в плоскости сеток: $\chi_z \gg \chi_x \approx \chi_y$. Величина χ_z графита [Кобранова, 1986] – $142 \cdot 10^{-7}$ CGS; $\chi_x = -22 \cdot 10^{-7}$ CGS; мера анизотропии графита $\Delta\chi = \chi_z - \chi_x = 122 \cdot 10^{-7}$ CGS. Диамагнитная проницаемость шунгского антракосолита равна: $\chi_x = 30,0$, $\chi_y = 29,5$, $\chi_z = 40 \cdot 10^{-7}$ CGS*, а $\Delta\chi = 10,2 \cdot 10^{-7}$ CGS. Это свидетельствует о разориентированности и фрагментарности графитоподобных сеток углерода и о том, что $fa < 1$.

МЕСТОРОЖДЕНИЯ МАКСОВИТОВ И ШУНГИТОВ

Тела высокоуглеродистых пород обнаружены в Онежской мульде: в районе д. Спасская Губа – Марциальные Воды, на о. Лычный оз. Сандал, возле д. Чеболакша, Шуньга, Толвуя, Фоймо-губа, Великая Губа, Лебещина и оз. Яндомозеро; самые восточные проявления высокоуглеродистых пород находятся в районе слияния рек Пажи и Кочкомы на восточном берегу Онежского озера. Наиболее южное из известных проявлений таких пород - о. Березовец. Ранг месторождения имеют три залежи, развитые по шестому горизонту Толвуйской структуры, с подсчитанными запасами различных категорий: Максовская – 30,2 млн. т, Зажогинская – 4,0 млн. т, Калейская – 20,0 млн. т. Разведано также и месторождение Шуньга, которое, правда, по современному законодательству попадает в охранную зону и не подлежит эксплуатации.

Максовское месторождение

Находится в 3-х км к юго-востоку от с. Толвуя. Разведка месторождения выполнена в 1982-1985 г.г. Карельской поисково-съёмочной экспедицией. В плане тело имеет эллипсоидальную форму с размерами 500×700 м, максимальная мощность тела 120 м. На месторождении примерно 14,3% объема пород залежи содержат $C_{св.} < 26\%$, 58,2% - 25-35% и 27,5% объема - более 35%.

Геологическая схема месторождения приведена на рис. 28. Антиклинальная бескорневая складка сформирована по шестому горизонту второй пачки шунгитоносных пород. Она слегка выгнута по простиранию Толвуйской структуры, частично срезана эрозией. Перекрывающие осадочные породы обрамляют ее и представлены туфоалевролитами, туфосланцами, реже туфопесчаниками и карбонатными породами. В строении месторождения принимают участие силлы габбро-долеритов - в западном и юго-западном крыле складки и дайка – в центре. Там, где в разрезе присутствуют силлы, углы падения крыльев складки крутые, а мощность шестого горизонта близка к нулю, в то время как в северо-восточном крыле складки, вблизи которого нет мощных вулканитов, падение пластов более плавное, а пережимы в шестом горизонте отсутствуют. Таким образом, в западном борту складки хорошо выражена краевая синклиналь. В северо-западной части купола находится тело карбонат-сланцевых метасоматитов по туфоалевролитам и карбонатным породам, подстилающим залежь. Локальное участие подстилающих пород в деформациях могло создать в них развитую систему трещин, то есть условия, благоприятные для последующего метасоматоза. Структурный план этой части складки подчеркивается телами фтанитов. В переходной зоне между Максовской и Калейской залежами картируется короткая антиклинальная складка, ось которой образует прямой угол с направлением простирания Толвуйской структуры.

Тело залежи сложено слоистыми, массивными, трещиноватыми и брекчированными разновидностями максовитов, а также породами с миндалевидными включениями. Распределение текстурных разновидностей в залежи имеет сложный характер (рис. 29). Массивные породы в основном приурочены к нижней и центральной частям купола. Наиболее пестрый состав разновидностей – в периферийных частях структуры. Верхняя часть залежи состоит преимущественно из кварц-шунгитовых брекчий. Степень брекчированности увеличивается к

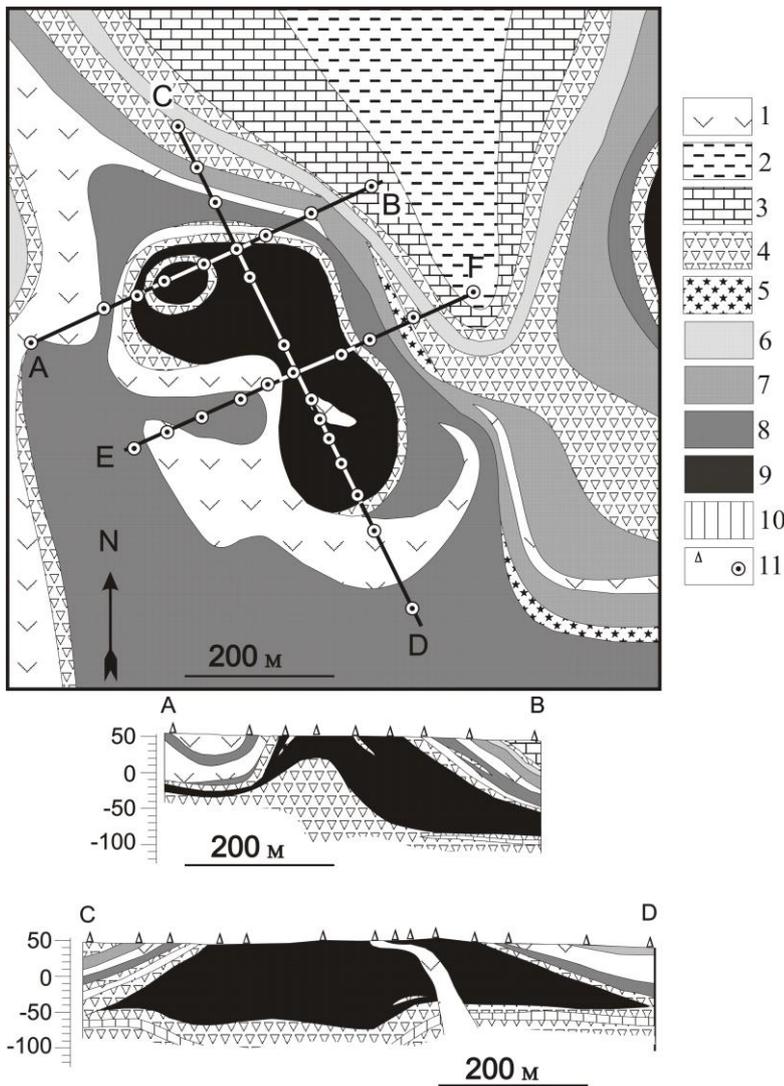


Рис. 28. Геологическая карта и разрезы Максковского месторождения шунгитовых пород (по: Купряков, 1994, с некоторыми изменениями):

1 - силлы и дайки габбро-долеритов; 2 - алевролиты; 3 - карбонатные породы; 4 - базальтовые туфы; 5 - кремнистые породы; 6-10 - горизонты шунгитовых пород соответственно 9-5; 11 - буровые скважины

верхним и периферийным частям постройки. Брекчированные породы в залежах преобладают, они составляют около 54% объем залежи. В центральной части отмечается максимальная мощность карбонатных пород. Слоистые разновидности встречаются только на участках выклинивания тела и в его подошве. «Краевые» брекчии встречаются вдоль верхних границ залежи. На уровне эрозионного среза преобладают брекчированные разновидности массивов. На глубине границы между массивными, скрыто брекчированными и трещиноватыми породами достаточно четкие. Кварц-шунгитовые брекчии имеют размытые границы, а миндалевидные включения развиваются по всем разновидностям массивов.

В теле залежи встречаются линзообразные будины различного состава, имеющих мощность до 10 м, они сложены существенно карбонатными породами подошвы залежи, слоистыми алевролитами, туфоалевролитами; их основная масса сосредоточена в донной части залежи. Основание залежи сложено также существенно карбонатными алевролитами и туфоалевролитами, в различной степени обогащенными ШВ, с прослоями известняков и доломитов. Их общая мощность в центре залежи достигает 30–40 метров, ее поверхность прихотливо волнистая. Нормальное переслаивание пород подошвенной части залежи нередко нарушается (рис. 30). В таких зонах слои интенсивно перемешаны, смяты, растащены и закручены. Фрагменты имеют прихотливые очертания, что свидетельствует о бывлом пластичном состоянии вещества.

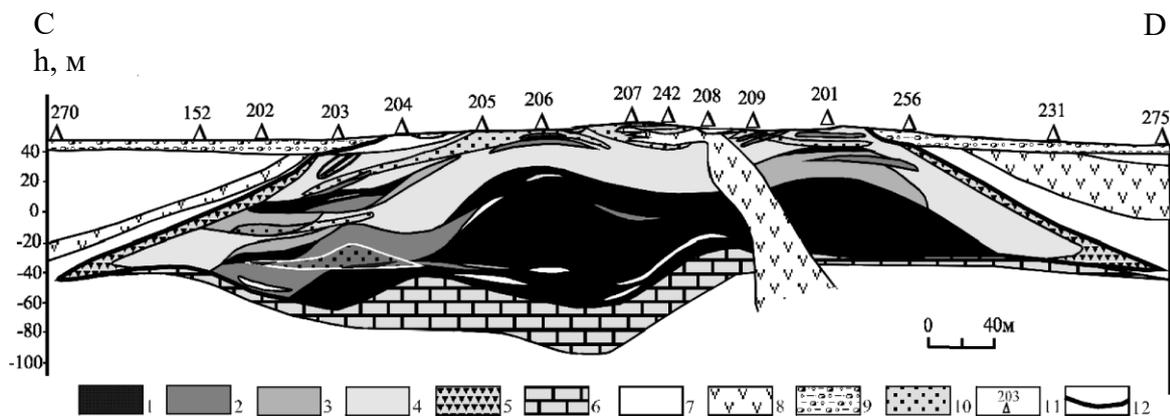


Рис. 29. Разрез по линии CD (см. рис. 28). Схема размещения текстурных разновидностей массивов в теле залежи (по: Рычанчик, Ромашкин, 2000):

1–4 – разновидности массивов: 1 – массивные, 2 – трещиноватые, 3 – скрытая (шунгит-шунгитовая) брекчия, 4 – кварц-шунгитовая брекчия; 5 – краевая брекчия (с участием вмещающих пород); 6 – существенно карбонатные породы подошвы залежи; 7 – слоистые, карбонатсодержащие, кварц-серцитовые низкоуглеродистые породы; 8 – вулканиты; 9 – четвертичные отложения; 10 – зоны миндалевидных выделений; 11 – буровые скважины; 12 – границы тела залежи



Рис. 30. Пример постепенного нарушения первичной слоистости. Зарисовка керна, Максовская залежь:

1–3 – участки в различной степени обогащенные ШВ; 4 – включения пирита

Минеральное вещество максовитов верхней части залежи состоит из кварца, серицита и пирита. В нижней части тела появляются флогопит, хлорит, тальк, карбонаты. Такая особенность отмечается и в других купольных проявлениях максовитов, являясь, характерным признаком купольного типа месторождений. Все разновидности максовитов содержат пирит, который может быть как сингенетичным - раскристаллизованные фрамбоиды, тонкие прослои, линзы и конкреции, так и эпигенетичным – порфиробласты и жильные проявления.

В табл. 34 приведены некоторые характеристики состава и физических свойств деминерализованного ШВ максовитов месторождения. По направлению к центру залежи ШВ становится более неоднородным из-за нарастания в его составе доли миграционного вещества.

Распределение ШВ в залежи имеет сложный, мозаичный характер (рис. 31). Породы с относительно высоким содержанием ШВ образуют грибообразные внутренние тела, нередко не имеющие четких границ (рис. 31а). Наиболее очевидно выделяются тела в южной и центральной части залежи. Эти области в целом соответствуют более слюдястым породам и обычно имеют графитоидный облик. На уровне эрозионного среза тела сливаются, образуя единое поле высокоуглеродистых пород, что хорошо видно на блок-диаграмме (рис. 31в). Сложная зональность месторождения проявляется и в содержании (рис. 31б) свободного кремнезема (Q) и нормативного серицита. Их отношение рассчитано, исходя из предположения, что весь алюминий входит в серицит.

Промышленная эксплуатация месторождения открытым способом начата в 2001 г.

Таблица 34. Состав и некоторые физические характеристики ШВ максовитов

Положение проб в залежи	Петрографическая характеристика ШВ	Содержание $S_{св}$ в породе, %	Состав (daf)		R_0 основной части ОВ, %		ΔR_0 , %		Рентгеноструктурные характеристики, А			Полуширина максимума ДТГ, отн. ед.
			Н/С, атомн.	Н/С, атомн.	min	max	Осн. часть ШВ	Второст. часть ШВ	d_{002}	L_c	L_a	
Периф. дальняя	Неоднородная пористая масса	8,4	0,062	0,0036	5,5	4,7	0,8	–	3,46	34	68	1,13
Средняя часть	Плотная сетчатая масса с обломками типа витринита и фрамбоидами пирита	24,2	0,073	0,0061	5,7	4,2	1,5	–	3,46	23	67	1,19
Средняя часть	Слабо анизотропное ШВ	26,1	0,074	0,0044	4,4	3,5	0,9	1,3	3,46	23	65	1,25
Центр	Отдельные прожилки в обломках с сульфидами	25,0	0,074	0,0071	5,6	5,0	0,6	–	3,48	23	57	1,31
Центр	Слабо анизотропная сетчатая масса с однородными линзочками	29,8	0,074	0,0071	6,2	4,8	1,4	–	3,50	21	61	1,13
Центр	Сильно анизотропное, графит, однородное в точечных включениях	44,1	0,074	0,0079	8,5	7,3	1,2	1,0	3,50	21	58	1,31
Средняя часть	Однородные включения типа витринита в неоднородной основной массе	30,9	0,062	0,0071	6,1	4,5	1,6	0,5	3,50	21	60	1,56
Средняя часть	То же, тонкие прожилки в обломках ШП, часть обломков – малоуглеродистое ШВ	47,9	0,061	0,0062	6,8	5,5	1,3	–	3,50	19	62	1,13
Периф. дальняя	Обломки типа витринита с тонкими прожилками, редко обломки малоуглеродистых пород	28,0	0,0062	0,0053	5,6	4,5	1,1	0,4	3,46	21	56	1,19
Периф. дальняя	Однородное слабо анизотропное ШВ с включениями типа витринита и сульфидов	7,0	0,061	0,0040	4,0	3,8	0,2	0,6	3,46	27	Не опр.	0,94
Периф. дальняя	Однородные мелкие включения типа витринита	7,9	0,049	Не опр.	4,9	4,2	0,7	–	3,46	24	Не опр.	1,0

Примечание. Исследование ШВ выполнено во ВСЕГЕИ: петрографическое описание – И.Б. Волковой; деминерализация и химический анализ – М.В. Богдановой; рентгеноструктурный анализ – Ю.С. Дьяконовым; термический анализ – Л.Н. Фурмаковой. R_0 – коэффициент отражения.

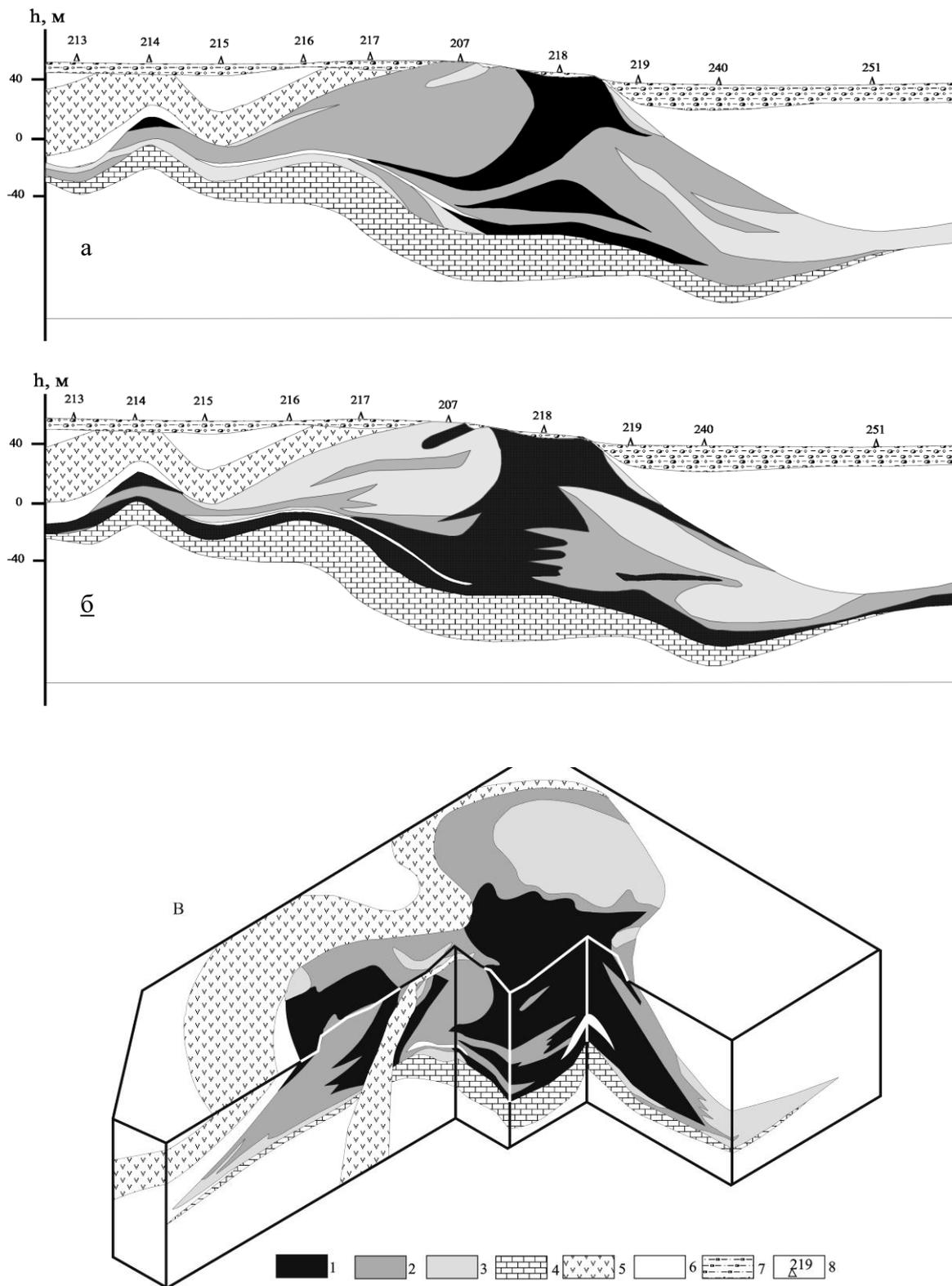


Рис. 31. Разрезы Максиковской залежи по линии EF на рис. 28:

а – содержание $C_{св}$, б – отношение содержания кварца к серициту (Q/Mu), в – блок-диаграмма месторождения. 1–3 – (а, в) – $C_{св}$: 1 – $>29\%$, 2 – $24\div 29\%$, 3 – $<24\%$; (б) – значения Q/Mu : 1 – $<1,5$, 2 – $1,5\div 2,1$, 3 – $>2,1$ отн. ед.; 4 – карбонатные породы; 5 – вулканиды; 6 – вмещающие породы разного состава; 7 – четвертичные отложения; 8 – разведочные скважины

Забогинское месторождение

Находится в ядре Толвуйской синклинали в 1 км к юго-западу от Максковского месторождения. Первые документальные сведения о нем относятся к 1736 г., месторождение детально разведано в 1989 г. уже после начала его эксплуатации (в 1974 г.); объемы добычи не превышают 50 тыс. т в год. Среднее содержание углерода в залежи около 27%, максимальная мощность пород в центре – 45 м. Месторождение представляет собой асимметричную антиклинальную складку с углами падения крыльев – от 10° до 70°, сформированную по шестому горизонту шунгитоносных пород верхней заонежской подсвиты и глубоко срезанную эрозией (рис. 32). В контур подсчета запасов включены максовиты, содержащие не менее 20% углерода. Месторождение сложено массивными (менее ¼) объема и брекчированными разновидностями максовитов. Массивные породы развиты в приподошвенной части тела. По брекчированным породам верхней половины залежи развиты катаклазированные породы. Границы тектурных разновидностей не резкие.

В основании складки туфы, туфоалевролиты, малоуглеродистые породы, карбонатные туфы; в центре складки – внутреннее куполообразное тело, сложенное лидитами и туфами, по которым развиты карбонатно-тремолитовые метасоматиты, которые, благодаря эрозии, выходят на поверхность. Залежь подстилают базальтовые туфы, доломиты и базальты, перекрывают – габбро-долериты

В верхней части залежи породы интенсивно катаклазированы. Трещины залечены кварцем, серицитом и пиритом, реже кальцитом; в них постоянно присутствует антраксолит. Самая верхняя часть залежи интенсивно выветрена и обохрена, из этой зоны частично удален углерод, и многие подвижные элементы, например, калий, уран.

Характерная форма залежи, особенности распределения углерода, наличие внутреннего куполообразного тела являются достаточным основанием для того, чтобы рассматривать это месторождение в качестве ближайшего аналога Максковской залежи.

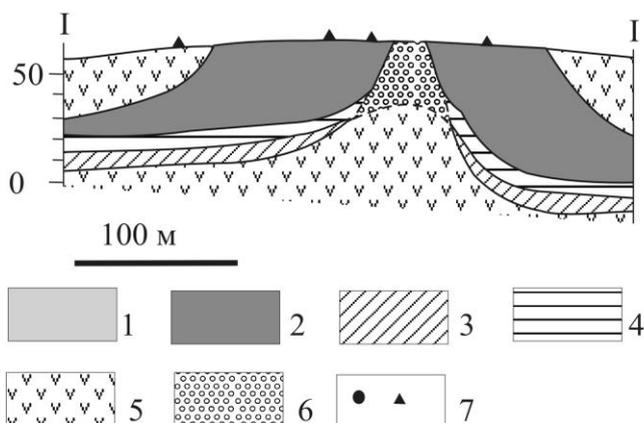
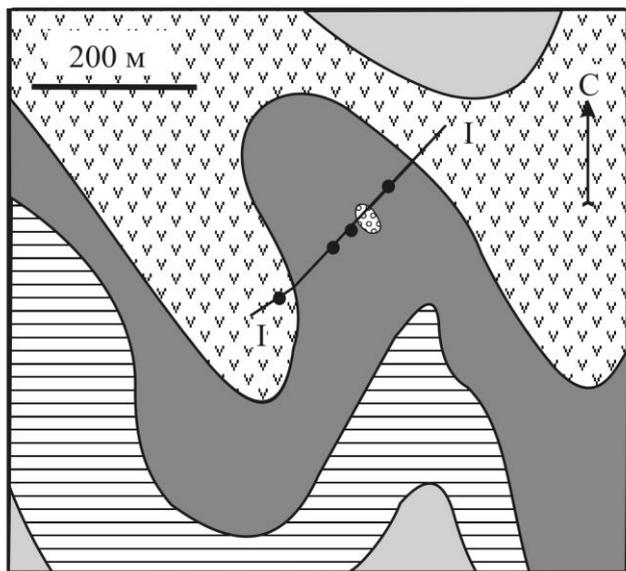


Рис. 32. Геологическая схема и разрез Забогинского месторождения (по: Купряков, 1994):

1 - горизонт 7; 2 - горизонт 6; 3 - горизонт 5; 4 - туфы, туфоалевролиты; 5 - вулканиты; 6 - метасоматические породы; 7 – разведочные скважины

Шуньгское месторождение

Шуньгское месторождение шунгитов и максовитов является традиционным объектом научного туризма и исследования специалистов, занимающихся проблемами черных сланцев, происхождением жизни на Земле, образованием нефтяных месторождений в докембрии. Основные сведения о месторождении получены Н.И. Рябовым в 1932-1933 гг. по данным разведки, включающей бурение 35 скважин, проходку штолен, изучение пластов, вскрытых эксплуатационным карьером, действовавшим в 1932 г. Эти материалы уникальны, поскольку после 1933 г. на месторождении разведочные работы больше не проводились. В 1969 г. в контуре подсчета запасов пробурена лишь одна картировочная скважина, а в ближайших окрестностях – еще две скважины (Подкопаев и др., 1970). Большая часть стенок карьера и штольни обрушились и стали недоступными для наблюдения, керновый материал давно утрачен. По этой причине многие последующие исследования базировались только на данных наблюдения и опробования небольших сохранившихся частей северной и северо-восточной стенок карьера и входа в штольню. В.И. Горлов (1984) воссоздал разрез месторождения с учетом новой систематики вулканогенно-осадочных пород заонежской свиты, данных разведки 1931-1933 гг. и картировочного бурения 1969 г., а также уточнил схему геологического строения. В 70-80-е гг. наиболее существенные исследования пород месторождения выполнены И.Б. Волковой и М.В. Богдановой (1983, 1985), Г.С. Калмыковым (1974), З.А. Мишуниной и др. (Мишунина, 1973; Мишунина,

Корсакова, 1977; Мишунина, 1978), ряд публикаций появились в зарубежных журналах (Khavari-Khorosani, Murchison, 1979; Melezhik et al., 1999).

Разрез Шуньгского месторождения относится к вулканогенно-осадочному типу. Приведем описание только второй и третьей пачек верхней заонежской подсвиты района месторождения. Мощность второй пачки около 120 м. Нижняя ее часть (~40 м) сложена ритмично переслаивающимся пелитоморфными доломитами с серицитом (0,2–0,3 м), туффитами, алевролитами (1,5–5 см), кварц-серицит-биотитовыми и кварц-серицитовыми сланцами. Ритмы завершают шунгитоносные породы (максовиты) с содержанием $C_{св}$ от 20 до 45% и мощностью до 8 м. Мощность ритмов увеличивается снизу вверх от 2–5 до 4–10 м. Верхнюю часть разреза второй пачки в научной литературе часто называют шунгит-лидит-доломитовым комплексом. Это переслаивание максовитов и шунгитов с полнокристаллическими доломитами и лидитами. В верхней части пачки появляются шунгитоносные биотит-доломитовые породы с прослоями биотит-серицитовых сланцев мощностью до 20 м. Мощность доломитов 2–4 м, лидитов 2–9 м, шунгитоносных пород – 2–4 м.

На породах второй пачки с размывом залегают мелкогалечные туфоконгломераты с обломками шунгитоносных пород и биотит-доломитовой породы третьей пачки. Затем идет переслаивание шунгитоносных алевролитов и серицит-кварц-биотитовых сланцев с прослоями доломитов. Пачка в районе месторождения имеет мощность до 80 м.

Основные породы в пределах верхней подсвиты имеют общую мощность до 37 м. В разрезе второй пачки, как и в Толвуйской синклинали, существует несколько горизонтов шунгитоносных пород, хотя их систематик и соответствие Толвуйскому разрезу до сих пор не установлена из-за малого количества буровых данных.

Непосредственно на участке разведочных работ 1931–33 гг., в районе штольни, п. Шуньга, сверху вниз в разрезе представлены: 1) шунгитоносные биотит-серицитовые, биотит-серицит-хлоритовые сланцы, алевролиты того же состава и доломиты (80–85 м); 2) лидиты (4–6 м); 3) будинированные шунгитоносные массивные доломиты (7–14 м); 4) лидиты (1,5–2,5 м); 5) мелкокристаллические шунгитоносные доломиты (1–3); 6) максовиты и шунгиты – 0,3–1,85 м; 7) шунгитоносные доломиты (1–2 м); 8) шунгиты с прослоями, линзами и будинами шунгитоносных доломитов мощностью 0,4–0,8 м (4–8 м); 9) шунгитоносные доломиты (0,2–0,8 м); 10) шунгитоносные биотит-серицитовые сланцы с прослоями кварц-биотит-хлоритовых алевролитов и доломитов (~4 м).

Особенности Шуньгского месторождения заключаются в резкой смене фациально-разнородных пород, а главное в отсутствии постепенных переходов между лидитами и доломитами, лидитами и шунгитами, доломитами и шунгитами. Быстрая смена пород наблюдается и по вертикали, и в горизонтальном направлении. В лидитах и шунгитах часто встречаются линзы, прослой и будинированные фрагменты доломитовых слоев. Постепенные переходы существуют между алевролитами и доломитами через смешанные карбонатные алевролиты или через их переслаивание, а также от алевролитов к сланцам, от сланцев к максовитам.

Схематическая геологическая карта месторождения приведена на рис. 33. Это синклиналичная структура, обращенная в сторону оз. Путкозеро, замкнутая на северо-западе, с тенденцией замыкания на юго-востоке. Шунгитоносные породы, показанные на карте, Н.И. Рябов условно делил на 2 разновидности: с $C_{св} = 60–70\%$ и $50–60\%$. Из двух пластов – нижнего, со средней мощностью 3 м, и верхнего – не более 1,85 м, на разведанном участке только нижний пласт имеет повсеместное распространение. Углы падения пластов в западной части складки достигают $40–45^\circ$, на востоке $12–15^\circ$.

Следующей характерной особенностью месторождения является мелкая складчатость с амплитудой 4–5 м и шириной складок до 25–30 м. Простираие складок, как правило, не совпадает с общим простираием структуры, складки ориентированы в разном направлении, они создают прихотливую, гофрированную форму обоих пластов шунгитов. Эта картина местами еще более осложнена куполовидными поднятиями более крупных размеров. Некоторое представление о внутреннем строении пластов, о характере складчатости, о взаимоотношениях максовитов и шунгитов, лидитов и доломитов дают зарисовки стенок карьеров и штолен (рис. 34, 35). Мощность пластов на коротком расстоянии может уменьшаться до нуля, а в некоторых местах шунгиты образуют три пласта. Параллелепипедальность у шунгитов иногда создает картину течения вещества, обходящего «помехи» – включения доломитов и максовитов (рис. 35,б).

Шунгиты внешне похожи на антрацит серым графитовым блеском и мелкой отдельностью. В научной литературе их иногда называют «полублестящими». Их разновидности – плотные, серовато-черные, лишенные блеска, имеющие содержание $C_{св}$ от 45 до 60%, часто называют «полуматовыми». И.Б. Волкова и М.В. Богданова выделяют более двух разновидностей пород месторождения: полублестящие, тусклоблестящие, полуматовые, матовые. Их облик зависит, главным образом, от содержания $C_{св}$. В нижнем пласте шунгиты составляют примерно 2/3 его мощности, хотя точная граница между шунгитами и максовитами не существует. Иногда максовиты включены в пласт шунгитов в виде разнообразных по величине и форме линз, гнезд и пропластков (рис. 35б), т.е. переходы между ними могут быть как плавные, так и резкие. Содержание $C_{св}$ в пластах обычно закономерно растет к верхним частям складок разного порядка, в ряде случаев шунгиты занимают нижнюю часть пластов; эти нарушения никогда не встречаются в юго-восточной части месторождения. Не всегда шунгиты подстилаются шунгитоносными сланцами, в ряде случаев под ними залегают доломиты, с которыми, как уже было сказано, границы всегда резкие.

Гофрированность пластов шунгитов, резкие границы с доломитами и лидитами, ветвление и пережимы, непараллельное залегание нижнего и верхнего пласта, будинированные включения доломита, закономерное

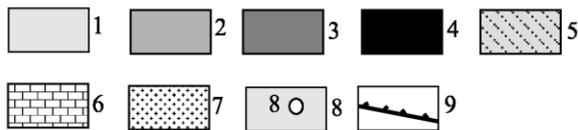
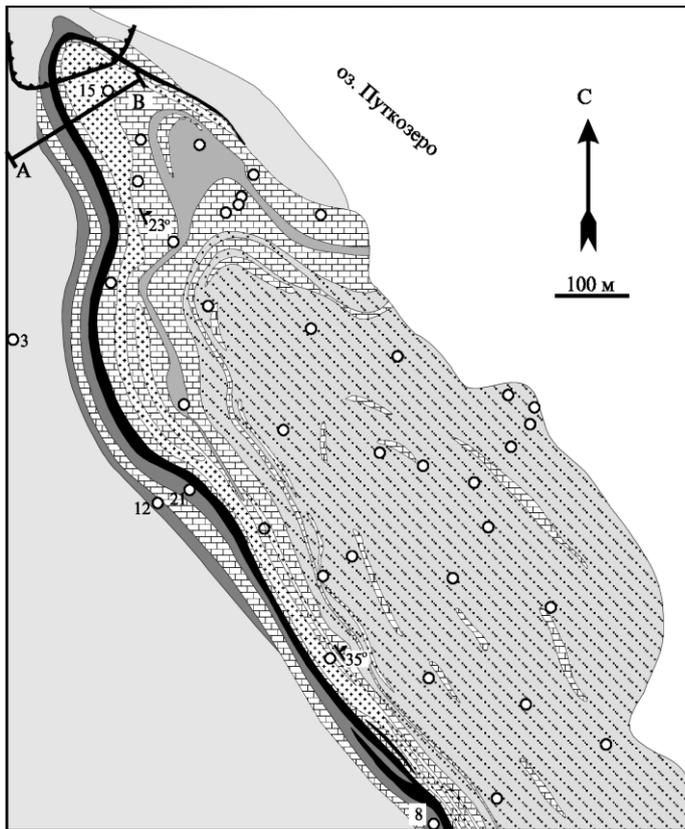


Рис. 33. Схематическая геологическая карта месторождения Шуньга (по: Рябов, 1933а; Горлов, 1984):

1 – неисследованные участки; 2 – алевролиты, 3, 4 – маковиты и шунгиты ($C_{св}$ 40–50 и 50–70%); 5 – сланцы и алевролиты; 6 – доломиты; 7 – лидиты; 8 – разведочные скважины; 9 – карьер 1932 г.

увеличение $C_{св}$ в гипсометрически приподнятых частях складок разного порядка, замещение шунгитов сланцами на периферии основной складки и не всегда – по вертикали, флюидальные макро- и микроструктуры шунгитов выявлены Н.И. Рябовым (1933а). На этом основании он считал, что «месторождение нельзя рассматривать как пластовое».

О возможном существовании западного продолжения промышленных пластов говорится в отчетах Н.И. Рябова (1933а). Геологоразведочные работы, как это видно из рис. 33, в основном были сосредоточены в полосе, прилегающей к западному берегу оз. Путкозеро. На западе эта полоса ограничена ложбиной, пересекающей водораздел двух озер – Валгмозеро и Путкозеро. На прилегающей к Валгмозеру территории были пробурены всего 2 короткие скважины (№ 3 и 5). Обе скважины были закончены после того, как они вскрыли высокозольные шунгитоносные сланцы, которые были приняты за породы, подстилающие промышленные пласты. Позднее выяснилось, что такие породы могут залегать и над пластами шунгитов, т.е. скважины 3 и 5, при их продолжении, могли встретить промышленные слои. Отсутствие шунгитов в разрезах скважин 8, 12, 21 вполне объяснимо тем, что они попали в свод антиклинали, сложенный первоначально шунгитами, но разрушенный эрозией. Южное продолжение пластов шунгитов, по представлениям Н.И. Рябова, также возможно. Так, разрез скважины № 13, законсервированной по техническим причинам, начинается кремнистыми алевролитами и сланцами, аналогичными тем, которые залегают над лидитами и доломитами, перекрывающими пласты шунгитов.

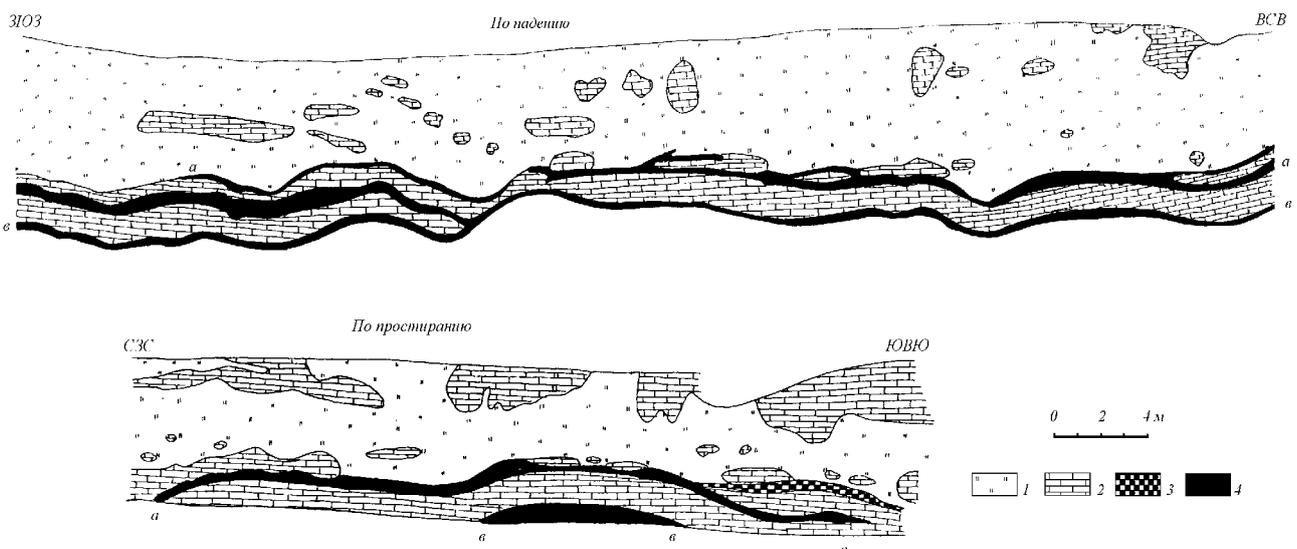


Рис. 34. Зарисовка бортов карьера месторождения Шуньга (Н.И. Рябов, 1932 г.):

1 – лидиты; 2 – доломиты, 3 – маковиты; 4 – шунгиты

Предположение о западном и южном продолжении пластов хорошо подтверждается данными исследования месторождения сотрудниками Института геологии КарНЦ РАН комплексом геофизических методов (Филиппов, Клабуков, 1997).

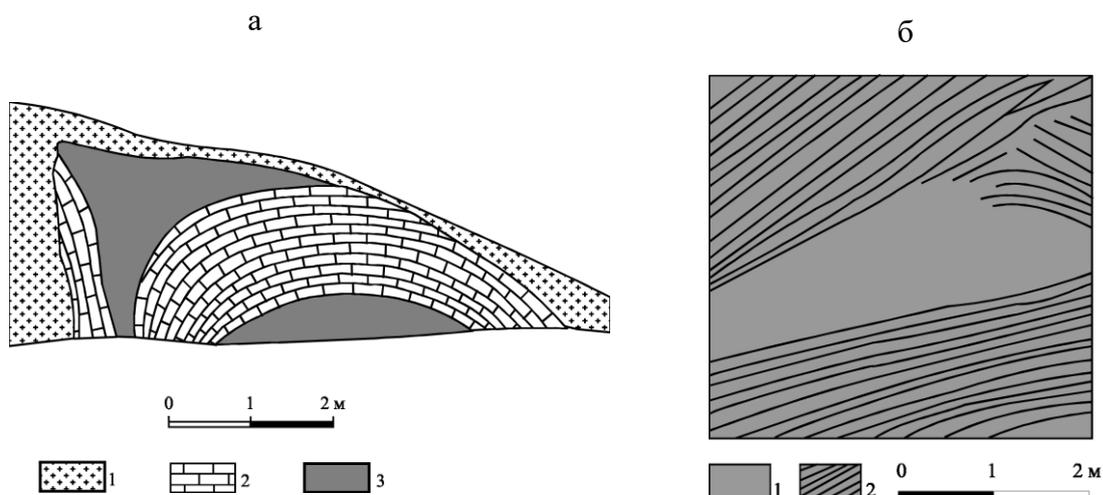


Рис. 35. Зарисовка стенки наклонной штольни (а) и ее фрагмента (б), месторождение Шуньга (Н.И. Рябов, 1932 г.):

а: 1 – лидит; 2 – доломит, 3 – шунгит; б: 1 – шунгит, 2 – максовит

Основные представления о генезисе месторождений

Первые высказывания о генезисе ШВ принадлежат А.А. Иностранцеву. Правда, как это уже отмечалось в разделе «Экскурс в раннюю историю открытия, изучения и практического использования шунгитоносных пород» гл. 1, они касались не пород и не месторождений, а лишь миграционных битумов «шунгитов». Н.И. Рябов (1933а) рассматривает шунгитоносные породы как древнейшие органические образования – сапропелиты, а первую разновидность (по В.И. Крыжановскому) – как продукт глубокой переработки углеводородной составляющей пород. Он пишет: «Вероятнее всего предполагать, что исходным материалом для образования ШВ явились остатки примитивных организмов смешанного и животного происхождения». Он считал, что Шуньгское месторождение образовано в процессе миграции ОВ, когда верхних этажей разреза достигали наиболее подвижные углеводороды, а вязкие, вероятно, полимеризованные ОВ оставались на месте. Миграция стимулировалась теплом габбро-долеритов, внедряющихся в толщу песчано-глинистых отложений, а развивающаяся складчатость создавала благоприятные условия для перемещения пиробитумов и одновременно для их накопления. Таким образом, Н.И. Рябов сделал попытку применения миграционной теории образования нефтяных залежей для объяснения особенностей строения Шуньгского месторождения и генезиса высокоуглеродистых пород.

В 1948 г. Н.И. Рябов (1948) в качестве важных особенностей месторождения отмечает локальное утолщение и пережимы, ветвление, непараллельное залегание верхнего и нижнего пласта Шуньгского месторождения, многочисленные будины доломитизированных известняков, располагающиеся на разных гипсометрических уровнях, наличие мелкой складчатости, создающей волнисто-гофрированную поверхность пласта, отсутствие какой-либо закономерности в переходах от высокоуглеродистых пород в менее углеродистые, следы течения вещества, резкие границы между шунгитами, доломитами и лидитами. При увеличении давления вышележащих пород на горизонты с ОВ наиболее подвижные ОВ «выдавливались и поднимались из более уплотненных нижних слоев в менее уплотненные – верхние». Таким образом, перемещение, выдавливание ОВ происходило до складчатости и во время ее. В начальный период – под действием *давления* вышележащих пород, в период складчатости – под действием перепада гидростатического давления между апикальными и краевыми частями антиклинальных складок. И в том и в другом случае предполагается *обособление* ОВ от минеральной части пород.

В работе Н.А. Орлова и др. (1934) высказано предположение о прижизненном накоплении V и Ni «морскими растениями и животными». В 1941 г. Б.Ф. Марфи, а затем К. Ранкама (Rankama, 1948) приводят первые определения изотопного состава углерода антраксолита из месторождения Шуньга. Сделан вывод о том, что ШВ образовано при участии организмов и что миграционные формы ШВ являются продуктом преобразования пелитовых сланцев с ОВ.

П.А. Борисов высказал свое представление о генезисе ШВ и шунгитоносных пород в работе (Борисов, 1956). Накопление пород проходило «в обстановке стоячих мелководных водоемов», где интенсивно развивалась примитивная жизнь, преимущественно водоросли. Осадки накапливались в «форме песчано-глинистых масс», «донные осадки постоянно обогащались растительными остатками богатой флоры». В дальнейшем эти осадки превращались в «сапропели» и «битуминозные» породы, а ОВ преобразовывалось в

«чисто углеродистый материал шунгит». «Из шунгитсодержащих сланцев углеродистое вещество в форме вторичного минерала шунгита выносилось горячими растворами» вместе с кальцитом, пиритом, гюмбелитом. Шунгитоносные породы названы осадочно-метаморфическими, формирование которых шло на фоне напряженной вулканической деятельности.

Ж. Кхавари-Кхоросани и Д. Мурчисон (Khavari-Khorosani, Murchison, 1979) считали, что шунгит («блестящий») является эпигенетическим пиробитумом.

В коллективной монографии 1975 г. (Шунгиты Карелии..., 1975) механизм накопления ШВ в шунгитоносных породах любого возраста представлен как сорбционный. При максимальном насыщении сорбционной емкости алюмосиликатов на 1% приходится 3,5 вес. % ШВ. Принимается, что нефть является пражеством шунгита. Отмечается, что шунгиты занимают крайнее положение в ряду природных битумов: асфальт – альбертит – керит – антраксолит. Присутствие обломков шунгитоносных пород и свободных форм ШВ в вулканно-осадочных породах не комментируется.

В.И. Горлов (1978, 1981) выделяет 2 типа шунгитоносных пород - с первично-осадочным и с переотложенным ОВ. Первые образовывались в составе заонежской свиты, вторые – в кондопожской. Материалом для формирования пород с переотложенным ШВ служили породы заонежской свиты.

В 1984 г. Ю.К. Калинин высказал мнение об эндогенной природе ОВ (Калинин, 1984). Накопление протошунгитового вещества в осадках заонежской свиты шло в форме «силикатно-органического комплекса, образование которого происходило в результате химического взаимодействия в растворе сложносилкатного вещества и шунгитоматеринских углеводов». Концентрированные формы ОВ, т.е. максовиты и шунгиты, возникали при минимальном поступлении в осадок разбавителей (кремнезема, терригенного и пирокластического материала). В породах кондопожской свиты накопление «углеводородов» представлено Ю.К. Калинин по-прежнему как сорбция растворенного в воде ОВ глинистыми минералами. Образование антраксолитовых стяжений («лепешек») трактуется как следствие пересыщения сорбционной емкости грубозернистых отложений. В более поздних публикациях (Калинин, 1990) уточняется, что силоксаны взаимодействовали с алюмосиликатной компонентой в эндогенном очаге, а окончательное формирование заонежских высокоуглеродистых пород шло в «эндогенном очаге в результате ликвационного процесса».

В работе П.Ф. Иванкина и др. (1987) образование шунгитоносных пород рассматривается как процесс замещения осадочных и других пород углеводородами, поступающими в бассейн осадконакопления в результате активной мантийной дегазации. Шунгитизации подвержены все типы пород: терригенные, карбонатные, пирокластические, эффузивные и местами интрузивные. Компактные скопления массивных высокоуглеродистых пород «локализируются в бортах коробчатых синклиналей, ограничиваясь по восстанию разломами и ядрами узких приразломных антиклиналей». В то же время малоуглеродистые породы представлены как «пластовидные тела и субсогласные зоны». Залежи максовитов формировались в «дислоцированных и расланцованных складчатых породах близкоодновременно с внедрением силлов габбро-диабазов».

По С.В. Купрякову и В.П. Михайлову (1988) в заонежское время «углеводороды типа асфальта», скапливающиеся в кровле очагов базальтовой магмы, по глубинным разломам поступали на дно морского бассейна, где накапливались совместно с осадочным материалом. Разные горизонты формировались при циклическом раскрытии подводящих разломов. Локальные тела с высокой концентрацией асфальта образовывались лишь вблизи от термальных источников вещества; на удалении от них асфальт, вулканогенный и терригенный материал откладывались в виде покровов. На поздних этапах поступление вещества шло через «сифоны», расположенные на гребнях внутренних антиклиналей. «Из пересыщенных кремнеземом асфальтовых терм непосредственно у сифонов осаждались гель кремнезема и пелитовый материал», из асфальта шло образование локальных тел максовитов большой мощности с массивной текстурой. На удалении от сифонов доля асфальта резко уменьшалась по сравнению с пирокластическим материалом, поэтому шло накопление слоистых шунгитоносных пород. Формирование пород кондопожской свиты, по мнению авторов, шло путем перестроения ШВ в разных формах (терригенный материал и перезахоронение миграционных битумов).

В работах А.В. Сидоренко и др., (Сидоренко, Сидоренко, 1971, Сидоренко, Теняков, 1981; Сидоренко, 1991) обоснована аналогия в накоплении ОВ в докембрии и в фанерозое. Шунгитоносные породы отнесены к биолитогеенным образованиям, предполагается, что биологический контроль земного цикла углерода проявляется уже в раннем докембрии. Среди аналогов шунгитоносных пород названы современные сапропелевые осадки Черного моря, пермская формация Грин-Ривер, горючие сланцы Волжско-Печерского региона, кукурситы Эстонии, протерозойские сланцы Оутокумпу и др., т.е. образования доманикоидных формаций.

Первые микрофоссилии в шунгитоносных породах обнаружены В.И. Горловым в (1966) в 1965 г., а их палеонтологическое описание сделано А.Г. Вологдиным (Вологдин и др., 1970). Выявлено два семейства синезеленых водорослей. Утверждается, что ШВ слагает либо стенки клеток, либо их ядра, или колонии водорослей и обрывки растительных пленок.

Г.С. Калмыков (1974) подтвердил присутствие микроорганизмов в максовитах и сделал заключение об их сапропелевой природе. Они прошли путь «от рыхлого сапропелевого осадка ... через песчано-глинисто-карбонатные горючие сланцы до современного шунгита – метаморфического сланца».

Палеонтологические исследования продолжаются и в последние годы получены новые результаты (Жмур и др., 1993; Медведев, 1994; Медведев и др., 1998). С.И. Жмур показал, что главным источником ОВ

морских горючих и черных сланцев, начиная с раннего протерозоя до неогена, являются цианобактериальные маты – бентосные сообщества. Эта система обеспечивала не только накопление в больших количествах ОВ, но и его сохранность. Возможность быстрой литификации ОВ объясняется тем, что она шла в пределах самого мата еще при жизни сообщества, благодаря бактериальной переработке отмирающих организмов. Предполагается, что такие сообщества участвовали также в накоплении карбонатного и кремнистого материала, т.е. оказывали влияние на состав минеральной составляющей шунгитоносных пород. В протерозое и раннем палеозое цианобактериальные сообщества не испытывали конкуренцию со стороны планктона, что тоже способствовало накоплению высокоуглеродистых пород. Сообщества развивались в прибрежно-морских условиях (сублитораль, литораль, супралитораль) с глубинами, где возможен фотосинтез. В начальной стадии диагенеза преобразование первичной биомассы, осуществляемое сульфатредукторами и метаногенами, проходило в анаэробных условиях, в основном, по пути качественного изменения (липидизация, гумификация и полимеризация), ведущего к образованию керогена с высоким нефтяным потенциалом.

Первично-осадочная природа ШВ заонежских пород обосновывается и в работах В.И. Горлова (1984) палеонтологическими, геохимическими, изотопными признаками. Среди факторов, способствовавших накоплению высокоуглеродистых пород, указываются: вулканизм и активные поствулканические процессы, благоприятный температурный режим и фациальные условия осадконакопления, частичная сорбция ОВ глинистыми частицами. Образование месторождений максовитов и шунгитов, по В.И. Горлову, обусловлено неравномерными всплесками биопродуктивности в бассейне в мелководных участках с относительно спокойным гидродинамическим режимом (заливы, лиманы, лагуны), с достаточным поступлением CO, CO₂ и др. Накопление малоуглеродистых пород является следствием либо ослабления биопродуктивности, либо из-за большого поступления кремнистого, терригенного и пирокластического материала.

Переотложенный генезис ШВ пород кондопожской свиты обоснован петрографическими материалами с привлечением геохимических анализов. Месторождения малоуглеродистых пород кондопожской свиты формировались вблизи от областей активного гипергенного разрушения заонежских образований с ШВ (Горлов, Филиппов, 1987; Органическое вещество..., 1994).

А.М. Ахмедов (1995) объясняет образование локальных тел максовитов заонежской свиты за счет накопления сапропелевых осадков в локальных депрессиях стагнационных стратифицированных бассейнов. В каждой депрессии предполагается существование вулканогенно-гидротермальных источников вещества, связанных с дном бассейна тектоническими нарушениями. Из газово-жидких вулканогенных эманаций образуются органо-металлокомплексы элементов группы железа, газовые соединения углерода, серы, аммиака и метана. Накопление в телах «свободного углерода в форме разнообразных битумов» шло в супервосстановительной зоне с пассивной сульфатредукцией и за счет бактериального восстановления углерода. Следовательно, высокие концентрации ОВ присутствовали в первичном осадочном материале, а в диагенезе, катагенезе и метагенезе наблюдается лишь его частичная потеря. Распределение залежей максовитов и шунгитов в пределах Онежского прогиба объясняется блоковым строением дна бассейна.

Биогенная природа шунгитоносных пород доказывается исследователями, изучавшими состав остаточных битумоидов: З.А. Мишуниной (Мишунина и др., 1973; Мишунина, 1978), Е.Б. Бондарем. и др. (1987), Б. Миком и др. (Muskе et al., 1987). И.Р. Клесмент и Е.Б. Бондарь (1988) утверждают, что «высокая биопродуктивность фитопланктона 1,9–2,3 млрд. лет тому назад была обусловлена переходом от атмосферы бескислородной к атмосфере окислительной»; предполагается, что часть ОВ имеет бактериальное происхождение. Б. Мик с соавторами (Muskе et al., 1987) делают вывод о бактериальной природе ОВ, извлекаемого из сингенетичных пиритов и являющегося, по мнению авторов, законсервированным с момента отмирания сульфатредуцирующих бактерий.

В работах Я.Э. Юдовича и М.П. Кутрис (1988; 1993) исследованы геохимические признаки образования углеродсодержащих пород и выявлена аналогия между шунгитоносными породами протерозоя Карелии и сапропелитами разного возраста.

Накопление заонежских шунгитоносных пород, по данным В.З. Негруца и Т.Ф. Негруца (1998), связано с раннепротерозойским циклом развития эндо- и экзосфер Земли. В начале цикла идет активный раскол литосферных плит, их раздвижение, интенсивный вулканизм, затем повышение уровня моря и трансгрессия континентальных блоков. Оптимальные условия для хемогенно-биогенного накопления ОВ создавались в средней части цикла, когда содержание углекислого газа в атмосфере возрастало и шло потепление климата.

В работах И.Б. Волковой и М.В. Богдановой (1983, 1985) исследуется возможная гумусовая природа ОВ. Приведенные в публикациях фотографии поверхностей травления шунгитов и антраксолитов интерпретируются как «растительные структуры, весьма сходные со строением древесины». Они считают, что «не только полуматовая, но и блестящая поверхность шунгитов Шуньского месторождения образовались *in situ*, причем блестящая сформировалась за счет гелификации древних растений и не может считаться, как это было принято до сих пор, веществом миграционного происхождения». Отсюда следует логичное заключение авторов: «...либо в докембрии существовала богатая, высокоорганизованная, возможно неземная, растительность..., или нельзя исключить вероятность не докембрийского возраста исследованного угольного пласта».

В 1996 г предложена гипотеза (Филиппов, Ромашкин, 1996), в которой куполовидные тела максовитов формируются в течение нескольких этапов. Сначала накапливаются сапропелевые илы, в диагенезе идет взаимодействие ОВ с кремнеземом, глинистыми минералами и, в меньшей степени, с карбонатами и

образуются органоминеральные соединения (органоглины); это первый этап концентрирования органоминерального вещества. Помимо органоглин в породе сохраняется часть свободного ОВ, кремнезема и т.д. После литификации осадка и накопления перекрывающих пород, создаются условия гравитационной неустойчивости. Свободное ОВ и органоглины в этих условиях будут «всплывать» сквозь покрывку и формировать складки нагнетания, диапировые структуры (рис. 36). В этом процессе обособляется наиболее легкий материал от более тяжелого, т.е. проходит второй этап концентрирования ОВ, но уже в пределах купола. Третий этап связан с обогащением локальных объемов купольных структур миграционным ОВ.

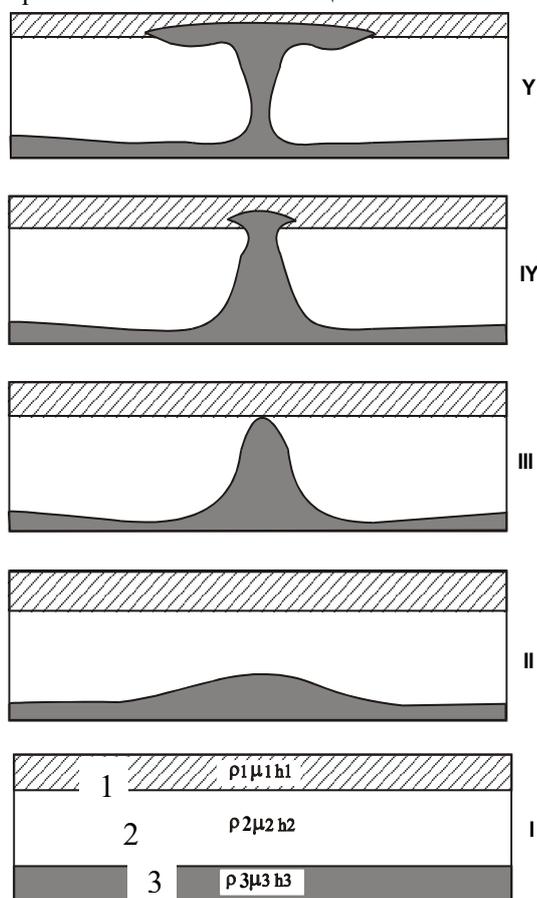


Рис. 36. Стадии развития диапировой структуры (Podladchikov et al., 1993):

1, 2 – верхняя и нижняя части перекрывающего слоя с вязкостью 10^{17} и 10^{20} Пас, 3 – питающий слой; стадии развития: I – исходное состояние, ρ , μ , h – соответственно плотность, вязкость и мощность слоя; II – стадия развития первичного вала; III – купольная стадия, IV – стадия формирования штока, V – раз-вертывание в диапировую «шляпу»

Диапировые складки развиваются, если в разрезе присутствуют горизонты с относительно низкой плотностью, перекрытые породами с большой плотностью. Такая система неустойчива, поэтому возникает инверсия плотностей. Подобные процессы хорошо исследованы на примере солянокупольных структур. Диапиры развиваются сначала в виде валов (антиклиналей), которые параллельны оси вмещающей синклинали структуры. На более позднем этапе на валах формируются каплевидные тела. Развитие диапиров может приостанавливаться либо на стадии формирования куполов или штоков, либо идти до завершения, когда образуется диапировая шляпа – субсогласное тело со сложной системой складок. Если под всплывающим слоем породы не жесткие, они также могут участвовать в течении и образовывать локальные вздутия или гребни. Если питающий слой не однороден по вязкости, плотности, пределу текучести, то более вязкие и плотные породы подвергаются изгибу и растяжению, они образуют раздувы, пережимы или структуры будинажа, которые обычны для ствола купола. В растекающейся шляпе захваченные обломки вмещающих пород дробятся и ориентируются в различном направлении. Неоднородный по плотности и вязкости питающий слой в ряде случаев может дать два или более порядка диапиров, так называемые структуры «купол в куполе» или полидиапиры. Полидиапировая система может завершиться полным обособлением легкого вещества в апикальной части основного купола. Результаты моделирования (Podladchikov et al., 1993) диапировых складок показаны на рис. 36. В слое 3 с высокой вязкостью сначала развивается купол, затем трапециевидный шток. Когда шток протыкает слой 2, он разворачивается в виде тонкого пласта в пределах слоя 1 с относительно низкой вязкостью.

Развитие купола и краевой синклинали вызывает формирование соседних куполов, т.е. идет «тиражирование» подобных структур и в благоприятных условиях формируется семейство куполов. В северной части Толвуйской синклинали (рис. 37) все известные купольные шунгитоносные структуры размещаются в пределах антиклинальных складок 3-го порядка, протягивающихся в основном параллельно ее осевой линии. Купольные постройки развиты по наиболее мощным второму и шестому шунгитоносным горизонтам. В

центральной, хорошо изученной части структуры, купольные постройки размещаются равномерно, среднее расстояние между центрами соседних куполов составляет около 1500 м. На Максовском месторождении краевая синклиналь наиболее выражена в западном борту складки. В северо-западной части купола находится тело метасоматитов (рис. 28) – гребень. Структурный план этой части складки подчеркивается телами фтанитов. Дополнительные признаки развития месторождения по диапировому типу были продемонстрированы при анализе зональности распределения ШВ, кремнезема и алюмосиликатов, которую можно объяснить процессами формирования внутренней полидиапировой структуры (см. рис. 29, 31).

Характерные особенности строения Шуньгского месторождения также можно объяснить, используя диапировую модель, несмотря на то, что здесь не выявлены типичные купольные структуры, подобные Максовской. Оно образовано за счет поступления органоминерального вещества из купольной структуры, сформированной по законам диапировой тектоники, трансформировавшейся затем в штокообразное тело, а на заключительной стадии – в диапировую шляпу. Разведанный участок Шуньгского месторождения и является частью сохранившейся диапировой шляпы. Породы девятого горизонта могли быть тем стратиграфическим уровнем, где органоминеральное вещество теряло свою «пловучесть» и растекалось в пределах некоторой площади горизонта. Органоминеральное вещество поступало под давлением, поэтому образовывались локальные складки мелкого порядка и шло будинирование доломитов. Начало зарождения описываемого

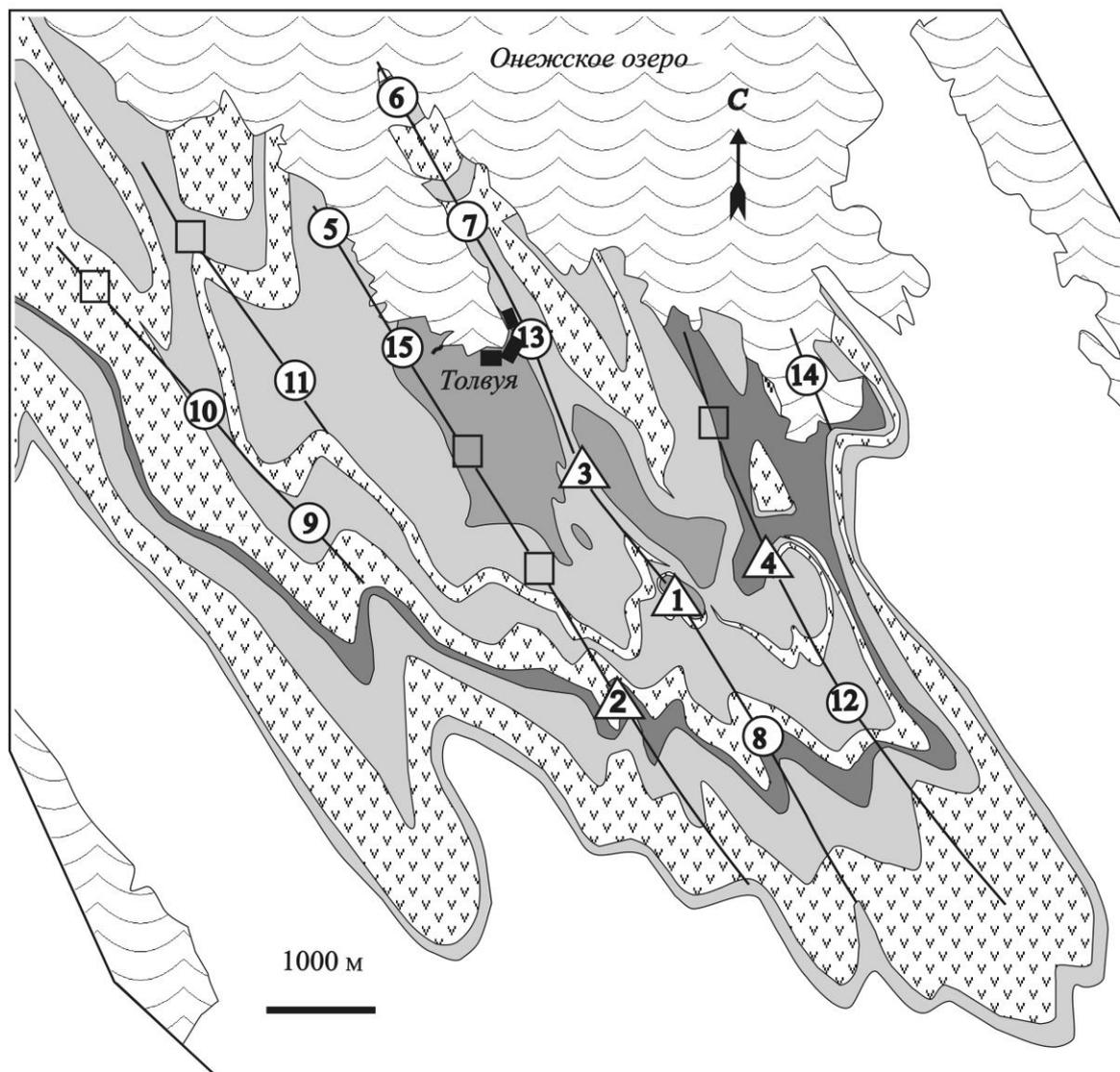


Рис. 37. Расположение известных и предполагаемых залежей маковитов, сформированных по горизонтам второй пачки верхней подсвиты заонежской свиты Толвуйской синклинали:

1 - шунгитоносные породы шестого горизонта; 2 - хемогенно-осадочные породы; 3 - вулканогенно-осадочные породы; 4 - силлы габбро-долеритов; 5 - подстилающие породы, в том числе шунгитоносные; 6 - разведанные залежи (1 - Максовская, 2 - Зажогинская, 3 - Мельничная, 4 - Калейская); 7 - предполагаемые по данным геолого-геофизического картирования (5 - Подсосонье, 6 - Каргуба, 7 - Красная горка, 8 - Горушка, 9 - Мироновская, 10 - Толвуйский бор, 11 - Домашняя, 12 - Алексеевская, 13 - Толвуйская, 14 - Часовенская, 15 - Андриановская); 8 - залежи, предполагаемые по данным моделирования; 9 - оси антиклинальных складок третьего порядка (валы)

явления хорошо видно на Максовской залежи ШП (см. рис. 31а), где более легкое вещество образует грибообразное тело, которое при наличии благоприятных условий могло сформировать диапировую шляпу. В этом процессе должна идти дифференциация органо-минеральных веществ по плотности, т.е. на заключительной стадии развития складки содержание ОВ в породах должно быть максимальным.

Дифференциация вещества по плотности, заметная даже на купольной стадии развития диапировых структур, должна предельно проявляться при формировании шляпы. Действительно, на месторождении Шуньга породы максимально насыщены ШВ (до 80%), а отношение Q/Му не превышает 0,6, в то время, как в обособленном грибообразном внутреннем диапире Максовской залежи это отношение колеблется от 0,7 до 1,5 (рис. 31а). Состав ШВ также может служить подтверждением последовательной дифференциации органо-минеральных комплексов и свободных форм ОВ (см. табл. 14). Антраксолит по составу заметно отличается от ШВ пород; в свою очередь состав ШВ пород закономерно меняется при изменении содержания $C_{св}$, состав шунгитов ближе к составу антраксолита в пределах одного месторождения. Это подтверждает предположение о присутствии свободных форм ОВ в маковитах и тем более в шунгитах. Изотопный состав углерода (см. одноименный подраздел в разделе «Шунгитовое вещество») также отражает дифференциацию органо-минеральных комплексов и участие свободных форм ОВ в образовании маковитов и шунгитов.

Все приведенные данные позволяют говорить о существовании на месторождении Шуньга структурных, литологических и геохимических признаков завершенной полидиапировой структуры. В основе формирования

шунгитов таким образом лежит процесс длительной дифференциации органоминеральных веществ, часть ШВ пород представлена миграционным ОВ, поступающим из первичной купольной структуры, а также из вмещающих пород разных горизонтов. Здесь в наиболее выраженной форме проявился процесс образования высокоуглеродистых пород за счет выдавливания (экструзии) наиболее легких органоминеральных веществ. Это новый тип осадочных пород, в котором ОВ является по происхождению смешанным. Такие породы названы экструзивными, поскольку они имеют специфику по сравнению с типичными доманикоидными породами. В апикальных частях купольных структур и тем более в субпластовых залежах шунгитов миграционное ОВ, вероятно, представлено полимеризованными углеводородами и гетеросоединениями. На стадии формирования месторождений оно входило в качестве самостоятельной фазы в геологическую систему веществ.

Диapiroвая модель не требует жесткой пространственной связи тел с тектоническими разломами, особых локальных активных источников ОВ, высокой биопродуктивности в докембрии на ограниченном временном отрезке. Породы с большим содержанием ОВ в модели формируются в процессе дифференциации органоминеральных комплексов и, частично, за счет обогащения локальных участков миграционным ОВ.

В диапировой модели находит свое объяснение близкое к равномерному расположение известных тел максовитов (см. рис. 37), развивающихся в условиях «тиражирования» гравитационной нестабильности в питающем горизонте – это система (семейство) залежей с определенным расстоянием между соседними куполами. В отличие от других гипотез, диапировая модель позволяет не только объяснить пространственное положение структур, но и предсказать местонахождение новых месторождений.

Сырьевые ресурсы максовитов и шунгитов

Для оценки сырьевых ресурсов максовитов и шунгитов, в принципе, имеются достаточные основания: их строгая стратиграфическая приуроченность к первой и второй пачкам верхней подсвиты заонежской свиты, приуроченность к телам купольного типа, либо к локальным субпластовым телам, наконец, преимущественное развитие таких тел по второму, шестому и девятому горизонтам шунгитоносных пород. Общие ресурсы включают детально разведанные запасы по категориям $A + B + C_1$, разведанные на стадии предварительной разведки по категории C_2 и прогнозные ресурсы, оценка которых проводится по категориям P_1, P_2, P_3 . К ресурсам по категории P_1 относят прогнозные ресурсы на участках вблизи месторождений, на которых выполнены поисково-оценочные работы без определения контуров тел и на основании стратиграфических и литологических критериев, а также с учетом представлений о генетическом типе месторождений. Прогнозные оценки по категории P_2 основаны на результатах геологической съемки масштаба не мельче 1:50 000 и с учетом дополнительной информации, полученной при геофизических, геохимических и других наблюдениях. Ресурсы по категории P_3 оцениваются по территории, где также проведена геологическая съемка среднего или мелкого масштаба и где имеются единичные выходы максовитов и шунгитов либо есть скважины, вскрывшие такие породы.

На территории Онежской структуры оценка ресурсов максовитов и шунгитов выполнена по трем крупным районам (рис. 38): по Западному (западный и северо-западный борт структуры), Заонежскому (большая часть Заонежского п-ова) и Восточному (северо-восточный берег Онежского озера).

В *Западном районе* прогнозные ресурсы по категориям P_1, P_2 и P_3 соответственно оцениваются в 4, 84 и 180 млн.т. (Купряков, 1988). Они суммируются из ресурсов по участкам: Спасогубскому, Сандальскому, Кяппесельгскому. Основной вклад дает Сандальский участок, на котором ресурсы по категориям P_1 и P_2 составляют 4 и 84 млн.т. На нем буровыми скважинами выявлены горизонты шунгитоносных пород мощностью до 10 м, сложенные местами максовитами, содержащими $C_{св}$ до 45%. На участке возможно выявление купольных тел, аналогичных Максовскому месторождению. На других участках Западного района, кроме Кяппесельгского, перспективы практического использования ресурсов не велики, поскольку они находятся в охранной зоне озер, санатория «Марциальные воды», заповедника Кивач. Кяппесельгский участок примыкает к Октябрьской железной дороге, его прогнозные ресурсы оцениваются в 50 млн. т (категория P_3) на основании естественных обнажений максовитов и скважин, которые подсекли максовиты мощностью до 40 м и содержанием $C_{св}$ от 23,4 до 56%.

Заонежский район является основным по прогнозным ресурсам. Здесь выделены следующие участки: Западный – западные губы Святуха (ресурсы по категории P_3 составляют 50 млн. т); Фоймогубский участок – между оз. Путкозеро, Падмозеро и д. Великая Нива (ресурсы по категории P_2 – 200 млн. т); Толвуйский участок – восточнее оз. Падмозеро и р. Падма (запасы по категориям $B + C_1 + C_2$ оцениваются в 150 млн.т., ресурсы по категориям P_2 – 120 и P_3 – 49 млн. т); Яндомозерский участок – между с. Великая Губа, Великая Нива и озерами Керацкое и Яндомозеро (ресурсы по категории P_2 – 200 млн. т); Кузарандовский участок – южнее от линии, соединяющей села Великая Губа и Кузаранда (ресурсы по категории P_3 – 100 млн. т).

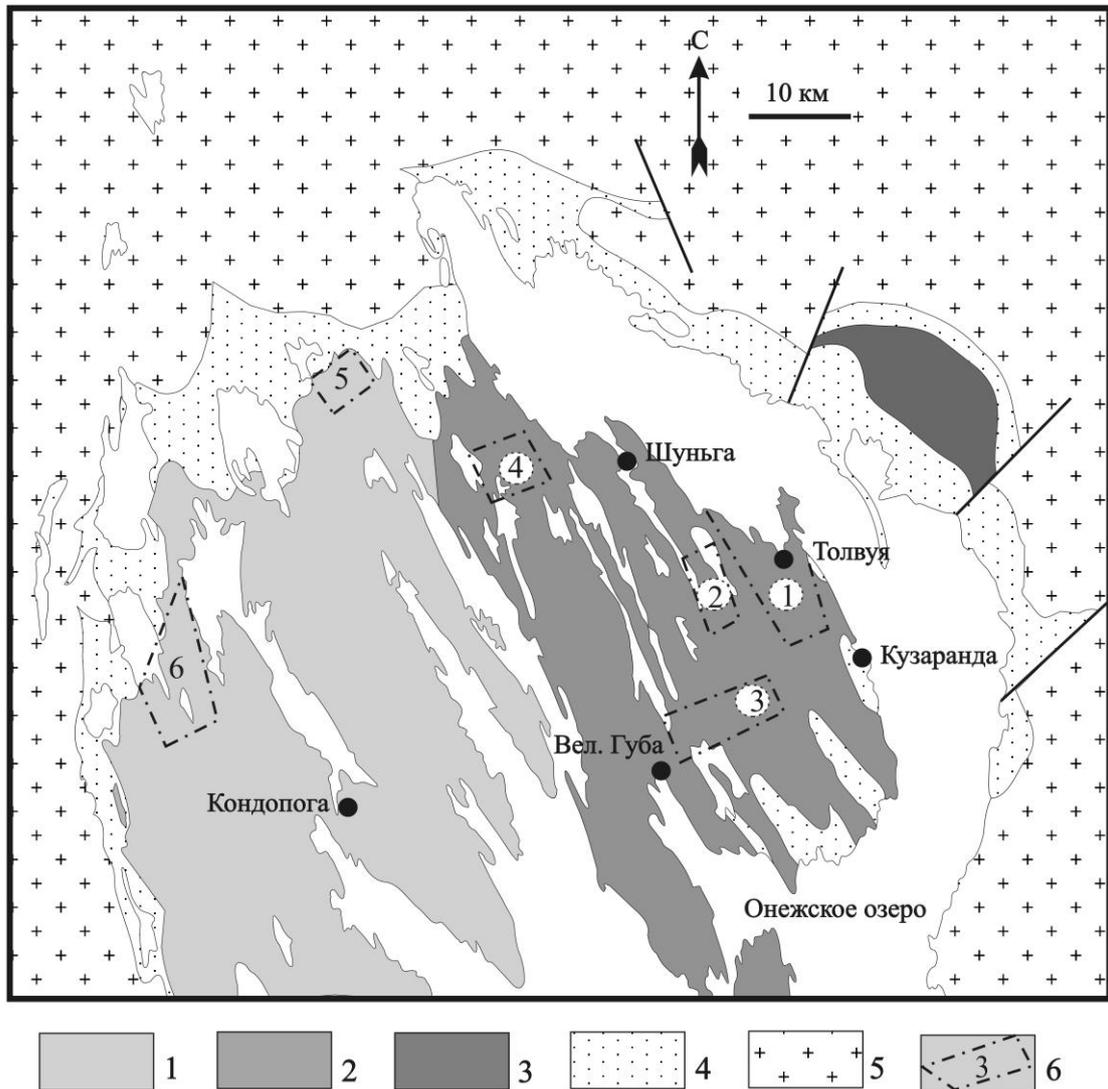


Рис. 38. Схема размещения участков, перспективных для поисков месторождений маковитов и шунгитов:

1- 3 - область развития пород заонежской свиты: 1 - Западный, 2 - Заонежский, 3 - Восточный районы; 4 - ятулийские образования; 5 - доятулийские образования; 6 - границы и номер перспективных участков: 1 - Толвуйский, 2 - Фоймогубский, 3 - Керацко-Яндомозерский, 4 - Мягрозерский, 5 - Кяпселеский, 6 - Сандальский. На схеме не указаны участки с известными проявлениями маковитов и шунгитов, попадающие в охранные зоны

Восточный район с известными проявлениями маковитов по берегам рек Пажа и Кочкома оценивается по категории P_3 в 50 млн. т.

Таким образом, основные ресурсы маковитов и шунгитов приходятся на Толвуйский участок. Они рассчитаны без обоснования генезиса купольных структур четвертого порядка, которые собственно и являются залежами, интересными с практической точки зрения. В предыдущем разделе была кратко рассмотрена диапировая модель формирования залежей маковитов. Ее важным следствием является представление о регулярности развития подобных структур в пределах Толвуйского участка (см. рис. 37). На основе этой модели Институтом геологии КНЦ РАН геофизическими методами выявлены вероятные участки размещения ранее не известных куполов Максовского типа (Мироновская и Домашняя залежи); уточнены контуры залежей - Калейская, Толвуйский бор, Алексеевская; определены места наиболее вероятного нахождения других залежей, развитых по шестому горизонту шунгитоносных пород. Учитывая эти данные и допуская, что залежи, расположенные в центре структуры, по объему сопоставимы с Максовским месторождением (до 30 млн. т), а на ее периферии имеют существенно меньшие объемы (до 10 млн. т), рассчитаны ресурсы по центральным залежам (до 150 млн. т) и по периферийным (до 60 млн. т). Эти ресурсы можно увеличить вдвое, если допустить, что по второму горизонту шунгитоносных пород первой пачки купольные залежи формировались аналогично и по всей площади структуры. Конечно, эти ресурсы труднее перевести в запасы по категории C_2 , а их потенциально возможная отработка будет реальна лишь шахтным способом.

Разработка известных залежей на территории Толвуйского участка вследствие высокой степени его сельскохозяйственного освоения уже сейчас сопряжена с противостоянием местного населения и

природозащитных организаций. По этой причине необходимо проводить поисково-разведочные работы на перспективных по запасам, удобных для экономически целесообразной разработки площадях, расположенных за пределами сельхозугодий. Необходимо также проведение целевых поисково-разведочных работ на сырье с определенными технологическими свойствами: по содержанию ШВ, по текстурным признакам или по минеральному составу, обогатимости, физическим свойствам. Помимо Толвуйского участка в этом смысле первоочередными участками можно считать Кяпесельгский и Яндомозерский. На первом из них возможно выявление залежей Максовского типа и он находится вблизи от железной дороги, второй – может оказаться перспективным на выявление субпластовых залежей Шуньгского типа.

Диapiroвая модель позволяет прогнозировать открытие штокообразных тел максовитов и шунгитов, которые вследствие своей предполагаемой локальности и высокого содержания ШВ могут оказаться экономически наиболее выгодными для разработки, в том числе и за счет минимального вреда для окружающей среды. Предполагается, что наиболее вероятное обнаружение подобных залежей возможно на территории Хмельозерской синклинали структуры.

Естественные обнажения максовитов и шунгитов*

На территории Онежской структуры известны многочисленные естественные обнажения максовитов и шунгитов, доступные для посещения специалистов-геологов и туристов. Их краткая характеристика приведена в табл. 35, более детальные сведения даны лишь для наиболее интересных участков.

Максовское месторождение

Основные разновидности максовитов закартированы на естественных обнажениях Максовской залежи (рис. 39): кварц-шунгитовые брекчии и брекчии с миндалевидными выделениями, массивные и трещиноватые

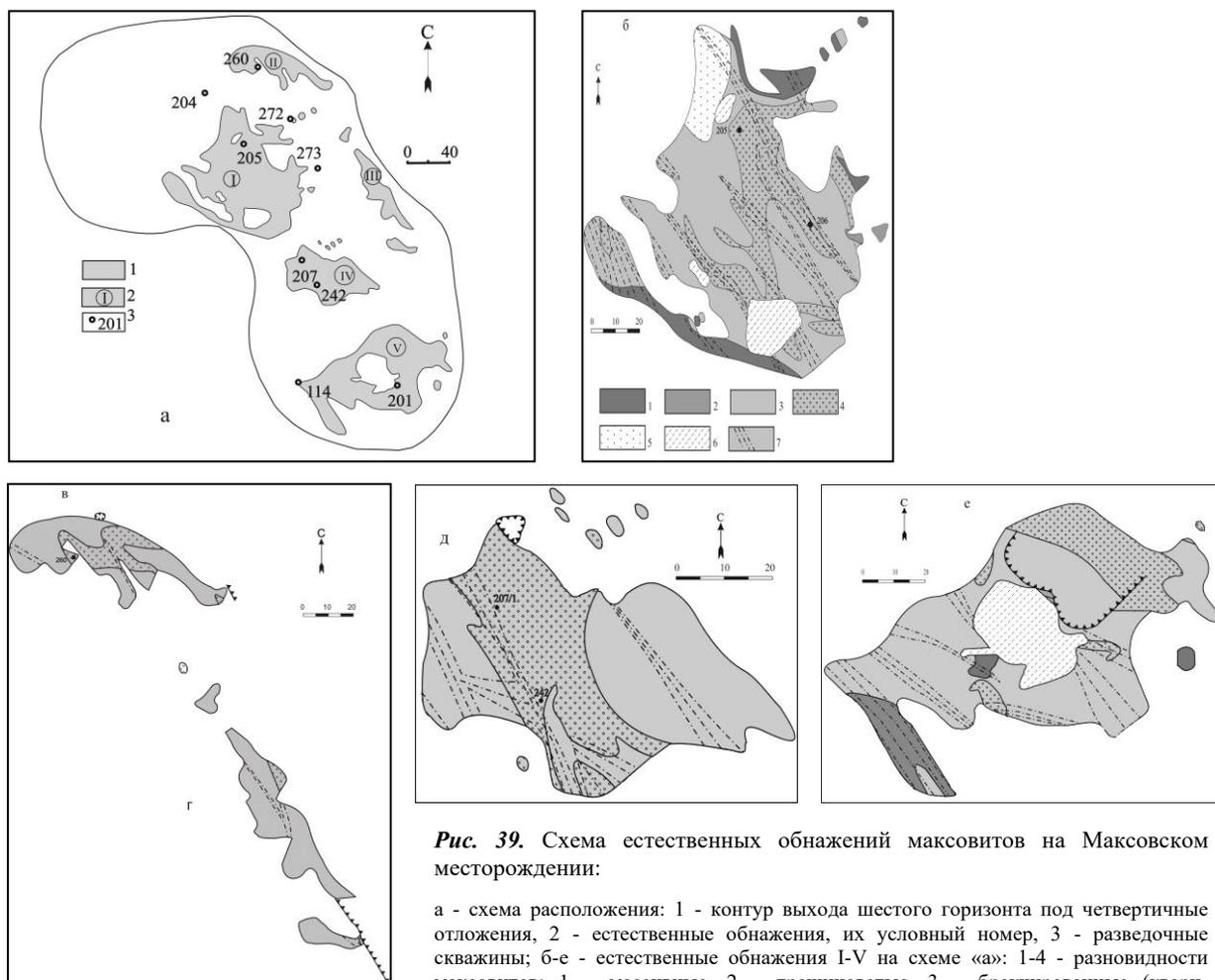


Рис. 39. Схема естественных обнажений максовитов на Максовском месторождении:

а - схема расположения: 1 - контур выхода шестого горизонта под четвертичные отложения, 2 - естественные обнажения, их условный номер, 3 - разведочные скважины; б-е - естественные обнажения I-V на схеме «а»: 1-4 - разновидности максовитов: 1 – массивные, 2 – трещиноватые, 3 – брекчированные (кварц-шунгитовые брекчии), 4 – брекчированные с миндалинами; 5 - низкоуглеродистая кварц-серицитовая порода; 6 – задреванные участки внутри обнажений; 7 – катаклазированные зоны

* Раздел подготовлен при участии А.Е. Ромашкина.

Таблица 35. Характеристика известных выходов на дневную поверхность сапробитумолитов (максовитов и шунгитов) Онежской структуры

Местоположение	Краткая характеристика	Горизонт
Максовское месторождение: в 3 км от с. Толвуя, по дороге в пос. В. Губа	Схема размещения обнажений приведена на рис. 39	VI
В 250 м к юго-западу от Зажогинского месторождения	Подковообразный выход длиной 80 и шириной 8 м; площадки, мелкие уступы	VI
К юго-востоку от д. Полежаевская	Уступы высотой до 1 м и длиной до 30 м	III
К юго-западу от д. Долгая Нива	Серия уступов длиной до 20 м	II
Мыс Карнаволоок	Площадки 100 x 10-20м	VII
Северо-восточное побережье залива Каргуба	Выступ длиной около 15, шириной 10 м и высотой 1,5-2 м	VIII
Два острова в Толвуйской губе Онежского озера напротив д. Онешевская и Часовенская	Куполообразные тела с размерами 30 x 10 м, высота 1 м; 80 x 15, 15 x 10 м, высота 1-2,5 м и 200 x 50 м, высота до 4 м; мелкие площадки 0,5 x 1 м	VI
К юго-западу от д. Софроновская	Площадки 2 x 1 м и 8 x 1,5 м	III
Д. Подсосонье, западный берег залива Каргуба	Серия выходов 2 x 3, 1,5 x 2 м, высотой до 0,5 м	VIII
Северо-западный берег залива Каргуба, в 0,6 км на север от д. Подсосонье	Утес высотой 4-4,5 м, протяженностью 450 м; площадки с размерами 30 x 100, 100 x 10-25 м, см. рис. 40	VIII
Возле дороги Зажогино-Палтега, в 4 км к юго-западу от Зажогинского месторождения	Уступ высотой 1 м и протяженностью 6 м	II
Северо-западная окраина д. Никитинская	Серия площадок 1 x 1 м, 1 x 0,5 м; уступ высотой 2,5 м, протяженностью 5 м	III
В 0,4 км на юго-восток от д. Емичевская	Площадки с размерами 0,5 x 1 м	V
Зажогинская залежь	Действующий карьер	VI
К юго-западу от д. Софроновская	Площадка с размерами 2 x 0,4 м	III
В 0,3 км на запад от д. Тарубинская	Канавы 10 x 1 x 1 м по коренным породам	VII
Берег залива Толвуйской губы на север от д. Шалимовская	2 площадки с размерами 2 x 7 и 1,5 x 5 м	II (?)
Северо-восточнее д. Шалимовская	Гряда 50 x 10 м и полоса 2 x 40 м	II (?)
На п-ове северо-восточнее д. Шалимовская	Гряда 2-3 x 40 и 50 x 10 м; уступ 5 x 2 м	II (?)
д. Шуньга, возле моста через оз. Пуккозеро	Вход в штольню № 1 С. Конткевича, северная и северо-восточная стенки карьера 1932 г.	IX
В 5 км к северо-востоку от с. Толвуя, п-ов Клим, участок «Лебещина»	Схема южного участка см. на рис. 41; на расстоянии от него в 1,2 км площадка с размерами 8 x 10 м	II
Слияние рек Пажи и Кочкомы, восточное побережье Онежского озера, в 25 км восточнее с. Челмужи	Хорошо препарированный разрез длиной до 229 м	(?)
Устье Илем-ручья	Площадка 2 x 5 м, уступ 200 x 5 м, см. рис. 42	III
О-в Чеболакша в заливе Пурень-губа Онежского озера	Размеры около 40 x 80 м, схема приведена на рис. 43	III
о. Березовец Онежского озера в 10 км к юго-западу от пос. Сенная Губа	Длина около 300 м, ширина – до 150 м; по берегам черный пляж из гальки максовитов, см. рис. 44	(?)
В окрестностях д. Спаская Губа: бывш. хутор Никонова, Овчинникова, д. Дворцы, Готнаволоок, Мунозеро, Декнаволоок, Тереки, п-ов Черный наволоок	Естественные обнажения и расчистки поисково-разведочных работ 1932 г.	(?)

Примечание. Приведенные в таблице участки расположены в Медвежьегорском и Кондопожском районах. Таблица составлена по материалам В.П. Михайлова и С.В. Купрякова (1985), В.И. Горлова (1984), Л.Я. Харитонова (1932) и М.М. Филиппова и др. [2001].

породы; севернее скважины 205 на поверхность выходит ксенолит малоуглеродистых пород. На все породы накладываются сублинейные зоны катаклаза, ориентированные преимущественно в северо-западном направлении. В плане распределение разновидностей имеет нелинейно-фрагментарный характер. Учитывая данные бурения, следует отметить, что границы между массивными, скрыто-брекчированными и трещиноватыми породами, как правило, достаточно четкие, иногда резкие. Кварц-шунгитовые брекчии имеют размытые границы, постепенные переходы, связанные с нарастанием окварцевания. Проявление миндалевидности наложены на все разновидности пород. На месторождении можно наблюдать многочисленные угольно-черные ореолы неправильно-округлой или эллипсоидальной формы, контрастно выделяющиеся на фоне брекчированных максовитов («фумарольные» пятна по В.И. Горлову). Размеры ореолов от 5 см до 2 м, чаще 0,4–0,6 м. В центре ореола, как правило, имеется одно или два отверстия диаметром 1–1,5 см, заполненные кварцем или кальцитом. Ореолы имеют ясную зональность: в центре порода густо-черного цвета с матовым блеском, на периферии – с полуметаллическим блеском. В центре ореола породы существенно отличаются от периферийных по содержанию $C_{св}$, соответственно до 73,3% и 41,1%, в то время как среднее

содержание в брекчиевидных, вмещающих ореолы максовитов – около 30%. В центральной части выше содержание Ni, Ca, Ag. В некоторых из ореолов максовиты имеют карандашную отдельность. В разрезе ореолы имеют вид вертикальных неправильных «столбов», иногда с раздувами, часто прихотливо изогнутых. На ореолах плохо растут мхи и лишайники. Предполагается, что ореолы являются центрами выхода газообразных УВ. Возможно, это следы деятельности грязевых вулканов.

В пределах естественных выходов максовитов в 70-80-е гг. пройдено два карьера, из которых отбирались технологические пробы для промышленных испытаний; в 2001 г. начата промышленная разработка месторождения. В пределах месторождения известны места древних разработок – «дедовские» ямы, скорее всего пройденные для извлечения меди.

В одном из карьеров ранее можно было наблюдать секущую жилу антраксолита («шунгита-I») мощностью до 3 см. Антраксолит с неровным изломом, характерной тонкой трещиноватостью, параллельной стенкам трещины и плотностью 1,84–1,94 г/см³. В 5–8 м от этой жилы скважинами вскрыто тело габбро-долеритов. Жильная форма антраксолита, высокое содержание C_{св} (до 97%), характерные элементы-примеси свидетельствуют о его нафтоидной природе.

Участок Подсосонье

Участок расположен на берегу залива Каргуба Онежского озера, в 2 км к северо-западу от пос. Толвуйа (рис. 40), в центральной части Толвуйской синклинали. Цепочка обнажений вытянута вдоль берега и сложена породами с массивной, трещиноватой и брекчированной текстурами, а также породами с миндалевидными выделениями. Здесь присутствует и специфическая для купольных тел максовитов краевая брекчия. Расположение фрагментов краевой брекчии указывает на то, что основное по площади обнажение расположено в северо-восточной части тела. По геофизическим данным все обнажения расположены в северной части эродированного купола. Участок сложен высокоуглеродистыми максовитами, причем содержание углерода нарастает к югу. Породы высококремнистые, калий преобладает над натрием, содержание железа и серы небольшое. Широко развиты трещиноватые (наиболее слюдястые и углеродистые) разновидности с кварц-серицитовым составом минерального вещества. В зонах развития краевой брекчии серицит замещается флогопитом, иногда с примесью хлорита. Среди особенностей участка следует отметить наличие трещиноватых разновидностей, в которых бурая разность шунгитового вещества имеет 2-3 оттенка, отличающихся яркостью. Возле краевой брекчии вся серая разность шунгитового вещества и часть бурой преобразованы в золотисто-бурю массу, тончайшие прожилки которой проникают во фрагменты максовитов и вмещающих пород. По химическому составу и текстурным особенностям пород, участок напоминает купольные тела, развитые по VI горизонту. Возможно, постройка сформирована по двум горизонтам шунгитоносных пород.

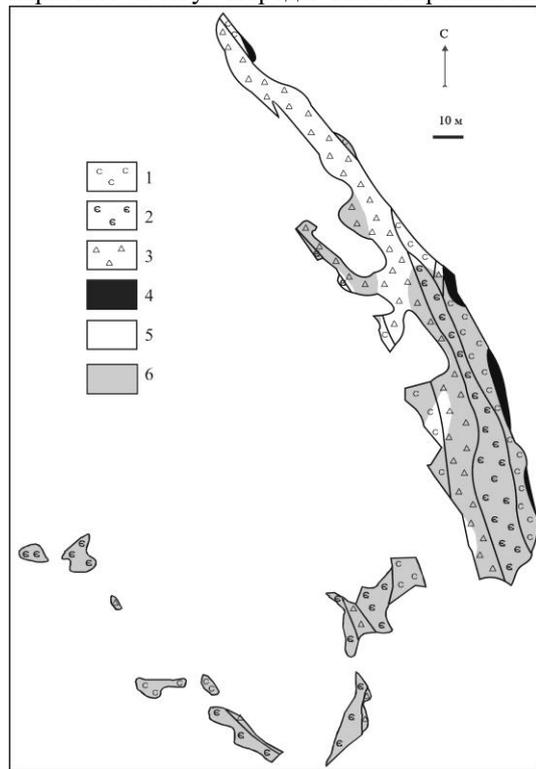


Рис. 40. План геологического строения участка Подсосонье (Составлен А.Е. Ромашкиным):

1-3 – максовиты: 1 – массивные, 2 – трещиноватые, 3 – брекчированные; 4 – краевая брекчия; 5 -6 – содержания C_{св}, вес. %: 5 – 16-33, 6 – >33

К юго-востоку от участка Подсосонье, на геологической базе Института геологии КарНЦ РАН в д. Андриановская, известно небольшое обнажение максовитов, сложенное массивными, местами слабо трещиноватыми породами, с миндалевидными выделениями. Химический анализ показал высокое содержание углерода и алюминия, значительный перевес калия над натрием, отсутствие карбонатов; породообразующие минералы – кварц и мусковит. Основную массу породы составляет однородная бурая разность шунгитового вещества с редкими неправильными фрагментами серой. Все эти признаки указывают на существование в этом месте купольной постройки, которая, в принципе, идеально вписывается в систему диапировых тел Толвуйской синклинали (см. рис. 37).

Мыс Карнаволок

Обнажения расположены на окончании мыса, разделяющего Толвуйскую губу и Каргубу Онежского озера. В геологическом плане участок представляет собой небольшую купольную постройку максовитов, окруженную основными породами заонежской свиты. Базиты образуют крыло антиклинали и подчеркивают общий структурный план участка. Размеры постройки (по геологическим и геофизическим данным) в современном эрозионном срезе составляют 400 x 200 м, она имеет форму эллипса в плане и вытянута в северо-западном направлении. Несмотря на малые размеры, слабую

обнаженность и недостаточную изученность, тело можно отнести к купольной постройке. Сам мыс имеет каплевидную форму и почти отделяется от остального полуострова характерными глубоко врезанными изогнутыми в виде дуг заливчиками. На перешейке, соединяющем мыс с полуостровом, находится редкий черный пляж, состоящий из гальки максовитов. Тело максовитов сложено в основном массивными, брекчированными и, в меньшей степени, слабо-трещиноватыми разновидностями. Имеются разновидности и с миндалевидными выделениями. Обнаружен также участок черных, темно-серых низкоуглеродистых пород, участие которых в составе купольных построек довольно типично. В районе контакта с базальтоидами имеется участок, размерами 15 x 8 м, на котором максовиты имеют карандашную отдельность. Порода здесь целиком состоит из правильных и неправильных шести- и пятиугольных призм диаметром 3-5, редко более сантиметров. Длинные грани призм направлены перпендикулярно плоскости налегания базальтов, а вся пачка «столбиков» имеет угол наклона, подчеркивающий куполовидную форму постройки. Такие породы известны и в других постройках максовитов (участки Лебещина, Максово, Подсосонье), и везде они пространственно связаны с базальтоидами.

Содержание углерода в максовитах нередко превышает 50% вес., а в обнаженных частях постройки не опускается ниже 33%, за исключением фрагмента низкоуглеродистых пород. По рентгеноструктурным данным наряду с породами кварц-мусковитового состава, имеются и породы с кварц-мусковит-альбитовым, кварц-мусковит-альбит-хлоритовым составом минерального вещества; отмечаются породы с повышенным содержанием CaO, MgO и Na₂O при отсутствии карбонатных разновидностей пород. Соотношение Na₂O/K₂O постоянно меняется, и перевес может быть как в ту, так и в другую сторону.

Массивные с миндалинами разновидности максовитов состоят в основном из смеси не ярких бурых и переходных между бурой и серой разностей шунгитового вещества. Они обычно очень неоднородны, с большим количеством деформированных включений как более светлых, так и более темных разностей. Серая разность присутствует в виде редких прожилков со следами структур распада органоминеральных смесей. Все разности рассечены тонкими прожилками антраколита. Миндалевидные выделения сложены преимущественно антраколитом, самые крупные из них зональные: антраколит - крупнозернистый кварц - пирит. Присутствуют многочисленные очень мелкие миндалевидные выделения в основном кварц-шунгитового состава, иногда зональные. Слабо-трещиноватые разновидности состоят преимущественно из более яркой бурой разности шунгитового вещества, в которой встречаются пламевидные фрагменты еще более яркой разности и участки более темной, с нечеткими, размытыми границами. Вероятно, малые размеры постройки не позволили развиваться процессам обособления комплексов различного состава, и постройка представлена их хаотичной смесью.

По ряду признаков (высокое содержание углерода, слабая дифференциация минерального состава, присутствию альбита,) участок можно отнести к третьему-четвертому (?) шунгитоносным горизонтам верхней заонежской подсыты.

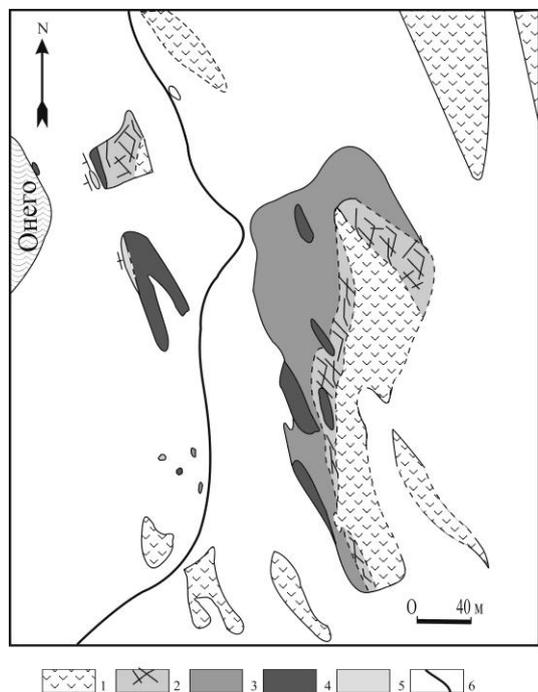


Рис. 41. Геологическая карта участка Лебещина:

1 - базальты; 2 - шунгит-базальтовая брекчия; 3 - максовиты брекчированные; 4 - максовиты массивные; 5 - шунгитоносные сланцы; 6 - дорога

В 1 км к юго-востоку, на том же полуострове в районе высоты Красная горка встречено проявление максовитов и тонкослоистых кремнистых алевролинов. Возможно, это краевая часть самостоятельной купольной постройки, находящейся на одной антиклинали («валу») в системе толвуйских диапировых построек. В пределах обнажения породы рассечены субвертикальной трещиной, заполненной максовитом, внутри которого есть гнездовые и прожилковые включения антраколита.

Участок Лебещина

Естественные обнажения максовитов и шунгитов расположены в 5 км к северо-востоку от с. Толвуя по дороге к д. Лебещина, на п-ове Клим. Участок условно делится на два – южный и северный, расстояние между которыми 1,2 км. Схема выходов пород южного участка на дневную поверхность приведена на рис. 41. Здесь можно наблюдать массивные и трещиноватые максовиты, брекчии кремнистых пород, массивные и брекчированные базальты. Цементом базальтовых брекчий служат максовиты и шунгиты. В массивных и брекчированных максовитах встречаются базальтовые включения округлой формы с размерами от нескольких см до нескольких метров. Они имеют корочку закалки и напоминают большие капли. Максовиты, выступающие в роли цемента крупных включений базальта, имеют столбчатую (карандашную) отдельность. Подобные своеобразные брекчии, названные С.В. Купряковым «шунгит-базальтовыми», вскрыты также скважинами при разведке южных флангов Максово-

Зажогинского месторождения (Купряков, 1988). Стратиграфически этот уровень относится к горизонту Па шунгитоносных пород нижней пачки верхней заонежской подсвиты. В пределах этого горизонта выявлены куполообразные тела максовитов и шунгитов мощностью до 43 м. Это позволяет предположить, что южный участок также является купольным телом. Образование «шунгит-базальтовых» брекчий, по-видимому, шло в условиях непосредственного контакта слабо литифицированного органико-минерального вещества купольной постройки с базальтовой лавой. Минеральное вещество максовитов участка состоит из кварца, серицита, хлорита и альбита. Содержание шунгитового вещества достигает 53%.

На северном участке на поверхность выходят максовиты с массивной и брекчированной текстурой и с угольно-черными ореолами, аналогичными максовским. На обоих участках Институтом геологии КарНЦ РАН проведены детальные геолого-геофизические исследования.

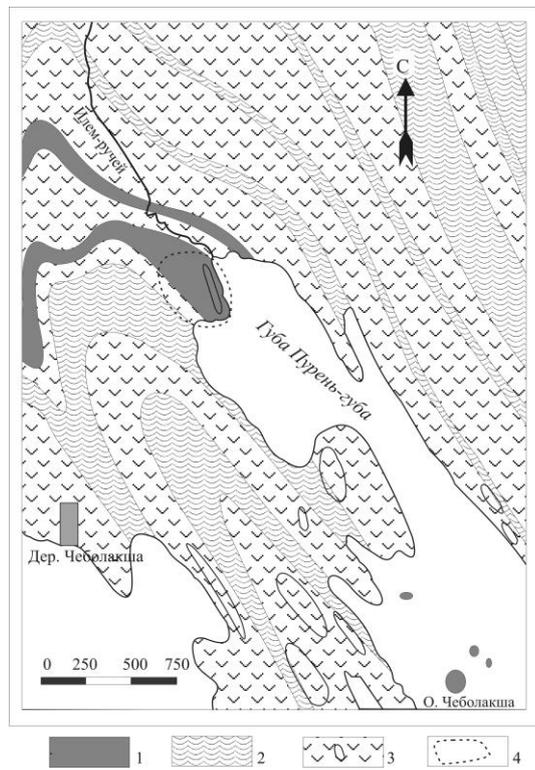
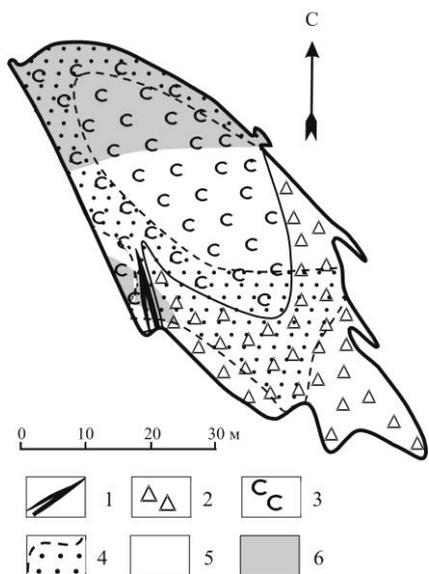


Рис. 42. Схема расположения участков Илем-ручей и о. Чеболакша (по: Купряков, 1988):

образования заонежской свиты: 1 - горизонты шунгитоносных пород; 2 - вулканогенно-осадочные породы; 3 - основные породы; 4 - контуры предполагаемого купольного тела максовитов в устье р. Илем-ручей



имеют зональное (антракосолит-кварцевое, кварц-антракосолит-кварцевое) строение. Вероятно, участок можно считать частью купольной шунгитоносной структуры.

Естественное обнажение на берегу Илем-ручья представлено уступом высотой 2 м и длиной до 20 м, сложенным массивными, скрыто-брекчированными, брекчированными максовитами с миндалевидными выделениями. Размеры тела на уровне эрозионного среза, приблизительно определенные геофизическими методами по двум профилям, 350 x 200 м. По С.В. Купрякову (1988) породы относятся к III горизонту. По химическому и минеральному составу породы практически идентичны с породами о. Чеболакша, в них несколько больше железа и серы (пирита). В породах нередко проявляется масса

Рис. 43. Геологическая схема строения о. Чеболакша (Составлена А.Е. Ромашкиным и Д.В. Рычанчиком):

1 - жила антракосолита; 2-4 - максовиты: 2 - брекчированные; 3 - массивные, 4 - с миндалевидными выделениями; 5-6 - содержание C_{sh} соответственно 22--33 и >33 вес. %

Участок Чеболакша

На участке имеются два естественных обнажения максовитов: на о. Чеболакша в Пурень-губе Онежского озера, примерно, в 1 км от д. Чеболакша и на берегу в устье Илем-ручья, впадающего в эту же губу (рис. 42). Стратиграфически (по С.В. Купрякову, 1988), данный участок относится к третьему - четвертому горизонтам Ватнаволоцкой синклинали структуры.

Остров Чеболакша имеет размеры всего 80 x 40 м. В его строении (рис. 43) принимают участие массивные и брекчированные максовиты, в том числе и с миндалевидными выделениями. На острове имеется жила антракосолита («чеболакшский шунгит-I»), представляющая собой трещину растяжения, заполненную, вероятно, тектонафтоидом. Максовиты высококремнистые и высокоуглеродистые, бескарбонатные. Для них характерна низкая железистость и сернистость, низкое содержание MgO и почти полное отсутствие CaO. Содержание углерода растет при переходе от брекчированных к массивным и трещиноватым разновидностям максовитов, т.е. степень дифференцированности купольной постройки можно считать достаточно высокой. Кроме кварца и мусковита в некоторых образцах максовитов выявлена примесь ортоклаза. Несмотря на насыщенность разреза основными породами и туфогенными осадками, в составе максовитов острова не обнаружено ни альбита, ни хлорита, а отношение K/Na составляет около 1:20. В породах преобладает бурая разность шунгитового вещества над серой, за исключением участка с жилой антракосолита, где разности распределены, примерно, поровну. Миндалевидные выделения, в основном, мелкие и линзовидные, сложены нацело антракосолитом, рассеченные иногда короткими прожилками светлого кварца. Местами, особенно в южной части участка, миндалевидные выделения более крупные и имеют зональное (антракосолит-кварцевое, кварц-антракосолит-кварцевое) строение. Вероятно, участок можно считать частью купольной шунгитоносной структуры.

мелких линзовидных ориентированных в одном направлении выделений темного цвета, придающих породе флюидальную текстуру. В самых крупных из них обнаруживается зональное строение: черная кайма и серебристое ядро из шунгитового вещества, без признаков колломорфности. Также встречаются мелкие овальные, чаще неправильные белые выделения кварцевого состава, в самых крупных из них видны неправильные, сетчатые выделения шунгитового вещества.

Можно предполагать, что обе постройки участка являются купольными и входят в единую систему.

Остров Березовец

Остров расположен вблизи юго-западной оконечности о. Б. Клеменецкий и в структурном плане условно может быть отнесен к юго-восточному замыканию Хмельозерской синклинали. Остров полностью сложен массивными, трещиноватыми и брекчированными разновидностями максовитов, среди которых есть разновидности с миндалевидными выделениями. Содержание углерода в породах достаточно высокое и соответствует другим аналогичным телам максовитов. Химический состав пород также достаточно типичен – это высококремнистые, бескарбонатные породы, со значительным перевесом К над Na. Отмечается несколько повышенное содержание железа и серы (пирита), а также присутствие MgO и CaO. Это может быть следствием приуроченности обнаженного участка к краевой либо к нижней части купольной постройки.

В составе минерального вещества максовитов в основном присутствует кварц и серицит, в краевой части серицит замещается флогопитом. Практически во всех пробах в ощутимых количествах присутствует примесь пирита, всюду диагностируется наличие ортоклаза. К особенностям максовитов можно отнести интенсивное брекчирование пород на отдельных участках. Миндалевидные выделения здесь нередко зональные и с пиритом, некоторые из них заполнены крупнозернистым голубоватым кварцем.

Главной особенностью острова является его относительно сложное строение. Брекчированные, массивные и отчасти трещиноватые породы кажутся надвинутыми на менее углеродистые и более грубозернистые скрыто-брекчированные и массивные породы. На острове встречаются многочисленные угольно-черные ореолы с размерами 1,5 x 1,0 и более м. Породы здесь насыщены пиритом, с ярко выраженными миндалевидными выделениями. Местами породы рассланцованы до мелкоплитчатой отдельности, с разными углами наклона плоскостей вплоть до субвертикальных.

Наряду с обычными кварц-шунгитовыми брекчиями, в северо-западной части острова выявлена новая разновидность максовитов – сетчатая брекчия. Это порода, пронизанная системой извилистых прожилков кварца, мощностью от долей до 5-8 мм, напоминающей сетку (рис. 44). На отдельных участках видны переходы к нормальной брекчии кварц-шунгитового типа. В таких местах извилистые прожилки сгущаются, их мощности увеличиваются, и образуется фаза кварцевого (кварц-серицитового) цемента. На острове есть экзотичные черные пляжи.



Рис. 44. Сетчатая брекчия максовитов по берегам о. Березовец (фото Д.В. Рычанчика)

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МАКСОВИТОВ И ШУНГИТОВ*

В первом разделе главы 1 были приведены краткие сведения о технологических испытаниях шунгитов, выполненных в основном в 1932 г. Уже в то время наметились наиболее перспективные направления практического использования шунгитов. Правда, нацеленность этих работ преимущественно на решение топливной проблемы г. Ленинграда и малые запасы единственного в то время Шунгского месторождения явились причиной свертывания активных исследований по применению шунгитов в других областях. К настоящему времени разработаны многочисленные способы практического использования шунгитоносных пород (табл. 36) (Шунгиты..., 1984; Калинин, 1990). Среди технологических направлений, включенных в таблицу, есть разные по степени практического освоения: часть из них прошла лабораторные и промышленные испытания и успешно применяется на заводах, другие прошли испытания с положительным эффектом.

Таблица 36. Основные области применения шунгитов и максовитов

Направления	Способ использования
Металлургия	Шихта в производстве ферросплавов, чугуна Производство карбида кремния Производство элементарного фосфора Специальные антипригарные краски
Резиново-техническая промышленность	Производство резиново-технических изделий (РТИ) общего назначения Производство автомобильных шин Производство мото и велопокрышек Производство высоконаполненных РТИ специального назначения: электропроводных, антистатических
Композиционные материалы и изделия	Электропроводные пластмассы Антистатические пластмассы, трубы Шунгит-полимерные фильтры многоцелевого назначения Декоративные облицовочные материалы
Лакокрасочная промышленность	Производство антипригарных красок и паст Производство масляных и алкидных эмалей Производство антикоррозийных красок Производство электропроводных красок
Строительство	Специальные бетоны, кирпич, штукатурки-радиэкранирующие материалы Теплые полы, стены и др. поверхности на основе электропроводных красок Огнеупорные покрытия
Приборостроение	Специальные испытательные камеры Защитные покрытия Защитные покрытия специальной и бытовой техники (радиэкранирующие покрытия)
Дорожное строительство	Строительство незамерзающих участков дорог, пешеходных переходов на основе шунгитовых асфальтов Строительство спец. трасс на основе шунгитовых асфальтов
Коммунальное хозяйство	Очистка промышленных сточных вод Очистка дождевых вод Водоподготовка Очистка стоков больниц Обеззараживание питьевых и сточных вод

Специфичная структура ШВ и пород обуславливает их многие практически ценные свойства. Шунгитовое вещество обладает высокой активностью в окислительно-восстановительных процессах, которая близка или даже превосходит активность коксов. В то же время оно обладает исключительной стойкостью по отношению к агрессивным средам, высокой электропроводностью, значительной механической прочностью и малой теплопроводностью. Тонкая дисперсность минерального вещества пород, его равномерное распределение создают исключительно развитую контактную поверхность с ШВ, которая достигает нескольких квадратных метров на 1 г породы. Это основной фактор быстрого протекания твердофазных реакций в процессах взаимодействия углерода шунгитового вещества с окислами металлов и неметаллов (Калинин, 1990).

Применение в металлургии. Средний состав максовитов Зажогинского месторождения (содержание углерода - 25—40, кварца - 40—60, алюмосиликатов - 15—25 вес. %) представляется особенно благоприятным там, где они могут выступать в роли комплексного сырья, например, в металлургических процессах, заменяя одновременно кокс и кварцит: жидкое удаление шлака, электротермическое производство ферросплавов, синтетического чугуна, фосфора и цветных металлов. Равномерное распределение в объеме пород двух высокодисперсных составляющих – шунгитового вещества и силикатов обеспечивает условия, когда на поверхности каждого куска щебня, частицы песка или порошка выходят как силикаты, так и углерод. Это очень

* Раздел подготовлен при участии Ю.К. Калинина.

важно в тех процессах металлургии, когда существуют условия, при которых отсутствует окисление углерода, например, при контакте с расплавленным металлом, который может взаимодействовать лишь с силикатами, выходящими на поверхность частиц породы. В этом случае малые размеры силикатных зерен и равномерное распределение ШВ препятствуют проникновению расплава внутрь частицы. При растворении в расплаве силикатных минералов поверхностный слой зерен обогащается углеродом, и вся частица ведет себя как углеродная. Эффект поверхностного обогащения в ходе технологического процесса делает поведение максовитов, даже с высокой зольностью, подобным поведению графитовых материалов и определяет эффективность их использования в качестве полноценного заменителя литейного графита и футеровки алюминиевых электролизеров.

Получение карбида кремния. Направление очень перспективное, поскольку в данном случае возможна замена дефицитного и дорогого металлургического кокса. Применение максовитов ведет к понижению температуры реакции на 200-300 °С из-за большой скорости взаимодействия углерода с диоксидом кремния. Электрические свойства максовитов, более низкое удельное сопротивление по сравнению с традиционно используемой в промышленности шихтой, обеспечивает более экономичный режим работы электрических печей.

Радиоэкранирующие материалы. Одним из следствий развития цивилизации является возрастающее насыщение эфира электромагнитными полями. Вредное биологическое воздействие на человека таких полей хорошо известно: отмечаются изменения крови, нарушаются обменные процессы, репродуктивная и эндокринная системы, понижается иммунитет, отмечаются расстройства нервной системы и нарушения центрального и периферического кровообращения. Известна также проблема защиты конфиденциальной информации фирм и личных секретов граждан. Экранирование электромагнитных полей осуществляют путем создания дорогостоящих металлических экранов, которые в ряде случаев, например на резонансных частотах, могут создавать дополнительное негативное влияние на человека; кроме того такие экраны искажают естественное геомагнитное поле Земли. В Институте геологии КарНЦ РАН разработаны (Лазарева и др., 1997) различные радиоэкранирующие композиционные материалы на основе максовитов Жагогинского месторождения и неорганических связующих: строительный кирпич, бетон, штукатурка, краска. Наполнитель для электропроводного композиционного материала должен обладать комплексом свойств: с одной стороны, обеспечить материалу электропроводность, а с другой — высокую механическую прочность. Углеродная матрица пород создает высокую электропроводность при относительно низком содержании шунгитового вещества. Высокая концентрация силикатов обеспечивает хорошую адгезию со связующим веществом. Важным обстоятельством является и то, что компоненты породы связаны между собой прочными связями. Такие экраны помимо экономических и технологических преимуществ перед металлическими имеют еще и экологические преимущества - они «прозрачны» для магнитного поля Земли и, вследствие этого, исключают физиологические расстройства людей, длительное время находящихся внутри помещений, экранированных металлом. Использование максовитов и шунгитов, обладающих низкой электропроводностью, позволяет значительно сократить расходы на строительство зданий с повышенными радиоэкранирующими свойствами. Не исключена возможность применения максовитов, имеющих массивную или скрытообрекчированную текстуру, в качестве облицовочного материала для специальных помещений с повышенными радиоэкранирующими свойствами. Для этих целей целесообразно использовать максовиты, в которых ШВ структурно более упорядочено по сравнению с породами Жагогинского и Максовского месторождений и которые по этой причине не могут быть использованы в ряде технологий, например, в качестве заменителя кокса.

Водоподготовка, очистка сточных вод. Максовиты и шунгиты являются перспективным адсорбентом в процессах подготовки питьевой и диетической воды и могут сыграть важную роль в решении проблемы обеспечения чистой питьевой водой городов Карелии и Ленинградской области. Доказана также возможность очистки производственных сточных вод от нефтепродуктов, ряда органических веществ, в том числе присутствующих в выбросах целлюлозно-бумажных комбинатов (фенолов, гуминов, лигноуглеводных комплексов спиртов, жирных кислот, пестицидов, хлора, фторорганических веществ), при этом наблюдается обеззараживание воды от патогенных микроорганизмов. Адсорбционные свойства максовитов зависят от пористой структуры, удельной поверхности, от энергии взаимодействия с водой и с другими жидкими веществами, от сорбционной емкости и сорбционной способности по отношению к разным веществам (Дюккиев и др., 1992, с. 21). Максовиты Жагогинского месторождения имеют удельную поверхность 6-20 м²/г, суммарный объем пор – до 0,05-0,15 см³/г при их эффективном радиусе 30-100 Å. Поверхность максовитов имеет гидрофильные свойства, поэтому их натуральное применение для очистки загрязненных вод ограничено, тем более, что их удельная поверхность не велика по сравнению, например, с активированным углем. Разработаны различные способы обработки максовитов, повышающие их адсорбционные свойства: выдержка в условиях окислительной среды при температуре 200 °С, обработка щелочными растворами, автоклавная щелочная обработка с удалением большей части кремнезема, выщелачивание алюмосиликатов плавиковой кислотой, модификация основным нитратом алюминия и др. Разработаны и успешно эксплуатируются установки по очистке ливневых и промышленных сточных вод; бытовые фильтры, способные не просто фильтровать воду, но и удалять запахи, кишечную палочку, некоторые простейшие организмы. Удовлетворительные результаты получены по адсорбции сернистого газа, хлора; при извлечении тяжелых металлов из гальваносточков путем электрохимического процесса, в котором максовиты используются в качестве объемно-пористых и насыпных электродов.

Катализаторы. Максовиты и шунгиты проявляют высокую каталитическую активность в ряде процессов

оргсинтеза. Так, степень конверсии реакции дегидрирования цикло-гексанола при промышленных испытаниях катализатора, модифицированного максовитом, была повышена почти в два раза, по сравнению с базовым катализатором (Калинин, 1990).

Наполнители композиционных материалов. Максовиты и шунгиты можно использовать в качестве наполнителей для композиционных материалов на основе высокомолекулярных и других соединений. Равномерное распределение в максовитах двух фаз высокодисперсных минералов и ШВ, обеспечивает биполярность свойств порошков-наполнителей. Они легко смешиваются как с полярными, так и с неполярными веществами, давая устойчивые гомогенные смеси с органическими и неорганическими связующими. Особенности физико-химических свойств ШВ придают композиционным материалам комплекс новых полезных признаков: стойкость к износу, низкий коэффициент трения, электропроводность. Часть таких разработок в настоящее время находится в стадии промышленных испытаний. Высокоэффективна замена черной и белой сажи в резиновой промышленности. При этом наряду с повышением качества конечной продукции улучшаются санитарные условия производства (Рожкова, 1992). Разработаны технологии получения резин, полимерополиэтилена, полипропилена, фторопласта), мастик, замазок, краски с новыми качественными свойствами, благодаря использованию максовитов.

Использование шунгитоносных пород в медицинских целях Известные лечебные качества водных источников и лечебных грязей первого в России курорта «Марциальные воды», основанного Петром I в 1719 г., связывают с пиритизированными шунгитоносными сланцами. Дождевые воды, просачиваясь через трещиноватые сланцы, окисляют пирит и насыщаются закисным железом. Спектр заболеваний, которые помогает лечить марциальная вода, очень широк. Еще Петр I в своем указе писал: «...онные воды исцеляют различные жестокие болезни, а именно: цинготную, ипохондрию, желчь, бессильство желудка, рвоту, понос, почечную, каменную, ежели песок, или малые камни, и оные из почек гонят и от прочих болезней великую силу имеют...».

В настоящее время наблюдается некоторый бум в рекламировании полезных качеств различных препаратов, изготовленных на основе дробленых шунгитоносных пород. На эту тему изданы книги (Рысьев, 1997, 2001), тезисы докладов тематических конференций (Дар природы., 2000), появляются рекламные буклеты и газетные публикации. Санкт-Петербургский научно-технический центр «Машэкология» и производственно-коммерческая фирма «Минеральная продукция» разработали, изготавливают и реализуют бытовые фильтры «Роса», пасту «Онега», «шунгитовую» крошку для массажа ступней ног, минеральные смеси для лечебных ванн, «цилиндры-гармонизаторы», «шунгит в штуфах», «шунгитовые пирамиды и шары». Лечебно-профилактические свойства препаратов, как утверждается в рекламных изданиях, испытаны «на базе ведущих клиник и больниц Санкт-Петербурга и других городов России». Масштабы деятельности фирм достаточно внушительны, так количество проданных фильтров «Роса» к 2001 г. превысило 2 млн. штук. Фильтры изготавливают из смеси дробленого максовита и цеолита; пасты – водно-«шунгитовые» и с монтмориллонитовой глиной; минеральные цилиндры-гармонизаторы («иньский» цилиндр) вытачиваются из «шунгита» (вероятно, также из максовита); защитные пирамиды из «шунгита» - миниатюрная модель египетских пирамид «с точным соблюдением соотношений всех ее параметров»; «шунгит» в виде окатышей или шаров. По мнению разработчиков, все эти средства эффективно помогают при лечении ряда заболеваний и для профилактических целей. Вот не полный перечень заболеваний, при лечении которых использовались препараты: суставной синдром, хронические заболевания носоглотки и верхних дыхательных путей, диабетическая ангиопатия, ишемическая болезнь сердца, гипертоническая болезнь, патология желудочно-кишечного тракта, нейроциркуляторная дистония, бронхиальная астма, аллергодерматит, нейродерматит, псориаз, экзема, артрозо-артриты, заболевания позвоночника. Лечение производится с использованием ванн, аппликаций и компрессов, ингаляций, отваров трав и т.п. К сожалению, большинство публикаций на эту тему носят восторженно-оптимистический характер, хотя объективные критерии оценки эффективности лечения практически отсутствуют, препараты используются совместно с другими лекарствами, объем наблюдений явно недостаточен. Настораживает то, что авторы публикаций не точно понимают, с каким видом минерального сырья они работают. Об этом свидетельствуют используемые термины для его обозначения: «шунгит», «карельский минерал шунгит», «неизвестная углеродсодержащая порода шунгит», «шунгит представляет собой углеводород», «шунгит – горная порода, относимая к древнейшим антракосолитам» и т.д. и т.п. Шунгитоносные породы слишком разные по составу и свойствам даже в пределах одного месторождения, чтобы их, да еще в медицине, так не точно называть. Неясно, с чем связан оздоровительный эффект препаратов? Так, О.А. Рысьев (2000, с. 4) предполагает, что «...лечебные свойства наших шунгитовых вод и паст связаны с действием фуллеренов, а скорее сложных комплексов фуллеренов с различными металлами, в том числе и с железом», поскольку «...в составе этого необычного древнего углерода открыты фуллерены и фуллериты...». Ниже будет показано, что присутствие фуллеренов, а тем более фуллеритов, в ШВ можно считать весьма проблематичным. В ряде публикаций, прежде всего представителей НТЦ «Машэкология» и ООО «Минеральная продукция», не трудно разглядеть коммерческую рекламу. Как иначе воспринимать следующие фразы: «Свершилось чудо. ...Найдено природное, мягкое, безвредное средство, которое может значительно оздоровить каждую семью, ...остановить вымирание нации»? Или еще: «Имея шунгитовую пирамиду на рабочем столе, можно получить защиту от вредного воздействия компьютера, телевизора, факса ... от биополя неприятного и назойливого посетителя...» (Рысьев, 1997, с. 3). Шунгитоносные породы (максовиты), используемые названными

фирмами, поставлялись в основном с Зажогинского месторождения. Это высококремнистые породы, поэтому эффект возможного медицинского воздействия воды, настоянной на дробленном материале, может быть связан не с шунгитовым веществом, а с кремнеземом, при этом не исключено даже вредное влияние такой воды, о чем можно прочесть в книге О.А. Рысьева (2001, с. 133).

Наиболее строгие исследования выполнены на кафедре дерматовенерологии Санкт-Петербургской государственной медицинской академии им. И.И. Мечникова (Пирятинская и др., 2000). В группе из 125 человек, страдающих различными формами алергодерматозов (микробная экзема, диффузный нейродермит, атонический дерматит) отмечено выздоровление 66 человек (53%), улучшение состояния у 42 больных (34%), не наблюдалось оздоровительного эффекта у 12 больных (9%), у 5 больных отмечена непереносимость «шунгитовой» пасты и мази. Для лечения использовались: «шунгитовая» водная смесь в соотношении 1:3, 25%-я паста и «шунгитовая» мазь на вазелиновой основе.

Эти данные хорошо ложатся на известные «в народе» целебные свойства природных источников «Три Ивана» и «Царицин ключ» в Заонежье. Известно предание о том, что мать первого царя из рода Романовых, царица Ксения, сосланная Борисом Годуновым в Толвуйский погост, излечилась от многих «жестоких» болезней, именно благодаря родниковой воде источника, находящегося возле д. М. Царево. Н. Старцев приводит сведения об успешном лечении экземы у знакомых-геологов водой источника «Три Ивана» (Старцев, 1981), причем без рецидивов болезни в течение 6-12 лет, и предполагает, что лечебный эффект может быть связан с органическим веществом, вымываемым из шунгитоносных пород. В 1983 г. на базе Великогубской больницы в течение 17 дней проходили курс лечения водой источника «Три Ивана» больные экземой и нейродермитом (Поленов и др., 1986). У всех отмечено улучшение общего состояния и исчезновение проявлений болезни, правда, после возвращения в Петрозаводск у пациентов отмечены рецидивы. Исследование воды источника, выполненное Центральным институтом курортологии (г. Москва), (Поленов и др., 1986) показало, что, бальнеологически активные вещества в воде отсутствуют, воды являются инфильтрационными (атмосферными) неглубокой циркуляции. Учитывая геологию места, где расположен источник, можно сказать, что связь с шунгитоносными породами отсутствует.

Перспективы использования максовитов и шунгитов для промышленного получения фуллеренов. Большинство направлений использования максовитов и шунгитов относится к крупнотоннажным производствам – металлургия (!), строительные материалы (!) и т.п. Здесь очевидно некоторое противоречие. С одной стороны, породы характеризуются сочетанием многих уникальных свойств, однако, их массовое вовлечение, например, в доменное производство, не позволит в полной мере реализовать потенциальные качества пород. По этой причине сведения об открытии фуллеренов в антраксолите месторождения Шуньга были восприняты с большим энтузиазмом, поскольку появилась надежда на более эффективные технологии. Фуллерены были открыты П. Бусеком и др. в 1992 г. (Buseck et al., 1992) с помощью трансмиссионного электронного микроскопа высокого разрешения и масс-спектрометрии с лазерной десорбцией. Для исключения возможного образования фуллеренов под действием лазерного излучения (плотность энергии лазера, достаточная для образования фуллеренов из графита и каменного угля 10^8 Вт/см²), контрольные измерения были выполнены при плотности энергии 10^5 - 10^7 Вт/см² на образцах, предварительно термически обработанных при 350 °С в вакууме. При этих условиях фуллерены из графита не синтезировались. Содержание фуллеренов оценивалось как следовое

В 1993 г. фуллерены были выделены уже из максовитов Зажогинского месторождения (Холодкевич и др., 1993). Содержание фуллеренов оценивалось в 0,1 вес. % на породу. При анализе порода подвергалась измельчению, химической обработке неорганическими кислотами и органическими растворителями, а также термической обработке при температуре 100-800 °С. Выделенное из породы вещество осаждалось в виде пленок на охлаждаемые подложки из кристаллического кремния или плавленого кварца. Идентификация фуллеренов осуществлялась методами ИКС и масс-спектрометрии.

В ряде работ (Леманов и др., 1993; Парфенова и др., 1994; Lemanov et al, 1994) сделана попытка косвенного доказательства присутствия фуллеренов в антраксолитах и в шунгитовом веществе пород путем изучения электропроводности, теплопроводности, теплоемкости, термоэдс и коэффициента затухания ультразвуковых волн в диапазоне температур 77-400 К. Обнаруженные аномалии физических свойств при $T \cong 200$ К позволили авторам работы (Lemanov et al., 1994) высказать предположение о том, что, возможно, в антраксолите содержится не менее 10% фуллеренов, либо, что и шунгитовое вещество и фуллерены имеют близкие по своей природе дефекты. При этом первая возможность представляется авторам маловероятной.

Экстракция фуллеренов из максовита гексаном выполнена В.Ф. Мастеровым с соавторами (Masterov et al., 1994). Экстракт изучен методами жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии, а содержание фуллеренов C_{60} и C_{70} оценено в 10^{-4} вес. %. Для объяснения физических свойств максовитов и природы фуллеренов предложена (Kovalevsky et al., 1994; Зайденберг и др., 1996а; Zaidenberg et al., 1996) модель надмолекулярной структуры углерода. Это замкнутая глобула, стенки которой состоят из графитоподобных слоев. В центре глобулы – закрытая пора, на ее стенках находится сорбированная вода, остаточные битумоиды (углеводороды) и фуллереновые молекулы. Глобулы формируются из цепочечных углеводородов, которые на первой стадии сворачиваются в клубки, а затем при углекислотной модификации вещества образуются закрытые поры и фуллерены.

Первые сомнения в существовании фуллеренов в шунгитовом веществе высказаны в работе Т. Эббсена и др. (Ebesen et al., 1995). Для анализа использовалась лазерная масс-спектрометрия и термальная десорбция

ионов при 450 °С. Ни в одном из трех образцов фуллерены не обнаружены. Сделан вывод о том, что фуллерены, открытые П.Бусеком и др., вероятно, сформированы за счет возможного локального воздействия молний. В дискуссии (Buseck, Tsipursky, 1995) по поводу этих результатов, отмечается, что все же, несмотря на отрицательный анализ, преждевременно закрывать вопрос о присутствии фуллеренов в антракосолите, поскольку в других разновидностях антракосолитов или максовитов фуллерены могут быть обнаружены.

Не нашли фуллерены в антракосолите месторождения Шуньга Н.П. Юшкин (1994) и С.Ф. Винокуров и др. (1997). В работе Н.П. Юшкина условия анализа не указаны, а в исследовании С.Ф. Винокурова и др. использовалась предварительная обработка образцов органическими растворителями и последующий анализ экстрактов методами жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии; предел обнаружения составлял 10 г/т. Следовые количества фуллеренов отмечены только в толуольном экстракте из антракосолита (не выше $n:10$ ppb); в работе сделан вывод о возможном мантийном формировании фуллеренов.

Обнаружено присутствие фуллеренов в антракосолитах Нигозерского месторождения (Parthasarathy et al., 1998). Образец, предварительно обработанный кислотами, анализировался на масс-спектрометре, а также методами рентгеновской дифракции и ядерно-магнитного резонанса. Температура десорбции ионов при масс-спектрометрии 250 °С, энергия электронов 70 eV, ток 200 μ А; данные о концентрации фуллеренов отсутствуют.

Сенсационно прозвучали сведения, приведенные в работе В.А. Резников и др. (1998), о том, что содержание фуллеренов в максовите Зажогинского месторождения не ниже 0,5-1%. Этот вывод сделан на основе изучения электрохимически выделенных экстрактов. Использовались стеклянные электроды с проводящим слоем на основе окиси олова, ток 20-45 мА. Теоретические расчеты содержания фуллеренов (3-5%) в шунгитовом веществе (Полеховский, Резников, 1999; Резников, Полеховский, 2000), позволили авторам даже рассчитать прогнозные запасы (!) природных фуллеренов в Онежской структуре (1-3 млн. т).

В исследовании Н.Н. Рожковой и Г.В. Андриевского (2000) изучены водные коллоиды, полученные после ультразвуковой обработки порошка антракосолита (Шуньга) в воде с добавлением смеси толуол-изопропанол. Анализ раствора проведен методом масс-спектрометрии с плазменной десорбцией, ИКС и УВ-спектроскопии, концентрация фуллеренов в шунгитовом веществе составила 10^{-3} вес. %. Высказано предположение о том, что фуллерены в шунгитовом веществе существуют в виде их химических производных и прочных молекулярных комплексов и стабилизированы, вероятно, донорно-акцепторными связями.

Итак, получены как положительные, так и отрицательные результаты экспериментов по идентификации и выделению фуллеренов из шунгитового вещества. Можно предложить несколько объяснений этих данных. 1. Фуллерены имеют низкий кларк концентрации. 2. Не исключено, что фуллерены в незначительном количестве, зависящем от условий эксперимента, образуются в процессе анализа вещества. 3. Содержание природных фуллеренов в шунгитовом веществе высокое, но доля их извлечения – низкая, что объясняется несовершенством используемых технологий экстракции. 4. Эффективный синтез фуллеренов возможен из шунгитового вещества, имеющего лишь определенную молекулярную структуру.

Первое предположение фактически обосновано результатами исследований (Buseck et al., 1992; Юшкин, 1994; Ebesen et al., 1995; Винокуров, 1997), в которых предпринимались меры, исключаящие загрязнение проб искусственными фуллеренами, а также их синтез в процессе анализа. В пользу этой гипотезы можно привести также низкое содержание фуллеренов в антракосолите из подушечных лав Богемского массива (0,2 г/т), который можно считать генетическим и структурным аналогом антракосолитов Карелии (Jehlicka, Frank, 2000).

По мнению авторов работ (Резников и др., 1998; Полеховский, Резников, 1999; Резников, Полеховский, 2000), низкий выход фуллеренов можно объяснить фрактальной поверхностью частиц шунгитового вещества, за счет чего обработке подвергается не более 10% исследуемой массы вещества. Для повышения выхода фуллеренов использовалось фотостимулирование, которое могло привести к их синтезу в. Теоретическая оценка концентрации фуллеренов в шунгитовом веществе базируется на модели строения глобул, предложенной в работах (Kovalevsky et al., 1994; Зайденберг и др., 1996a; Zaidenberg et al., 1996), а доказательством присутствия фуллереновой фазы служит известный дефицит истинной плотности шунгитового вещества по сравнению с графитом, близость ИК-спектров ШВ и спектров димеров C_{60} в оболочке КС1, а также резкое отличие теплопроводности антракосолита и стеклоуглерода, объясняемое наличием многочисленных центров рассеивания тепловых колебаний, т.е. фуллеренов.

В пользу четвертого гипотетического положения свидетельствуют данные по искусственному синтезу фуллеренов (Елецкий, Смирнов, 1995): получены хорошие результаты на органических веществах, имеющих мезофазное состояние, например, на продуктах пиролиза (при 400 °С) гидрогенизата бурого угля. Поскольку шунгитовое вещество имеет признаки мезофазного состояния и надмолекулярную структуру, аналогичную жидкокристаллическим веществам (Khavary-Khorosany, Murchison et al., 1979), то вполне возможен синтез фуллереноподобных кластеров углерода в относительно «мягких» условиях по сравнению с графитом.

Из этого краткого обзора следует вывод о том, что перспективы получения фуллеренов в промышленных масштабах из максовитов и шунгитов гипотетически могут быть связаны лишь с их синтезом. Не исключено также, что технология синтеза фуллеренов из ШВ может быть более эффективной по сравнению с производством их из графита. Вероятно, не все разновидности пород можно будет рассматривать в качестве сырья для получения фуллеренов.

ОПРОБОВАНИЕ МЕСТОРОЖДЕНИЙ МАКСОВИТОВ И ШУНГИТОВ

Пригодность максовитов и шунгитов для того или иного технологического направления определяется в процессе их опробования. Технические условия на сырье предусматривают определение основных показателей качества: содержание ШВ ($C_{св.}$), SiO_2 , Al_2O_3 , P, S. Эти данные получают по керну скважин, отбираемому на всю мощность пересечения скважиной максовитов, если она больше 4 метров. Обычная длина интервалов опробования, включаемого в рядовую пробу, составляет 2 метра; участки, где визуальны различимы литологические типы пород, а также зоны контактов с габбро-долеритами опробуются секциями меньшей длины.

Обработка отобранных проб керна включает следующие операции: дробление на щековой дробилке (до размера частиц, равного 5 мм), просеивание (3 мм), дробление на валковой дробилке (3 мм), перемешивание и сокращение, просеивание (1 мм), дробление на валковой дробилке (1 мм), просеивание (1 мм), перемешивание и сокращение до веса в 1,2 кг, перемешивание и сокращение до 0,3 кг, отбор пробы на анализ весом 0,1 кг и дубликата – 0,2 кг.

Содержание углерода определяют одним из способов, описанных в этом разделе. Содержание SiO_2 , Al_2O_3 , P, S определяют методами мокрой химии или рентгенофлуоресцентным методом. Для изучения вещественного состава кондиционного (по основным показателям) сырья выполняется полный химический анализ типичных для месторождения проб и определяется содержание естественных радиоактивных элементов (U, Th, K) для последующей радиационно-гигиенической оценки сырья. Дополнительно изучают текстурно-структурные особенности максовитов по шлифам в контуре подсчета запасов, определяют молекулярную и надмолекулярную структуру ШВ, физические свойства, важные для ряда технологий использования пород (энергию активации углерода, электрическое сопротивление и др.). При разведке месторождений опробуют и вмещающие породы с целью определения возможности их попутного использования, например, базальтов в качестве ценного петругрического сырья и строительного материала.

На заключительной стадии разведочных работ проводится отбор технологических проб и их испытание в производственных условиях.

Промышленная классификация максовитов и шунгитов

Максовиты и шунгиты представляют собой полезное ископаемое высокой ценности. Для одних направлений использования основным полезным компонентом является углерод, для других - кремнезем. В ряде производств другие компоненты пород могут быть либо балластом, либо вредной примесью. Так, требования на сырье для производства ферросплавов ограничивают содержание Al_2O_3 , а для производства фосфора – оксидов железа. Следовательно, по вещественному составу наибольшую практическую ценность представляют максовиты и шунгиты с максимальным содержанием углерода и кремнезема. Отмеченные ранее генетические особенности ШВ и алюмосиликатов (слюд) предопределяют возрастание вредных компонентов и снижение кремнезема с ростом содержания углерода. Поэтому при оценке сырья определяют модульные характеристики - относительное содержание того или иного оксида, приходящееся на 1% углерода. Это дает возможность сравнивать качество пород независимо от содержания углерода, поскольку породы с одинаковыми модульными характеристиками, но с различным соотношением углерода и кремнезема могут быть равноценным сырьем. Породы с высоким содержанием вредных примесей могут оказаться пригодными для использования, вследствие высокой концентрации в них углерода, при этом снижение содержания вредных примесей до требуемого уровня может быть произведено в производственном процессе за счет подшихтовки кварцита. Поскольку минеральными компонентами породы являются углерод (C), кварц (Кв) и сложные силикаты (L), т.е. $C + Кв + L = 100\%$, тогда содержание Кв = $100\% - (C + L) = 100\% - C(1 + L/C)$.

С учетом особенностей вещественного состава максовитов и шунгитов, их практической значимости, соответствия требованиям, разработанным для различных направлений практического использования, Ю.К. Калининым создана промышленная классификация максовитов и шунгитов (табл. 37). Содержание углерода в породах I и II промышленного сорта должно быть не ниже 20%. Объединение в единый сорт максовитов и шунгитов произведено по двум причинам. Во-первых, породы имеют близкие модульные характеристики и потому являются равноценным технологическим сырьем для большинства потенциальных потребителей. Во-вторых, породы с калиевой специализацией минерального вещества стратиграфически приурочены к одним и тем же горизонтам второй пачки верхней подсвиты заонежской свиты и даже слагают в единые тела и пласты. При этом шунгиты на месторождениях купольного типа (Максовский тип) составляют небольшую долю в общем объеме пород I сорта, а их отдельная отработка затруднена. Объединение указанных пород в единый сорт практически не отражается на технологической схеме производства. Использование пород в процессах, где требуется обеспечение стабильного отношения углерод/кремнезем, например, максовитов с содержанием углерода от 20 до 45% или шунгитов в производстве ферросплавов и фосфора, неизбежно потребует корректирования состава шихты путем дополнительного введения либо кварцита, либо кокса.

Шунгиты с натриевой специализацией минерального вещества отнесены ко II сорту, поскольку до настоящего времени не выявлено значительных запасов этих пород. Они встречаются совместно с максовитами такой же специализации и составляют обычно незначительную долю от общих запасов. Предполагается, что отдельная отработка их невозможна.

Таблица 37. Промышленная классификация маковитов и шунгитов (по: Калинин, 1984)

Сорт	Название породы	Вещественный состав					Условия залегания и распространенность	Направления практического применения
		Углерод	Al ₂ O ₃ /FeO+Fe ₂ O ₃	Алюмосиликты	SiO ₂ свободн.	SiO ₂ Общ.		
1	Максовит Шунгит К преобладает над Na	Не менее 20	Менее 0,20	Не более 0,85 С	Не менее 100-1,85 С	Не менее 100-1,35 С	Линзы мощностью до 70 м в породах Заонежской свиты. Субсогласные тела с максимальной мощностью до 6 м	1) заменитель кокса и кварцита в производстве ферросплавов, фосфора, литейного и синтетического чугуна, цветных металлов; 2) заменитель графита в противопожарных красках; 3) катализаторы и носители катализаторов в реакциях органического синтеза; 4) адсорбент при очистке сточных вод от органических примесей; 5) коррозионностойкий футеровочный материал
2	Максовит Шунгит Na преобладает над К	То же	0,20-0,80	Не более 4 С и не менее 0,85 С	Не менее 100-5 С и не более 100-1,85 С	Не менее 100-2,60 С и не более 100-1,35 С	Краевые части купольных залежей; слои мощностью до 5 м верхней части разреза заонежской свиты	В тех же направлениях, что и сорт 1, исключая пп. 1 и 5

Примечание. С – содержание углерода (С_{св}).

Приведенные в табл. 37 требования к вещественному составу сырья являются наиболее общими. Требования конкретных потребителей могут частично удовлетворяться, например, путем отгрузки сырья из разных карьеров (Загогинское и Максовское месторождения), либо путем поисков, разведки и последующей разработки месторождений с определенными свойствами.

Химические методы анализа на углерод

Углерод в шунгитоносных породах является основным полезным компонентом, который в ряде производств жестко нормируется, поэтому главная задача опробования месторождений состоит в определении содержания углерода (ШВ).

Для оценки содержания органического вещества (углерода) каменных углей, лигнитов, горючих сланцев, продуктов их обогащения, коксов и шунгитоносных пород определяют их зольность - массовую долю остатка после медленного озоления пробы. Порядок анализа регламентирует ГОСТ № 11022-90 (Методы., 1991): пробу нагревают на воздухе до температуры (815 ± 10) °С и выдерживают при этой температуре до постоянной массы, зольность рассчитывают по массе остатка после прокаливании. Повторяемость результатов должна быть не более 0,2% (абс.) при зольности менее 10% и 2,0% – при зольности более 10%. Для контроля анализируют пробу в разное время в одной лаборатории, одним исполнителем, на одном оборудовании. При работе с одной пробой в двух различных лабораториях воспроизводимость данных не должна превышать 0,3% (абс.) при зольности менее 10% и 3,0% - при зольности более 10%.

Можно оценивать содержание углерода (С_{орг}), входящего в состав ШВ, по величине потерь при прокаливании (ппп), определяемой в процессе озоления проб. Действительно, в ппп входят свободная и связанная вода, сорбированные газы (СО₂), сульфидная и органическая сера, ШВ. Если принять, что состав ШВ для серии изучаемых проб постоянен, то, определив расчетным путем содержание воды, СО₂, S, можно найти концентрацию ШВ или С_{орг}. Этот аналитический прием довольно долго использовался при изучении шунгитоносных пород (Шунгиты Карелии., 1975). Очевидно, что метод обладает кажущейся простотой. Точность его невысока, поскольку суммарная ошибка включает ошибки определения всех переменных, входящих в расчетную формулу для С_{орг}. Кроме того, при прокаливании могут частично улетучиваться щелочи и, наоборот, возможны реакции, приводящие к увеличению массы зольного остатка, например, при восстановлении соединений железа.

Определение С_{орг} в твердых каустобиолитах и в породах с рассеянными формами ОВ наиболее часто ведут химическими методами. В их основе лежат способы мокрого окисления или сжигания образца в токе кислорода с последующим весовым или газометрическим определением СО₂. Предварительно из породы удаляют карбонаты путем обработки соляной кислотой.

При детальной разведке месторождений Максово и Загогино применялся химический метод с мокрым окислением углерода (Михайлов и др., 1985). Он включает обработку пробы 10%-й HCl, кипячение 15-20 мин., сорбцию выделяющегося диоксида углерода аскаритом, окисление углерода хромовым ангидридом в серноокислом растворе. Массовая доля $C_{орг}$ рассчитывается по формуле (в %): $C_{орг} = C_{\Sigma} - C_{карб}$, где: $C_{\Sigma} = m/m_1 \cdot 0,2729$, m – суммарное увеличение массы сосуда с аскаритом, m_1 – масса исходной навески; $C_{карб} = m(CO_2)_{карб} \cdot 0,2729/m_1$ – массовая доля карбонатного углерода, полученная на первом этапе анализа; коэффициент 0,2729 – переводной от массы CO_2 к массе $C_{карб}$. Допустимые расхождения в определении $C_{карб}$ и $C_{орг}$ приведены в табл. 38; ошибки анализа максовитов – в табл. 39.

Таблица 38. Допустимые ошибки определения $C_{св}$, %

Содержание двуокиси углерода	Допустимое расхождение, отн.	Содержание углерода, абс.	Допустимые расхождения, отн.
4-40	8-2,5	1-15,0	15-5
2-4	20-8	0,5-1,0	25-15
0,4-2	40-20	0,1-0,5	50-25

Таблица 39. Расхождения результатов внутреннего контроля одной пробы (а) и разных половинок керна (б)

Класс содержаний $C_{св}$, %	а		б	
	Кол-во проб	Отн. среднекв. случ. погрешность, S_r , %	Кол-во проб	Отн. среднекв. случ. погрешность, S_r , %
5-20	35	3,09	44	10,7
20-30	42	2,0	20	4,63
30-50	35	1,36	46	3,11

Примечание. Приведено по данным работы: Купряков, Михайлов, 1988. Анализы выполнены в Карельской поисково-съемочной экспедиции ПГО «Севзапгеология» (Петрозаводск).

Эти ошибки характеризуют повторяемость результата, получаемого в одной лаборатории, на одном оборудовании (табл. 39, а). При анализе проб, приготовленных из второй половины керна, выявлены ошибки воспроизводимости, возникающие за счет неравномерного распределения ШВ в породе (табл. 39, б). Таким образом, случайная ошибка анализа в основном зависит от характера распределения углерода в породе.

Систематическая ошибка метода выявлена при сопоставлении данных, полученных в разных лабораториях (табл. 40, внутренний контроль). Видно, что систематическая ошибка метода очень низкая. Для выявления истинной систематической ошибки был проведен внешний и арбитражный контроль (табл. 40).

Таблица 40. Данные внутреннего, внешнего и арбитражного контроля результатов химического определения $C_{орг}$

Класс содержаний $C_{орг}$, %	Внутренний контроль		Внешний контроль				Арбитражный контроль		Отн. сист. расхождение между внешним и арбитражным контролем, %
			1-й		2-й				
	Кол-во проб	Отн. сист. расх., %	Кол-во проб	Отн. сист. расх., %	Кол-во проб	Отн. сист. расх., %	Кол-во проб	Отн. сист. расх., %	
5-25	32	0,89	50	-9,14	43	-5,18	12	-5,03	-0,07
25-33	38	0,78	36	-7,21	42	-7,47	34	-5,54	0,05
33-45	33	0,57	26	-6,03	30	-4,85	19	-3,16	-0,81

Примечание. Внутренний контроль выполнен в химической лаборатории ПГО «Севзапгеология» методом мокрого химического окисления, внешний и арбитражный контроль – методом сжигания пробы в токе кислорода в лаборатории ПГО «Полярноуралгеология» и ВСЕГЕИ (Михайлов, Купряков, 1985).

Контроль выявил статистически значимую систематическую ошибку. Это закономерно, поскольку в качестве арбитражного метода был применен другой химический метод. Его порядок определяется ГОСТ 2408.1-88 (Методы..., 1989) (ранее ГОСТ 6389-81): навеска сжигается в быстром токе кислорода в присутствии твердого окислителя (оксид Си или Ст); содержание $C_{орг}$ определяется гравиметрически по количеству образовавшегося диоксида углерода. До начала анализа определяется количество диоксида углерода карбонатов по ГОСТ 13455-91 (Методы..., 1992) путем обработки пробы соляной кислотой и взвешивания образовавшегося CO_2 . Арбитражный контроль доказал наличие отрицательной систематической ошибки во всех классах содержания углерода. Можно предполагать, что причина этого в том, что часть углерода в процессе мокрого окисления переходит не в CO_2 , а в метан или угарный газ, которые впоследствии не улавливаются, а значит и не учитываются. Не исключено также и то, что из-за чрезвычайно дисперсного природного состояния как ШВ, так и минеральных частиц затрудняется удаление карбонатов и окисление $C_{орг}$

за счет эффектов взаимного обволакивания. Арбитражный метод в меньшей степени зависит от такого рода причин, поскольку при сжигании пробы большинство минералов разлагается. Метод мокрого окисления в принципе не должен применяться для определения $C_{орг}$ пород, прошедших стадию диагенеза, что объясняется трудной окисляемостью высокоциклических конденсированных органических соединений (Корчагина, Четверикова, 1976).

Термография

В 60-70-е гг. для определения $C_{орг}$ твердого топлива и рассеянных форм углерода активно использовался термический анализ. Выгорание ШВ начинается при температуре 420-550 °С и заканчивается при 700-850 °С (Шунгиты Карелии., 1975). Максимум экзоэффекта приходится на интервал 650-700 °С. Такие вариации температур обусловлены разнообразием структурной упорядоченности ШВ и, вероятно, составом пород. Экзоэффект ШВ находится в температурном интервале разложения железисто-магнезиальных хлоритов и доломитов (эндоэффекты при 550-610 и 720-870 °С). Следовательно, для количественного определения $C_{орг}$ необходимо проводить предварительный нагрев пробы в вакууме или в инертной атмосфере до температуры не менее 900 °С, при которой заканчивается потеря кристаллизационной воды хлоритов и диссоциация карбонатов. Предварительная термообработка проб необходима и для исключения влияния сульфидов (пирита), экзопики которых также находятся в интервале температур выгорания ШВ (для пирита 390-700 °С). Некоторую ошибку в результаты анализа может внести кварц (эндоэффект при 573 °С), отражающий переход низкотемпературной формы в высокотемпературную. Из других возможных причин ошибок термического количественного анализа необходимо отметить: влияние состава, структуры, дисперсности, теплоемкости, теплопроводности изучаемого вещества; зависимость данных от условий получения термограмм – скорости нагревания, величины навески, плотности набивки вещества в тигле и др. (Иванова и др., 1974).

В Институте геологии Карельского НЦ РАН разработана методика количественного определения ШВ с использованием венгерского дериватографа Q-1500D (Шунгиты Карелии., 1975). Метрологические характеристики термографии приведены в табл. 41. Метод сравнения – химический с мокрым окислением углерода. Для изученного класса содержаний $C_{св}$ (до 20%) воспроизводимость (повторяемость) термического метода значительно хуже, чем химического. Следовательно, в этом анализе существуют методические ошибки, возникающие, скорее всего, за счет пробоподготовки. Кроме случайной погрешности, выявленной при сопоставлении данных двух серий измерений, обнаружена значимая систематическая ошибка. Сопоставление данных термографии с данными химического анализа проведено отдельно для шунгитоносных пород с относительно малыми концентрациями Fe_2O_3 и CaO (<5%) и большими (>5%). Систематическая ошибка анализа не зависит от класса содержаний углерода и от уровня содержаний Fe_2O_3 и CaO , термический анализ завышает результаты определения $C_{св}$. Случайная ошибка растет при увеличении содержаний Fe_2O_3 и CaO .

Метод сожжения проб в токе кислорода и термография не являются экспрессными: методом сухого сожжения можно определить 10–12 проб за смену, методом термографии – 2–3 пробы за смену.

Таблица 41. Некоторые метрологические характеристики термографии

а) Воспроизводимость

Серия измерений (n = 32)	Среднее содержание $C_{св}$, %	Абс. сист. расхождение, %	Среднекв. откл., % абс./отн.	Коэфф. Стьюдента
1	19,53	-0,94	1,32/6,95	3,24
2	18,58			

б) Сходимость с данными химического анализа (метод мокрого окисления $C_{св}$)

Характеристика	Класс содержания $C_{св}$, %			
	0-50	0-15	15-50	0-20
	Содержание Fe_2O_3 и CaO			
	<5%		>5%	
Среднее, %	22,49 (23,46)	7,62 (8,38)	31,4 (32,5)	19,56 (19,13)
Абс. сист. расхождение	0,97	0,76	1,1	0,43
Абс. ошибка, %	1,38	1,28	1,45	1,65
Отн. ошибка, %	6,03	15,9	4,53	8,55
Коэфф. Стьюдента	4,53	2,23	3,96	2,15
Кол-во проб	64	24	40	133

Примечание. а) Анализ проведен в лаборатории шунгитов Института геологии КарНЦ РАН по одной и той же пробе, одним оператором, в разное время. Измерения второй серии проведены по зашифрованным пробам; б) В скобках – данные химического анализа.

Методы ядерной геофизики при опробовании маковитов

Шунгиты и маковиты иногда называют метаморфизованными горючими сланцами и даже включают в классификации твердых каустобиолитов (Муратов, 1961). Аналогия между маковитами и горючими сланцами (ГС) очевидна при сравнении состава их минеральной основы. В горючих сланцах она может быть преимущественно кремнистой, алюмосиликатной, карбонатной. Зольность горючих сланцев составляет 32–84%. Основным отличием маковитов от ГС является состав ШВ и ОВ сланцев. Для ГС пределы содержания углерода 56–82%, водорода 5,8–11,5%, кислорода 5–18%, азота – до 5%, серы – 1,5–9%. Стабильность состава ШВ несопоставимо выше: для антраксолитов пределы содержания углерода 93,0–98,8%, водорода 0,25–3,6, азота 0,7–0,82, кислорода 0,15–5,5 и серы 0,20–0,83%. Такой состав ближе всего к ОВ антрацитов. Правда, антрациты содержат существенно меньшее зольности (7–13%), а состав зольности характеризуется большим содержанием Al_2O_3 (до 27%) и Fe_2O_3 (до 29%). Итак, если рассматривать маковиты в качестве объекта исследований геофизики, то необходимо иметь в виду, что их аналогия с ГС и углями не полная, однако она помогает при разработке способов анализа на углерод.

Прямой анализ на углерод, например, рентгенофлуоресцентный, затруднен по техническим причинам: энергия К-излучения углерода всего 0,277 кэВ, выход флуоресценции – 0,001, толщина анализируемого слоя – 0,00002 мм, анализируемый объем – около 0,014 мм³. Метод обладает низкой представительностью из-за малого анализируемого объема, результаты зависимы от случайного загрязнения поверхности. Из прямых инструментальных методов анализа вещества на углерод в качестве потенциальных можно назвать, например, метод неупругого рассеяния быстрых нейтронов. Энергия гамма-квантов неупругого рассеяния нейтронов для углерода равна 4,43 МэВ, а для элементов минеральной основы пород (Al, Si, S, Ca, Fe) – менее 3 МэВ, поэтому метод отличается хорошей избирательностью. В экспериментальных работах (Martin et al., 1964; Пак, Старчик, 1981;) погрешность определения углерода в угле составила 0,5% при среднем содержании его в пробах 10% (Пак, Старчик, 1981), по другим данным – 0,7% в диапазоне содержания – до 9% (Martin et al., 1964). Прямые методы для определения углерода дают сведения о суммарном количестве углерода в породах, т.е. о $C_{орг}$ и $C_{карб}$. Поскольку на месторождениях переходы между бескарбонатными и карбонатсодержащими шунгитоносными породами обычно постепенные, то без дополнительной информации хотя бы о типе анализируемой породы методы не дадут требуемого результата.

Можно использовать нейтронные методы определения основных элементов минеральной основы пород – Al, Si и Fe, а содержание углерода получать расчетным путем. Так, зольность углей определяется методом радиационного захвата тепловых нейтронов (Clayton et al., 1983; Старчик и др., 1985) со среднеквадратической ошибкой 1,4–2,8% (абс.) при среднем содержании зольности 30,8%. На результаты измерений оказывают влияние плотность пород, содержание водорода, элементный состав горючей и негорючей частей угля, физические условия измерений, например, состояние стенок скважин и др. Ошибки определения зольности уменьшаются при применении расчетных уравнений, выведенных для конкретного пласта (залежи). По данным работы Г.С. Возжеников и др., (1968) погрешность определения зольности углей нейтронно-активационным анализом составляет 1,5% (абс.) при зольности – 30–65%.

При изучении углей и ГС широко используется гамма-гамма-методы (ГГМ) для определения их плотности или зольности. При определении плотности используют жесткое излучение, поскольку плотность зависит от состава минеральной и органической составляющих. Иногда по плотности можно достаточно точно определить зольность. Так по данным работы Л.П. Старчика и Ю.Н. Пака (1985) абсолютная среднеквадратическая ошибка определения зольности по уравнению регрессии связывающему плотность и зольность угля, составила 3,1% в диапазоне ее значений от 1 до 40%, или 4–5% для антрацитов с зольностью 0–30% (Уткин, 1975). Точность определения $C_{св}$ в шунгитоносных породах этим методом ниже, так как породы с разной минеральной основой (карбонатные, бескарбонатные, с примесью туфогенного материала) имеют разные уравнения регрессии, связывающие $C_{св}$ и плотность (см. рис. 21).

Для изучения вещественного состава пород гамма-гамма методом применяют мягкое гамма- и рентгеновское излучение с энергией до 100 кэВ. Определение зольности в углях основывается на зависимости эффективного атомного номера ($Z_{эфф}$) угля от содержания и состава зольности – с одной стороны, и на зависимости интенсивности рассеянного излучения от $Z_{эфф}$ – с другой. Точность определения зольности может быть обеспечена лишь в случаях, когда состав зольности (и органической части угля) выдержан. На практике это условие наблюдается лишь для отдельных залежей (пластов) угля и обычно не выполняется для ГС. По этой причине измерения интегрального потока рассеянного излучения используют лишь при исследовании скважин, особенно при изучении высокозольных углей и ГС (Уткин, 1975; Макаров, Лебедев, 1984;), например, в варианте, называемом микроселективным гамма-гамма методом.

В ряде вариантов ГГМ снижение влияния Fe и Ca обеспечивается выбором энергии излучения менее 7,11 кэВ (Rhodes, 1962, Rhodes et al., 1966). В этом случае сохраняется некоторая зависимость от Ca и усиливается от S. При снижении энергии излучения возрастает влияние размера частиц пробы. Характерна инверсионная зависимость чувствительности от энергии излучения. Максимум чувствительности для углей приходится на 10–20 кэВ, причем с увеличением зольности он сдвигается в сторону более жесткого излучения. При увеличении $Z_{эфф}$ зольности чувствительность метода увеличивается. Обычно для определения зольности углей используется источник ^{238}Pu . Влияние железа устраняется либо за счет эффекта компенсации (когда измеряют рассеянное излучение и некоторую долю флуоресцентного излучения Fe), либо путем коррекции измерений рассеянного

излучения на содержание железа, определяемого по его флуоресценции. При зольности угля, например, от 14 до 28% ошибка ее определения составила 0,81% (Boyce et al., 1977). При содержании СаО в золе более 3% необходимо компенсировать и его влияние. На результаты определений зольности оказывает влияние плотность пробы: ее изменение на 1% ведет к увеличению ошибки на 0,05% золы.

Интегральные варианты гамма-гамма-метода

Определение $C_{св}$ в керне максовитов гамма-гамма-методом впервые выполнено в 1985 г. (Филиппов и др., 1986) с источником ^{241}Am . Среднеквадратическая ошибка определения $C_{св}$ составила 3,4% при среднем содержании его около 30%, воспроизводимость 0,21%.

В экспериментальной работе с источником ^{238}Pu регистрировалась скорость счета в трех дифференциальных окнах, соответствующих излучению $K_{\alpha}\text{Ca}$, $K_{\alpha}\text{Fe}$ и рассеянному излучению источника ^{238}Pu . Наличие в составе пород 3% FeO приводит к ошибке определения $C_{св}$ только по интенсивности рассеянного излучения, равной 19% ($C_{св} = 30\%$); добавление 5% СаО приведет к ошибке анализа, равной 13%. Учет влияния железа и кальция позволяет получить приемлемые по точности результаты анализа (табл. 42). Абсолютная ошибка воспроизводимости $S_{я-я} = 0,73\%$, относительная $S_r = 2,76\%$.

Таблица 42. Сопоставление результатов опробования максовитов

Параметр	Геологическое опробование	Ядерногеофизическое опробование с ^{238}Pu
Среднее содержание $C_{св}$, %	22,05	22,31
Коэффициент вариации, %	57,73	57,93
$S_{я-я}$, % (абс.)		1,87
S_r , % (отн.)		8,78
Коэффициент Стьюдента		0,54

Примечание. $S_{я-я}$ – среднеквадратичное расхождение между ядерногеофизическим и геологическим (химическим) опробованием; S_r – относительная ошибка.

Возможности гамма-гамма-метода изучены также с помощью рентгеноспектрального анализатора БАРС-3, в котором применена рентгеновская трубка с германиевым анодом ($\text{Ge } K_{\alpha} = 9,85 \text{ кэВ}$). Для повышения чувствительности метода дополнительно использовался цинковый селективный фильтр, позволяющий уменьшить вклад когерентной составляющей в интегральный поток рассеянного излучения. Относительная среднеквадратичная ошибка составила 9,18%, воспроизводимость – 2,1% при среднем содержании $C_{св}$ 24,8%.

Способ определения $C_{св}$ по отношению интенсивностей когерентно и некогерентно рассеянного мягкого рентгеновского излучения

Известное по публикациям первое применение отношений (R) рассеянного излучения для определения зольности бурых углей Подмосковского бассейна относится к 1978 г. (Мейер и др., 1979). В работе использовался источник ^{109}Cd и Si(Li)–полупроводниковые детекторы, имеющие разное энергетическое разрешение. При зольности углей от 5 до 90% (среднее около 40%) минимальная среднеквадратическая ошибка определения золы составила 2,5%.

Дейл Л.С. и Мэйтюлиса К.И. (Dale, Matulis, 1987). Они выполнили расчеты отношений $R(Z)$ в зависимости от атомного номера рассеивателя (Z) для K-излучения хрома (5,4 кэВ) и провели измерения на углях с содержанием минерального вещества от 2,85 до 42,27%, используя прецизионный рентгеновский спектрометр. Показано, что с повышением содержания минеральной компоненты чувствительность метода растет. Наименьшее влияние на точность определений оказывают вариации элементов, из которых главным образом и состоит минеральная часть углей: Mg, Al, Si, S. Несколько большее влияние оказывают Са и Fe, однако с ростом содержания минерального вещества это влияние уменьшается.

Расчеты $R(Z)$ для главных породообразующих минералов максовитов показывают (Филиппов, 1990а) (табл. 43), что кварц, хлорит, серицит, тальк, полевошпат и доломит по величине R отличаются незначительно. Следовательно, вариации их содержания не будут оказывать большого влияния на точность определения $C_{св}$, тем более что основным минералом, даже карбонатных разновидностей максовитов, является кварц.

Максимальные отношения рассеянного излучения характерны для пирита. Концентрация пирита в максовитах редко достигает 10%, средняя не превышает 0,7% (коэффициент вариации 64%). Поскольку между суммарным Fe и пиритом существует тесная корреляционная связь (коэффициент линейной корреляции 0,86), то поправки могут быть рассчитаны на основании измерений содержания Fe, например, по его флуоресцентному излучению.

Таблица 43. Значения отношений когерентного и некогерентного рассеянного излучения для основных минералов максовитов (энергия излучения Ni K α , $\theta = 105^\circ$)

Минерал	R(Z)	Минерал	R(Z)
Шунгит: C _{св}	0,71	Доломит	2,55
Кварц	2,95	Кальцит	3,22
Хлорит	2,81	Тальк	2,77
Серицит	3,06	Пирит	7,18
Полевой шпат	3,2		

Для анализа максовитов использовалась аппаратура СПАРК-1 и БАРС-3 с рентгеновскими трубками, имеющими соответственно Ni- и Ge-аноды. В анализаторе БАРС-3 некогерентная составляющая рассеянного пробой излучения выделялась с помощью Zn-фильтра и Cu-мишени, когерентная – с помощью Ga-фильтра и Zn-мишени (Филиппов, Ромашкин, 1996).

Результаты сопоставления измерений контрольной выборки с Ni-анодом и данными геологического опробования приведены в табл. 44. Погрешность анализа, обусловленная статистической, аппаратурной (нестабильность во времени) ошибкой, ошибками пробоподготовки составила: абсолютная среднеквадратическая ошибка 2,6% C_{св}, относительная – 7,4%. Воспроизводимость анализа равна 0,56% C_{св} (2,8% отн.), в нее входит статистическая ошибка, равная 1,6% (отн.) при времени измерений, равном 80 с.

Таблица 44. Сопоставление результатов геологического и ядерногеофизического опробования максовитов (n=40, K α Ni)

Вид опробования	X, %*	V, %	t	S _{я-г} %	S _г	r
Геологическое	25.6	38.6	0.65	2.25	8.8	0.95
Ядерногеофизическое	25.4	35.6				

Примечание. X – среднее содержание C_{св}; V – коэффициент вариации; t – коэффициент Стьюдента; S_{я-г} = (C_г - C_я)/2n; S_г = S_{я-г}/C; C = (C_г + C_я)/2; C_г – содержание C_{св} по данным геологического опробования; C_я – содержание C_{св} по данным ядерногеофизического опробования; r - коэффициент линейной корреляции.

Глава 3.

ШУНГИТОНОСНЫЕ ПОРОДЫ КОНДОПОЖСКОЙ СВИТЫ – МЯГРОЗЕРИТЫ И НИГОЗЕРИТЫ

В разделе «Экскурс в раннюю историю открытия, изучения и практического использования шунгитоносных пород» гл.1 уже упоминалось, что шунгитоносные породы кондопожской свиты (аспидный сланец, аспид) с начала 18-го века использовались при строительстве Санкт-Петербурга. Из нигозерского сланца изготавливались чаши для фонтанов Летнего сада; вставки в мозаичных полах Казанского собора; полированным сланцем облицована нижняя часть стен («плинт») по всему периметру Исаакиевского собора, исключая иконостас; бюст автора и строителя этого собора, О. Монферрана, выполнен из пород, использованных при строительстве, в том числе из аспидного сланца сделан воротник мундира; вставки пола в зале Юпитера в Новом Эрмитаже; в небольшом количестве сланец использовали при отделке мавзолея В.И. Ленина (Булах, Абакумова, 1987; Зискинд, 1989). В районе действующего в настоящее время Кондопожского шунгитового завода, специализирующегося на выпуске щебня для производства шунгизита, с 1803 г. были организованы каменоломни для ручной добычи шунгитоносных сланцев (нигозеритов). Добывались бруски и плиты, которые при полировке дают однотонный, матовый, глубокий, черный цвет.

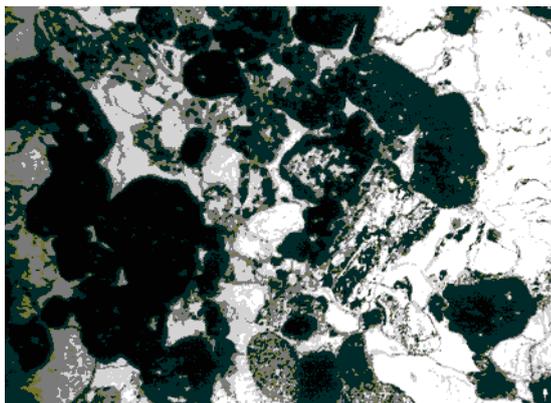
По слоистости породы разных горизонтов раскалываются на плиты толщиной 10-15 см, либо 2-5 см. Механическая прочность сланца (1500 кг/см²) и морозостойкость позволяют его использовать в качестве облицовочного камня не только для помещений, но и для наружной отделки зданий, тем более, что некоторые из плоскостей сланца имеют естественный характерный рисунок – знаки ряби древнего морского бассейна. В г. Петрозаводске нигозериты использовались для отделки Финского театра и кинотеатра «Калевала»; поколи многих зданий облицованы необработанным сланцем, он также широко присутствует в оформлении пешеходных дорожек и ступеней уличных лестниц.

По данным А.В. Рылеева (1981), на Нигозерском месторождении можно получить блоки для последующей распиловки объемом до 0,24 м³ и с максимальным выходом до 49%. Отдельные плиты сланца по площади достигают 1 м² при толщине от 3-5 до 20-30 см. Добыча таких плит возможна только путем ручной разборки. Грубозернистые туфопесчаники, вскрытые карьером, могут давать при взрывных работах блоки объемом до 1,4 м³. Производство заготовок для изготовления полированных изделий возможно малыми предприятиями после изучения спроса на подобную продукцию. Сходные по площади и толщине плиты можно получать также при разработке Мягрозерского месторождения шунгитоносных сланцев.

Некоторые из шунгитоносных пород кондопожской свиты при обжиге превращаются в легкие пористые гранулы (шунгизит), являющиеся хорошим строительным материалом. Наиболее ценные по качеству породы локализованы в нижней части свиты. Ниже приводятся характерные признаки основных разновидностей пород, слагающих разрезы месторождений шунгизитового сырья.

ПЕТРОГРАФИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАЗРЕЗОВ КОНДОПОЖСКОЙ СВИТЫ

Туфогенные песчаники пачки А (см. раздел «Стратиграфическая приуроченность шунгитоносных пород» гл.1, рис. 3) – породы черного и темно-серого цвета с неясной горизонтальной, реже косой, слоистостью. Структура пород литокристаллокластическая, литокластическая, псаммитовая. Петрографический состав: обломки горных пород и минералов (до 80%) –шунгитоносные породы, порфириты, базальты, микрокварциты, основное стекло, кварц, карбонат, очень редко – пироксен. В составе цемента – хлорит (20%), иногда с примесью тонкораспыленного ШВ. Обломки пород – окатанные или слабо окатанные; обломки основного стекла роговчатой формы, содержат газовые пузырьки (рис. 45). Грубозернистые песчаники снизу вверх по разрезу постепенно сменяются крупно-, средне- и мелкозернистыми песчаниками при сохранении всех отмеченных особенностей состава и свойств. В составе туфогенных песчаников постоянно присутствует пирокластик (до 10%) в виде вулканического стекла и перекристаллизованного пепла.



Шунгитоносные туфогенные алевролиты встречаются в виде прослоев переменной мощности и линз среди

Рис. 45. Грубозернистый туфогенный песчаник (фото В.И. Горлова):

видны окатанные обломки маковита (черное) и габбро-долерита с офитовой структурой; серое – хлорит по основному стеклу. Ник. 11, ув. 24

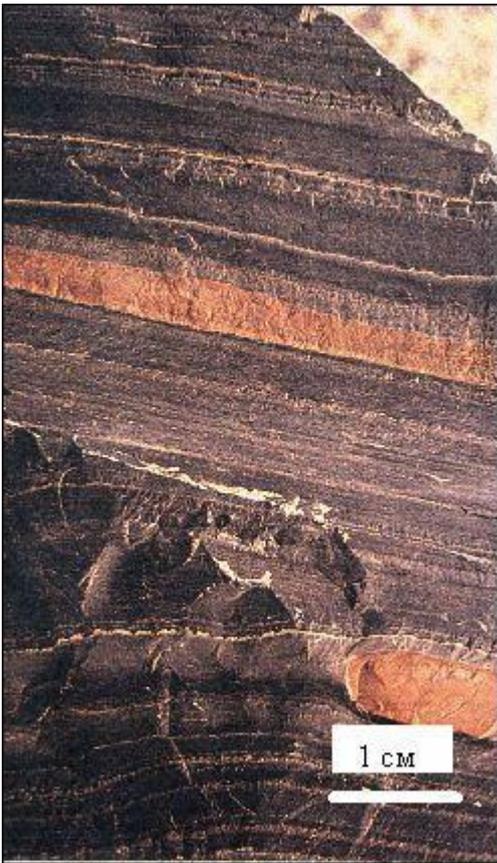


Фото 4. Характерные седиментационные особенности вулканогенно-осадочных пород кондопожской свиты (нигозеритов), месторождение Нигозеро (фото В.А. Мележика):

Тонкое, ритмичное переслаивание алевролитов и сланцев; ритмы начинаются с грубозернистых алевролитов (темно-серое) и завершаются тонкими сланцами (черное); редкие конкреции и отдельные прослои карбонатных пород (коричневое)

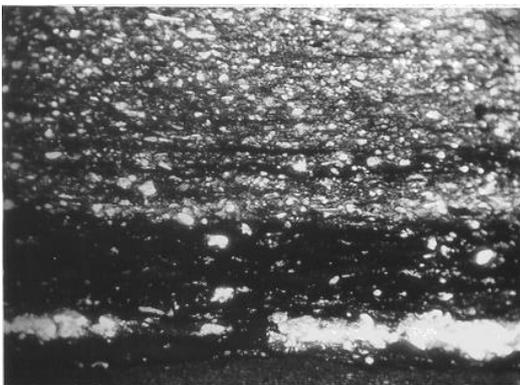


Рис. 46. Шунгитоносный алевролит (фото В.И. Горлова):

Шунгитовое вещество (черное) образует нитевидно вытянутые согласно слоистости скопления. Ник. 11, ув. 200

создает подобие ячеистой структуры, напоминающей клеточное строение растительных тканей, которая интерпретировалась как проявление докембрийской жизни (Макарихин, Коновалова, 1983). По внешнему виду, цвету, блеску, твердости они близки к типичным антракосолитам месторождений Шуньга и Максово. Принципиальное отличие между ними – это форма обособлений и зольность. В их составе много окатанного

песчаников, а также в виде тонких и средних прослоев с шунгитоносными плагиоклаз-хлоритовыми сланцами (нигозеритами). Внешне это черные и темно-серые мелкозернистые и тонкослоистые породы, со светлой зеленовато-серой чертой, матовым бархатистым блеском, характерным раковистым изломом и невысокой твердостью. Слоистость нигозеритов обусловлена чередованием прослоев, в разной степени обогащенных ШВ (фото 4). Размер частиц колеблется от 0,01 до 0,1 мм. Петрографический состав отличается от песчаников незначительным содержанием или отсутствием обломков изверженных пород и преобладанием обломков кварца и альбита. ШВ присутствует в виде сгустков неправильной формы, обломков разной степени окатанности размером до 0,1 мм, нитевидно вытянутых согласно слоистости, а также в виде тонкой пыли, замутняющей агрегаты хлорита в тонкозернистых сланцевых прослоях (рис. 46).

Нигозериты тесно ассоциируют с шунгитоносными алевролитами (рис. 47). Прослои могут достигать иногда 10–15, реже – 30–40 см. По петрографическому составу это альбит-хлоритовые, реже – кварц-альбит-хлоритовые сланцы: хлорит – 40–60%; альбит – 20–30%; кварц – 3–5%; карбонат – 0–3%; шунгит – 1–1,5%; лейкоксен, обломки вулканического стекла и пород – до 1–2%. Хлорит, по-видимому, образован при перекристаллизации глинистого и пеплового материала. Помимо четкой горизонтальной слоистости в нигозеритах и в переслаивающихся с ними алевролитах хорошо видны трещины усыхания, знаки ряби. Здесь же иногда наблюдаются следы оползней, размывы с прослоями галечников, косая слоистость. Химический состав шунгитосодержащих альбит-хлоритовых сланцев характеризуется преобладанием Na_2O над K_2O (соответственно, 2,35 и 0,81%), что объясняется присутствием тонкого пеплового материала.

Шунгитоносные серицит-альбит-хлоритовые сланцы (мягрозериты) приурочены к подпачке Б₃. Внешне они совершенно неотличимы от нигозеритов, за исключением того, что находятся, как правило, в тончайшем переслаивании с темно-серыми алевролитами; им свойственно также полное отсутствие пепловой пирокластике, т.е. они относятся к типичным терригенным образованиям. Это черные тонкозернистые породы с зеленовато-серой чертой, имеющие матовый, иногда бархатистый блеск, характерный раковистый излом. Шунгитоносные алевролиты, ассоциирующиеся с мягрозеритами, также не несут в своем составе пирокластике. Петрографический состав сланцев: хлорит 60–85%, серицит 5–10%, биотит 1–5%, альбит 1–3%, кварц 1–4%; структура породы – бластопелитовая (рис. 48).

Важной особенностью разрезов являются находки антракосолита среди туфогенных песчаников и алевролитов пачки А (фото 5). Это обособления («лепешки»), вытянутые по слоистости, линзовидные в разрезе и округлые или вытянутые в плане. Мощность таких обособлений не превышает 5 см, чаще 1–1,5 см. Мелкие обособления имеют неправильно округлую, иногда вытянутую форму, крупные же, приближаясь к изометричной форме, имеют волнистые, иногда причудливо изрезанные края. Для всех обособлений характерна параллелепипедальная отдельность, зависящая от размеров обособлений. Трещины отдельности заполнены кварцем, иногда с кальцитом. На открытых плоскостях углерод окисляется, поэтому кварц, особенно в мелких обособлениях,

материала вмещающих пород, захваченного битумом при его транспортировке и перезахоронении в условиях мелководной, волноприбойной зоны.

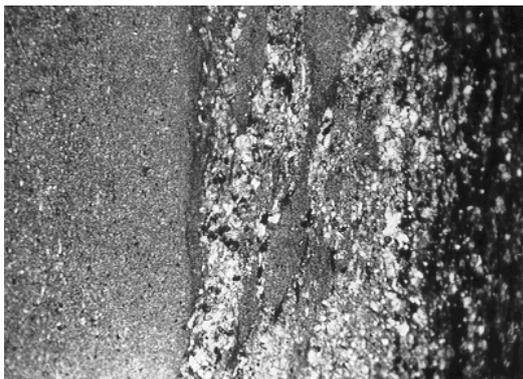


Рис. 47. Переслаивание шунгитоносного алевролита и альбит-хлоритового сланца (нигозерит). Мелкообломочное шунгитовое вещество в алевролите и тонко распыленное в сланце (фото В.И. Горлова):

Ник. 11, ув. 200



Рис. 48. Шунгитоносный серицит-альбит-хлоритовый сланец (мягрозерит) (фото В.И. Горлова).

Ник. 11, ув. 200



Фото 5. Переотложенный антракослит в кварц-хлоритовом алевролите, месторождение Нигозеро (фото В.А. Мележика):

антракослит разбит трещинами, появившимися при сокращении объема исходного битума при его катагенезе; трещины заполнены кальцитом (белое); вокруг включения наблюдается характерный ореол, фиксирующий первоначальные размеры битумного включения. Длина масштабной линейки 10 см

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ШУНГИТОНОСНЫХ ПОРОД КОНДОПОЖСКОЙ СВИТЫ

Общие закономерности формирования вулканогенно-осадочного разреза нижней части кондопожской свиты хорошо объясняют изменение химического состава пород при переходе от пачки А к пачке В. Средние концентрации породообразующих оксидов приведены в табл. 45. Снизу вверх по разрезу вплоть до подпачки Б₃ плавно растет содержание SiO₂, Al₂O₃, K₂O и заметно падает – FeO, MgO, CaO, Na₂O, что отражает увеличение доли первично-глинистого компонента и снижение – вулканогенного. Пачка В начинает новый цикл осадкообразования, поэтому указанная тенденция изменения состава прерывается.

Таблица 45. Средний химический состав пород месторождения Мягрозеро, вес. %

Пачка	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
В	54,30	1,62	15,94	2,31	11,15	4,09	1,37	1,32	1,92
Б ₃	56,88	1,52	16,25	1,07	10,84	3,05	1,33	1,15	2,96
Б ₂	53,15	1,47	16,12	1,21	11,90	3,71	2,26	2,24	1,96
Б ₁	52,88	1,73	15,44	1,49	12,09	3,49	2,61	2,52	1,71
А	49,44	1,91	14,89	1,53	12,68	4,20	3,66	3,10	0,67

Примечание. Анализы выполнены в химической лаборатории Института геологии КарНЦ РАН.

Породы кондопожской свиты хорошо диагностируются визуально и с помощью оптической микроскопии, что упрощает распознавание первичной природы осадков. Отношение Al₂O₃/SiO₂ (табл. 46) в разных пачках меняется слабо, а его величина указывает на низкую зрелость осадков, т.е. на их песчано-глинистую природу. Высокие значения титанового модуля (TiO₂/Al₂O₃) подтверждают сделанное ранее предположение о том, что первичный осадок образовался преимущественно за счет продуктов разрушения пород основного состава. Этот модуль также слабо дифференцирует пачки пород, хотя его величина позволяет

утверждать, что в пачке А доля вулканогенного материала существенно больше, чем в пачке Б. Модули Al_2O_3/Na_2O и K_2O/Na_2O указывают на низкую степень химического выветривания осадочного материала в пачке А, Б₁ и Б₂, которые формировались, скорее всего, за счет физического разрушения пород. По этим модулям контрастно выделяется подпачка Б₃, в которой, следовательно, наряду с терригенным присутствует и хемогенное вещество. Щелочной модуль $(Na_2O + K_2O)/Al_2O_3$ плохо дифференцирует разрез, а его значение свидетельствует о слабом химическом выветривании исходного материала. Карбонатный модуль, напротив, достаточно четко дифференцирует разрез. Наконец, модуль K_2O/Al_2O_3 свидетельствует о низком содержании в породе первично-глинистого материала и о вхождении калия и алюминия в разные минералы. Базальт заонежской свиты по величине модулей (табл. 46) близок к туфопесчаникам пачки А, что указывает на вероятный источник терригенного материала для пород кондопожской свиты.

Материалы, приведенные в табл. 46, получены по интервальным пробам длиной 2 м, т.е. характеризуют некоторые средние величины. Состав пород пачек А и Б более точно отражают данные табл. 47.

Основные физические характеристики мягрозеритов и нигозеритов приведены в табл. 48.

Таблица 46. Отношения петрогенных элементов в шунгитоносных породах

Пачка, подпачка	Al_2O_3/SiO_2	TiO_2/Al_2O_3	Al_2O_3/Na_2O	$(Na_2O+K_2O)/Al_2O_3$	K_2O/Na_2O	$(CaO+MgO)/SiO_2$	K_2O/Al_2O_3
Б ₃	0,28	0,09	14,1	0,25	2,6	0,08	0,18
Б ₂	0,30	0,09	7,2	0,26	0,87	0,11	0,12
Б ₁	0,29	0,11	6,1	0,27	0,68	0,12	0,11
А	0,30	0,12	4,8	0,25	0,22	0,16	0,04
Базальты	0,30	0,10	9,7	0,13	0,23	0,16	0,02

Таблица 47. Химический состав основных литологических типов шунгитоносных пород кондопожской свиты (вес. %), их плотность (ρ) и эффективный атомный номер ($Z_{эфф}$)

Порода	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	ппп	$\frac{TiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{K_2O}{Na_2O}$	$\frac{Al_2O_3}{Na_2O}$	$Z_{эфф}$	$\rho, \text{г/см}^3$
Кварц-хлорит-серицитовый сланец. Подпачка Б ₃	78,36	0,76	8,17	0,50	4,41	1,9	0,98	0,75	1,84	2,52	0,09	2,45	10,89	13,11	2,73
Тонкое переслаивание кварц-хлорит-серицитовых сланцев и алевролитов (мягрозерит). Подпачка Б ₃	63,08	1,25	13,40	1,15	9,48	3,32	0,84	1,53	1,87	3,98	0,09	1,22	8,76	14,30	2,80
Альбит-хлоритовый алевролит в переслаивании со сланцем. Подпачка Б ₂	57,55	1,45	15,08	1,22	10,0	3,43	1,26	1,98	2,88	4,64	0,10	1,45	7,62	14,51	2,86
Альбит-хлоритовый сланец, туфоалевролит, карбонатный алевролит (нигозерит). Подпачка Б ₂	40,70	2,70	16,85	3,62	16,9	6,06	4,04	2,20	0,82	7,96	0,16	0,37	7,66	16,18	2,91
Карбонатная порода. Подпачка Б ₂	22,28	1,36	7,92	3,11	10,61	3,04	25,26	1,09	0,68	24,32	0,17	0,62	7,27	15,90	2,93
Альбит-хлоритовый алевролит слабо карбонатизированный. Подпачка Б ₁	48,71	2,95	16,20	1,92	10,4	4,88	2,84	4,20	0,74	5,08	0,18	0,18	3,86	14,71	2,87
Карбонатный туфопесчаник. Пачка А	45,80	1,80	14,60	0,46	12,72	5,00	6,24	3,15	0,13	9,89	0,12	0,04	4,63	14,92	2,90

Примечание. Химический анализ выполнен в Институте геологии КарНЦ РАН; п.п.п. – потери при прокаливании.

Таблица 48. Физические свойства мягрозеритов и нигозеритов (Калинин, 1975)

Характеристика	Значение
Плотность, г/см ³	2,74–2,84
Прочность на сжатие, кг/см ²	1050–1800
Прочность на изгиб, кг/см ²	370–550
Модуль упругости, кг/см ²	900 000
Модуль сдвига, кг/см ²	370 000
Коэффициент Пуассона	0,23
Твердость по Моосу	4,5
Водопоглощение, %	0,16–0,38
Истираемость, г/см ²	0,32–0,91

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОРОД КОНДОПОЖСКОЙ СВИТЫ

Для всех разновидностей пород (табл. 49) характерны низкие концентрации Mo, As, U и, наоборот, высокие – Sc, V, Cr, Ni, хотя они и не превышают кларки основных пород. Важно, что изменения содержания ШВ ($C_{св}$) и даже его полное отсутствие в отдельных прослоях изучаемого разреза не вносят принципиальных изменений в уровень накопления малых элементов. Для всех пород пачек А и Б отношение Th/U $\gg 1$, его колебания определяются долей вулканогенной (или терригенной) компоненты в породе. Это может свидетельствовать о том, что ОВ практически не оказывало влияния на накопление малых элементов, т.е. оно является аллохтонным. По геологическим признакам формирование пород кондопожской свиты шло при активном поступлении пирокластики. За счет этого скорость накопления осадков была относительно большой, о чем можно судить по данным химического состава пород, а также по слабой дифференциации состава малых элементов в породах ряда «песчаник – сланец – известняк».

Таблица 49. Содержание малых элементов в шунгитоносных породах кондопожской свиты, г/т

Порода	Sc	V	Cr	Ni	As	Se	Rb	Sr	Mo	Th	U	Th/U	$C_{св}$, %
Пачка А													
Туфопесчаник	37,3	319	160	190	15	4,3	18	120	0,51	3,01	0,53	5,68	2,5
Алевролит	50,3	307	110	74	10	1,7	22	220	0,6	3,26	0,44	7,41	2,0
Алевролит, не содержащий ШВ	38,3	358	50	140	20	2,8	17	160	0,83	0,7	0,3	2,3	—
Пачка Б													
Кварц-альбит-хлоритовый сланец	44,0	297	160	110	13	1,3	97	93	6,0	4,5	1,2	3,75	-1,0
Кварц-альбит-хлоритовый алевролит	35,0	Не опр.	120	64	1,2	1,3	110	90	7,6	5,5	1,4	3,93	-0,5
Кларки основных пород (Виноградов, 1977)	24	200	200	160	2	0,05	45	440	1,4	3	0,5	6	—

Примечание: использовался нейтронно-активационный анализ. Аналитик С.А. Кузьмин.

МЕСТОРОЖДЕНИЯ МЯГРОЗЕРИТОВ И НИГОЗЕРИТОВ

На территории центральной и юго-западной части Онежской мульды вулканогенно-осадочные породы кондопожской свиты слагают шесть синклиналильных структур второго порядка: Мягрозерскую, Вакнаволоцкую, Кондопожскую, Илемсельгско-Мянсельгскую, Викшозерскую и Задельскую (рис. 49).

Наиболее подробно изучены северные части Кондопожской и Мунозерской структур, где в основном и локализуются шунгитоносные породы.

Схематический разрез северо-западной части Кондопожской синклинали приведен на рис. 50. Горизонт шунгитоносных сланцев и алевролитов (пачка Б) в юго-восточном направлении быстро выклинивается: его наибольшая мощность в северо-западной части составляет 55 м, а на расстоянии четырех километров – всего 7 м. Далее эти отложения полностью замещаются на бесшунгитовые аналоги сланцев и алевролитов. Некоторое количество ШВ в породах, помимо пачки Б, встречается только в грубообломочных разновидностях пород – обломки в конгломератах, гравелитах и песчаниках, изредка в тонких прослоях альбит-хлоритовых сланцев в кровле ритмов.

Мунозерская синклиналильная структура является самой крупной из структур второго порядка – ее протяженность более 50 км, ширина – 8–10 км. В строении синклинали принимают участие породы заонежской и кондопожской свит, ядра небольших брахисинклиналей сложены породами вашозерской свиты. Как и в Кондопожской структуре, шунгитоносные породы составляют значительную часть разреза лишь в северной и

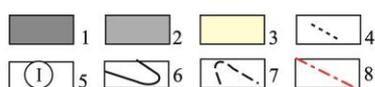
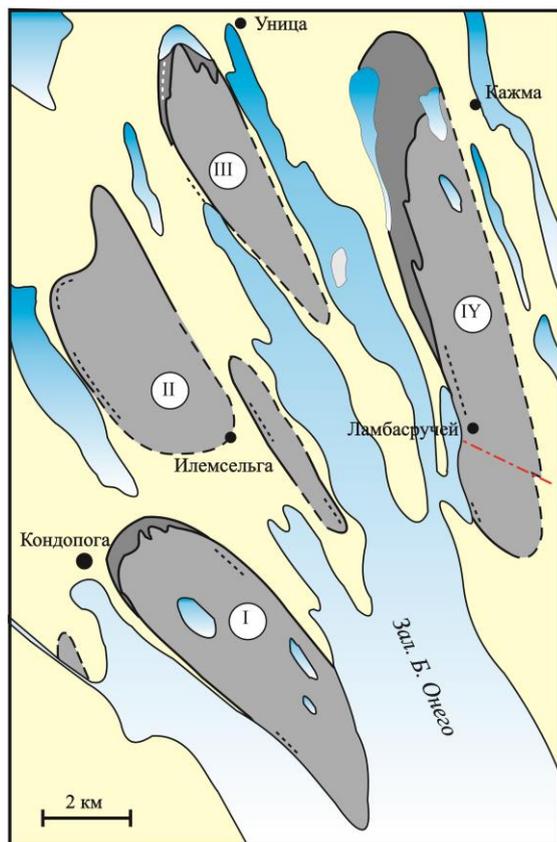


Рис. 49. Области распространения шунгитоносных пород в синклиналильных структурах второго порядка Онежской мульды (по: Органическое вещество..., 1994):

1 - шунгитоносные породы; 2 - их бесшунгитовые аналоги; 3 - вмещающие породы; 4 - конгломераты; 5 - структуры: I - Кондопожская, II - Илемсельгско-Мянсельгская, III - Викшозерская, IV - Мунозерская; 6 и 7 - границы структур установленные и предполагаемые соответственно; 8 - разломы

северо-западных частях синклинали, а по мере удаления на юг, юго-восток разрез сменяется бесшунгитовыми разновидностями (см. рис. 49).

Главными типами пород продуктивных толщ месторождений шунгитового сырья являются шунгитоносные серицит-хлоритовые сланцы и кварц-серицит-хлоритовые, кварц-альбит-хлоритовые алевролиты. Метаморфизм пород не превышает зеленосланцевую фацию. Сланцы на 80% сложены серицит-хлоритовой массой с тонко рассеянным пиритом. Карбонаты преимущественно диагностируются как вторичные. Повышенное содержание карбонатов является особенностью пачки А. В песчаниках обломочный материал в разной степени окатан. В туфопесчаниках пачки А и в карбонатных песчаниках подпачки Б₃ существенную долю занимает туфогенная составляющая.

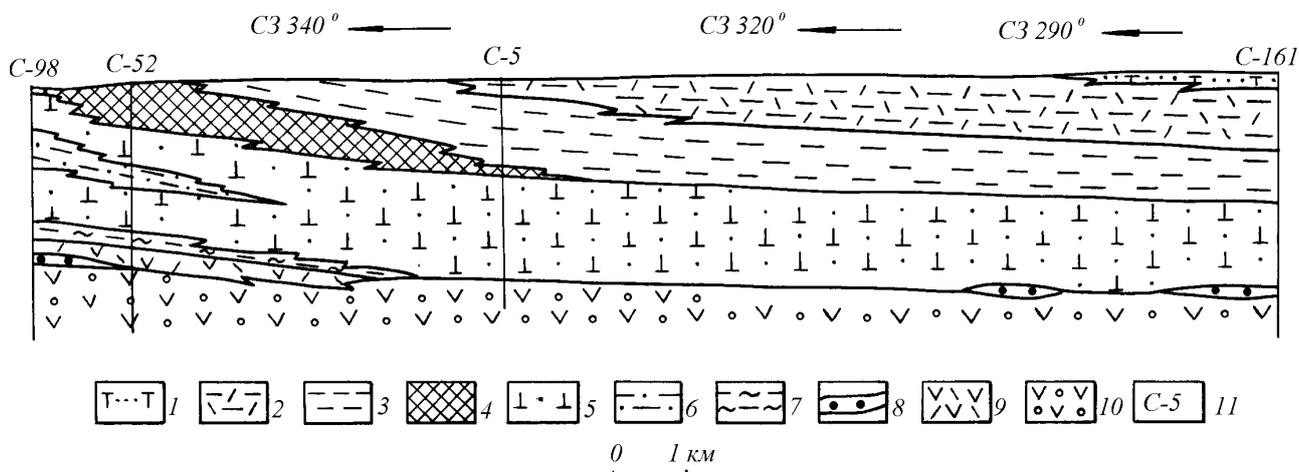


Рис. 50. Разрез Кондопожской структуры (по: Органическое вещество..., 1994):

1 – витрокластические туфы (верхняя подсвита); 2 – сероцветная толща кулмухских сланцев (пачка В); 3 – бесшунгитовые аналоги нигозеритов (пачка Б); 4 – шунгитосодержащие сланцы (пачка Б); 5 – пирокластотефроидные песчаники (пачка А); 6 – туфоалевролиты; 7 – переслаивание сланцев и туфоалевролитов; 8 – конгломераты; 9 – пикритовые и пироксеновые порфириты; 10 – миндалекаменные диабазы; 11 – скважина и ее номер

Нигозерское месторождение

В пределах месторождения вулканогенно-осадочные образования кондопожской свиты смяты в пологие складки с размахом крыльев 20-150 м и углами падения пород от 1 до 20°. На месторождении породы подпачки Б₃ не входят в контур подсчета запасов, поэтому эксплуатационный карьер своим первым горизонтом проходит в породах подпачки Б₂ и частично Б₁, а вторым горизонтом - преимущественно в подпачке Б₁. Мощность подпачки Б₂ меняется в пределах контура подсчета запасов от 6 до 30 м, поскольку месторождение разбито тектоническими нарушениями на блоки разных размеров, смещенные относительно друг друга по вертикали.

В пределах месторождения прослеживаются две системы трещинных нарушений: субмеридиональная и субширотная, осложненные оперяющими трещинами. Субмеридиональная система нарушений намечается в центральной части разрабатываемого участка и представлена серией разломов с углами падения около 70°, по которым происходило поднятие ряда блоков вплоть до выведения на поверхность пород нижней части подпачки Б₁. По субширотным разломам существенных вертикальных смещений блоков не наблюдается. Вдоль этих разломов образуются мощные зоны (20 ÷ 40 м), в пределах которых породы сильно окислены.

Окисление пород выражается в полной или частичной потере ими ШВ, а также в переходе двухвалентной формы соединений железа в трехвалентную. При этом породы приобретают яркую бурую, желтоватую или зеленоватую окраску. Окислению более подвержены алевролиты, поскольку их проницаемость выше, чем у сланцев. Измененные породы имеют более высокую пористость. В результате окисления пород качество сырья снижается. Так, из слабо окисленных пород при обжиге получается шунгит, имеющий насыпную объемную массу на 30-50 кг/м³ больше по сравнению с не окисленными аналогами пород. Более сильное окисление приводит к увеличению этого показателя на 50-100 и более кг/м³.

Месторождение детально разведано в 1972 г. (Александров и др., 1972), в процессе эксплуатации велись дополнительные разведочные работы, вызванные необходимостью уточнения его тектонического строения и разработки неразрушающих методов опробования пород. Запасы нигозеритов, утвержденные по категориям В + С₁ составляют 18,06 м³. На месторождении ограничены возможности прироста запасов, поскольку оно находится вблизи охранных зон Октябрьской железной дороги и автомобильной дороги Кондопога - Медвежьегорск.

Мягрозерское месторождение

Месторождение изучено более основательно, чем разрабатываемое Нигозерское месторождение. Объясняется это тем, что эксплуатация последнего натолкнулась на существенные недостатки разведочных

работ, не выявивших в полном объеме не только геологические особенности месторождения, но и физические, технологические свойства, особенности вещественного, гранулометрического состава пород, связи между показателями качества сырья и свойствами пород.

Месторождение расположено в северо-западной части Заонежского п-ова в северо-западной (замковой) части Мунозерской синклинали (см. рис. 49). В структурном плане оно характеризуется относительно спокойной тектонической обстановкой: брахискладчатость имеет падение крыльев, не превышающее 5-15°, разрывные нарушения выявлены на флангах и лишь одно в центральной части месторождения и то вне контура подсчета запасов при детальной разведке (Мутыгуллин, 1988).

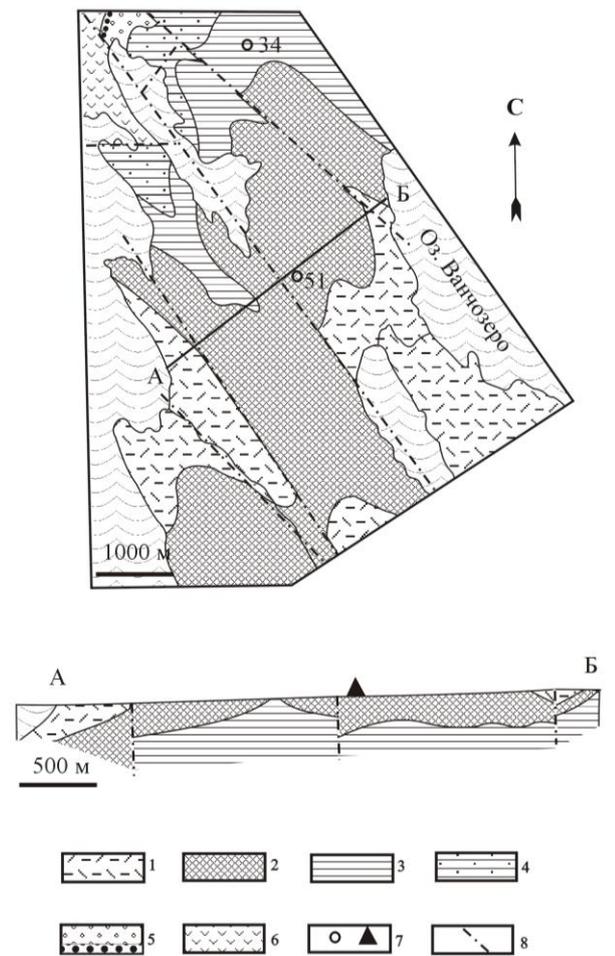


Рис. 51. Схематическая геологическая карта и разрез Мягрозерского месторождения (по: Горлов, 1984; Мутыгуллин, 1988):

1 - сероцветные бесшунгитовые сланцы и алевролиты (пачка В); 2 - тонкое равномерное переслаивание шунгитовосных сланцев и алевролитов (подпачка Б₃); 3 - неравномерное переслаивание шунгитовосных сланцев и алевролитов и тонкие прослои известняков (подпачка Б₂); 4 - среднее неравномерное переслаивание известков и известковистых алевролитов (подпачка Б₁); 5 - груборитмичное переслаивание туфопесчаников и туфоалевролитов, в основании - не выдержанные по простиранию и по мощности конгломераты (пачка А); 6 - миндалекаменные базальты заонежской свиты; 7 - скважина и ее номер; 8 - линии разломов

отсутствуют, распределение ШВ наиболее равномерное. Соответственно, гамма-активность пород наибольшая, средний уровень электродных потенциалов также максимален, а электрическое сопротивление, наоборот, самое низкое. Смена шунгитовосных пород подпачки Б₃ на бесшунгитовые -пачки В не резкая.

Наличие на диаграммах каротажа четких границ, совпадающих с границами пачек (подпачек), позволяет рассматривать их в качестве реперов для корреляции разрезов скважин; на рис. 52 они условно нумеруются от 1 до 5.

В подпачке Б₃ на участке детальной разведки выделены два фациальных типа пород, отличающихся между собой характером переслаивания сланцев и алевролитов и их соотношением. К первому фациальному типу отнесены породы с тонким переслаиванием сланцев и алевролитов, соотношение которых

Продуктивная толща на месторождении представлена, главным образом, подпачкой Б₃ и в меньшей степени Б₂ (рис. 51). Породы подпачки Б₃ обнажаются на значительной площади месторождения. Соотношение сланцев и алевролитов в подпачке колеблется от 70 ÷ 30 до 80 ÷ 20%. Цвет сланцев черный или темно-серый, цвет алевролитов темно-серый и серый. В нижней части подпачки переслаивание пород крупное или среднее (мощность прослоев 2-20 см), выше - среднее или тонкое (1-10 см). Породы подпачки Б₃ выходят на поверхность в центральной части месторождения. Она сложена теми же породами, что и Б₂, но их переслаивание преимущественно тонкое (не более 1 см), а соотношение сланцев и алевролитов от 80 ÷ 20 до 60 ÷ 40%. В кровле породы подпачки содержат меньше ШВ по сравнению с более глубокими горизонтами. Мощность подпачки около 90 м. Общая мощность пород подпачек Б₂ и Б₃, в пределах которых породы хорошо вспучиваются при обжиге, около 190 м.

Основные особенности разрезов месторождения хорошо прослеживаются по данным исследования скважин геофизическими методами (рис. 52). В пачке А ШВ распределено крайне неравномерно, отдельные зерна шунгитовосных пород не всегда соприкасаются между собой, т.е. не образуют электрическую цепь. По этой причине туфопесчаники имеют относительно высокое электрическое сопротивление (диаграмма КС). В то же время они содержат относительно много ШВ (2-3%), что проявляется на диаграммах метода электродных потенциалов (МЭП). Поскольку пачка А сложена главным образом обломками основных пород, ее гамма-активность очень низка (диаграмма ГК). При переходе к подпачке Б₁ увеличивается доля алевролитового материала, мощность отдельных прослоев становится меньше, однако их состав сохраняется, поэтому незначительно меняется лишь характер диаграммы МЭП. При формировании подпачки Б₂ заметно возрастает глинистая составляющая пород (растет гамма-активность), появляется большее разнообразие литологических типов пород (альбит-хлоритовые сланцы, алевролиты, туфоалевролиты, известковистые алевролиты), в разной степени обогащенных ШВ. В итоге резко возрастает дифференциация кривых КС и МЭП. В подпачке Б₃ наибольшая доля первично-глинистых сланцев, переслаивание сланцев и алевролитов тонкое, карбонатные разновидности пород

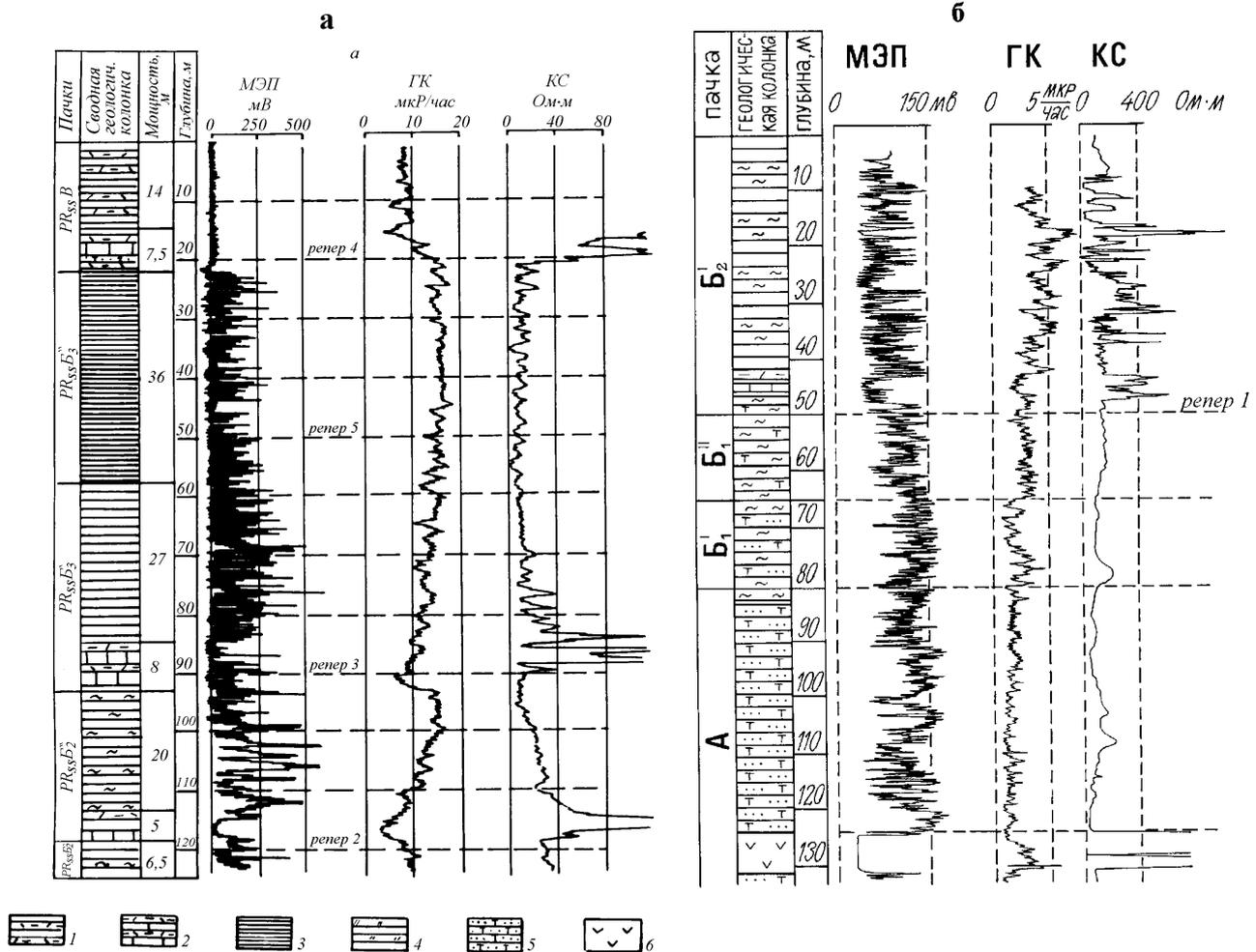


Рис. 52. Сводный геолого-геофизический разрез нижней части кондопожской свиты (а – верхняя, б – нижняя часть разреза):

1 – сероцветные и пестроцветные сланцы и алевролиты; 2 – карбонатсодержащие породы; 3 – тонкое переслаивание кварц-альбит-серпичитовых сланцев и кварц-альбит-хлоритовых алевролитов; 4 – то же, но среднее переслаивание; 5 – туфопесчаники; 6 – диабазы; 7 – переслаивание кварц-альбит-хлоритовых сланцев и туфоалевролитов. МЭП – метод электродных потенциалов, КС – кажущееся электрическое сопротивление; ГК – гамма-каротаж

преимущественно $80 \div 20 - 70 \div 30\%$. Ко второму - породы с более грубым переслаиванием и соотношением до $60 \div 40\%$. Наличие двух фациальных типов пород можно объяснить изменениями условий дифференциации терригенного материала при осадконакоплении, которые зависели от близости источников сноса, внутрибассейновых течений и в меньшей мере от глубины бассейна. В северной части участка детальной разведки преимущественно развиты отложения I типа. Южнее, к центральной части участка, доля отложений первого типа снижается. Далее, к южному флангу, отложения первого типа вновь пользуются преимущественным развитием. Фациальный тип пород характеризует и качество сырья. Так, по лабораторным данным, из сырья первого типа удастся получить шунгизитовый гравий фракции 10-20 мм с объемной насыпной плотностью $250-350 \text{ кг/м}^3$ при коэффициенте вариации этого показателя не более 10%, т.е. сырье первого фациального типа относится к высшей категории качества. Второй фациальный тип пород при оптимальных условиях позволяет получить шунгизитовый гравий той же фракции с объемной насыпной плотностью $300-425 \text{ кг/м}^3$ (коэффициент вариации 12%).

На всех стратиграфических уровнях встречаются известняки, известковистые сланцы и алевролиты. Поскольку кальцит относится к вредной примеси при производстве шунгизит, его распределение в породах было детально изучено. Карбонатные породы образуют прослои мощностью до 2-3 см в подпачке Б₃ и до 5-7 см, редко 20 см - в подпачке Б₂. Внутри подпачки эти прослои образуют серии (сгущаются) на определенных участках разреза мощностью 0,5-3,0 м, выделяясь как зоны или горизонты повышенной концентрации карбонатных пород. В подпачке Б₂ карбонатные горизонты встречаются часто - через 10-20 м. Подпачки Б₂ и Б₃ разделены горизонтом карбонатных пород, выявленным практически на всей площади месторождения. Мощность горизонта до 5 м. Замечено, что чем меньше мощность горизонтов, тем больше концентрация карбонатных прослоев и, наоборот, на участках, где мощность их возрастает, прослои карбонатных пород разрежены. В подпачке Б₃ карбонатные горизонты единичны и в плане локальны. В верхней части подпачки

встречаются прослои карбонатных песчаников мощностью 5-20 см, объединяющиеся в два горизонта. На северо-востоке эти горизонты, в основном, эродированы. Средняя часть подпачки Б₃ на участке детальной разведки почти не содержит карбонатов. В целом, в подпачке Б₃ в несколько раз меньше карбонатных горизонтов, чем в подпачке Б₂. На значительных по площади участках горизонты карбонатных пород являются маркирующими.

Вторичные изменения пород развиты на юго-востоке и западе месторождения. Как правило, они обусловлены тектоническими нарушениями. Наиболее подвержены окислению интервалы пород, в которых преобладают преимущественно пористые и проницаемые разновидности пород (алевролиты, алевропесчаники, песчаники). Степень окисления пород обычно не зависит от глубины их залегания. На участке детальной разведки процесс окисления затрагивает породы лишь в центральной части. Однако объем пород, которые вследствие окисления имеют худшие показатели качества, составляет не более 2,5% от общего объема пород месторождения.

Мощность продуктивной толщи на Мягрозерском месторождении 160-180 м, а полное выклинивание продуктивного пласта наблюдается на расстоянии около 8 км.

Различия в геологическом строении Мягрозерского и Нигозерского месторождений непосредственно оказывают влияние на качество шунгизитового сырья. Значительное по площади и на глубину развитие основной продуктивной подпачки Б₃ на Мягрозерском месторождении предопределяет более низкую насыпную объемную плотность шунгизита, ее стабильность, низкое содержание вредных карбонатных примесей. Слабое развитие тектонических разломов на этом месторождении проявляется соответственно в том, что вторичные изменения развиты незначительно, и они не оказывают заметного влияния на качество сырья. Так, по данным лабораторных испытаний, 91,4% всех проб Мягрозерского месторождения имеют значения объемной насыпной плотности шунгизита менее 400 кг/м³ (фракция 10-20 мм), около 7,5% проб – 400-560 кг/м³. На Нигозерском месторождении 64% проб имеют насыпную объемную плотность шунгизита от 300 до 600 кг/м³; 15,3% - от 600 до 800 кг/м³ и 19% проб - от 800 до 1000 и более кг/м³. Мягрозерское месторождение располагает значительными разведанными запасами сырья, оцениваемыми в 311,5 млн. м³, в том числе подготовленными к промышленному освоению - 31,6 млн. м³. Горнотехнические и гидрогеологические условия разработки месторождения простые, объем вскрышных работ незначителен.

Минеральный состав шунгитоносных пород по данным оптической микроскопии и рентгенофазового анализа представлен в основном слюдами (биотитом и серицитом), плагиоклазами (альбит-олигоклазом), хлоритом, кварцем и ШВ (табл. 50). В некоторых пробах в небольших количествах присутствует карбонат. Для количественного определения содержания хлоритов, ШВ и карбонатов использован метод дериватографии. В соответствии с изменениями минерального состава горизонтов меняется и химический состав пород (табл. 51). В разрезе месторождения (снизу вверх) происходит закономерная смена грубозернистых вулканокластовых более тонкозернистыми вулканокластическими и хемогенно-терригенными образованиями. В горизонте Б₃ доля сланцевого материала самая высокая, а в горизонте Б₂ повышается доля алевролитового материала. Грубозернистые породы характеризуются малой величиной калиевого модуля (Мк), наиболее тонкозернистые имеют максимальную величину Мк.

Таблица 50. Минеральный состав пород технологических горизонтов Мягрозерского месторождения (Калинин и др., 1981), %

Минерал	Б3		Б2	
	Верх	Низ	Верх	Низ
Биотит	15-20	20-25	15-25	20-30
Серицит	10-15	10-20	5-10	0-5
Плагиоклаз (альбит- олигоклаз)	3-6	5-10	15-20	20-25
Кварц	25-30	25-30	20-25	15-20
Известняк	I	0,5	1,5	2

Таблица 51. Средний химический состав пород технологических горизонтов Мягрозерского месторождения (Калинин и др., 1981), вес. %

Горизонт		SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Мк
Б ₃	верх	54,30	1,62	15,94	2,31	11,15	4,09	1,37	1,32	1,92	1,45
	низ	56,88	1,52	16,25	1,07	10,84	3,05	1,33	1,15	2,96	2,57
Б ₂	верх	53,15	1,47	16,12	1,21	11,90	3,71	2,26	2,24	1,96	0,88
	низ	52,88	1,73	15,44	1,49	12,09	3,49	2,61	2,52	1,71	0,68

ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ГЕНЕЗИСЕ МЕСТОРОЖДЕНИЙ НИГОЗЕРИТОВ И МЯГРОЗЕРИТОВ

Впервые генезис ШВ кондопожских вулканогенно-осадочных пород исследован в 1978 г. В.И. Горловым (1978); затем детально обоснован в работах В.И. Горлова и М.М. Филиппова (1987), с использованием геологических, геохимических, изотопных, геофизических признаков.

Сведения переотложенном ОВ в научной литературе не многочисленны. Вероятно, это вызвано тем, что процесс переноса и переахоронения ОВ считается второстепенным по отношению к его общему накоплению, поскольку предполагается, что в гипергенезе оно интенсивно окисляется. Однако имеющиеся данные о накоплении современных и более древних осадков свидетельствуют о другом. По данным А.И. Конохова (1985), в образовании глубоководных мезозойских темноцветных осадков Центральной и Южной Атлантики с гумифицированным углистым веществом, принимает участие терригенный материал размываемых позднепалеозойских угленосных толщ. Аналогичные толщи сформированы в тыловых бассейнах Атлантики – Норвежско-Гренландском, Североморском, Парижском (глины киммериджа) и др. Аллохтонная природа ОВ в этих отложениях доказана литологическими и геохимическими исследованиями. ОВ концентрируется в верхних глинистых горизонтах циклотем дельтовых комплексов. Образованию «черных глин» благоприятствовали крупные морские трансгрессии, приводившие к размыву прибрежно-морских и дельтовых осадочных пород, содержащих значительные количества ОВ. В современных озерных илах областей развития шунгитоносных пород заонежской свиты ШВ присутствует повсеместно в составе терригенных грубозернистых обломков пород и в пелитовой фракции.

В докембрии подобные отложения, вероятно, могли формироваться в больших объемах. Этому благоприятствовали: большие масштабы накопления первично-осадочного ОВ, активная тектоническая деятельность, способствующая выводу на эрозионный уровень блоков, сложенных породами с ОВ, низкие концентрации кислорода в атмосфере, препятствующие окислению ОВ и его потере, высокие скорости седиментации в районах активной вулканической деятельности.

Геолого-петрографические признаки генезиса пород кондопожской свиты

Петрографическими признаками переотложенного генезиса ШВ в кондопожской свите являются формы его проявления в породах, представляющих все основные этапы развития крупного осадочного цикла: вещество в составе окатанных и не окатанных обломков разной размерности вплоть до пылевидной примеси в хлорите, бесформенные сгустки и нитевидные скопления, приуроченные к границам прослоев. На примере нижней части кондопожской свиты можно наблюдать процесс формирования осадочных пород за счет терригенного материала, источником которого могли послужить залежи максовитов и других шунгитоносных пород заонежской свиты. Окатанность галек в основании разреза свиты свидетельствует о том, что к моменту гипергенного разрушения породы были литифицированы. В процессе разрушения залежей вскрывались ловушки (трещины, полости) углеводородов, которые послужили исходным веществом для переотложенных антракосолито. Накопление осадков кондопожской свиты шло на фоне активной тектонической и вулканической деятельности, поэтому терригенные осадки значительно разбавлялись пирокласто-тефроидным материалом, который преобладает в основании разреза (пачка А). Перенос вещества осуществлялся водными потоками, поскольку породы нередко имеют признаки турбидитных фаций, русловых фаций и фаций пересыхающих дельт: косослоистые серии речного типа, асимметричные знаки ряби, трещины усыхания, следы местных размывов с образованием мелких линз галечников и брекчий размыва. Мощность пород в областях, предположительно приустьевых, увеличена и быстро уменьшается при удалении от них.

Распределение ШВ в породах различных пачек свидетельствует о том, что повышение глинистости пород не сопровождалось увеличением количества ОВ. Это может служить доказательством того, что в процессе осадконакопления ОВ в растворенной форме отсутствовало, т.е. оно попадало в осадок преимущественно в виде терригенных обломочных частиц при формировании и грубозернистых, и пелитовых пород. Об этом же свидетельствует присутствие в разрезе, наряду с шунгитоносными породами, прослоев, полностью лишенных ШВ, поскольку в определенные периоды на уровень эрозионного среза выводились образования, не содержащие ОВ.

Геохимические признаки генезиса шунгитового вещества

При формировании осадочных пород ОВ обычно выполняет важную геохимическую функцию - создает восстановительные условия, в которых часть элементов способна накапливаться. Индикаторными элементами служат уран, молибден, ванадий, мышьяк, селен и др. Для создания восстановительной среды достаточно содержание ОВ не более 1–2%. Следовательно, даже малоуглеродистые породы должны сохранять геохимические признаки, свидетельствующие о влиянии ОВ на процесс накопления малых элементов.

Для нигозеритов и мягрозеритов характерны низкие концентрации Мо, As, U и, наоборот, высокие – Sc, V, Cr, Ni, хотя они и не превышают кларки основных пород. Важно, что изменение содержания ШВ ($C_{св}$) и даже его полное отсутствие в отдельных прослоях изучаемого разреза не вносят принципиальных изменений в уровень накопления малых элементов. Для всех пород пачек А и Б отношение $Th/U \gg 1$, колебания этого геохимического параметра коррелируют с долей вулканогенной (или терригенной) компоненты в породе. Таким образом ОВ не оказывало заметного влияния на уровень накопления малых элементов, т. е. оно является

аллохтонным. По геологическим признакам формирование пород кондопожской свиты шло при активном поступлении пирокластики. За счет этого скорость накопления осадков была относительно большой, о чем можно судить по данным химического состава пород, а также по слабой дифференциации состава малых элементов в породах ряда «песчаник – сланец – известняк».

Переотложенный генезис антраксолитов, встречаемых в отложениях кондопожской свиты, также может быть обоснован с помощью геохимических признаков (табл. 52).

Таблица 52. Содержание малых элементов в миграционном и миграционно-переотложенном антраксолите, г/т

Элемент	Шуньга	Нигозеро
La	2,3	58
Ce	60	110
Nd	6,4	43
Sm	1,2	2,7
Eu	0,24	0,49
Tb	0,11	0,26
Yb	0,36	0,91
Hf	0,40	1,8
Ta	0,006	0,24
Th	0,18	1,6
U	2,6	1,7
Th/U	0,07	0,94

Примечание. Нейтронно-активационный анализ. Аналитик С.А. Кузьмин.

гранулометрического состава пород с ШВ и остального терригенного материала в осадочном цикле; приуроченность ШВ к определенным текстурным элементам пород; постепенное снижение содержания ШВ в породах снизу вверх по разрезу вне связи с циклами вулканизма; контрастное распределение ШВ в отдельных прослоях, отражающее как тектоническую активность региона, так и неравномерную скорость накопления осадков; геохимические признаки, свидетельствующие о низкой реакционной способности ОВ; отсутствие связи между содержанием ШВ и первично-глинистого материала; наличие терригенных минеральных примесей в стратифицированном антраксолите и характерная форма его проявления.

Иные представления о генезисе шунгитового вещества пород кондопожской свиты

В первой обобщающей работе по геологии, физико-химическим свойствам и технологическим направлениям использования шунгитовых пород Карелии, вышедшей в 1975 г. (Шунгиты Карелии., 1975), содержатся сведения, характеризующие нижнюю часть кондопожской свиты. К 1975 г. еще не был детально изучен полный разрез кондопожской свиты, поэтому в монографии приведены данные лишь для пачек А и Б, характеризующие породы Нигозерского месторождения: шунгитовые туфопесчаники (1–2% $C_{св}$), алевролиты (0,5–1% $C_{св}$) и нигозериты. Петрографический состав туфопесчаников – «обломки горных пород и минералов (ШП, порфирита, базальта, микрокварца, стекла, кварца, альбита) – до 80%, ШВ – 1–2% и хлорит – до 20%. ШВ присутствует в виде тонкой пыли в цементе, в виде оторочки вокруг зерен, в виде нитевидных сгустков и неправильных скоплений, часто вместе с карбонатом, а также в виде обломков».. «ШВ входит в состав хлоритового цемента и присутствует в виде сгустков неправильной формы, смешиваясь с хлоритом, а также в виде обломков разной степени окатанности» (Шунгиты Карелии., 1975, с. 40). Следовательно, можно считать, что уже к 1975 г. существовало представление о терригенной природе обломков с ШВ.

В 1981 г. в работе Ю.К. Калинина и др. (1981) приведена детальная петрографическая и химическая характеристика разреза Мягрозерского месторождения. Работа содержит все основные петрографические признаки генезиса ШВ, хотя генетические проблемы в ней не обсуждаются.

В 1984 г. в работе Ю.К. Калинина (1984) говорится, что рассеянное ШВ – результат сорбирования глинистыми частицами растворенного в воде ОВ. Разные формы проявления ШВ отражают и различные пути перевода ОВ в осадок. Например, концентрированные формы ШВ («лепешковидные» шунгиты, т.е. антраксолиты) объясняются ограниченными возможностями сорбирования ОВ глинистыми частицами (0,1–0,3%) Поскольку при формировании пачки А поступление ОВ было максимальным, а сорбционная способность осадков наименьшая, то «избыточное вещество образовало сгустки, захороненные в прибрежной полосе».

В работе П.Ф. Иванкина и др. (1987) назван источник ОВ – «глубинные газовые потоки, сопутствующие вторжению в земную кору по глубинным разломам мантийных расплавов». Насыщение пород шунгитовым углеродом («шунгитизация») – процесс, захватывающий «практически все протерозойские породы: терригенные, карбонатные, пирокластические, эффузивные, а местами и интрузивные габбро-диабазовые», в том числе и породы кондопожской свиты. Шунгитизация в них; по мнению авторов гипотезы, связана с суйсарским этапом вулканизма. «Отложение углерода происходило в процессе дислокаций и метаморфического преобразования пород одновременно с кристаллизацией кварца, серицита» и т. д.

Алюмосиликатные породы в процессе шунгитизации играли роль природных катализаторов «при конверсии углеводородных газов».

В работе Ю.К. Калинина (1990) приведены дополнительные сведения о предполагаемом генезисе ШВ пород кондопожской свиты. По его мнению, разные формы проявления ШВ в пачках А и Б свидетельствуют о различных способах его первичного накопления. Формирование пород с содержанием $C_{св} = 0,5\%$ и меньше (пачки Б₂, Б₃, В) «происходит, по всей вероятности, за счет адсорбции протошунгитового вещества осаждающимися частицами». Колебания в содержании ШВ объясняются изменениями концентрации растворенных углеводородов в воде и «невозможностью насыщения адсорбционной емкости осадков в условиях динамического процесса». В пачке А адсорбционная емкость осадка понижена, «но общее содержание углерода возрастает за счет сгустковых форм». «Доставка протошунгитового вещества (осуществлялась) в составе гидротермальных растворов».

Итак, в работах Ю.К. Калинина с соавторами присутствуют два подхода в объяснении природы ШВ пород кондопожской свиты. Первый состоит в том, что ОВ эндогенного происхождения поступало в морской бассейн, растворялось в воде (или поступало уже в растворенном виде) и затем сорбировалось пелитовым осадочным материалом. Излишки вещества осаждались самостоятельно в сгустковой форме. Вторая гипотеза заключается в том, что эндогенное ОВ замещало ранее сформированные алюмосиликатные вулканогенно-осадочные породы в процессе шунгитизации всей толщи протерозойских отложений.

Еще одно предположение о генезисе ШВ пород кондопожской свиты, высказано в работе Я.Э. Юдовича и М.П. Кетрис (1993). В ней содержится ссылка на работу В.И. Горлова (1978) и кратко описываются литологические особенности пород кондопожской свиты («верхнего продуктивного горизонта» суйсарской свиты) и формы присутствия ШВ в них; «породы развиты только в замковых частях северо-западных брахиформных структур второго порядка...». Далее сказано, что предложенный В.И. Горловым термин «переотложенное» ШВ неудачен, «ибо может показаться, что речь идет об осадочном процессе размыва и переотложения». «На самом деле, по-видимому, имеется в виду проникновение в суйсарскую толщу миграционных нафтоидов, которые могли продуцироваться нижележащими ШП заонежской свиты». Если это так, то, по мнению Я.Э. Юдовича, «суйсарская свита может рассматриваться как древнейшая нефтенасыщенная толща», а запасы шунгита (древней «нефти») составляют около 600 млн. т, т.е. это докембрийское гигантское месторождение нефти.

Такая трактовка очень привлекательна. Ей не противоречат сведения об изотопном составе углерода нигозеритов и нигозерских антракосолитов (он очень легкий и близок к типичным антракосолитам заонежской свиты). Тем не менее, эти представления неверны прежде всего потому, что шунгитоносные породы залегают не в замковых частях антиклинальных структур, а приурочены к северо-западным частям синклиналиных складок (к участкам замыкания структур). Как уже говорилось, ШВ в породах преимущественно входит в состав терригенного (обломочного) материала. Изотопный же состав углерода ШВ пород кондопожской свиты наследуется от ШВ заонежской свиты.

ОСОБЕННОСТИ ПРОИЗВОДСТВА ШУНГИЗИТА И ОПРОБОВАНИЕ МЕСТОРОЖДЕНИЙ МЯГРОЗЕРИТОВ*

Образование пористой структуры шунгизита при обжиге щебня мягрозеритов совершается при переходе силикатных минералов в вязкий расплав с одновременным образованием газовой фазы из ШВ (Калинин и др., 1987). Газовая фаза при нагреве щебня до 1000 °С на 80% состоит из СО, она появляется в реакциях типа $Me + C \rightarrow Me + CO \uparrow$ (Me – в основном Fe, частично K, Na). При недостаточном содержании ШВ в породе (<0,1%) вспучиваемость щебня снижается, то же происходит и при содержании ШВ в щебне более 3,5%; оптимальным является содержание 0,2–1,0%. Для оптимального прохождения процессов образования вязкого расплава и синхронного газообразования, необходим некоторый интервал времени, который называется температурным интервалом вспучивания, который зависит от вязкости расплава и его гомогенности: он широкий при высоком содержании SiO₂, Al₂O₃, K₂O и узкий при высоком содержании FeO, Fe₂O₃, MgO, Na₂O, CaO. Скорость образования эвтектического расплава зависит от минерального состава пород и от дисперсности минеральных фаз. Малый размер зерен обуславливает большое число контактов и, соответственно, быстрое образование эвтектического расплава, и растворение в нем зерен минералов, не образующих эвтектик. В ряде случаев крупные зерна кварца и плагиоклаза могут не успевать растворяться в расплаве. Таким образом, для получения шунгизита хорошего качества требуются породы определенного гранулометрического и минерального состава, с минимальным количеством крупных зерен кварца, полевых шпатов, хлорита.

В производственных условиях обжиг щебня ведется в наклонных вращающихся печах, в верхнюю часть которых загружается щебень, в средней части печи установлена форсунка для подачи мазута. Постепенный нагрев щебня идет вплоть до образования расплава при температуре 1100-1180 °С, при этом в интервале 120-150° идет дегидратация хлоритов, при 590-720° они разлагаются, при 830-1000° начинается медленное выгорание ШВ, при 950-1050° появляется пиропластическая фаза. При повышении давления газовой фазы внутри расплавленного материала формируется шунгитовая гранула.

* Раздел подготовлен при участии Ю.К.Калинина

Требования к легким заполнителям сформулированы в ГОСТ 9759-83 «Гравий и песок керамзитовый». Нормируется фракционный состав, насыпная плотность, прочность, морозостойкость, коэффициент формы, содержание известковых включений, водопоглощение и однородность. Сырье для производства шунгизита должно также отвечать требованиям ГОСТ 19221-83 «Щебень из шунгитсодержащих пород для производства щебня», в котором основным показателем является – зерновой состав и коэффициент вспучивания.

Таблица 53. Качество сырья для производства шунгизита на Мягрозерском месторождении

Пачка	Средняя насыпная плотность, кг/м ³	Пределы изменения	Доля проб с pH>11,5, %
Б ₃	249 (276)	185-365	29
Б ₂	335 (268)	215-15	52

Примечание. В скобках – количество измерений.

Экспериментально установлено, что наиболее качественное сырье для производства шунгизита приурочено к пачке Б₃, менее качественное – к пачке Б₂ средней части кондопожской свиты. В породах пачки Б₃ максимальное содержание оксида К, Al, Si, минимальное – карбонатов, наиболее однородное переслаивание кварц-хлорит-слюдистых сланцев и алевролитов, минимальная дисперсность гранулометрического состава (табл. 53).

Методика определения основных показателей качества сырья

Основными показателями качества шунгизитового гравия и песка в соответствии с ГОСТ 19345-83 являются: насыпная объемная плотность, содержание карбонатных включений, оптимальная температура вспучивания и температурный интервал вспучивания. При разведке месторождений рекомендуется изучение рядовых (секционных), уступных и технологических проб. Для каждой секционной и уступной пробы определяется оптимальная температура вспучивания, насыпная плотность шунгизитового гравия фракции 10-20 мм, соответствующая оптимальной температуре, и наличие в шунгизитовом сырье вредных включений. Масса рядовой пробы должна составлять не менее 1 кг и обеспечивать получение одного литра шунгизитового гравия фракции 10-20 мм. Масса уступной пробы должна составлять не менее 5 кг. Определение насыпной плотности шунгизитового гравия и песка производится по ГОСТ 9758-77 (п. 3). В соответствии с ним шунгизитовый песок замеряется в цилиндре объемом 1 литр, шунгизитовый гравий фракции 5-10 мм - в цилиндре объемом 2 литра и гравий фракции 10-20 мм - в цилиндре объемом 5 литров. Среднеквадратическая ошибка воспроизводимости определения насыпной объемной плотности шунгизита составляет 33,3 кг/м³.

Оптимальной считается температура вспучивания, при которой в процессе обжига происходит слипание гранул, но после остывания они легко отделяются друг от друга без вскрытия пористой структуры в области контакта. За интервал вспучивания принята разница между оптимальной температурой вспучивания и температурой, которой соответствует гравий с насыпной плотностью 600 кг/м³. Величина интервала вспучивания должна быть не менее 30°.

На основе испытаний рядовых проб определяются границы продуктивной толщи. По результатам испытаний уступных проб в пределах месторождения выделяют блоки различных технологических типов пород. К одному технологическому типу относят породы, с оптимальной температурой обжига в пределах 20° и насыпной плотностью в пределах одной марки. К первой марке относится щебень, обеспечивающий насыпную плотность шунгизитового гравия фракции 10-20 мм до 400 кг/м³; ко второй - щебень, обеспечивающий насыпную плотность шунгизитового гравия от 400 до 600 кг/м³.

Для характеристики качества пород разных технологических типов отбираются технологические пробы. В одну пробу объединяется материал из керна четырех или восьми скважин в зависимости от размеров блока. Весь керновый материал дробится в замкнутом цикле на продукт фракции менее 15 мм. Дробленый материал разделяется на фракции щебня 3-8 и 8-15 мм и песок фракции 3 мм.

Технологические свойства пород хорошо коррелируют с их составом, в частности с величиной калиевого модуля (Мк), например, оптимальная температура вспучивания монотонно растет с повышением модуля.

Экспрессная оценка содержания карбонатных примесей

Проводится методом pH-метрии с учетом следующих допущений: растворимость Са(ОН)₂ в воде при 100 °С – 0,77 г/л; максимально допустимое количество потерь массы шунгизитового гравия при кипячении, равно 2%; распад зерен шунгизитового гравия может начаться при содержании гидрооксида кальция, равном 10% (эта величина принята для обеспечения запаса надежности). Сначала определяется оптимальное количество воды для получения концентрированных растворов, соответствующее граничным составам проб шунгизита по следующей формуле: $V = (0,02 \times 0,1 \times P) / 0,77$ (г-моль/л) = 0,0026 x P (л), где V - объем воды (л); P - масса пробы (г); 0,02 - максимально допустимая величина потерь массы шунгизита при кипячении; 0,1 - предполагаемое минимальное содержание гидрооксидов кальция в распадающихся зернах шунгизита.

Проба шунгизита после определения насыпной объемной плотности, заливается расчетным количеством горячей воды и доводится до кипения. Затем берется аликвота раствора в объеме 50 мл, охлаждается до 25 °С и замеряется ее pH. При pH раствора менее 11,5 проба шунгизита (соответственно шунгизитового сырья) считается кондиционной и дальнейшая работа с ней прекращается. Если pH > 11,5, проба проходит полную

аттестацию по ГОСТ 9758-77. Практика показывает, что около 50% проб имеют $pH < 11,5$. Таким образом, объем работ по определению потерь при кипячении экспрессным методом сокращается в два раза. Степень зараженности интервала пород карбонатным веществом предложено оценивать показателем: $\alpha = S \cdot \sum \pi_i / 2 \cdot \sum l_i$, где S - длина секционной пробы керна; $\sum \pi_i$ - сумма потерь при кипячении секционных проб в блоке; $\sum l_i$ - суммарная длина всех опробованных секционных проб. Величина «2» в знаменателе определяет предельно допустимое содержание карбонатов в кондиционных пробах (в соответствии с методикой оценки шунгитсодержащих пород). С учетом принятой при разведке месторождений длины секционных проб, равной 3 м, показатель карбонатности разреза $\alpha = 1,5 \cdot \sum \pi_i / \sum l_i$.

Методы ядерной геофизики

Метод опробования, основанный на обжиге щебня, не свободен от недостатков. Он трудоемкий, поскольку отбор проб керна ведется непрерывно и на всю длину скважин, его стоимость составляет более половины сметных расходов, идущих на разведку месторождений. При технологическом опробовании исключена возможность оперативного вмешательства в процесс разведки, поскольку интервалы кондиционного сырья устанавливаются лишь после получения результатов обжига проб. Созданы инструментальные (неразрушающие) методы опробования, предназначенные для применения в условиях естественного залегания пород.

Гамма-метод экспрессной оценки качества сырья

В ряду неметаморфизованных пород песчаник-алевролит-глина закономерно увеличивается их общая радиоактивность по мере роста глинистой составляющей, поскольку глинистые минералы обычно проявляют себя как сорбенты калия и урана.

Увеличение в породах кондопожской свиты первично-глинистого материала также ведет к росту ее радиоактивности. Подтверждением этому служат данные о содержании калия, урана, тория в породах месторождений Нигозеро и Мягрозеро, приведенные в табл. 54. Эти данные фиксируют закономерное поведение калия в пределах месторождений – его нарастание снизу вверх по разрезу. Для урана и тория характерно низкое (ниже кларков осадочных пород) содержание, что обусловлено присутствием во всех типах пород значительного количества вулканогенного материала, имеющего повышенную основность. По урану и торию породы дифференцируются слабо, за исключением туфопесчаников пачки А, в которых минимальны концентрации и преимущественно определяется калием, коэффициент линейной корреляции между этими параметрами равен 0,9. Коэффициент линейной корреляции между насыпной плотностью шунгизита и содержанием калия в исходной пробе равен 0,85 (95%-й доверительный интервал коэффициента 0,70-0,90). Уравнение регрессии для определения насыпной плотности шунгизита (γ) по содержанию калия в пробе (C_K) имеет следующий вид: $\gamma = 808 - 240 C_K$ (1).

Таблица 54. Содержание радиоактивных элементов и общая активность пород нижней части кондопожской свиты

Показатель	А		Б ₁		Б ₂		Б ₃		В	
	сред-нее	ст. откл.	сред-нее	ст. откл.	сред-нее	ст. откл.	сред-нее	ст. откл.	сред-нее	ст. откл.
$C_K, \%$	0,2	0,2	1,5	0,2	2,0	0,6	2,3	0,2	2,9	0,3
$C_U \cdot 10^{-4}, \%$	1,2	0,3	1,7	0,5	1,8	0,4	2,3	0,3	1,6	0,4
$C_{Th} \cdot 10^{-4}, \%$	0,8	0,7	2,2	0,6	2,1	0,6	2,0	0,6	1,1	1,5
D, мкР/час	2,3	0,6	4,6	0,3	6,2	0,7	7,5	0,4	8,8	0,8
Кол-во изм.	13		3		25		20		8	

Примечание. C_K, C_U, C_{Th} – содержание калия, урана, тория; D – мощность экспозиционной дозы естественного гамма-излучения

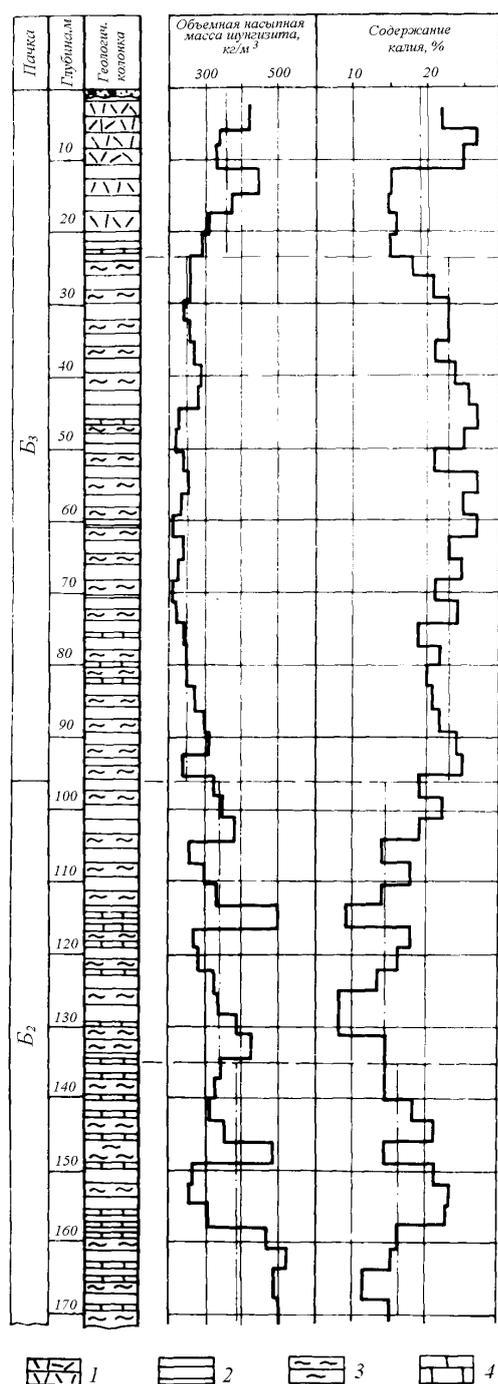
На рис. 53 приведены результаты технологического опробования керна одной из скважин месторождения Мягрозеро и данные определения калия. Относительная среднеквадратичная ошибка определения насыпной плотности шунгизита по уравнению регрессии равна 25,8%. В эту ошибку входит погрешность технологического опробования и методические ошибки, обусловленные тем, что содержание калия в породе не отражает влияние всех факторов, определяющих качество сырья.

Существенные ошибки опробования с использованием уравнения (1) возникают в случаях, когда шунгитоносные породы переслаиваются с бесшунгитовыми аналогами (с сероцветами) или когда ШВ окислено. Появление в разрезе сероцветов и пестроцветов, ведет к значительному увеличению насыпной плотности шунгизита. В то же время в этих породах содержание калия может быть высоким

Экспериментально установлено, что в кондиционном сырье, содержание углерода 0,2-1%, а удельное электрическое сопротивление составляет 0,1-250 Ом-м. Окисление ШВ, развивающееся в интервалах с повышенной трещиноватостью и пористостью, а также в зонах, прилегающих к тектоническим нарушениям, ведет к увеличению электрического сопротивления пород. Таким образом, по удельному электрическому сопротивлению можно выявить интервалы сырья плохого качества.

Сопоставление результатов технологического: опробования керна с данными определения качества сырья только по содержанию в породе калия, а также с учетом удельного электрического сопротивления пород

(табл. 55) показывает, что использование усовершенствованного метода исключает систематическую ошибку технологического опробования. Применение этого способа позволяет определять качество сырья с относительной среднеквадратичной ошибкой уже не более 15%.



Возможности интегрального варианта гамма-метода при изучении скважин иллюстрирует рис. 54. Зоны окисленных пород хорошо выделяются повышенным электрическим сопротивлением и низкими значениями электродных потенциалов. Однако процесс окисления не оказывает заметного влияния на радиоактивность пород, т.е. окисление ШВ идет без выноса урана и калия. Следовательно, появление в разрезе измененных пород не исключает возможности опробования пород по данным гамма-метода.

Метод можно эффективно использовать и при эксплуатационной разведке месторождений, например, для оценки качества сырья непосредственно в эксплуатационных блоках по буровзрывным скважинам. В табл. 56 для ряда блоков Нигозерского месторождения приведены расчетные значения средней радиоактивности пород, коэффициентов ее вариации и результаты обжига щебня, полученные при последующей отработке блоков. Очевидна корреляция данных опробования, свидетельствующая о том, что метод можно использовать для оценки качества сырья в блоке до начала его переработки. Таким образом, имеются предпосылки для избирательной отработки месторождений, нацеленной на выпуск сырья высокого качества. Имеются перспективы применения гамма-метода и для опробования щебня на перерабатывающих предприятиях и на заводах-потребителях шунгизитового сырья.

Рис. 53. Результаты опробования скв. 51 месторождения Мягрозера:

1 – породы пачки В; 2 – грубое переслаивание сланцев и алевролитов; 3 – тонкое переслаивание сланцев и алевролитов; 4 – карбонатные породы

Таблица 55. Результаты сопоставления разных способов опробования (насыпная плотность шунгизита)

Вид опробования	Среднее, кг/м ³	Станд. откл., кг/м ³	Кoeff. коррел. с данными технолог. опробования	Кoeff. Стьюдента при сопоставлении с технологическим. опробованием
Технологическое	414	118	-	
По содержанию калия	325	138	0,66	4,14*
По содержанию калия и удельному электрическому сопротивлению	400	137	0,91	0,55

Примечание. Табличное значение коэффициента Стьюдента для уровня значимости 0,05 равно 1,96.

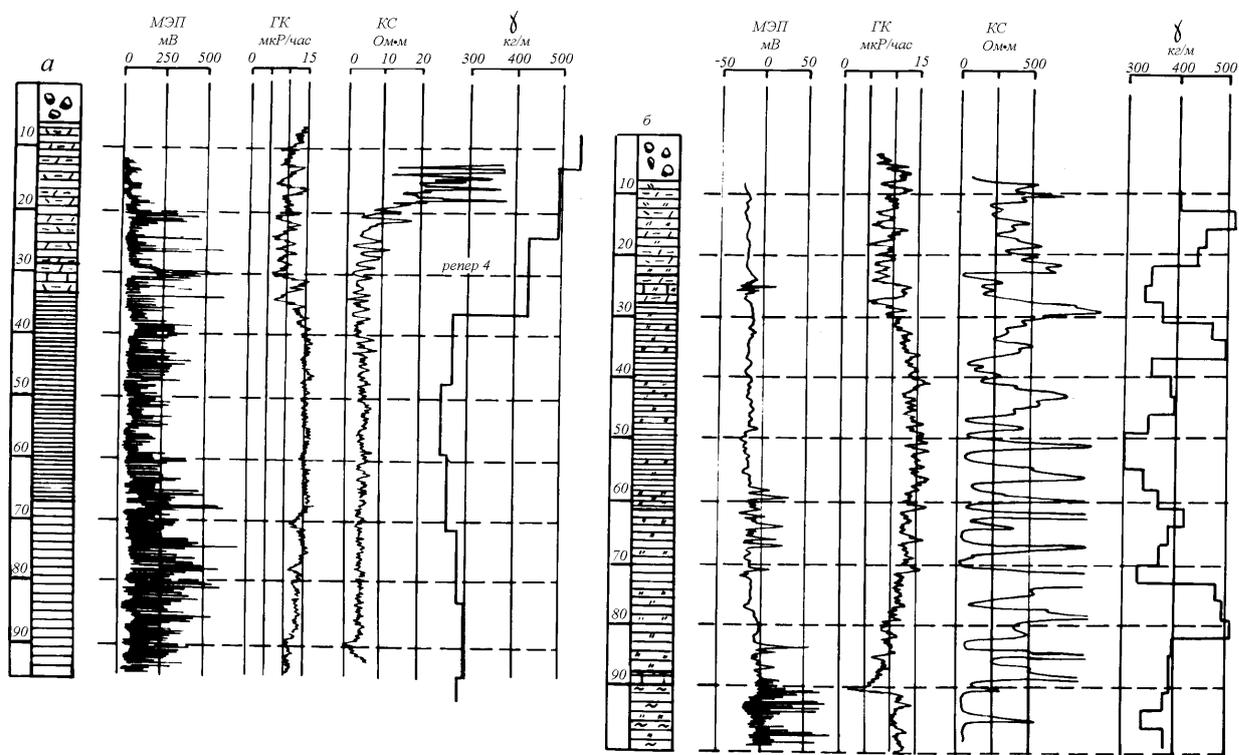


Рис. 54. Геолого-геофизические данные по скважинам с неокисленными (а) и окисленными (б) породами подпачки Бз

Таблица 56. Данные гамма-каротажа буровзрывных скважин и результаты обжига щебня некоторых эксплуатационных блоков Нигозерского месторождения

Номер эксплуатационного блока	Насыпная плотность, кг/м ³		Гамма-активность, мкР/час	
	X	V, %	X	V, %
2	440	16,7	10,5	18,2
3а	440	14,4	11,5	14,9
3б	380	14,6	12,4	8,9
4	407	21,1	10,1	10,9
5	800	-	3,8	27,6
6	790	-	3,7	26,7
7	511	17,5	11,2	19,4

Примечание. X - среднее, V – коэффициент вариации.

Гамма-гамма-метод определения качества шунгизитового сырья

Кроме состава пород на качество сырья оказывает значительное влияние, характер переслаивания сланцев, алевролитов, карбонатных пород. Гамма-метод, не дает такой информации с требуемой детальностью, поэтому и точность его в принципе не может быть высокой. Модификация гамма-гамма-метода (мГГМ), позволяет исключить недостатки предыдущего метода.

В мГГМ используются источники «мягкого» гамма-излучения с энергией квантов 50–100 кэВ. Условия коллимации выбираются так, чтобы на легких средах регистрировались преимущественно однократно рассеянные кванты, а на относительно более тяжелых средах вклад однократно рассеянного излучения был бы незначителен. Регистрируемое в мГГМ излучение зависит от эффективного атомного номера изучаемой среды ($Z_{эфф}$) и от ее плотности. Установка для опробования керна состоит из зондового устройства, регистрирующей аппаратуры и системы перемещения зонда относительно керна (рис. 55). Требуемое линейное разрешение обеспечивается тем, что плоскость зонда, проходящая через оси коллиматора, располагается перпендикулярно к оси исследуемого керна. В этом случае линейное разрешение определяется диаметром коллиматоров или шагом его перемещения. При необходимости можно менять длину зонда, сохраняя линейное разрешение. Контрастность разделения шунгитосодержащих сланцев и карбонатных алевролитов 300%. Воспроизводимость измерений 0,7%, причем ее основная часть определяется статистической ошибкой.

Эффективный атомный номер пород зависит от соотношения алевролит–сланец, от доли карбонатного

материала и пирокластики основного состава (см. табл. 47). Объясняется это тем, что увеличение содержания оксидов Ca и Mg обычно не сопровождается уменьшением концентраций оксидов Fe, а в некоторых случаях идет их параллельный рост. Все это подтверждает предположение о том, что эффективный атомный номер может быть использован для определения типа породы и характера переслаивания пород на интервале опробования. По данным измерения $Z_{эфф}$ можно судить и о гранулометрическом составе пород. Действительно, для вулканогенно-осадочных пород выявлена зависимость состава пород от размерности минеральных зерен. С их увеличением повышается содержание пирокластики основного состава, а значит, и концентрация оксидов Ca и Fe, при одновременном уменьшении первичноглинистой компоненты и кварца.

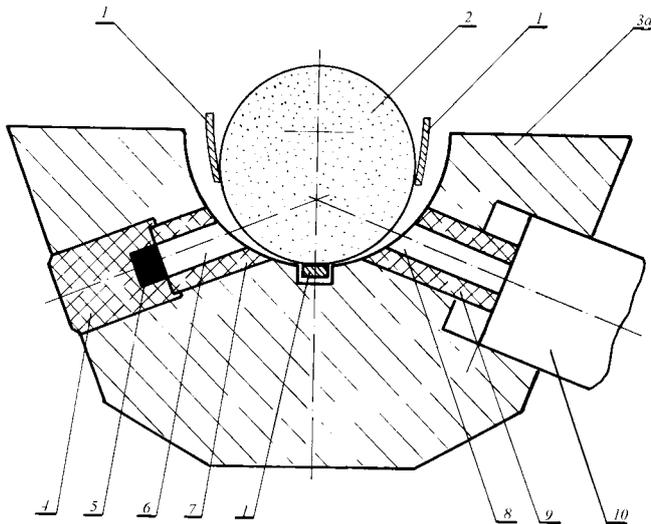


Рис. 55. Схема зондового устройства для опробования керна:

1 – держатель керна; 2 – керн; 3 – корпус зондового устройства; 4 – защитный контейнер источника; 5 – источник излучения; 6, 8 – коллимационные каналы источника и детектора; 7, 9 – коллиматоры; 10 – детектор излучения

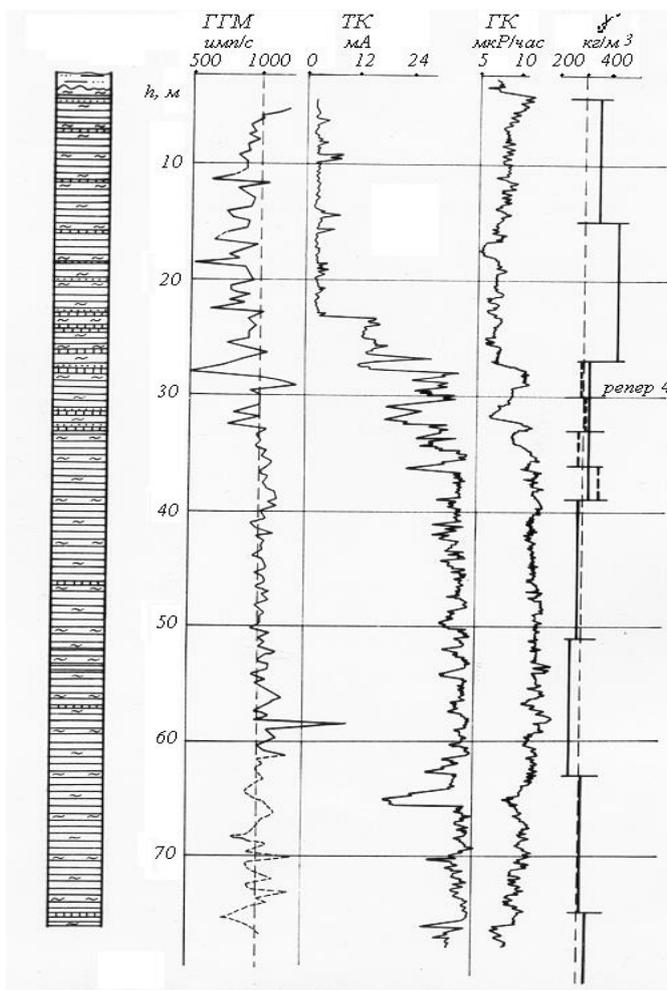


Рис. 56. Диаграммы мГГМ, токового каротажа, гамма-каротажа и результаты обжига уступных проб по скважине, пересекшей подпачку Бз и нижнюю часть пачки В

Возможности мГГМ изучены в процессе детальной разведки северо-восточной части месторождения Мягрозеро. Выделены два фациальных типа сырья. К первому из них отнесены породы с тонким и равномерным переслаиванием сланцев и алевролитов. Ко второму – породы с тонким и средними неравномерным переслаиванием сланцев и алевролитов и содержащие в некоторых количествах карбонатные разновидности пород. Типы сырья отличаются по насыпной объемной массе шунгизита; менее уверенно – по потерям при кипячении. Оптимальные температуры обжига сырья имеют тенденцию к уменьшению при переходе от первого ко второму типу.

Характерные диаграммы мГГМ, гамма-каротажа (ГК), токового каротажа (ТК) и результатов обжига сырья по скважинам приведены на рис. 56. Очевидно, что границы распределения типов сырья можно уверенно провести по мГГМ и однозначно – при совместной интерпретации каротажных диаграмм.

Уравнение регрессии, связывающее насыпную объемную массу шунгизита, среднюю интенсивность рассеянного излучения (J) и коэффициент вариации интенсивности (K_v), имеет следующий вид: $\gamma = 480,8 - 0,214J + 2,41 \cdot K_v$. Между геологическими и геофизическими данными отсутствует систематическая ошибка (табл. 57). Случайная погрешность мГГМ ($S_{я-г}$) составляет $24,2 \text{ кг/м}^3$, что меньше ошибки геологического опробования ($33,3 \text{ кг/м}^3$). Ошибка определения насыпной плотности шунгизита по рядовым пробам (до 3 м) составила $37,6 \text{ кг/м}^3$, что также близко к точности геологического опробования.

Поскольку потери при кипячении зависят от содержания карбонатов, которые имеют максимальные значения $Z_{эфф}$ ($16,2 \div 16,6$), то по данным измерений мГГМ можно выделить такие интервалы и определить их относительную долю. Эта величина и будет показателем, связанным с потерями при кипячении. Сопоставление геофизического и геологического опробования (табл. 58) показывает, что ошибка $S_{я-г}$ при определении этого показателя сравнима со значением $S_{г-г}$ (50,4%

В

Таблица 57. Сопоставление данных мГГМ и геологического опробования

Вид опробования	Среднее γ , кг/м ³	Стандартное отклонение, кг/м ³	K_v , %	Среднеквадр. расхождение $S_{\gamma-t}$, кг/м ³	Отн. среднеквадр. отклонение S_r , %
Геологическое	299	42,5	14,2	24,2	8,24
мГГМ	290	20,1	6,5		

Примечание. Расчеты выполнены по 41 пробе; коэффициент Стьюдента 0,29.

Таблица 58. Сопоставление методов определения карбонатности проб, %

Вид опробования	Среднее	Стандартное отклонение	K_v	Среднеквадрат. расхождение $S_{\gamma-t}$	Отн. среднеквадрат. Отклонение S_r
Геологическое	0,78	0,58	74,7	0,44	52,5
мГГМ	0,89	0,65	73,3		

Примечание. Расчеты выполнены по 51 пробе; коэффициент Стьюдента 0,18.

Возможности использования других физических свойств мягрозеритов при их опробовании

Показателем качества сырья является цвет пород. Он может быть черным, темно-серым и серым у неизменных пород, бурым – у пород, находящихся в зонах окисления. Цвет характеризует и содержание ШВ, и характер его распределения. Наиболее интенсивно окрашивает породу ШВ, находящееся в рассеянном виде в тонкозернистых породах. Такая форма распределения ШВ и является наиболее благоприятной для обеспечения равномерного газообразования по всему объему породы в процессе ее обжига.

Плотность и магнитная восприимчивость пород по разрезу (табл. 59) продуктивных пачек достаточно выдержаны. Различия пород фиксируются по коэффициенту вариации плотности, отражающему однородность состава пачек. Так, породы пачки А представлены преимущественно – туфопесчаниками, поэтому и изменения плотности не велики. Породы подпачки Б₃ в разных частях разреза имеют существенно отличающиеся соотношения сланцев, алевролитов и карбонатных пород, что и вызывает вариаций плотности. Само ШВ из-за его небольших концентраций практически не оказывает влияния на абсолютные значения плотности и на ее вариации. Между плотностью пород и насыпной объемной плотностью шунгизита не обнаружено корреляционной связи.

Таблица 59. Плотность и магнитная восприимчивость шунгитсодержащих пород (по данным М.И. Голода, С.Я. Соколова, 1978)

Горизонт	Кол-во измерений	Плотность, г/см ³		Магнитная восприимчивость, 10 ⁻⁶ СГС	
		среднее	коэфф. вариации, %	среднее	коэфф. вариации, %
В	56	2,83	1,6	62	17,1
Б ₃	134	2,82	6,7	53	13,3
Б ₂	89	2,82	1,2	58	19,7
Б ₁	44	2,79	2,8	68	20,1
А	44	2,80	1,3	71	13,5

Магнитная восприимчивость хорошо отражает соотношение вулканогенной компоненты пород. Увеличение хемогенной и терригенной составляющих ведет к снижению магнитной восприимчивости и к уменьшению ее вариаций. Следовательно, магнитные свойства пород в некоторой степени отражают особенности состава сырья, влияющие на его качество. Тем не менее строгой корреляционной зависимости между магнитной восприимчивостью и насыпной объемной плотностью шунгизита не выявлено. Магнитная восприимчивость пород связана прямой корреляционной зависимостью с их плотностью.

Удельное электрическое сопротивление ШВ в значительной степени определяется содержанием ШВ, меняясь в пределах продуктивных пачек от 0,1 до 10⁸ Ом·м. У неизменных шунгитсодержащих сланцев и алевролитов средние значения удельного сопротивления составляют соответственно 45 и 400 Ом·м.

Основные параметры поляризуемости мягрозеритов приведены в табл. 60. Эти характеристики фиксируют количество и неоднородность распределения ШВ в породах, следовательно, они слабо связаны с параметрами качества сырья, поскольку присутствие и особенности распределения углерода – важный, но не определяющий качество сырья фактор.

Отмеченные закономерности изменения физических свойств шунгитоносных пород нашли применение при поисках и разведке месторождений геофизическими методами. Как отмечает С.Я. Соколов (1981), над блоками туфопесчаников, подстилающих продуктивную толщу Нигозерского месторождения, наблюдаются более интенсивные естественные электрические поля, низкие кажущиеся сопротивления и несколько

повышенный фон магнитного поля. Зонам тектонических нарушений соответствуют аномалии кажущегося электрического сопротивления и положительные значения потенциала естественного электрического поля.

Таблица 60. Поляризуемость (τ) и величина спада вызванных потенциалов ($\eta_{0,5}$) шунгитсодержащих пород (по данным М.И. Голода, С.Я. Соколова, 1978)

Горизонт	Кол-во измерений	τ		η	
		среднее	коэфф. вариации, %	среднее	коэфф. вариации, %
В	4	0,5	-	1,3	-
Б ₃	57	6,6	48,2	22,8	37,0
Б ₂	39	3,1	55,6	16,4	52,4
Б ₁	43	6,3	56,2	35,6	61,1
А	31	8,3	37,3	46,2	46,1

О качестве сырья, можно судить по величине электродных потенциалов, поскольку этот параметр связан с распределением ШВ по разрезу и характером переслаивания пород на интервале опробования. Однако строгой корреляционной зависимости между электродными потенциалами и насыпной объемной плотностью шунгизита не наблюдается. Это объясняется тем, что на величину аномалий МЭП существенное влияние оказывает техническое состояние стенок скважин.

Заключение

Волна интереса к шунгитоносным породам Карелии, вызванная открытием в них в 1992 г. природных фуллеренов, дала мощный информационный всплеск. Публикации авторов, представляющих разные науки и в большинстве своем не знакомых с новым для них объектом исследования, показали, что при острой потребности в общении его основа – язык фактически отсутствует. Ранее эта проблема не была столь острой, поскольку в этой области работали преимущественно геологи, а технологические разработки на основе шунгитоносных пород в основном выполнялись в Институте геологии РАН (г. Петрозаводск) и в тесном сотрудничестве технологов и геологов. Создавшуюся за последние десять лет ситуацию, когда исследователи с трудом понимают друг друга из-за неправильного или неточного употребления терминов, предлагается разрешить следующим образом.

Во-первых, путем исключения многозначности термина «шунгит», который уже стал настолько неопределенным, что перешел в разряд бытовых (журналистских) терминов и уже в таком виде не может далее использоваться в научной литературе. Рене Декарт говорил: «Определяйте значение слов, и вы избавите свет от половины его заблуждений». Термин «шунгит» предлагается закрепить за породой, которая в XIX веке называлась «олоонецким антрацитом», а в последующие годы чаще всего «шунгитом второй разновидности». Известные к настоящему времени научные данные позволяют отнести ее к породам со смешанным органическим веществом (с первично-осадочным и миграционным), сформированным на заключительной стадии развития складок нагнетания, когда завершается процесс дифференциации органоминерального вещества по плотности, идущий параллельно с активным катагенезом органического вещества. Аналогичные по происхождению породы, сформированные, однако, в начальной и в средней стадии подобного процесса, в которых доля миграционного вещества значительно меньше, предложено называть «максовитами». В такой трактовке термины приобретают независимый от контекста смысл (содержание), т.е. искомую однозначность. Термины «максовит» и «шунгит» являются дополнительными (уточняющими) по отношению к общему для такого типа пород термину – «экструзивные сапробитумолиты», несущему смысловую информацию о происхождении пород. Сами породы имеют определенное место в классификации шунгитоносных пород, построенной на основе представлений о новом явлении в литологии – о формировании пород в длительном постседиментационном процессе. При использовании терминов «шунгит» и «максовит» надо отдавать себе отчет в том, что они являются географическими (местными) и могут использоваться лишь до момента, когда для этих пород будут определены аналоги и выработан общий, в литологическом смысле, термин. Рекомендация для широкого использования терминов, конечно же, обусловлена и тем, что именно этот тип пород в ближайшей перспективе будет наиболее востребованным в промышленности.

Терминологические «новшества» необходимо также дополнить строгим использованием термина «антраксолит». Он должен использоваться лишь по отношению к миграционным формам органического вещества, к твердым природным битумам, нерастворимым в органических растворителях и обладающим рядом строго определенных физико-химических свойств. Предложенный в 1884 г. А.А. Иностранцевым для такого типа битумов термин «шунгит», а позднее закрепленный В.И. Крыжановским (1928 г.) и П.А. Борисовым (1956 г.) как «шунгит первой разновидности», следует, наконец, признать излишним. Термин «антраксолит» является хронологически более ранним, он широко используется в специальной научной литературе в России и за рубежом. Более того, в антраксолитах Онежской структуры пока не выявлено признаков, которые бы вынуждали сохранять за ними самостоятельный термин. В работах по природным битумам, где дается определение высших антраксолитов, нередко в скобках пишется – «шунгит», тем самым, подчеркивается синонимическая связь этих терминов. По сути, это лишний синоним, который создает возможности для недоразумений. Например, хотя бы потому, что до сих пор термином «шунгит» называют любые шунгитоносные породы, а значит логически следует, что породы одновременно можно называть высшими антраксолитами (!?).

Все другие термины, используемые в данной работе, не являются новыми, некоторые из них лишь уточнены. Это, прежде всего, термин «шунгитовое вещество», являющийся синонимом терминов «углеродистое вещество», а в более точном выражении – «органическое вещество сапротелевого типа, находящееся на апоантрацитовый стадии углефикации». Термины «мягрозерит» и «книгозерит» сугубо местные и применимы только потому, что они традиционно использовались для обозначения шунгитоносных вулканогенно-осадочных пород кондопожской свиты, имеющих характерное переслаивание сланцев и алевролитов и отражающих разные потребительские качества этого вида сырья для производства пористого материала – шунгизита.

На традиционный вопрос «в чем уникальность шунгитоносных пород Онежской структуры?» читатель может найти в данном издании ответ, характеризующий как его научную, так и практическую стороны. В научном плане можно говорить об уникальности масштабов накопления органического вещества; об уникальности ранее не исследованного явления, которое заключается в формировании необычных структур (куполов, сложно построенных локальных субсогласных тел) концентрированных форм органического вещества. Только на примере карельских месторождений эти процессы выявлены, собраны свидетельства развития структур по аналогии с соляными диапирами. Другая уникальная особенность подобных структур, не характерная для соляных диапиров, – это дифференциация исходного органоминерального вещества по плотности, участие в этом процессе полимеризованных углеводов совместно с органо-глинистыми и

органо-кремнистыми соединениями, создающая сложное внутреннее распределение шунгитового и минерального вещества в пределах залежей максовитов и шунгитов. Уникальна система купольных залежей максовитов, достаточно хорошо исследованная в пределах Толвуйской синклинали структуры. Подобные системы могут быть выявлены и в ряде других аналогичных структурах Онежского синклинория. Уникально разнообразие форм проявления петрифицированных нафтоидов, позволяющее изучать особенности нефтегенерации и миграции углеводородов в докембрии.

Говоря о масштабах накопления органического вещества, необходимо помнить о том, что в кондопожское время отмечен регрессивный этап – разрушение залежей пород с органическим веществом, его рассеивание и переотложение. Признание этой самостоятельной линии формирования шунгитоносных пород позволит более точно проводить расчеты первичных объемов накопления органического вещества в докембрии.

Приведенные в данной монографии классификационные разработки упростят поиск фанерозойских и докембрийских аналогов шунгитоносных пород и их месторождений, что позволит глубже понять закономерности накопления и преобразования органического вещества в докембрии. Как правило, среди таких аналогов чаще всего называют позднепалеозойские шунгитоносные породы Кызылловской зоны разломов Восточного Казахстана. Однако эта аналогия не правомерна потому, что в Казахстане породы следует относить к битумолитовым, поскольку органическое вещество в них представлено преимущественно миграционными формами. Это брекчии, милониты, милонитизированные гидрослюдиты, туфы с миграционным углеродистым веществом, которое по основным признакам можно отнести к высшим антраксолитам с небольшой долей низших антраксолитов, графитоида и графита. Месторождения битумолитовых пород Казахстана относятся к линейно метаморфическому типу, а значит и по этому признаку их не следует рассматривать в качестве аналогов карельских месторождений шунгитоносных пород особенно максовитов и шунгитов. Миграционная природа органического вещества казахских месторождений проявляется и в том, что сорбционная связь его с минеральным веществом вмещающих пород слабая, поэтому породы легкообогатимы. В Карелии битумолитовые породы специально не исследовались, хотя перспективы их широкого распространения весьма благоприятные.

В практическом отношении уникальность месторождений шунгитоносных пород Карелии заключается также в масштабах накопления органического вещества, однако, не просто его суммарного количества, а его концентрированных форм в пределах относительно локальных структур. Уникальна молекулярная структура шунгитового вещества, близкая к структуре технических коксов из нефтяного сырья и некоторых видов стеклоуглерода. Благодаря этому, шунгитоносные породы имеют высокую восстановительную способность, высокую электропроводность, высокую стойкость в агрессивных средах и могут применяться в качестве заменителя кокса, графита, металлов. Уникальна высокая дисперсность минерального и шунгитового вещества максовитов и шунгитов, которая обеспечивает высокую химическую стойкость пород. Структура шунгитового вещества до настоящего времени изучена недостаточно, по этой причине возможно открытие новых структурных форм углерода и новых полезных свойств, которые позволят создать новые технологии практического использования шунгитоносных пород.

Уникальные свойства пород должны найти свое адекватное отражение в соответствующих направлениях их практического использования. К сожалению, пока основным по объему потребления максовитов является такое крупнотоннажное производство как черная металлургия. Для этого направления запасы месторождений и ресурсы максовитов и шунгитов не выглядят уникальными. Более оправдано использование пород в качестве наполнителей стройматериалов, резин и пластмасс для придания им специфических свойств. Нельзя исключать возможное производство фуллеренов и других нанокластеров углерода, в котором шунгитовое вещество могло бы, вероятно, заменить графит.

Приведенные материалы по шунгитоносным породам кондопожской свиты, по замыслу автора, должны способствовать возобновлению интереса к ним как к прекрасному сырью для производства пористых заполнителей бетонов. Намечающаяся тенденция к массовому строительству малоэтажного индивидуального жилья может быть подкреплена производством местного строительного материала, из которого в Карелии уже построены многие дома. На основе Мягрозерского месторождения возможно создание крупного производства легких и объемных блоков для малоэтажного строительства, как это делается за рубежом, правда, на основе менее качественного по ряду параметров керамзита. Некачественная разведка, а затем эксплуатация Нигозерского месторождения без оперативного опробования и избирательной отработки блоков, к сожалению, исказила саму идею широкого внедрения шунгизита в практику строительства жилья. Рыночная экономика может расставить здесь новые акценты: в Карелию пришел газ, а значит, производство шунгизита может стать конкурентноспособным по отношению к другим теплоизоляционным материалам.

Литература

- Айлер Р.К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. М., 1959. 288 С.
- Александров В.И., Морозов В.В., Трофимов Н.Н. и др. Отчет о доразведке Нигозерского месторождения шунгитсодержащих пород // Фонды ККГРЭ, ПГО «Севзапгеология». Петрозаводск, 1972.
- Алексеев В.Н. Об угле из Повенецкого уезда Олонецкой губернии // Зап. Минералогического об-ва. 1898. Ч. XXXV. С. 75.
- Алексеев В.Н. Теплопроизводительная способность и состав ископаемых углей из различных месторождений Российской Империи // Горный журнал. 1886. Т. III. С. 482-487.
- Алексеев П.А. О Балтийском горячем сланце и сравнение его с Олонецким антрацитом и другими горючими материалами // Зап. Императ. Русск. техн. об-ва. 1878. № 1. С. 26-29.
- Алешина Л.А., Никитина Е.А., Фофанов А.Д. Воссоздание пространственного расположения атомов в шунгитах по данным дифракционного эксперимента // Углеродсодержащие формации в геологической истории: Тез. докл. деждунар. домпоз. Петрозаводск, 1998. С. 68-69.
- Америк Ю.Б., Платэ Н.А. Мезоморфизм углеводородов и карбонизированных нефтяных пеков // Журн. Всесоюз. хим. об-ва. 1989. Т. 34. № 6. С. 592-603.
- Аммосов И.И. Предпосылки многообразия органических микрокомпонентов и методы петрографического исследования // Петрология органических веществ в геологии горючих ископаемых. М., 1987. С. 4-17.
- Андреев П.Ф., Чумаченко А.П. О процессах восстановления урана на природных органических соединениях // Геохимия. 1964. № 1. С. 16-22.
- Артамонов В.С., Кекконен А.П. Шунгит в прошлом и настоящем. Петрозаводск, 1935.
- Архивный фонд Горного Департамента, отд. частн. горн. зав., стол 2-й. // ЦГА РК. 1887. Д. 3, с. 498.
- Архивный фонд Канцелярии. Олонец. Губ. 1877 // ЦГА РК. № 9, л. 5.
- Архивный фонд Канцелярии. Олонец. Губ. 1880 // ЦГА РК. № 15-49, л.8.
- Архивный фонд Упр. Гос. Имуш. 1880 г. // ЦГА РК. Д. 5, оп. 22, л. 17
- Аршинов В.В. О включениях антраколита в изверженных горных породах Крыма. М., 1914.
- Асаткин Б.П., Погребов Н.Ф. Полезные ископаемые Ленградской области и Карельской АССР. Ч. 1. Л., 1933. С. 33-69.
- Ахмедов А.М. Бассейны черносланцевой седиментации раннего протерозоя Балтийского щита (этапы развития, режимы седиментации, металлоносность): Дисс. ... докт. геол.-минер. наук. СПб., 1997. 353 с.
- Ахмедов А.М. Закрытые металлоносные углеродаккумулирующие системы вулканогенно-осадочных бассейнов раннего протерозоя Балтийского щита // Региональная геология и металлогения. СПб., 1995. № 4. С. 122-135.
- Ахмедов А.М., Гущин В.С., Савицкий А.В. и др. Карелиды Южной Карелии // Сов. геология. 1990. № 1. С. 96-105.
- Бакашева К. Работы Госуд. ин-та прикладной химии по исследованию шунгита // Труды 1-й Карельской геолого-разведочной конференции. Л., 1933. С. 39-43.
- Балашов Ю.А. Геохимия редкоземельных элементов. М., 1976. 265 с.
- Банникова Л.А. Органическое вещество в гидротермальном рудообразовании. М., 1990. 27 с.
- Березкин В.И., Холодкевич С.В., Давыдов В.Ю. Исследование структуры природного стеклоглерода шунгитов методом рамановской спектроскопии // Углеродсодержащие формации в геологической истории. Тр. междунар. симпоз. Петрозаводск, 2000. С. 111-115.
- Богданова Л.А. Петрография шунгитовых пород // Шунгитовые сланцы Карелии – новый вид сырья для производства эффективных строительных материалов: Отчет по т. 10. Т. 1. Петрозаводск, 1966 (Фонды КНИЦ РАН. Ф. 13, оп. 5, ед. хр. 72).
- Богданова Л.А. Преобразование углей в зонах термального воздействия интрузий // Угленосные формации и петрология углей: Тр. ВСЕГЕИ. 1985. Вып. 332. С. 115-122.
- Болдырев А.К., Ковалев Г.А. Рентгенометрические исследования шунгита, антрацита и каменного угля // Зап. ЛТИ. 1937. Т. 10, вып. 2. 12 с.
- Бондарев В.П., Волков Н.И., Дерягин А.А. и др. К геохимии шунгитов // Седикахиты на разных этапах литогенеза. М., 1982. С. 147-152.
- Бондарь Е.Б., Клесмент И.Р., Кузник М.Г. Исследование структуры и генезиса шунгита // Горючие сланцы. 1987. 4/4. С. 377-393.
- Борисов В.И. Сжигание шунгита в топках паровых котлов // Сжигание местных топлив: Тр. ВНИИ тепло-гидроэнергетического оборудования. Вып. 7. 1934. С. 74.
- Борисов П.А. К вопросу об агрономическом использовании черных углистых сланцев Ленобласти и Карелии // Известия Кар.-Фин. фил. АН СССР. 1949. № 2.
- Борисов П.А. Карельские шунгиты. Петрозаводск, 1956. 92 с.
- Борисов П.А. Очерк геологии полезных ископаемых Олонецкой губ. // Материалы по статистико-экономическому описанию Олонецкой губ. Петрозаводск, 1910.

- Борисова Р.И., Климов Н.И. Отчет о результатах ревизионно-опробовательских работ на вспучивающиеся сланцы и о предварительной разведке Красносельгского месторождения шунгитсодержащих пород // Фонды ККГРЭ. Петрозаводск, 1974.
- Боровский И.Б., Блохин М. Рентгено-анализ карельского шунгита: Отчет Механобра. 1932. 18 с. // Фонды КарНЦ РАН. Ф.1, оп. 24, ед. хр. 71.
- Бугров Н.М., Калинин Ю.К. и др. Изотопный состав шунгитов: Отчет по теме 365. Петрозаводск, 1971 // Фонды КарНЦ РАН. Ф. 13, оп. 5, ед. хр. 166, л. 71-78.
- Булах А.Г., Абакумова Н.Б. Каменное убранство центра Ленинграда. Л., 1987. 296 с.
- Вассоевич Н.Б. Основные закономерности, характеризующие органическое вещество современных и ископаемых осадков // Природа органического вещества современных и ископаемых осадков. М., 1973. С. 11-59.
- Вернадский В.И. Описательная минералогия. Т. 1, вып. 4. СПб., 1912. 556 с.
- Виленин В.А., Бершов Л.В. Спектроскопические методы исследования природного органического вещества: ВИЭМС. Обзорн. инф. М., 1983. 35 с.
- Виноградов А.П. Распространенность элементов в горных породах // Краткий справочник по геохимии / Ред. Г.В. Войткевич и др. М., 1977. С. 77.
- Винокуров С.Ф., Новиков Ю.Н., Усатов А.В. Фуллерены в геохимии эндогенных процессов // Геохимия. 1997. № 9. С. 937-944.
- Возжеников Г.С., Бреднев И.И., Трофимов В.Л. О возможности экспрессной оценки зольности углей активационным методом // Изв. Вузов. 1968. № 11. С. 21-26.
- Войткевич Г.В., Мирошников А.Е., Поваренных А.С. и др. Краткий справочник по геохимии. М., 1987. 183 с.
- Волкова И.Б. Органическая петрология. Л., 1990. 300 с.
- Волкова И.Б., Богданова М.В. О новых растительных структурах в шунгитах Карелии // ДАН СССР. 1983. Т. 270. № 2. С. 410-414.
- Волкова И.Б., Богданова М.В. Шунгиты Карелии // Сов. геология. 1985. № 10. С. 93-100.
- Вологдин А.Г., Сергиенко И.З., Егоров И.А., Бобылев М.А. Открытие аминокислот и сахаров в породах докембрия Карелии // ДАН СССР. 1970. Т. 191. № 5. С. 1142-1145.
- Вульчин Е.И. О процессе графитации в условиях метаморфизма горных пород // Минералогический сборник. 1969. № 23, вып. 4. С. 373-378.
- Галдобина Л.П. Металлогения шунгитсодержащих и шунгитовых пород Онежской мульды // Материалы по металлогении Карелии. Петрозаводск, 1987. С. 100-113.
- Галдобина Л.П. Предполагаемый канал поступления углеводородных флюидов в нижнем протерозое Онежской структуры // Геология и рудогенез докембрия Карелии: Опер.-информ. материалы за 1990 г. Петрозаводск, 1991. С. 18-23.
- Галдобина Л.П., Горлов В.И. Литогенез среднепротерозойских вулканогенно-осадочных толщ Карелии // Проблемы вулканогенно-осадочного литогенеза. М., 1974. С. 103-108.
- Галдобина Л.П., Горлов В.И. Фициально-циклический анализ шунгитсодержащих толщ заонежской свиты (верхний ятулий) Карелии // Геология и полезные ископаемые Карелии. Петрозаводск, 1975. С. 103-109.
- Галдобина Л.П., Горлов В.И., Калинин Ю.К. Типы и свойства шунгитовых и шунгитсодержащих пород // Шунгиты Карелии и пути их комплексного использования / Под ред. В.А. Соколова и Ю.К. Калинина. Петрозаводск, 1975а. С. 20-29.
- Галдобина Л.П., Горлов В.И., Соколов В.А. Прогнозная геологическая оценка шунгитовых пород // Шунгиты Карелии и пути их комплексного использования // Там же. 1975б. С. 218-220.
- Галдобина Л.П., Дербасова А.Л. Ртуть в шунгитовых породах протерозоя Карелии // Геохимия. 1989. № 3. С. 451-455.
- Галдобина Л.П., Калинин Ю.К., Купряков С.В. Эндогенное происхождение шунгитовых пород протерозоя Карелии // 2-е Всесоюз. совещ. по геохимии углерода: Тез. докл. М., 1986. С. 79-81.
- Галдобина Л.П., Шидловски М., Соколов В.А. и др. Исследования шунгитов нижнего протерозоя Карелии методом углеродных изотопов // 27-й Междунар. геол. конгр.: Тез. докл. М., 1984. Т. 2. С. 292.
- Галкин С. Промышленное освоение шунгита и план работ на 1933 г. // Труды 1-й Карельской геолого-разведочной конференции. Л., 1933. С. 36-39.
- Гельмерсен Г.П. Геогностическое исследование Олонецкого горного округа, проведенное в 1856, 1857, 1858 и 1859 гг. // Горный журнал. 1860. Кн. 4. № 12.
- Геология шунгитоносных вулканогенно-осадочных образований протерозоя Карелии / Ред. В.А. Соколов. Петрозаводск, 1982. 208 с.
- Герасименко Л.М., Заварзин Г.А. Реликтовые цианобактериальные сообщества // Проблемы доантропогенной эволюции биосферы. М., 1993. С. 222-254.
- Гецева Р.В., Дерягин А.А., Созинов Н.А. и др. Геологические особенности и ураноносность черных сланцев. М., 1981. 120 с.
- Глебашев С.Г. Минеральное сырье. Шунгит. М., 1999. 17 с.

- Голикова Т.Г., Понкин В.П., Горлов В.И., Калинин Ю.К. Получение цветного черного цемента с применением шунгитовой породы в качестве пигмента. Техн. отчет по теме. НИИГпроцемент // Фонды КарНЦ РАН. Петрозаводск, 1967.
- Головенко В.К. Докембрийские микрофоссилии в кремнях и их биостратиграфическое значение // Сов. геология. 1989. № 8. С. 41–48.
- Голод М.И., Соколов С.Я. Пути использования геофизических методов при поисках и разведке шунгитосодержащих пород // Геофизические и петрофизические исследования в Карелии. Петрозаводск, 1978. С. 28–33.
- Голубев А.И., Ахмедов А.М., Галдобина Л.П. Геохимия черносланцевых комплексов нижнего протерозоя Карело-Кольского региона. Л., 1984. 192 с.
- Голубев А.И., Галдобина Л.П. Углеродсодержащие породы заонежской свиты нижнего протерозоя Карелии и их геохимическая специализация // Проблемы осадочной геологии докембрия. М., 1985. Вып. 10. С. 100–105.
- Голубев А.И., Светов А.П. Геохимия базальтов платформенного вулканизма Карелии. Петрозаводск, 1983. 191 с.
- Голубев Е.А. Локальные надмолекулярные структуры шунгитового углерода // Углеродсодержащие формации в геологической истории. Тр. междунар. симпоз. Петрозаводск, 2000. С. 106–110.
- Голубев Е.А. Сканирующая зондовая микроскопия в изучении субмикро- и наноструктуры природных некристаллических твердых тел // Некристаллическое состояние твердого минерального вещества. Сыктывкар, 2001. С. 48–51.
- Горелик М.В. Современное состояние проблемы ароматичности // Успехи геохимии. 1990. Т. 59, вып. 2. С. 197–228.
- Горлов В.И. Генезис шунгита // Шунгитовые сланцы Карелии – новый вид сырья для производства эффективных строительных материалов: Отчет по т. 10. Т 1. Петрозаводск, 1966 (Фонды КарНЦ РАН . Ф. 13, оп.5, ед. хр. 72).
- Горлов В.И. Онежские шунгиты (геология, генезис, прогнозная оценка): Дис. канд. геол.-минер. наук. Петрозаводск, 1984. 226 с.
- Горлов В.И. Распределение шунгитового вещества в вулканогенно-осадочных образованиях суйсарского комплекса Южной Карелии // Углеродистые отложения докембрия и нижнего протерозоя: Тез. докл. Фрунзе, 1978. С. 144.
- Горлов В.И., Богданова Л.А. Разработка технологии и геологическое изучение шунгитовых пород как комплексного сырья: Отчет по т. 10. Ин-та геологии Кар. фил. АН СССР. Петрозаводск, 1967. С. 8–20 // Фонды КарНЦ РАН. Ф.13, оп. 5, ед. хр. 71.
- Горлов В.И., Калинин Ю.К. Геолого-технологическое изучение лидитов Тетюгинского и Шунгского участков на предмет использования их в качестве сырья на карбид кремния и металлического кремния Петрозаводск, 1967 // Там же, ед. хр. 70. 90 л.
- Горлов В.И., Калинин Ю.К. Стрoение осадочной толщи нижнего суйсария и качество сырья для производства шунгизита // Операт.-информ. материалы за 1976 год. Петрозаводск, 1977. С. 72–76.
- Горлов В.И., Калинин Ю.К., Иванова И.Е. Разработка технологии и геологическое изучение шунгитовых пород как комплексного сырья: Отчет по т. 30 // Фонды КарНЦ РАН. Петрозаводск, 1967.
- Горлов В.И., Калинин Ю.К., Костинюк Г.П. и др. Опробование и изучение Нигозерских сланцев, как сырья для производства легких пористых заполнителей: Отчет. Петрозаводск, 1962 (Фонды КарНЦ РАН).
- Горлов В.И., Калинин Ю.К., Мартынов В.П. и др. Шунгитовые породы и пути их практического использования // Новые пути использования минерального сырья Карелии. Петрозаводск, 1965. С. 12–21.
- Горлов В.И., Калинин Ю.К., Филиппов М.М. и др. Комплексное изучение малоуглеродистых шунгитосодержащих пород суйсарской свиты: Отчет по т. 56. Петрозаводск, 1981. 256 с. // Фонды КарНЦ РАН. Ф. 13, оп. 10, ед.хр. 292.
- Горлов В.И., Филиппов М.М. О генезисе шунгитового углерода пород суйсарской свиты нижнего протерозоя Карелии // Методика и результаты геофизических исследований докембрийских пород восточной части Балтийского щита. Петрозаводск, 1987. С.105–122.
- Горнозаводская производительность России в 1878, 79, 80 и 81 гг. / Зап. Горного комитета СПб, 1881. Т. 1.
- Горохов С.С., Петрова Н.И., Коваленко В.С. Экспериментальное изучение эволюции биогенного углерода при высоких температурах и давлениях // ДАН СССР. 1973. Т. 209, № 1. С. 197–200.
- Горштейн А.Е., Барон Н.Ю., Сыркина М.Л. Адсорбционные свойства шунгитов // Изв. Вузов, химия и химич. технология. 1979. Т. 22, 6. С 711–715.
- Горючие сланцы / Под ред. Т.Ф. Иена, Дж. Чилингаряна. Л., 1980. 250 с.
- Григорьев К.А. О некоторых особенностях формирования кларковых концентраций урана в осадочных породах // Тр. ВСЕГЕИ, нов. сер. 1972. Т. 188. С. 98–115.
- Грязнов Н.С., Сулимов Г.И. Механизм пиролиза углей // Химия твердого топлива. 1984. № 5. С.107–111

- Дар природы на благо человека: Тр. 1-й городской науч.-практ. конф. «Опыт применения минерала шунгит в курортологии» (январь 1998 г.). С.Пб., 2000. 47 с.
- Дворников А.Г., Кирикилица С.И. Ртутоносность углей Донецкого бассейна. М., 1987. 158 с.
- Дербасова А.Л., Галдобина Л.П. О ртути в шунгитовых породах протерозоя Карелии // 2-е Всесоюз. совещ. по геохимии углерода: Тез. докл. М., 1986. С. 81.
- Дербасова А.Л., Муканов К.М., Коваленко Л.П. О формах нахождения ртути в пиритах Жайрема // Вестн. АН КазССР. 1979. № 8. С. 66–67.
- Дербасова А.Л., Филиппов М.М. Некоторые экологические аспекты переработки шунгитоносных пород Карелии // Геология и охрана недр Карелии. Петрозаводск, 1992. С. 11-20.
- Докладные записки о запасах, исследованиях и возможном использовании шунгита Карелии (1931-1935 гг.) // ЦГА РК. Ф. 970, оп.1, ед. хр. 3/33. 67 с.
- Дюккиев Е.Ф. Пористая структура и удельная поверхность // Шунгиты – новое углеродистое сырье. Петрозаводск, 1984. С. 105-106
- Дюккиев Е.Ф., Калинин Ю.К., Загуральская Л.М., Зайденберг А.З. Перспективы использования шунгитовых пород при водоочистке и водоподготовке // Геология и охрана недр Карелии. Петрозаводск, 1992. С. 20-42.
- Дюккиев Е.Ф., Калинин Ю.К., Туполев А.Г. Основные физические и физико-химические характеристики шунгитов Загогинского карьера // Технологические свойства и характеристики минерального сырья Карелии. Петрозаводск, 1986. С. 28-32.
- Дюккиев Е.Ф. Туполев А.Г. Спектры поглощения шунгита-1 в видимой, УФ- и ИК-областях // Шунгиты – новое углеродистое сырье. Петрозаводск, 1984. С. 52–53.
- Евик В.Н., Бочкарев А.В. Механизмы формирования коллекторской емкости и залежей нефти в черных сланцах олигоцене Центрального Предкавказья // Геохимия, минералогия и литология черных сланцев. Сыктывкар, 1987. С. 115–116.
- Едемский М. О шунгите // Природа. 1916. № 1. С. 105-110.
- Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены и структуры углерода // Успехи физических наук. 1995. Т. 165. № 9. С. 977-1009.
- Жмур С.И., Горленко В.М., Розанов А.Ю. и др. Цианобактериальная система – продуцент углеродистого вещества шунгитов нижнего протерозоя Карелии // Литология и полезные ископаемые. 1993. № 6. С. 122–127.
- Жумалиева К. Рентгенографическое исследование структуры и термических преобразований шунгита: Автореф. дис. ... канд. геол.-минер. наук. Фрунзе, 1974. 15 с.
- Зайденберг А.З., Ковалевский В.В., Рожкова Н.Н. и др. О фуллереноподобных структурах шунгитового углерода // Журн. физ. химии. 1996а. Т. 70. № 1. С. 107-110.
- Зайденберг А.З., Рожкова Н.Н., Ковалевский В.В. и др. О микроэлементном составе шунгитов первой разновидности // Вопросы геологии, магматизма и рудогенеза Карелии: Операт.-информ. материалы за 1995 г. Петрозаводск, 1996. С. 39–42.
- Зеленин Н.И., Озеров И.М. Справочник по горючим сланцам. Л., 1983. 248 с.
- Зискинд М.С. Декоративно-облицовочные камни. Л., 255 с.
- Иванкин П.Ф., Галдобина Л.П., Калинин Ю.К. Шунгиты: проблемы генезиса и классификации нового вида углеродистого сырья // Сов. Геология. 1987. № 12. С. 40–47.
- Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н. и др. Термический анализ минералов и горных пород. Л., 1974. 399 с.
- Иванюкович Г.А., Куликов В.Д., Филиппов М.М. Расчет и применение зондов для исследования шунгитоносных пород гамма-гамма методом. Петрозаводск, 1985. 48 с.
- Игнатьева Т.С. Петрофизическая характеристика разреза среднего протерозоя Заонежского полуострова // Геофизические и петрофизические исследования в Карелии. Петрозаводск, 1978. С. 54-78.
- Игнатьева Т.С., Голод М. И., Галдобина Л. П., и др. Петрофизическая характеристика шунгитовых пород // Петрофизическая характеристика советской части Балтийского щита. Апатиты, 1976. С. 110–114.
- Игнатьева Т.С., Кищенко Н.Т. Физические свойства горных пород центральной Карелии // Физические и механические свойства горных пород и минералов Карелии. Петрозаводск, 1974. С. 4–17.
- Иностранцев А.А. Геологический очерк Повенецкого уезда и его рудных месторождений. Материалы по геологии России. Т. VII. 1877. 722 с.
- Иностранцев А.А. Новый крайний член в ряду аморфного углерода // Горный журнал. 1879. Т. 11. № 5–6. С. 314-342.
- Иностранцев А.А. О происхождении шунгита. Труды СПб. об-ва естествоиспытателей. 1914. Т. 35. в. 5.
- Иностранцев А. А. О шунгите // Горный журнал. 1886. № 2. С. 35-45.
- Калинин Ю.К. Классификация шунгитовых пород // Шунгиты – новое углеродистое сырье. Петрозаводск, 1984. С. 4-16.
- Калинин Ю.К. Углеродсодержащие шунгитовые породы и их практическое использование. Автореф. дис. ... докт. техн. наук. М., 2002. 50 с.

- Калинин Ю.К. Черный шунгитовый пигмент // Шунгиты Карелии и пути их комплексного использования. Петрозаводск, 1975а. С. 210-211.
- Калинин Ю.К. Шунгит в противопожарных красках // Там же. 1975б. С. 212-213.
- Калинин Ю.К. Шунгитовые породы: структура, свойства и области практического использования // Зап. ВМО. 1990. Ч. 119, вып. 5. С. 1-8.
- Калинин Ю.К. Шунгитсодержащие породы в производстве шунгизита // Шунгиты Карелии и пути их комплексного использования // Петрозаводск, 1975в. С. 110-140.
- Калинин Ю.К., Галдобина Л.П., Горлов В.И. и др. Изучение свойств шунгитовых пород и возможности комплексного использования шунгитов в народном хозяйстве: Отчет по теме 36. Т. 2. Петрозаводск, 1976. С. 44-55.
- Калинин Ю.К., Горлов В.И. Вещественный состав шунгитового вещества // Шунгиты Карелии и пути их комплексного использования. Петрозаводск, 1975. С. 44-55.
- Калинин Ю.К., Горлов В.И. Сырье для производства черного пигмента // Строительные материалы. 1968. № 7.
- Калинин Ю.К., Горлов В.И., Лазарева Т.Н. Литогенез и качество шунгитового сырья // Шунгитовые породы Карелии. Петрозаводск, 1981. С. 22-45.
- Калинин Ю.К., Горлов В.И., Прозоров А.П. Изыскание материалов, стойких в производстве фосфора, фосфорной, серной и других кислот (углеграфитовые композиции): Отчет по т. НИР № 235-69. Петрозаводск, 1970 // Фонды КарНЦ РАН. Ф. 13, оп. 5, ед. хр. 20.
- Калинин Ю.К., Каляда Т.В., Соловов В.К. Строительные материалы на основе шунгитовых пород – эффективное средство биологической защиты населения от электромагнитных полей // Геология и охрана недр Карелии. Петрозаводск, 1992. С. 51-60.
- Калинин Ю.К., Ковалевский В.В. Электронно-микроскопическое исследование структуры шунгитов // Минеральное сырье Карелии. Петрозаводск, 1977. С. 119-124.
- Калинин Ю.К., Пекки А.С. Шунгитовые породы как адсорбент // Там же. С. 212.
- Калинин Ю.К., Пунка А.П. Электропроводность // Шунгиты – новое углеродистое сырье. Петрозаводск, 1984. С. 53-58.
- Калинин Ю.К., Усенбаев К.У., Ковалевский В.В. Структура шунгита как функция условий его формирования // Минералогия и геохимия докембрия Карелии. Петрозаводск, 1979. С. 111-123.
- Калинин Ю.К., Филиппов М.М., Капутин Ю.Е., Мутыгуллин Р.Х. Качество и эффективность использования шунгитового сырья Карелии. Петрозаводск, 1988. 147 с.
- Калмыков Г.С. Свойства метаморфизованного сапропелита (на примере Карельского шунгита) // Проблемы геологии нефти. М., 1974. Вып. 4. С. 264-274.
- Калмыкова К.И., Куткин С.Ф., Шацких М.М. Изучение и цеховое опробование шунгита в качестве противопожарных красок на крупном чугунном литье, силлитов и аллитов в качестве связующего материала в формовочных и стержневых смесях вместо огнеупорных глиен... Отчет. Трест Союзформпески, «Формразведка». Л., 1956 (Фонды КарНЦ РАН).
- Калмыкова К.И., Куткин С.Ф., Шацких М.М. Промышленное опробование шунгита в качестве краски при стальном литье, изучение и опробование шунгита в качестве красок на среднем стальном литье. Отчет. Трест Союзформпески, «Формразведка». Л., 1955. (Фонды КарНЦ РАН).
- Касаточкин В.И., Золотаревская Э.Ю., Разумова Л.Л. Изменения тонкой структуры ископаемых углей на различных стадиях метаморфизма // ДАН СССР. 1951. Т. 79. № 2. С. 315-318.
- Касаточкин В.И., Элизен В.М., Мельниченко В.М. и др. Субмикropористая структура шунгита // Химия твердого топлива. 1978. № 3. С. 17-21.
- Клер В.Р., Волкова Г.А., Гурвич Е.М. и др. Металлогения и геохимия угленосных и сланцесодержащих толщ СССР // Геохимия элементов. М., 1987. 229 с.
- Клесмент И.Р., Бондарь Е.Б. Биогеохимические аспекты эволюции сапропелитов по данным молекулярной палеонтологии // Горючие сланцы. 1988. 5/2. С. 129-145.
- Клокова А.В., Лившиц Э.А. Отчет о геолого-съёмочных работах в Заонежском р-не КФССР за 1949-50 гг. Л., 1950 (Фонды ПГО «Севзапгеология»).
- Клубова Т.Т., Колев Ю.М., Резникова А.П. и др. Поровое пространство и органическое вещество коллекторов и покрывок М., 1986. 96 с.
- Кобранова В.Н. Петрофизика. М., 1986. 392 с.
- Ковалев В.А. Геохимические аспекты исследования Th/U в осадочных породах // Геохимия. 1965. № 9. С. 1171-1173.
- Ковалевский В.В. Надмолекулярная и молекулярная структуры шунгитового вещества // Органическое вещество шунгитоносных пород Карелии. Петрозаводск, 1994. С. 129-136.
- Ковалевский В.В. Электронно-графическое исследование шунгитов: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. М., 1986. 17 с.
- Ковалевский В.В., Имамов Р.М., Пинскер Г.З. Электронно-графическое исследование структурных превращений в шунгите под действием нейтронного облучения и термической обработки // Кристаллография. 1985. Т. 30. № 6. С. 1192-1193.

- Кодина Л.А., Галимов Э.М. Формирование изотопного состава углерода органического вещества «гумусового» и «сапропелевого» типов в морских отложениях // *Геохимия*. 1984. № 11. С. 1742-1756.
- Комаров. И.К. Геогностические примечания к карте Олонецкого горного округа // *Горный журнал*. 1842. Ч. 1, кн. 2. С. 171-219.
- Коневский М.Р., Минин В.И. Шунгиты как комплексный сырьевой материал фосфорного производства // *Шунгиты Карелии и пути их комплексного использования*. Петрозаводск, 1975. С. 150-167.
- Константинов А. Перспективы развития добычи полезных ископаемых С.-З. края // *Карело-Мурманский край*. 1928. № 8. С. 25-28.
- Конткевич С. Описание месторождений антрацита близ с. Шунги в Олонецкой губернии в Повенецком уезде // *Горный журнал*. 1878. Т. 3. Кн. 7. С. 64-78.
- Конткевич С. Описание месторождений антрацита близ села Шунги в Повенецком уезде Олонецкой губернии // *Зап. Минералогического об-ва*. 2-я сер. Ч. XIV. 1879. С. 189-204.
- Конюхов А.И. Органическое вещество в мезозойско-кайнозойской истории Атлантики // *Органическое вещество современных и ископаемых осадков*. М., 1985. С. 85-91.
- Королев Ю.М. Рентгенографическое исследование органического вещества сапропелевого типа // *Геология нефти и газа*. 1989. № 9. С. 50-53.
- Корчагина Ю.И., Четверикова О.П. Методы исследования рассеянного органического вещества пород. М., 1976. 229 с.
- Кривандин А.В., Рожкова Н.Н., Соловьева А.Б. Характеристика минеральной фазы шунгитовых пород методом МУРР// *Углеродсодержащие формации в геологической истории: Тр. междунар. симпоз.* Петрозаводск, 2000. С. 115-117.
- Крутов В.И. Использование шунгитовой мульчи для ускорения снеготаяния в лесных питомниках и на вырубках // *Минеральное сырье Карелии*. Петрозаводск, 1977. С. 175-179.
- Крыжановский В.И. Геохимия месторождений шунгита // *Минеральное сырье*. ВИМС. М., 1931а. № 10-11. С. 955-968.
- Крыжановский В.И. Шунгит в Карелии // *Советская Карелия*. 1931б. № 8-10.
- Куликов В.С., Куликова В.В., Лавров Б.С. и др. Суйсарский пикрит-базальтовый комплекс палеопротерозоя Карелии (опорный разрез и петрология). Петрозаводск, 1999. 96 с.
- Купряков С.В. Геология и генезис шунгитовых пород Зажогинского месторождения // *Органическое вещество шунгитоносных пород Карелии*. Петрозаводск, 1994. С. 93-98.
- Купряков С.В. Отчет о результатах поисковых работ на шунгитовые породы, проведенных в Онежской мульде в 1985-1988 г. Л., 1988. 148 с. (Фонды ПГО «Севзапгеология»).
- Купряков С.В., Михайлов В.П. Зажогинское месторождение шунгитовых пород // *Новое в геологии Северо-Запада РСФСР*. М., 1988. С. 79-86.
- Купряков С.В., Михайлов В.П. Отчет о результатах геолого-разведочных работ на шунгитосодержащие вспучивающиеся породы, проведенных на Мягрозерском месторождении в 1977-1980 гг. Петрозаводск. 1980 (Фонды ПГО «Севзапгеология»).
- Купряков С.В., Михайлов В.П. Отчет о результатах поисково-оценочных работ на шунгитовые породы, проведенных на Зажогинском и Фоймогубском участках в 1972-1974 гг. Петрозаводск, 1974 (Фонды ПГО «Севзапгеология»).
- Кучер М.И., Носик В.Л., Седой Л.С. Изотопный состав предбиологического углерода Земли. Ст. 1: Углерод земных эндогенных образований // *Изв. Вузов, сер. геол. и разв.* 1987. № 8. С. 26-32.
- Лазарева Т.Н., Зверев А.А., Соловов В.К. Радиоэкранирующие материалы для строительства на основе шунгитовых пород // *Проблемы геоэкологии Карелии*. Петрозаводск, 1997. С. 90-93.
- Ларская Е.С. Трансформация органического вещества при метаморфических преобразованиях // *Сов. геология*. 1988. № 12. С. 22-31.
- Лебедева Г.В. Вторичные изменения органомонтмориллонитовых соединений в доманикитах // *Закономерности размещения коллекторов сложного строения и прогноз нефтегазоносности*. Л., 1985. С. 94-99.
- Левин А.С. Основные вопросы геологии месторождений горючих сланцев. М., 1982. 78 с.
- Левинсон-Лессинг Ф.Ю. Сообщение об олонецкой черной земле // *Тр. СПб. об-ва Естествоиспытателей*. 1885. Т. XVI, вып. 3. С. 91-95.
- Леманов В.В., Балашова Е.В., Шерман А.Б. и др. Акустические свойства шунгитов // *ФТТ*. Т. 35. № 11. С. 3082-3086.
- Лисенко К.И. Исследование антрацита из с. Шунги, на берегу Онежского озера в Олонецкой губернии // *Горный журнал*. 1877. Т. 4, кн. 12. С. 392-394.
- Лисенко К.И. Шунгское ископаемое есть ли антрацит? // *Горный журнал*. 1879. Т. IV.
- Лобзова Р.В., Галдобина Л.П. О шунгитообразовании (на примере Карелии) // *Новые и дефицитные виды неметаллических полезных ископаемых*. М., 1987. С. 51-57.
- Лопатин Н.В. Образование горючих ископаемых. М., 1983. 191 с.
- Макарихин В.В., Кононова Г.М. Фитолиты нижнего протерозоя Карелии. Л., 1983. 156 с.
- Макаров А.Н., Лебедев М.Г. Микрогамма-гамма каротаж // *Разведочная геофизика*. 1984. № 98. С. 85-95.

- Макаров А. Н., Пышкин А. С., Филиппов М. М. Исследование возможностей гамма-гамма метода для выделения шунгитовых пород // Петрофизические исследования Карело-Кольского региона. Петрозаводск, 1979. С. 176-182.
- Марченко Л.Г., Нарсеев В.А., Шибко В.С. Рудоносные вулканиты, обогащенные углеродистым веществом // ДАН СССР. 1978. Т. 240. № 5. С. 1188–1190.
- Материалы о значении шунгита и его добыче. 1934. ЦГА РК, ф. 690, оп. 3, д. 55/458. 375 л.
- Медведев П.В. Палеонтологические предпосылки образования биогенного органического вещества // Органическое вещество шунгитоносных пород Карелии. Петрозаводск, 1994. С. 25-31.
- Медведев П.В., Макарихин В.В. Следы жизни в углеродсодержащих толщах раннего протерозоя // Углеродсодержащие формации в геологической истории: Тез. докл. междунар. симпоз. Петрозаводск. 1998. С. 27.
- Медведев П.В., Ромашкин А.Е., Филиппов М.М. Природа исходного органического вещества и особенности микроструктуры кремнистых шунгитовых пород // Геология и полезные ископаемые Карелии. Петрозаводск, 1998. С. 120-128.
- Мейер В.А., Пшеничный Г.А., Макаров А.Н. и др. Определение зольности углей с использованием когерентно и некогерентно рассеянного мягкого гамма- и рентгеновского излучения на базе полевого полупроводникового спектрометра // Вестн. ЛГУ. Л., 1979. № 12, вып. 2. С. 22-28.
- Мележик В.А. Седиментационные и органо-породные бассейны раннего протерозоя Балтийского щита // Дис. ... докт. геол.-минер. наук. Апатиты, 1987.
- Методы геологического контроля аналитической работы. М., 1982. 25 с.
- Методы определения диоксида углерода карбонатов. ГОСТ 13455-91. Топливо твердое минеральное. М., 1992. 12 с.
- Методы определения зольности. ГОСТ 11022-90. Топливо твердое минеральное. М., 1991. 15 с.
- Методы определения углерода и водорода. ГОСТ 2408.1-88. Твердое топливо. М., 1989. 25 с.
- Мефферт Б.Ф. Шунгинское месторождение антрацита в Повенецком уезде Олонецкой губернии // Естественные производительные силы России. 1919. Т. 4, вып. 20. С. 275–288.
- Михайлов В.П., Купряков С.В. Отчет о результатах детальной разведки Юго-Восточной (Максовской) залежи Жабогинского месторождения шунгитовых пород за 1982-1985 гг. Петрозаводск, 1985 (Фонды ПГО «Севзапгеология»).
- Михеев С.П. Опыт газификации шунгита на газогенераторе полузаводского типа с плоской колосниковой решеткой на заводе «Электросила». Отчет ЦКТИ. 1932 (Фонды КарНЦ РАН).
- Мицюк Б.М., Горогоцкая Л.И. Физико-химические превращения кремнезема в условиях метаморфизма. Киев, 1980. 234 с.
- Мишунина З.А. Литогенез органического вещества и первичная миграция нефти в карбонатных формациях. Л., 1978. 152 с.
- Мишунина З.А., Глебовская Е.А., Корсакова А.Г. Некоторые результаты комплексного геохимического изучения шунгитовых сланцев Карелии: Предв. отчет по т. 15/190 ВНИГРИ. Л., 1973. 33 с. // Фонды КНЦ РАН. Ф. 13, оп. 5, ед. хр. 11.
- Мишунина З.А., Корсакова А.Г. Геохимия керогена графитоидных и шунгитовых сланцев и карбонатов протерозоя Южной Карелии // Сов. геология. 1977. № 3. С. 40–54.
- Мокржинский В.В. Проблема шунгита и шунгитовых сланцев южной Карелии. // Вестник Всесоюз. геолого-разведочного объединения. 1932. Т. VII, № 1-2.
- Муравьев В.И. О природе глобулярного опала в опоках и трепелах // ДАН СССР. 1975. Т. 222, № 3. С. 684-686.
- Муратов В.Н. Опыт построения генетической классификации органических минералов // Тр. Ленингр. об-ва естествоиспытателей. 1961. Т. 71, вып. 1. С. 50–52.
- Мутыгулин Р.Х. Отчет по детальной разведке Мягрозерского месторождения. Петрозаводск, 1988. 150 с. (Фонды ПГО «Севзапгеология»).
- Нартов А.А. О пользе минералогии в отношении к хлебопашеству // Труды Вольного экономич. об-ва. 1798. III.
- Негруца В.З., Негруца Т.Ф. Черносланцевые реперы докембрийской предистории материков // Углеродсодержащие формации в геологической истории. Петрозаводск, 1998. С. 9-10.
- Неручев С. Г. Уран и жизнь в истории Земли. Л., 1982. 208 с.
- Неручев С.Г., Рогозина Е.А., Парпарова Г.М. и др. Нефтегазообразование в отложениях доманикового типа. Л., 1986. 200 с.
- Никифоров В. Исследование состава шунгита Карельского месторождения: Отчет Механобра. 1932. // Фонды КарНЦ РАН. Ф. 1, оп. 24., ед. хр. 312.
- Новые месторождения ископаемого горючего в России // Горный журнал. 1877. Т. IV. № 10-12. С. 117-122
- Озерецковский Н.Я. Путеводитель по озерам Ладожскому и Онежскому. Изд. Акад. наук. 1792.
- Озерецковский Н.Я. Путешествие по озерам Ладожскому, Онежскому и вокруг Ильмена. СПб., 1812. 559 с.

- Органическое вещество шунгитоносных пород Карелии (генезис, эволюция, методы изучения) / Под ред. М.М. Филиппова и А.И. Голубева. Петрозаводск, 1994. 207 с.
- Орлов Н.А., Успенский В.А., Шаховцев И.Н. Опыт химического исследования шунгита // Химия твердого топлива. 1934. Т. 5. вып. 7. С. 601–619.
- Пак Ю.Н., Старчик Л.П. К методике контроля зольности угля по спектрометрии нейтронного гамма-излучения // Там же. 1981. № 8. С. 41-45.
- Парпарова Г.М., Неручев С.Г., Гинзбург А.И. и др. Новые данные о биопродуктах сапропелевого органического вещества «черносланцевых» отложений (в связи с формированием их нефтегазоматеринского потенциала) // Горючие сланцы. 1988. Т.5, № 4. С. 356–364.
- Парфенева Л.С., Волконская Т.И., Тихонов В.В. и др. Теплопроводность, теплоемкость и термоэдс шунгитового углерода // ФТТ. 1994. Т. 36. № 4. С. 1150-1153.
- Пацевич В.Л. Материал по месторождению шунгита в Карельской республике. 1931. 31 с. // Фонды КарНЦ РАН. Ф. 1, оп. 24, ед. хр. 333.
- Пекки А.С. Использование шунгитовых пород в сельском хозяйстве // Шунгиты Карелии и пути их комплексного использования. Петрозаводск, 1975. С. 214-216.
- Пеньков В.Ф. Генетическая минералогия углеродистых веществ. М., 1996. 224 с.
- Перевозчикова В.А., Лутковская Т.А., Михайлюк Е.М. Отчет о геолого-съёмочных работах в восточной части Петровского и западной части Кондопожского р-нов КФССР летом 1948 г. // Фонды ЛГУ. 1949.
- Перельман А.И. Геохимия. М., 1979. 423 с.
- Петтиджон Ф. Дж. Осадочные породы. М., 1981. 751 с.
- Пирятинская О.Н., Грибанова Т.В., Лалаева А.М. и др. Клиническая оценка эффективности шунгитовой наружной терапии в практике дерматологии // Тр. 1-й городской научн.-практ. конф. «Опыт применения минерала шунгит в курортологии» (январь 1998 г.). СПб., 2000. С. 15-17.
- Подкопаев В.А., Громова З.Т., Галдобина Л.П. и др. Отчет о геолого-разведочных работах, проводимых Великогубской партией СЗТГУ в Медвежьегорском р-не КАСССР в 1967-69 гг. (Фонды ПГО «Севзапгеология». 1970).
- Поленов И., Иешина А., Архипов А. Медицинские сенсации: быль или легенда? // Ленинская правда. 1986. 18 апр.
- Полеховский Ю.С., Резников В.А. Фуллерены – новое природное сырье // Образование и локализация руд в земной коре. СПб., 1999. С. 123-147.
- Поляцкий. Сводный материал по газификации шунгита и сожжению его в топках паровых котлов. Отчет ВИТГЭО. ЦКТИ. 1932. // Фонды КарНЦ РАН. Ф. 1, оп. 24, ед. хр. 297.
- Потулов. Отчет по опытному сжиганию шунгита в смесях с донецким углем. 1933. 15 л. // Там же, ед. хр. 453.
- Предовский А.А. Геохимическая реконструкция первичного состава метаморфизованных вулканогенно-осадочных образований докембрия. Апатиты, 1970. 114 с.
- Преображенская Н.А. Рентгеновская кристаллография и структура углеродистых веществ // Химия твердого топлива. 1992. № 5. С. 93-99.
- Пукконен Э.М. Макроэлементы и малые элементы в граптолитовом аргиллите Эстонии // Горючие сланцы. 1989. 6/1. С. 11–18
- Пунанова С.А., Чахмачев В.А. Экспериментальные исследования микроэлементного состава нефтидов при процессах их миграции, катагенеза и гипергенеза // Моделирование нефтеобразования. М., 1992. С. 119.
- Радченко О.А., Успенский В.А. Генетические типы битумов и условия их образования // Закономерности формирования и размещения скоплений природных битумов: Тр. ВНИГРИ. Л., 1979. С. 32–51.
- Рамберг Х. Сила тяжести и деформации в земной коре. М., 1985. 399 с.
- Рапорт землемера Олонецкой палаты госимуществ о Цилопольской глине, употребляемой на выработку черной краски и смазку машин. 14.04.1842 // ЦГА РК. Истарх, ф. 33, оп. 31, ед. хр. 1/4, л. 158.
- Резников В.А., Полеховский Ю.С. Аморфный шунгитовый углерод – естественная среда образования фуллеренов // Письма в ЖТФ. 2000. Вып. 15. С. 94-102.
- Резников В.А., Полеховский Ю.С., Холмогоров В.Е. Концентрация и распределение фуллеренов в заонежских шунгитах // Углеродсодержащие формации в геологической истории: Тез. докл. междунар. симпоз. Петрозаводск, 1998. С. 71-72.
- Резолюция по шунгиту // Труды 1-й Карельской геолого-разведочной конференции. Л., 1933. С. 46-49.
- Рембашевский А.Г. Исследование шунгита // Тр. ЛТИ им. Ленсовета. Вып. 45. 1958. С. 115-131.
- Рожкова Н.Н. Влияние шунгитового наполнителя на физико-механические и проводящие свойства полимерных композиционных материалов. Дис. ... канд. техн. наук. 1992
- Рожкова Н.Н. Механические характеристики // Шунгиты - новое углеродистое сырье. Петрозаводск, 1984. С. 62-65
- Рожкова Н.Н., Андриевский Г.В. Фуллерены в шунгитовом углероде // Фуллерены и фуллереноподобные структуры. Минск, 2000. С. 63-69.

- Розен О.М. Пересчет химических анализов седиментогенных кристаллических сланцев на компоненты осадочной породы // Сов. геология. 1970. № 7. С. 31–44.
- Русьянова Н.Д., Ерхин Л.И. Новые данные о химическом строении углей // Химия твердого топлива. 1978. № 4. С. 29–35.
- Рылеев А.В. Трещиноватость шунгитовых пород Карелии // Шунгитовые породы Карелии. Петрозаводск, 1981. С. 67–73.
- Рысьев О.А. Опыт использования шунгита в качестве средства оздоровления и профилактики ряда заболеваний // Тр. 1-й городской научно-практической конф. «Опыт применения минерала шунгит в курортологии» (январь 1998 г.). СПб., 2000. С. 3–6.
- Рысьев О.А. Шунгит – национальный камень России. СПб., 1997. 79 с.
- Рысьев О.А. Шунгит вечный хранитель здоровья. СПб., 2001. 189 с.
- Рычанчик Д.В., Ромашкин А.Е. Особенности внутреннего строения Максовской залежи шунгитовых пород // Углеродсодержащие формации в геологической истории: Тр. междунар. симпоз. Петрозаводск, 2000. С. 73–79.
- Рябов Н.И. Отчет о геолого-разведочных работах на Шунгском месторождении шунгита за 1932–33 гг. Петрозаводск, 1933а. С. 22–25 // Фонды КарНЦ РАН. Ф.1, оп.24, ед. хр. 397.
- Рябов Н.И. Очерк шунгитовых месторождений Карелии. Петрозаводск. 1948. 51 с. (Фонды КПСЭ).
- Рябов Н.И. Шунгиты Карелии // Тр. 2-й Карельской геологоразвед. конф. 1933б. С. 30–35.
- Саранчук В.И., Ковалев К.Е., Темерова Г.П. и др. Надмолекулярная организация и структура углей в ряду метаморфизма // Структура и свойства углей в ряду метаморфизма. Киев, 1985. С. 108–129.
- Сафронов А.Н., Германов Е.П. Структурные особенности углерода шунгитов из анализа дифракционного профиля (002) // Структура и типоморфизм нерудных минералов Карелии. Петрозаводск, 1988. С. 29–34.
- Сеченов В.А. Окончательный отчет по работам Кочкомской шунгитовой партии. 1932. 43 л. // Фонды КарНЦ РАН. Ф.1, оп. 24, ед. хр. 407.
- Сиваев В.В. Строение шунгито-карбонатно-сланцевой толщи верхнего ятулия в северо-западном Прионежье // Геология и полезные ископаемые Карелии / Ред. В.М.Чернов. Петрозаводск, 1975. С. 91–102.
- Сиверцев А.П. Исследование свойств шунгита. Отчет. Фонды КарНЦ РАН. Л., 1957. 99 с.
- Сидоренко А.В., Сидоренко Св. А. Органическое вещество в докембрийских осадочно-метаморфических породах // Сов. геология. 1971. № 5. С. 3–20.
- Сидоренко Св. А. Органическое вещество и биолитогенные процессы в докембрии. М., 1991. 104 с.
- Сидоренко Св. А., Сафронов В.Т. Органическая геохимия углеродистых пород свиты кейв (Кольский полуостров) // Геохимия, минералогия и литология черных сланцев. Сыктывкар, 1987. С. 94.
- Сидоренко Св. А., Сидоренко А.В. О распространенности предположительно биогенного углерода в докембрии // ДАН СССР. 1968. № 1. С. 181–184.
- Сидоренко Св. А., Сидоренко А.В. Шунгиты и шунгитовые породы Заонежья (КАССР) // Тр. ГИН АН СССР. 1975. Вып. 277. С. 35–42.
- Сидоренко Св. А., Теняков В.А. О периодичности возникновения в докембрии седиментогенных комплексов, обогащенных органическим веществом // Органическая геохимия нефти, газов и органического вещества докембрия. М., 1981. С. 215–220.
- Симонейт Б.Р.Г. Созревание органического вещества и образование нефти: гидротермальный аспект // Геохимия. 1986. № 2. С. 236–254.
- Смыслов А.А. Уран и торий в земной коре. Л., 1974. 231 с.
- Советский энциклопедический словарь. М., 1986.
- Созин Н.А., Сидоренко С.А. О формационных типах углеродистых сланцы докембрия и фанерозоя // ДАН СССР. 1976. Т. 227. № 3. С. 684–687.
- Соколов Б.С. Органический мир Земли на пути к фанерозойской дифференциации. // Вестн. АН СССР. № 1. 1976. С. 126–143.
- Соколов В.А. Южно-Карельская впадина. Онежская структура (мульда) // Этапы тектонического развития докембрия Карелии. Вып. 16. Л., 1973. 204 с.
- Соколов В.А., Галдобина Л.П., Голубев А.И. и др. Литология шунгитоносных толщ: Отчет по т. 36. Петрозаводск, 1976. 160 с. // Фонды КарНЦ РАН. Ф. 13, оп. 11, ед. хр. 918.
- Соколов В.А., Галдобина Л.П., Сацук Ю.И. Геология и литология шунгитовых пород Карелии // Проблемы осадочной геологии докембрия. М., 1985. Вып. 10. С. 27–37.
- Соколов В.А., Калинин Ю.К. Тектонические и практические аспекты проблемы шунгитов. Вестник АН СССР. № 5. 1976. С. 76–84.
- Соколов С.Я. Геофизические методы картирования тектонических нарушений на месторождениях вспучивающихся шунгитосодержащих сланцев // Шунгитовые породы Карелии. Петрозаводск, 1981. С. 58–67.
- Соколов С.Я. Петрофизическая характеристика шунгитовых пород Онежской структурно-фациальной зоны // Проблемы изучения докембрийских образований геофизическими методами. Петрозаводск, 1990. С. 82–90.

- Соловьева А.Б., Рожкова Н.Н., Глаголев Н.Н. и др. Органическое вещество шунгитовых пород // Углеродсодержащие формации в геологической истории: Тез. докл. междунар. симпоз. Петрозаводск, 1998. С. 103–104.
- Старцев Н. Карасозерский родник: загадка остается // Ленинская правда. 1981. 26 апр.
- Старчик Л.П., Пак Ю.Н. Ядерно-физические методы контроля качества твердого топлива. М., 1985. 224 с.
- Судовиков Н.Г. Геологический очерк полуострова Заонежья // Северная экскурсия XVII сессии Междунар. геол. конгр. 1937.
- Сюняев З.И. Нефтяной углерод. М., 1980. 269 с.
- Теннер Д.Д. Дискуссия по докладам о шунгитах Карелии // Труды 1-й Карельской геолого-разведочной конф. Л., 1933. С. 43-46.
- Тимофеев Б.В. Растительные остатки протерозоя Южной Карелии // Остатки организмов и проблематика протерозойских образований Карелии. Петрозаводск, 1966. С. 101-107.
- Тимофеев В.М. Геология и полезные ископаемые Карелии // Труды 1-й Карельской геолого-разведочной конф. Л., 1933. С. 18-26.
- Тимофеев В.М. К генезису Прионежского шунгита // Тр. Ленингр. об-ва естествоиспытателей, отд. геол. и минерал. 1924. Т. 39, вып. 4. С. 99–122.
- Тимофеев В.М. Петрография Карелии. Акад. наук СССР. 1935. 175 с.
- Тимофеев В.М., Орлов Н.А., Рябов Н.И. Заключение подкомиссии по геологоразведочным работам на шунгит Шунгского месторождения. 4.10.1932. // Материалы о значении шунгита и его добыче. 1934. 375 л. // ЦГА РК. Ф. 690, оп. 3, д. 55/458.
- Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. М., 1981. С. 175-176.
- Ткаченко Ф.Я. Геология и гидрогеология Шунгского месторождения. 1933. 80 л. // Фонды КарНЦ РАН. Ф. 1, оп. 24, ед. хр. 450.
- Тойкка М. А. Шунгит как местное удобрение. Уч. записки КФГУ. Т. 1. Петрозаводск, 1946. С. 215-269.
- Труды 1-й Карельской геолого-разведочной конференции. Л., 1933. 80 с.
- Туполев А.Г., Дюккиев Е.Ф. Теплопроводность. Теплоемкость. // Шунгиты - новое углеродистое сырье. Петрозаводск, 1984. С. 82-84.
- Тяганова В.И. Калинин Ю.К. Термическое расширение. Термическая стойкость. // Там же. Петрозаводск, 1984. С. 71-77.
- Углерод. Инструкция 14-Х. М., 1965. 12 с.
- Угли бурые, каменные, антрацит, сланцы горючие и торф. Ускоренный метод определения углерода и водорода. ГОСТ 6389-81. М., 1981. 12 с.
- Усенбаев К., Жумалиева К., Рыскулбекова Р.М. Исследование структуры и химической термодинамики шунгита: Отчет о НИР. 1973. 126 л. // Фонды КарНЦ РАН. Ф. 13, оп. 11, ед. хр. 946.
- Усенбаев К., Жумалиева К., Рыскулбекова Р.М., Калинин Ю.К. Структура минерала шунгит-1 // ДАН СССР. 1977. Т. 232. № 5. С. 1189–1192.
- Успенский В.А., Радченко О.А., Глебовская Е.А. Основы генетической классификации битумов. Л., 1964. 266 с.
- Успенский В.А., Радченко О.А. и др. Основные пути преобразования битумов в природе и вопросы их классификации: Тр. ВНИГРИ. Л., 1961. Вып. 185. 314 с.
- Уткин В.И. Селективный гамма-гамма каротаж на угольных месторождениях. М., 1975. 180 с.
- Фейгин М.В. О месторождении шунгита в Карелии. 1932. 3 с. // Фонды КарНЦ РАН. Ф. 1, оп. 24, ед. хр. 456.
- Фиалков А.С. Углеграфитовые материалы. М., 1979. 320 с.
- Филиппов М.М. Гамма-каротаж при разведке месторождений шунгитсодержащих пород // Результаты геофизических исследований докембрийских образований Карелии. Петрозаводск, 1983. С. 62–71.
- Филиппов М.М. Исходное органическое вещество шунгитовых пород Карелии // Очерки геологии докембрия Карелии. Петрозаводск, 1995. С. 33-51.
- Филиппов М.М. Модели формирования месторождений шунгитоносных пород Онежского синклиория: Дис. ... докт. Геол.-минер. наук. 2000. 310 с. (Фонды КарНЦ РАН).
- Филиппов М.М. Определение свободного углерода шунгитовых пород по отношению интенсивностей когерентно и некогерентно рассеянного рентгеновского излучения // Проблемы изучения докембрийских образований геофизическими методами. Петрозаводск, 1990а. С. 57-68.
- Филиппов М.М. Оценка качества шунгитового сырья в эксплуатационных блоках месторождения Нигозеро по данным гамма-каротажа взрывных скважин // Технологические свойства и характеристики минерального сырья Карелии. Петрозаводск, 1987. С. 39-42.
- Филиппов М.М. Разработка методики неразрушающего опробования керна шунгитсодержащих пород месторождения Нигозеро: Отчет по хозяйственной т. 74. Петрозаводск, 1989. 26 с. (Фонды КарНЦ РАН).
- Филиппов М.М. Ядерно-геофизические методы определения свободного углерода шунгитовых пород (постановка задачи) // Проблемы изучения докембрийских образований геофизическими методами. Петрозаводск, 1990. С. 40-57.

- Филиппов М.М., Бискэ Н.С., Медведев П.В., Ромашкин А.Е. Контактный метаморфизм на Максовском месторождении шунгитоносных пород. 1. Основные признаки // Геология и полезные ископаемые Карелии. Вып. 5. Петрозаводск, 2002.
- Филиппов М.М., Голод М.И., Горлов В.И. и др. Геофизические методы при изучении физических и технологических свойств шунгитовых и шунгитосодержащих пород Карелии: Отчет по т. 75, раздел 2, кн. 2: Фонды КЦН РАН. Петрозаводск, 1986. 154 с. (Фонды КарНЦ РАН).
- Филиппов М.М., Голубев А.И. Изотопный состав углерода шунгитоносных пород Карелии // Очерки геологии докембрия Карелии. Петрозаводск, 1995. С. 51-71.
- Филиппов М.М., Голубев А.И., Дербасова А.Л., Ахмедов А.М. Изотопное фракционирование углерода шунгитовых пород в процессах миграции органического вещества // Геология и магматизм докембрия Карелии: Операт.-информ. материалы за 1992 г. Петрозаводск, 1993. С. 29-35.
- Филиппов М.М., Голубев А.И., Ромашкин А.Е., Рычанчик Д.В. Минеральная составляющая шунгитовых пород Карелии: первичный состав, источники вещества и связь с шунгитовым углеродом // Литология и полезные ископаемые. 1995. № 5. С. 513-524.
- Филиппов М.М., Горлов В.И. Методика изучения месторождений шунгитосодержащих пород: Отчет по договору о передаче научно-технической разработки. Петрозаводск, 1987. 46 с. (Фонды КарЦН РАН).
- Филиппов М.М., Горлов В.И. Прогнозная оценка качества сырья второго промышленного горизонта месторождения Нигозеро и рекомендации по его отработке. Петрозаводск, 1986. 14 с. (Фонды КарЦН РАН).
- Филиппов М.М., Горлов В.И., Кузьмин С.А. Геолого-геофизическое исследование нефтоидной природы шунгитов Карелии // Результаты геофизических исследований докембрийских образований Карелии. Петрозаводск, 1983. С. 71-87.
- Филиппов М.М., Дербасова А.Л. Ртуть в процессах преобразования шунгитоносных пород Карелии // Горючие сланцы. 1993. Т. 10. № 2-3. С. 135-146.
- Филиппов М.М., Дербасова А.Л., Ромашкин А.Е. и др. Ядерногеофизические методы изучения шунгитовых пород: Закл. отчет по т. 103 «Физико-химические и технологические исследования по созданию на основе шунгитовых пород композиционных материалов». Раздел 2. Петрозаводск, 1991. 212 с. (Фонды КарНЦ РАН).
- Филиппов М.М., Калинин Ю.К., Горлов В.И. и др. Способ разведки месторождений полезных ископаемых. Авт. свид. № 915052, СССР, МКИ³ G01 9/00. Оpubл. 23.03.82. Бюл. № 11.
- Филиппов М.М., Клабуков Б.Н. Новое о месторождении Шуньга // Геология, петрография и геохимия докембрийских образований Карелии. Петрозаводск, 1997. С. 33-37.
- Филиппов М.М., Клабуков Б.Н., Ромашкин А.Е. и др. Закономерности формирования, развития и размещения шунгитоносных структур Онежской мульды: Отчет по т. 152. Петрозаводск, 2000. 197 с. (Фонды КарНЦ РАН).
- Филиппов М.М., Медведев П.В., Ромашкин А.Е. Метаколлоидная природа шунгитовых пород // Углеродсодержащие формации в геологической истории: Тез. докл. междунар. симпоз. Петрозаводск, 1998. С. 60-61.
- Филиппов М. М., Медведев П.В., Ромашкин А.Е. О природе шунгитов Южной Карелии // Литология и полезные ископаемые. 1998. № 3. С. 323-332.
- Филиппов М.М., Моторина Р.С. Установка для неразрушающего опробования керна шунгитосодержащих пород // Информ. листок Кар. ЦНТИ. Петрозаводск, 1984. № 61-84.
- Филиппов М.М., Мутыгуллин Р.Х. Способ оценки качества шунгитового сырья по керну месторождений шунгитосодержащих пород. Авт. свид. № 1549357. G01V5/00. Оpubл. 8.11.89.
- Филиппов М.М., Ромашкин А.Е. Оценка однородности эксплуатационных блоков Зажогинского месторождения шунгитов ядерно-геофизическими методами // Геология и магматизм Карелии. Петрозаводск, 1993. С. 40-46.
- Филиппов М.М., Ромашкин А.Е. Шунгитовые породы – генезис, классификация, методы определения $S_{св}$. Петрозаводск, 1996. 90 с.
- Филиппов М.М., Савицкий А.И., Соколов С.Я. Способ разведки месторождений полезных ископаемых. Авт. свид. № 1166043, СССР, МКИ G01 9/00. Заявлено 03.02.84. Оpubл. 07.07.85. Бюл. № 825
- Фирсова С.О., Ципурский С.И. Гюмбелит. Новые находки в шунгитосодержащих породах Карелии, проблемы диагностики, генезиса // Литология и полезные ископаемые. 1990. № 1. С. 93-94.
- Фирсова С.О., Шатский Г.В. Брекчии в шунгитовых породах Карелии и особенности их генезиса // ДАН СССР. 1988. Т. 302. С. 177-180.
- Фирсова С.О., Якименко Е.Ю. Еще раз к вопросу о шунгите // Литология и полезные ископаемые. 1985. № 1. С. 88-94.
- Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Л., 1974. 352 с.
- Хант Дж. Геохимия и геология нефти и газа. М., 1982. 704 с.
- Харитонов Л.Я. Отчет о поисково-съёмочных работах на шунгит Спасогубской-Кондопожской партии. 1932. 244 с. // Фонды КарНЦ РАН. Ф. 1, оп. 24, ед. хр. 463.
- Харитонов Л.Я. Стратиграфия и тектоника карелид Восточной части Балтийского щита // Материалы по геологии и полезным ископаемым Северо-Запада. Вып. 8. М., 1966. 360 с.

- Хворова И.В., Дмитрик А.П. Микроструктуры кремнистых пород. М., 1972.
- Хейсканен К.И. Раннепротерозойские седиментационные бассейны Балтийского щита: Автореф. дис. ... докт. геол.-минер. наук. СПб., 1996. 54 с.
- Холодкевич С.В., Бекренев А.В., Донченко В.К. и др. Экстракция природных фуллеренов из Карельских шунгитов // ДАН. 1993. Т. 330. № 3. С. 340-342.
- Холодкевич С.В., Поборчий В.В. Спектры КРС и природа повышенной стабильности естественного стеклоуглерода и шунгитов // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20, вып. 3. С. 22-25.
- Хондросс Л. Шунгитные сланцы для лако-красочной промышленности // Сов. Карелия. 1933. № 3-4. С. 98-99.
- Цеслин Я.М. Использование золы шунгита для получения соединений ванадия и окиси алюминия: Отчет ГИПХа. 1932. (Фонды КарНЦ РАН).
- Чаженгина Е.А., Сальникова Р.Д., Галдобина Л.П. Селен в углеродсодержащих породах Карелии // Микроэлементы в биосфере Карелии и сопредельных районов. Петрозаводск, 1985. С. 32-39.
- Чекалова П.М. Минерало-петрографическое исследование Карельского шунгита. Отчет Механобра. 1932. (Фонды КарНЦ РАН).
- Шванов В.Н., Баженова Т.К., Фролов В.Г. Органические породы // Систематика и классификации осадочных пород и их аналогов. СПб., 1998. С. 249-269.
- Шемякин А.П. и др. Исследование и возможности использования шунгитовых пород III при выплавке ферросилиция и силикомарганца взамен кварцита и кокса: Отчет по НИР № 19-IV-40-139-72. 1973. (Фонды КарНЦ РАН).
- Шулепов С.В. Физика углеграфитовых материалов. М., 1972. 252 с.
- Шунгитовые породы для производства противопопригарных покрытий для форм и стержней. Техн. усл. на опытную партию. ГОСТ 10772-78. Покрытия литейные противопопригарные водные. 1982. (Фонды КарНЦ РАН).
- Шунгитовые породы для производства электропроводящих строительных материалов. ТУ 21-РСФСР-768-79. МПСМ РСФСР. 1982.
- Шунгитовые фильтры / Краткий каталог изделий фирм ООО «Фильтры ММ», «Минеральная продукция». СПб., 2000. 43 с.
- Шунгиты – новое углеродистое сырье / Под ред. В.А. Соколова и Ю.К. Калинина. Петрозаводск, 1984. 184 с.
- Шунгиты Карелии и пути их комплексного использования / Под ред. В. А. Соколова и Ю. К. Калинина. Петрозаводск, 1975. 240 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Геохимия черных сланцев. Л., 1988. С. 271.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Селен в черных сланцах Пай-Хоя // Геохимия. 1984. № 11. С. 1767-1774.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Черные сланцы и нефтегенез: Обзор // Горючие сланцы. 1993. Вып. 10. № 2-3. С. 221-236.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Мерц А.В. Геохимия и рудогенез урана в черных сланцах. Сыктывкар, 1990. 67 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Мерц А.В. Элементы-примеси в черных сланцах. Екатеринбург, 1994. 304 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Шулепова А.И. и др. Геохимическая диагностика вулканогенного материала в черносланцевых отложениях Лемвинской зоны Урала // Геохимия. 1987. № 10. С. 1464-1475.
- Юшкин Н.П. Глобулярная надмолекулярная структура шунгита: данные растровой туннельной микроскопии // ДАН СССР. 1994. Т. 337. № 6. С. 800-803.
- Юшкин Н.П. Конденсированное некристаллическое состояние вещества литосферы // Минералоиды. Сыктывкар, 1989. С. 4-5.
- Яхонтов Н.П. Шунгит. Справочник // Полезные ископаемые Ленобласти и АКССР. Горно-геолог. нефтеиздательство. Ч. II. 1933. С. 17-25.
- Яшин П.И. Отчет о работе по приготовлению проб шунгита ГИПХу: Отчет Механобра. Инв. № 977. 1932 // Фонды КарНЦ РАН. Ф. 1, оп. 24, ед. хр. 492.
- Яшин П.И. Отчет о работе по приготовлению пылевидного шунгита: Отчет Механобра. Инв. № 978. 1932 // Там же.
- Яшин П.И. Отчет о работе по шунгитам на Северной Судостроительной верфи: Отчет Механобра. Инв. № 821. 1932 // Там же.
- Яшин П.И. Отчет об испытании обогатимости блестящего шунгита: Отчет Механобра. Инв. № 1167. 1932 // Там же.
- Яшин П.И. Отчет об испытании обогатимости Карельского шунгита: Отчет Механобра. Инв. № 1132. 1932 // Там же.
- Bell K.G., Hunt J.M. Native bitumens associated with oil shales // Organic Geochemistry / Ed. A.E. Igeron. N.Y., 1963. P. 333-355.
- Beny C., Jehlicka J. Application of the Raman microspectrometry to study natural carbonaceous matter. An example of Kerogens and antraxolites // Bull. Geol. sur. Prague. 1991. V. 66. № 1. P. 1-12.
- Blumer M. Polycyclic aromatic compounds in nature // Scient. Amer. 1976. V. 234. № 3. P. 35-45.

- Boyce I.S., Clayton C.G., Pade D. Some consideration relating to the accuracy of measuring the ash content of coal by X-ray backscattering // Nuclear techniques and mineral resources. Vienna. IAEA, 1977. P. 135-165.
- Brozolo F.R., Bunch T.E., Fleming R.H. et al. Fullerenes in an impact crater on the LDEF Spacecraft // *Nature*. 1994. V. 369. P. 37-40.
- Buseck P.R., Galdobina L.P., Kovalevski V.V. et al. Shungite: The C-rich rocks of Karelia, Russia // *Canadian Mineralogist*. 1997. V. 35. Part 6. P. 1363-1378.
- Buseck P.R., Huang B.J. Conversion of carbonaceous material to graphite during metamorphism // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1985. V. 49. P. 2002-2016.
- Buseck P.R., Huang B.J., Miner B.P. Structural order and disorder in Precambrian kerogens // *Org. Geochem*. 1985. V. 12. P. 221-234.
- Buseck P.R., Tsipursky S.J. Response // *Science*. 1995. V. 268. P. 1635.
- Buseck P.R., Tsipursky S.J., Hettich R. Fullerenes from the geological environment // *Science*. 1992. V. 257. P. 215-217.
- Clayton C.G., Wormald M.R. Coal analysis by nuclear methods // *Selected papers on applications of nuclear techniques in mineral exploration mining and process control*. N.Y., 1983. P. 3-12.
- Dalay T.K., Buseck P.R., Williams P. et al. Fullerenes from a fulgurite // *Science*. 1993. V. 259. P. 1599-1601.
- Dale L.S., Matulis C.E. Application of the coherent-to-incoherent intensity ratio to the measurement of mineral matter in coals // *X-ray spectrometry*. 1987. V. 16. P. 113-121.
- Ebbesen T.W., Hiura H., Hedenquist J.W. et al. Origins of fullerenes in Rocks // *Science*. 1995. V. 268. P. 1634-1635.
- Einsele G., Gieskes J.M., Curray I. et al. Intrusion of basaltic sills into highly porous sediments and resulting hydrothermal activity // *Nature*. 1980. V. 283. № 5746. P. 441-445.
- Fitzer E. et al. Recommended terminology for the description of carbon as a solid // *Pure and Appl. Chem*. 1999. V. 67. № 3. P. 473-506.
- Heymann D., Chibante L.P.F., Brooks R.R. et al. Fullerenes in the Cretaceous-Tertiary boundary layer // *Science*. 1994. V. 265. P. 645-647.
- Hoefs J., Frey M. The isotopic composition of carbonaceous matter in a metamorphic profile from the Swiss Alps // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1976. V. 40. P. 945-951
- Jehlicka J., Frank O. Fullerenes from solid bitumen accumulations in pillow lavas cutting black shale formation of precambrian age (Mitov, Bohemian massif) // *Eurocarbon*. 2000. P. 1037-1038.
- Jehlicka J., Rouzaud J.N. Transmission electron microscopy of carbonaceous matter in precambrian shungite from Karelia // *Bitumens in ore deposits*. Berlin. 1993. P. 53-60.
- Khavari-Khorosani G., Murchison D.G. The nature of Karelian shungite // *Chemical Geology*. 1979. V. 26. № 1/2. P. 165-182
- Kovalevski V.V., Buseck P.R., Cowley J.M. Comparison of carbon in shungite rocks to other natural carbons: An X-ray and TEM study // *Carbon*. 2001. 39. P. 243-256
- Kovalevski V.V., Melezhik V.A. The Karelian shungite: Unique geological occurrence, unusual and properties, new practical applications // *Applied Mineralogy*. Rotterdam, 2000. P. 363-366.
- Kovalevski V.V., Rozhkova N.N., Zaidenberg A.Z. et al. Fullerene-like structures in shungite and their physical properties // *Mol. Mat*. 1994. V. 4. P. 77-80.
- Kviesinska B. Investigation of shungite // *Bull. Acad. Poli. Sci*. 1968. V. 16. P. 61-65.
- Lane D. Cheap fullerenes // *Nature*. 1994. V. 371. P. 384.
- Lemanov V.V., Balashova E.V., Sherman A.B. et al. Are there Fullerenes in Precambrian rock shungite? // *Mol. Mat*. 1994. V. 4. P. 205-208.
- Lokka L. Beitrage zur Kenntniss des Chemismus der finnischen Minerale // *Bull. Comm. Geol. Fin*. 1943. № 129
- Mancuso I.I., Kneller W.A., Quick I.C. Precambrian vein pyrobitumen: evidence for petroleum generation and migration 2 Ga ago // *Precambrian Res*. 1989. № 44. P. 137-146.
- Marmo V. Shungite, a Precambrian carbon // *Geol. Foren. Stockholm Forh*. 1953. № 75. P. 89-96.
- Martin T.C., Mathur S.C., Morgan J.L. The application of nuclear techniques in coal analysis // *International journal of applied radiation and isotopes*. 1964. V. 15. P. 331-338.
- Masterov V.F., Chudnovski F.A., Kozyrev S.V. et al. Microwave absorption in fullerene-containing shungites // *Mol. Mat*. 1994. V. 4. P. 213-216.
- McKirdy D.M., Jmbus S.W. Precambrian petroleum: a decade of changing perceptions // *Early organic evolution*. Berlin, 1992. P. 176-192
- Melezhik V.A., Fallick A.E., Filippov M.M., Larsen O. Karelian shungite – an indication of 2.0-Ga-old metamorphosed oil-shale and generation of petroleum: geology, lithology and geochemistry // *Earth-Science Reviews*. 1999. V. 47. P. 1-40.
- Mycke B., Michaelis W., Degens E.T. Biomarkers in sedimentary sulfides of Precambrian age // *Org. Geochem*. 1987. Vol. 13. № 4. P. 619-625.

- Parthasarathy G., Srinivasan R., Vairamani M. et al. Occurrence of natural fullerenes in low grade metamorphosed Proterozoic shungite from Karelia, Russia // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1998. V. 62. № 21/22. P. 3541-3544.
- Philp R.R., Oung J.N. Biomarkers // *Anal. Chem.* 1988. V. 60. № 15. P. 887–894.
- Podladchikov Yu., Talbot C., Poliakov A.N.B. Numerical models of complex diapirs // *Tectonophysics*. 1993. V. 228, №3/4. P. 189-198.
- Rankama K. New evidence of the origin of precambrian carbon // *Bull. Geolog. Society of America*. V. 59. № 5. 1948.
- Rhodes J.R. Determination of the ash content of coal by means of X-rays: US patent N 3270204. 250-83.3. 12.02.1962.
- Rhodes J.R., Daghish J.C., Clayton C.G. A coal-ash monitor with low dependence on ash composition // *Radioisotope instruments in industry and geophysics*. Vienna: IAEA, 1966. P. 447–463.
- Shopf J.W., Klein C. (eds). *The Proterozoic biosphere*. N.Y., 1992. 1348 p.
- Weinberg R.F., Schmeling H. Polydiapirs: multiwavelength gravity structures // *J. Structural Geology*. 1992. V. 14. № 4. P. 425–436.
- Yen T.F., Erdman J.G., Pollack S.S. Investigation of the structure of petroleum asphaltenes by X-ray diffraction // *Anal. Chem.* 1961. V. 33. № 11. P. 1587-1594.
- Zaidenberg A.Z., Rozhkova N.N., Kovalevski V.V. et al. Physical chemical model of fullerene-like shungite carbon // *Mol. Mat.* 1996. V. 8. P. 107-110.

Словарь использованных терминов

Алканы. Углеводороды с открытой цепью (ациклические) без двойных или тройных связей в молекуле; общая формула C_nH_{2n+2} ; нередко их называют насыщенными (парафиновыми) углеводородами; алканы с неразветвленной цепью называют *нормальными*, с разветвленной – *изоалканами*.

Алкены (олефины). Углеводороды с открытой цепью, в молекуле которых есть одна двойная связь.

Антраксолиты. Групповое классификационное название метаморфизованных природных битумов. Нерастворимы в хлороформе и в других аналогичных растворителях, при нагревании не плавятся и не дают жидких продуктов разложения; выход беззольного кокса выше 90%. Цвет черный, излом раковистый, блестящие; плотность 1,30-2,00 г/см³; твердость от 2-3 до 4,5. Содержание углерода обычно выше 90%, водорода - от десятых долей процента до 4-5%, содержат также азот, серу, кислород. Встречаются в виде жильных включений и гнезд обычно с минералами гидротермального генезиса (кварц, кальцит и др.). Различают низшие, средние и высшие антраксолиты. *Низшие антраксолиты* не электропроводны, плотность 1,3-1,4 г/см³, при нагревании выделяют небольшое количество воды и газа, внешне напоминают каменный уголь. *Средние антраксолиты* частично электропроводны, их плотность 1,4-1,7 г/см³, на сколе имеют металлический блеск. *Высшие антраксолиты* – завершают метаморфический ряд природных битумов; блеск металлический, плотность 1,8-2,0 г/см³, внешне напоминают антрацит, электропроводны, растрескиваются при нагревании с выделением сорбированной воды, часть которой удаляется лишь при температуре 150-200 °С; содержание углерода 96-99 %.

Арены, или ароматические углеводороды. Содержат шестичленные кольца с тремя двойными связями между атомами углерода.

Асфальтиты. Природные твердые битумы, хрупкие с блестящим смолисто-раковистым изломом, легкоплавкие, полностью растворимые в хлороформе и сероуглероде, содержание масел до 25 %, плотность 1,05–1,2 г/см³, оптически изотропны.

Биомаркеры. Органические соединения с унаследованной от исходного материала структурой молекул. В качестве таковых обычно рассматривают распределение нормальных алканов, изопреноидов, металлопорфиринов, изотопный состав углерода.

Битумоиды. Органические вещества, извлекаемые без их деструкции из пород неполярными, слабо полярными органическими растворителями или сероуглеродом. Дифференцируются по типу растворителя (эфир, хлороформ, бензол и т.д.) и по условиям экстрагирования (температура, давление, способ предварительной подготовки пробы и т. д.).

Вызванная поляризация. Электрохимическая поляризация пород под действием короткого импульса тока. В электронно-проводящих породах она заключается в явлениях нарушения равновесия в двойных электрических слоях и разновременности разрядки или образования ионов при окислительно-восстановительных реакциях, происходящих под действием тока на границах раствора с электронным проводником. Величина наблюдаемого после прохождения тока сигнала зависит от числа этих границ, поэтому она возрастает с увеличением дисперсности распределения электронно-проводящих минералов в горных породах.

Гамма-гамма-каротаж (метод, опробование). Метод, основанный на измерении характеристик рассеянного γ -излучения, возникающего при облучении горных пород внешним источником γ -излучения.

Гамма-каротаж. Каротаж, основанный на измерении характеристик γ -излучения естественных радиоактивных элементов.

Гетероциклические соединения. Органические соединения, в которых наряду с углеродом в образовании трех-десятичленных циклов (колец) участвуют и другие элементы (гетероатомы), обычно азот, сера, кислород.

Диapiroвая структура. Формы проявления некоторых пластически деформированных осадочных пород (соль, глина), образованных путем их выдавливания и смятия; в зависимости от степени развития структуры образуются купола, штоки, локально ограниченные субпластовые тела, имеющие сложную мелкую складчатость.

Доманикоиды. Отложения, содержащие сапропелевое органическое вещество; накапливаются в эпохи тектонического покоя, глобальных трансгрессий в условиях интенсивного растяжения и повышенной проницаемости земной коры, способствующей интенсивному поступлению глубинного материала (рифтогенез). Для них характерно высокое содержание кремнезема, поступающего из областей активного подводного вулканизма; глинистые минералы представлены исключительно монтмориллонитом; органическое вещество обычно связано с минеральными прочными химическими связями; обилие органического вещества определяет специфику процессов диагенеза и катагенеза, в общем случае они существенно замедляются. В них повышенное содержание урана, молибдена, ванадия, никеля, меди, причем наблюдается пропорциональная связь концентраций с ростом $C_{орг}$.

Карбонизация. Технологический процесс преобразования ОВ, как правило пиролиз в условиях инертной атмосферы, при котором образуется твердый остаток с повышенным содержанием углерода; основные конкурирующие реакции пиролиза – это дегидрогенизация, конденсация, гидрогенизация, изомеризация; при температуре 1200 К содержание углерода в нефтяном пиролизате достигает 90 вес. %, при 1600 К – 99 вес. %.

Каротаж сопротивлений (КС). Электрический метод исследования скважин, основанный на измерении удельного электрического сопротивления горных пород и руд с помощью трехэлектродного зонда.

Керамзит. Легкий пористый материал, получаемый путем быстрого обжига глин в определенных физико-химических условиях: стекловидная масса с мелкоячеистой пористой структурой, обладает малой объемной массой при значительной прочности и высокими теплозащитными свойствами.

Кериты. Природные твердые, хрупкие битумы, не растворимые нацело в органических растворителях, внешне напоминают каменные угли, не плавятся без разложения. В ряду природных битумов располагаются между асфальтитами и антраксолитами. К низшим керитам относится *альбертиты*, к низшим – *импсониты*. *Альбертиты* – при нагревании спекаются и выделяют большое количество летучих веществ и жидкий дистиллят; плотность 1,05–1,11 г/см³. *Импсониты* – при нагревании не спекаются и выделяют небольшое количество жидкого дистиллята; плотность 1,1–1,3 г/см³.

Кероген. Органическое вещество осадочных пород нерастворимое в кислотах, щелочах и в органических растворителях; является полимером (геополимером) сложных высокомолекулярных соединений; способно при нагревании давать газообразные и жидкие углеводороды.

Кокс неразвитый (незрелый). Продукт карбонизации высококипящих углеводородных фракций при температуре менее 900 К; содержит до 15 % летучих веществ; имеет мезофазную надмолекулярную структуру.

Коллоидная структура. Возникает в результате седиментации и кристаллизации коллоидов.

Липиды. Сложные эфиры карбоновых кислот с длинной, обычно неразветвленной цепью; наиболее распространенными липидами в тканях растений и животных являются жиры, представляющие собой сложные эфиры глицерина.

Максовиты. Шунгитоносные породы, содержащие от 10 до 45% ШВ смешанного типа, серовато-черные, матовые, плотные, пелитоморфные, относятся к группе экструзивных сапробитумолитовых пород; стратиграфически приурочены к верхней подсвите заонежской свиты людиковийского надгоризонта нижнего протерозоя; слагают куполообразные залежи.

Мацералы. Компоненты органической части углей (эквиваленты минералов горных пород), отличаются по составу смесей химических соединений, характеризуются определенными свойствами в проходящем и отраженном свете; выделены три основных группы мацералов: витринит, инертинит и экзинит.

Метод электродных потенциалов (МЭП). Метод исследования скважин, основанный на измерении электрохимических свойств горных пород и руд. Природные электронные проводники – сульфиды, графит, шунгитоносные породы по электрохимическим свойствам близки к «благородным» металлам, которые имеют высокие положительные значения электродного потенциала. В качестве электрода сравнения в методе обычно используется цинк, имеющий высокий отрицательный электродный потенциал.

Мягрозериты. Вулканогенно-осадочные породы, сложенные невыдержанными по мощности тонкими прослоями серицит-альбит-хлоритовых или кварц-альбит-хлоритовых сланцев и алевролитов того же состава, содержат от 0,5 до 2,5 % ШВ; черные, тонкозернистые, матовые, имеют раковистый излом; относятся к переотложенным сапробитумолитовым породам; стратиграфически приурочены к средней части кондопожской свиты калевийского надгоризонта нижнего протерозоя.

Нанокластеры углерода. Замкнутые структуры, подобные фуллеренам, но значительно превышающие их по размерам; могут содержать несколько слоев (луковичные структуры).

Нанотрубки. Вытянутые структуры углерода, состоящие в основном из шестичленных колец.

Нафтоиды. Продукты деструкции органического вещества в условиях контактового метаморфизма: газовые, нефтеподобные, асфальтовые, асфальтитовые, керитовые разности, т.е. полный спектр веществ, известный для битумообразования, связанного с нефтями, в которых, однако, присутствуют неопределенные углеводороды. Химический состав битумов-возгонов близок к составу угольных или горюче-сланцевых дегтей. Аккумуляция возгонов часто осуществляется в процессе гидротермальной деятельности, поэтому состав битумов может быть в разной степени дифференцированным: от чистых бессольных углеводородных масс парафинистого состава (β -нафтоиды) до асфальтовых битумов (α -нафтоиды).

Нигозериты. Разновидность мягрозеритов, сложены более грубыми невыдержанными по мощности прослоями альбит-хлоритовых или кварц-альбит-хлоритовых сланцев и алевролитов того же состава.

Пиробитумы. Нерастворимые в сероуглероде органические вещества. Условно делятся на неметаморфизованные ($H/C > 1$) и метаморфизованные ($H/C < 1$), с высоким содержанием кислорода (лигнит, кероген) и с низким – (альбертит, импсонит, антраксолит).

Пиронафтоиды. Природные битумы, образованные при сильном и быстром прогреве пород, содержащих органическое вещество. В основе их образования лежит процесс крекинга керогена; битумы отгоняются во вмещающие породы, где охлаждаются и конденсируются.

Полидиапиры. Диапировые структуры, имеющие внутренние купольные тела, образованные при дифференциации поликомпонентного материала питающего слоя по плотности; структуры типа «купол в куполе».

Пристан. Относится к изопреноидным алканам: 2, 6, 10, 14-тетраметилпентадекан (C_{19}); благодаря особому строению насыщенной цепи природного полиизопрена рассматривается в качестве биологической метки (хемофоссилии) обычно совместно с фитаном; используется для установления генетических связей нефтей с потенциальными нефтематеринскими породами; в нефтях, образованных из органического вещества

морского происхождения, в восстановительной обстановке, обычно преобладает фитан; из органического вещества континентального происхождения - в окислительной фациальной обстановке преобладает пристан.

Сапропелевое ОВ. Происходит в основном из остатков обитателей водных экосистем, поэтому его часто называют аквагенным. В его структуре преобладают унаследованные от липидов цепочки жирных кислот и новообразованных углеводов.

Стеклоуглерод. Продукт карбонизации твердых термореактивных полимеров, обычно фенол-альдегидных резольных смол, относится к неграфитируемым материалам. При полимеризации смол в основном образуются глобулярные структуры за счет сворачивания лентовидных макромолекул полимера, так как эффект сокращения внешней поверхности термодинамически выгоден. Клубки-глобулы – это либо беспорядочное переплетение молекул, либо конгломерат из сложенных в параллельные ряды молекул, либо совокупность свернутых в правильные ряды плоских макромолекул полимера. Внутри глобул сохраняется полость, обусловленная минимально возможным радиусом изгиба сегмента макромолекулы. За счет сшивки параллельных участков соседних макромолекул, сегментов или витков форма сферической глобулы фиксируется. На стадии завершения карбонизации участки контактов макромолекул деформируются и глобулы превращаются в полиэдры, а затем и в рои полиэдров. При наличии границ раздела в системе полимерный рой – вмещающая среда может развиваться процесс укладки макромолекул по границам раздела в достаточно протяженные ориентированные участки со слоистой укладкой. Обладает очень низкой проницаемостью для жидкостей и газов.

Тектонафтоиды. Природные битумы, образованные в условиях мягкого термического воздействия на кероген; слабо дифференцированы по составу; их миграция осуществляется путем выжимания в трещины, газовые пустоты и т. д.; как правило, они находятся возле материнской породы.

Токовый каротаж (ТК). Электрический метод исследования скважин, основанный на измерении электрического сопротивления горных пород и руд с помощью одноэлектродного зонда (упрощенный вариант электрокаротажа).

Углеводороды. Соединения углерода и водорода, классифицируемые по типу расположения атомов углерода в молекуле.

Углефикация. Геологический процесс постепенного обогащения органического вещества любого типа углеродом в диагенезе, катагенезе и при метаморфизме. Для гумусового и сапропелевого ОВ различают несколько стадий углефикации, основными из них являются: торфяная стадия, буроугольная, каменного угля, антрацитовая, графитовая. Углефикация идет под действием постепенного повышения температуры и давления; в основном за счет дегидрогенизации ОВ, ее скорость на несколько порядков медленнее по сравнению с аналогичным процессом искусственного обуглероживания – с карбонизацией ОВ; степень углефикации оценивают по отношению содержания водорода к углероду (С/Н), а также по остаточному содержанию кислорода, серы, азота. В процессе углефикации постепенно меняется молекулярная структура ОВ, на заключительных стадиях существенно изменяется также его надмолекулярная структура.

Фитан. Относится к изопреноидным алканам: 2, 6, 10, 14-тетраметилгексадекан (C₂₀); является биомаркером, используется совместно с пристаном (см.) для выявления генетических связей нефти и потенциальных материнских пород.

Фуллерены. Молекулярная форма организации углерода с 60, 70, 76, 84 и т.д. атомами, которые находятся на поверхности сферы или сфероида; это замкнутые структуры; имеют специфические свойства и большие перспективы использования в электронике, оптоэлектронике, в медицине и во многих других областях.

Фуллериты. Твердые фуллерены, молекулярные кристаллы фуллеренов.

Черные сланцы. Водно-осадочные породы, пелитоморфные и сланцеватые, обогащенные сингенетичным биоорганическим веществом преимущественно аквагенного типа. Термин свободного пользования, пришедший из англоязычной научной литературы (black shales), применим как для неметаморфизованных пород (горючие сланцы), так и для шунгитоносных пород, в которых органическое вещество находится на метаантрацитовой стадии углефикации.

Шунгизит. Искусственный пористый материал, изготавливаемый путем обжига мягрозеритов и нигозеритов; по основным физическим свойствам является аналогом широко известного керамзита.

Шунгитовое вещество (ШВ). Органическое вещество, входящее в состав осадочных, вулканогенно-осадочных пород, которое может быть сингенетичным (сапропелевое ОВ, истощенный кероген), миграционным (бывшие углеводороды) или смешанным; находится на метаантрацитовой стадии углефикации, является минералом; синоним – углеродистое вещество.

Шунгитоносные породы. Осадочные, вулканогенно-осадочные породы, в которых присутствует шунгитовое вещество.

Шунгиты. Шунгитоносные породы, содержащие от 45 до 80% ШВ смешанного типа с преобладанием миграционного вещества, имеют серый графитовый блеск, параллелепипедальную отдельность, пелитоморфные, относятся к группе экструзивных сапробитумолитовых пород, внешне напоминают антрацит; слагают субпластовые тела или обособленные участки среди маковитов.

Ядерная геофизика. Методы изучения состава и свойств полезных ископаемых, основанные на измерении характеристик ионизирующих излучений.

Список сокращений

АВПД – аномально высокое пластовое давление
ВСЕГЕИ – Всероссийский геологический институт
ГК – гамма-каротаж
ГМ – гамма-метод
ГС – горючие сланцы
ИНАА – инструментальный нейтронно-активационный метод
КМ – калиевый модуль
КС – каротаж сопротивлений
КРС – комбинационное рассеяние света
мГГМ – микрогамма-гамма-метод
МК – мезокатагенез
МЭП – метод электродных потенциалов
ОВ – органическое вещество
ПГО – производственное геологическое объединение
ппк – потери при кипячении
РЗЭ – редкоземельные элементы
РФА – рентгено-флуоресцентный анализ
РЭМ – растровая электронная микроскопия
СЗГТУ – Северо-западное территориальное геологическое управление
С_{св.} – углерод, входящий в состав ШВ
ТК – токовый каротаж
УВ – углеводороды
ШВ – шунгитовое вещество
ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

Оглавление

Введение	3
Глава 1. Общие сведения	5
Экскурс в раннюю историю открытия, изучения и практического использования шунгитоносных пород	5
Термины и определения	17
Стратиграфическая приуроченность шунгитоносных пород	23
Классификация шунгитоносных пород и антраксолитов	26
Глава 2. Шунгитоносные породы заонежской свиты - максовиты и шунгиты	40
Текстура максовитов	41
Минеральный состав шунгитов и максовитов, их микроструктура	45
Химический состав максовитов и шунгитов, природа минерального вещества	54
Шунгитовое вещество	56
Состав шунгитового вещества	56
Изотопный состав углерода	58
Структура шунгитового вещества	59
Состав остаточных битумоидов максовитов и шунгитов	63
Геохимическая характеристика максовитов, шунгитов и вмещающих пород	64
Основные физико-химические свойства максовитов и шунгитов	70
Условия катагенеза и метаморфизма максовитов	73
Месторождения максовитов и шунгитов	75
Максовское месторождение	75
Зажогинское месторождение	79
Шуныгское месторождение	79
Основные представления о генезисе месторождений	82
Сырьевые ресурсы максовитов и шунгитов	87
Естественные обнажения максовитов и шунгитов	89
Основные направления практического использования максовитов и шунгитов	95
Опробование месторождений максовитов и шунгитов	100
Промышленная классификация максовитов и шунгитов	100
Химические методы анализа на углерод	101
Термография	103
Методы ядерной геофизики при опробовании максовитов	104
Глава 3. Шунгитоносные породы кондопожской свиты - мягрозериты и нигозериты	107
Петрографическая характеристика разрезов кондопожской свиты	107
Химический состав пород кондопожской свиты	109
Геохимическая характеристика пород кондопожской свиты	111
Месторождения мягрозеритов и нигозеритов	111
Нигозерское месторождение	112
Мягрозерское месторождение	112
Основные представления о генезисе месторождений нигозеритов и мягрозеритов	116
Особенности производства шунгизита и опробование месторождений мягрозеритов	118
Методика определения основных показателей качества сырья	119
Заключение	126
Литература	128
Словарь использованных терминов	142
Список сокращений	145