

ДИСКУССИЯ

УДК 550: 553.9 (470.22)

О САЖЕВОЙ МОДЕЛИ ПРОИСХОЖДЕНИЯ КАРЕЛЬСКИХ ШУНГИТОВ

В.И. Березкин

*Научно-исследовательский центр экологической безопасности РАН,  
197110, Санкт-Петербург, ул. Корпусная, 18, Россия*

Рассмотрены характерные особенности геологического строения шунгитовых месторождений Карелии и состава шунгитовых пород. Приводятся также существующие на данный момент модельные представления о генезисе пород. Отмеченные особенности анализируются и обсуждаются с позиций предложенной относительно недавно модели природных процессов возникновения и эволюции шунгитовых пород, основанной на сажеобразовании из глубинного метана при его горении в условиях с недостатком кислорода. Делается вывод о конструктивности модели и ее непротиворечивости по отношению к рассмотренным фактическим данным.

*Шунгиты, геология, состав, генезис, метан, горение, сажа.*

A SOOT MODEL FOR THE GENESIS OF KARELIAN SHUNGITES

V.I. Berezkin

The geologic structure of shungite deposits in Karelia and the composition of shungites are considered. Modern models for the genesis of these rocks are presented. The specific features of the rocks are analyzed in terms of a recently proposed model for the genesis and evolution of shungites, implying the formation of soot during the combustion of deep-seated methane under oxygen deficiency conditions. It is concluded that the model is constructive and does not contradict factual data.

*Shungites, geology, composition, genesis, methane, combustion, soot*

ВВЕДЕНИЕ

Первые описания шунгитов Карелии относятся к концу XVIII в. [1], и к настоящему времени довольно хорошо изучены геология месторождений, состав и структура шунгитовых пород. Имеются сведения об основных физико-химических свойствах. Ведется поиск возможностей применения шунгитов в электротермии, литейном деле, строительстве, в технологии композиционных материалов, медицине, экологии и т. д. Известны попытки применения шунгитов даже в качестве удобрения. Вместе с этим единая точка зрения на генезис шунгитовых пород не выработана до сих пор. В связи с тем, что шунгиты уже пытаются использовать в областях, напрямую связанных с человеческим здоровьем, проблема шунгитов очень важна, давно назрела, и мы просто обязаны знать, с чем имеем дело.

Представления о происхождении шунгитов сводятся в настоящее время к трем гипотезам: биогенной, абиогенной и сажевой. В данной работе в целях приближения к решению проблемы генезиса шунгитовых пород Карелии делается попытка анализа сажевой модели с точки зрения некоторых характерных особенностей геологического строения месторождений и состава пород.

СОСТАВ ШУНГИТОВЫХ ПОРОД

Шунгитовые породы по современным представлениям — это гетерогенный комплекс, включающий в себя органическое вещество (ОВ), обычно называемое шунгитом или шунгитовым веществом, минеральную составляющую, микроэлементы и очень небольшие количества битумоидной органики и воды [2]. Гуминовые вещества обнаруживаются только в породах, приуроченных к выходу на поверхность и контактирующих с почвенным слоем [3].

Шунгитовое вещество почти полностью состоит из твердого некристаллического углерода. Минеральная часть представлена главным образом  $\text{SiO}_2$  обычно в виде кварца или в составе иных силикатных образований. В целом породы имеют разнообразный минеральный состав, куда входят также карбонаты, алюмосиликаты и т. д. Состав шунгитового вещества практически постоянен, он включает в себя твердый углерод ( $\text{C}_r$ ) обычно в количестве 98,6—99,6 %; водород  $\text{H} = 0,15—0,50$  %;  $(\text{N} + \text{O}) = 0,15—0,90$  %;

$S = 0,20—0,83$  %. Соотношение  $H/C = 0,0015—0,0050$  [1]. По другим данным [4], содержание  $C_T$  может быть равно  $93,0—98,8$  %, кислорода —  $0,15—5,5$  %.

Породы принято подразделять по массовому содержанию  $C_T$ . В связи с этим различают пять разновидностей шунгитов [5]: шунгит-V содержит  $C_T < 10$  %, шунгит-IV —  $10—20$ , шунгит-III —  $20—35$ , шунгит-II —  $35—80$  и шунгит-I —  $95—98$  %, т. е. почти полностью состоит из твердого углерода.

Структура пород двухкарасная: углерод образует электропроводящую матрицу, в которой равномерно распределены зерна силикатных и других материалов [6]. Такая структура свидетельствует о гомогенности исходного вещества. Шунгитовое вещество обладает однотипной наноструктурой и состоит в основном из шарообразных глобул размером обычно  $60—100$  Å и с полостью в центре. Частицы химически связаны между собой углеродом случайной сетки, образуя монолитный материал [7—10]. Глобулы являются основным генетическим признаком шунгитового вещества.

Внешне породы совершенно черного цвета, разновидности IV и V — до темно-серого. Шунгиты-I по ряду физико-химических свойств имеют сходство с искусственным стеклоуглеродом. Они обладают стекляннм (смоляным), а иногда алмазным блеском. Шунгиты-II и III либо матовые, либо с матовым (полуметаллическим, реже графитоидным) блеском [1].

Изотопный состав шунгитового углерода колеблется в довольно широком диапазоне ( $\delta^{13}C = (-17,4)—(-44,4)$  % относительно стандарта PDB) и считается [9], что по соотношению  $^{12}C/^{13}C$  нельзя сделать каких-либо однозначных выводов об условиях образования и генетической принадлежности шунгитов.

### ГЕОЛОГИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ШУНГИТОВ

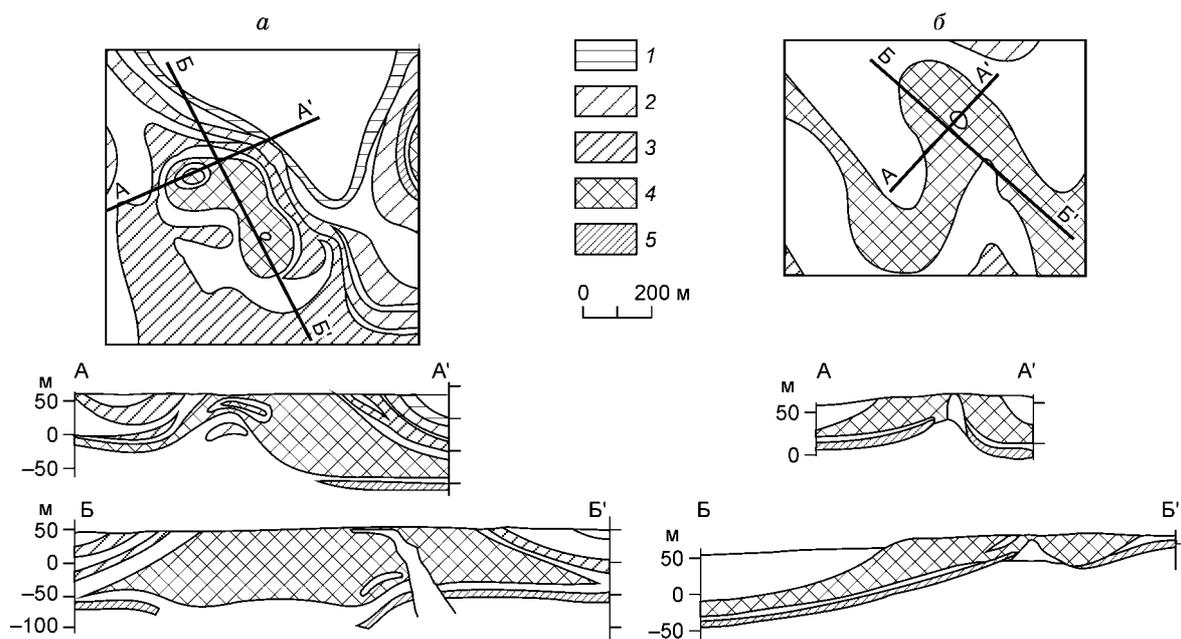
В разрезе нижнего протерозоя Карелии шунгитовые породы развиты на людиковийском и калевийском уровнях, занимая геохронологический интервал  $(2100—1900) \pm 50$  млн лет [9]. По другим данным [10], шунгитовые породы представлены также и на архейском уровне, образуя скопления в зонах глубинных разломов с ареалами базитового магматизма. Формирование пород в людиковийский период сопровождалось мощным вулканизмом. Калевийские шунгитсодержащие образования представлены турбидитными фациями с содержанием  $C_T$  до  $5$  % [11] и относятся к продуктам разрушения более древних образований, их переноса и переотложения в новом бассейне. Иными словами, шунгитовый углерод представлен концентрированными и рассеянными формами.

Карты и схемы расположения шунгитоносных пород Карелии можно посмотреть, например, в [9]. Основные залежи относятся к Онежской синклинали и заполняют ядро пологой мульды площадью свыше  $10$  тыс. км<sup>2</sup>. Мощность образований заонежской свиты  $1200$  м. Разведанные промышленные запасы шунгитов составляют  $\sim 35$  млн т, а прогнозные — до  $600$  млн т [6]. Согласно более поздним оценкам [12], запасы шунгитового углерода превышают величину  $2,5 \cdot 10^{11}$  т. Столь огромные массы докембрийского углерода озадачивают и позволяют отнести их к разряду уникальных. Исключительность пород подтверждается также упомянутой выше необычной наноструктурой шунгитового вещества, которая не наблюдается в любых других месторождениях природного твердого углерода.

Высокоуглеродистые первично-осадочные шунгитовые породы сосредоточены преимущественно в пределах структур двух типов: куполов (Максово, Загоино) и приуроченных к ним плоских горизонтов [13, 14] (рис. 1). Последние нередко подразделяются на пласти относительно небольшой мощности, стратифицированные в вулканогенно-осадочных образованиях [3]. Купола в поперечнике достигают  $700—800$  м при мощности до  $120$  м и углах склонов  $20—60^\circ$ . Они иногда располагаются один над другим и являются ядрами раздувов горизонтов, занимающих площади в несколько квадратных километров. Прилегающие площади — это поля разноса протошунгитового вещества. В центре куполов имеются вертикальные каналы (стволы), круглые в плане и заполненные породами, диагностируемыми как диабазы и туфы. Текстура шунгитов в раздувах, как правило, массивная, бесструктурная, мало прослоек посторонних пород. Концентрация  $C_T$  в куполах снижается в направлении от кровли к подошве. Несмотря на то, что в теле куполов шунгитовое вещество пород наиболее сконцентрировано, здесь пока не удалось обнаружить никаких структур или включений, позволяющих трактовать их как биогенные.

Породы имеют признаки русловых фаций, рельеф горизонтов часто бывает пологоволнистый, со следами течения, оползания, просматриваются застывшие струйки, рябь, трещины усыхания. Имеются резкие границы между шунгитовыми и вмещающими породами. Наблюдаются затекающие друг на друга контуры. Обращает на себя внимание однородность и порой неуловимость перехода от пород с большим содержанием углерода к меньшему в направлении от центра горизонтов к периферии [4]. Тектоническое движение привело к образованию брекчий, локальных антиклиналей, областей, где первичные слои смяты в пологие брахискладки, разбиты на блоки, растащены, закручены и т. д.

Шунгит-I считается миграционным и встречается в виде включений, в том числе типа линзочек, лепешек толщиной до нескольких сантиметров и диаметром до  $25$  см. Кроме того, в вулканогенно-осадочных породах миграционным шунгитом выполнены секущие и пластовые жилы [6].



**Рис. 1. Схема геологического строения и разрезы залежи:**

*а* — Максово; *б* — Зазогино. 1—5 — соответственно девятый, восьмой, седьмой, шестой и пятый горизонты шунгитовых пород [9].

В окрестностях шунгитовых залежей обнаружено также небольшое количество природных битумов [9]. Они классифицируются как антракослиты, оксикериты и битумы смешанного состава — оксиантракослит-оксикериты. Битумы наблюдаются как в виде гнезд (капель) размером до 3 см и ветвящихся коротких прожилок мощностью до 1 см, так и в виде скоплений типа маломощных (1—3 м) пластовых тел протяженностью 100—150 м. Считается, что источником антракослитов явились подвижные (жидкие) углеводородные компоненты черных сланцев. В то же время отмечается, что история геологического развития района, изотопный состав и физико-химические свойства оксикеритов позволяют предположить их мантийное происхождение.

#### СОВРЕМЕННЫЕ ВЗГЛЯДЫ НА ГЕНЕЗИС ШУНГИТОВЫХ ПОРОД

**Биогенная гипотеза.** Она является наиболее ранней и распространенной. Исходным считается сапропелевое ОВ [5], хотя некоторые относят его к гумусовому [15]. Сапропелевое ОВ накапливалось в виде морских осадков в замкнутых мелководных бассейнах с прогрессирующим режимом стагнации. Источник ОВ — бактерии и простейшие водоросли. Биохимическая природа шунгитового вещества зачастую обосновывается присутствием в нем биомаркеров [16].

Считается, что массовые поступления пеплового материала в периоды активизации магматической деятельности оказывали стимулирующее воздействие на развитие и жизнедеятельность организмов. Кроме того, палеонтологические микроостатки простейших организмов, найденные в шунгитах и трактуемые как одно из доказательств биогенности пород, представлены, как правило, эукариотами (см. соответствующие изображения, например, в [9]), хотя их появление на Земле обычно относят к рифейскому периоду [17].

Исходя из близких уровней содержания биофильных элементов (Mo, V, Ni, U и др.), шунгитовые породы нередко считают глубоко метаморфизованными горючими сланцами с аквагенным типом исходного ОВ [4]. В таком случае механизм преобразования структуры сланцев в шунгитовую структуру остается непонятным, поскольку образование глобул в залежах природного твердого углерода любого типа в рамках обычных процессов, протекающих при метаморфизме пород, объяснить не удастся [18]. Не ясно также, каким образом могло произойти разделение углерода и породы и достигнуты концентрации  $C_T$ , практически равные 100 %. Ведь для горючих сланцев обычное содержание керогена равно 15—35 %, а предельное — 60 % [19], что в пересчете на  $C_T$  дает еще меньшее значение. Кроме того, стабильность состава шунгитового вещества по отношению к углероду, водороду, азоту, кислороду, сере, а также уровень его карбонизации несопоставимо выше, чем у ОВ черных сланцев, для которого пределы содержания (%):  $C_T$  — 64—93; H — 6—10; O — 5—25; N — 0,1—4; S — 0,1—8.

Существует предположение [20], что основные промышленно значимые пласты образовались путем миграции наиболее подвижных углеводородов (УВ) из глубинных горизонтов, которые содержали огромные количества нефти и газа. Миграция могла быть вызвана образованием антиклинальных складок, и некоторое количество таких УВ могло устремиться в сводовые части структур. Источник УВ — это накопленное на мелководье биогенное ОВ, постепенно преобразованное в подвижные УВ, опустившиеся в глубинные области [21].

Если породы связывать с такими процессами, то вопрос, каким образом и куда могли подеваться такие количества УВ из глубинных горизонтов, объяснения пока не имеет. Считается, что эти месторождения не сохранились, и остались только следы в виде антраксолитов (шунгит-I и др.) [22]. Предположение о том, что рассеянный шунгитовый углерод в суйсарской толще является следами древнейшей нефтенасыщенной толщи, т. е. докембрийского гигантского месторождения нефти [23], считается некорректным [9], поскольку породы не залегают в замковых частях антиклинальных структур. Если шунгиты-I считать высшими антраксолитами [4], сформировавшимися в результате, например, метаморфизма миграционного нафтада или фоссилизации бентосных цианобактериальных матов, то объяснение глобулярности структуры, как уже отмечалось выше, вызывает явные затруднения. Кроме того, у высших антраксолитов уровень карбонизации на порядок ниже:  $H/C = 0,015—0,038 \%$  [1]. По этому параметру шунгитовое вещество идентично сажевому, а также подобно графитам, антрацитам, синтетическому стеклоуглероду. Тем не менее существует точка зрения, согласно которой между нефтями и шунгитами, при классификации последних, можно разместить асфальты (альбертиты, кериты, антраксолиты), считая их различными стадиями последовательных химических и структурных превращений нефти в шунгит [1].

Что касается происхождения куполообразных структур, то в рамках биогенной гипотезы существует модель, согласно которой они возникли в результате диапиризма органоглинистой массы [4, 14]. Однако такая модель не объясняет расположение шунгитовых куполов друг над другом, существование центральных практически сквозных каналов и еще ряд особенностей. С другой стороны, диапировые и псевдодиапировые структуры часто связывают с локализованными разгрузками углеводородных флюидов, причем биохимические трансформации последних не стирают полностью многочисленные свидетельства их глубинной природы [24].

**Абиогенная гипотеза** происхождения шунгитов также имеет несколько вариантов. Согласно ей шунгитовые породы сформированы под действием основного вулканизма, резкая активизация которого привела к выносу на земную поверхность глубинного углерода. Последний поступал в бассейн осадко-накопления в виде органосиликатных комплексов, гидротермальных растворов, УВ небиологического происхождения, глубинной углекислоты [25].

Гидротермальные системы, обогащенные  $H$ ,  $CO_2$ , абиогенным  $CH_4$ , могли формироваться механизмом типа черных высокотемпературных курильщиков в рифтовых зонах докембрия [26].

Куполообразные структуры образовались как вулканические конусы на месте существования канала, соединявшего очаг базальтовой магмы с морским дном [27]. Поступавшие по этому каналу органоминеральные комплексы (полиметаллоорганосилоксаны) образовали затем шунгитовые горизонты в результате перевода каким-то образом протошунгитового углерода в осадок [6].

Элементы  $H$ ,  $C$ ,  $Si$ ,  $Ca$ ,  $K$  поступали в канал в условиях резкого дефицита  $O_2$ . Часть  $H$  и  $C$  связывалась в тяжелые УВ типа асфальтов [26].

С точки зрения абиогенной гипотезы, присутствие в шунгитах биомаркеров само по себе не удивительно, поскольку материнское вещество шунгитов могло служить питательной средой для древнейших микроорганизмов. Поскольку последние, как считается, были гетеротрофами, то они могли метаболизировать органические вещества абиогенного происхождения. Известно, что простейшие микроорганизмы усваивают и перерабатывают синтетические УВ, даже если это единственный источник питания [28]. На выходе в качестве продуктов переработки получают истинный белок, нуклеиновые кислоты, липиды и т. д. Авторы работы [1] отмечают, что концентрация микроорганизмов была невысокой, и переработана лишь незначительная часть исходного шунгитового вещества.

В рамках абиогенной гипотезы нет единого мнения о составе исходного ОВ, не ясно, что представляло собой протошунгитовое вещество, каковы могли быть пути его эволюции и превращения в твердый углерод (иначе говоря, каким образом могла осуществиться седиментация углерода). Глобулярность структуры шунгитового углерода эта гипотеза также не объясняет. Абиогенная гипотеза (как и биогенная) не объясняет формирование залежей с очень высоким содержанием шунгитового углерода и направление градиентов его концентраций. Присутствие в шунгитах фуллеренов [29], обнаружение которых было воспринято многими исследователями как сенсация, поставило очередной вопрос, который обе гипотезы также разрешить не в состоянии, в отличие от третьей.

**Сажевая модель.** Появилась она относительно недавно [30] и описана в [31]. Анализ наноструктуры шунгитового вещества показывает, что углеродные глобулы, из которых оно построено, полностью идентичны сажевым частицам. Согласно сажевой модели, шунгиты — это проявление концентрированных локализованных разгрузок углеводородных флюидов преимущественно в виде метана. По этому

поводу известно [24], что масштабы таких процессов многократно превосходят даже прогнозные ресурсы УВ в скоплениях нефти и газа, так что углеводородная ветвь глубинной дегазации Земли по своим масштабам равнозначна углекислой ветви.

Сажевые массивы возникли в результате термического разложения метана при недостатке кислорода. Характерной особенностью неполного сгорания метана является смолообразование. Поэтому протосунгитовое вещество представляло собой вязкую подвижную массу в виде сажевых глобул, поверхность которых была покрыта смолистыми углеводородными связующими веществами. Природный твердый углерод шунгитов образовался путем фоссилизации углеводородной связки, так что шунгитовое вещество является окаменевшими массивами композиции сажевых частиц со смолообразными УВ. Выбросы метана сопровождалась потоками других веществ (например, в составе гидротерм), образовавших впоследствии минеральную составляющую шунгитовых пород.

## ОБСУЖДЕНИЕ

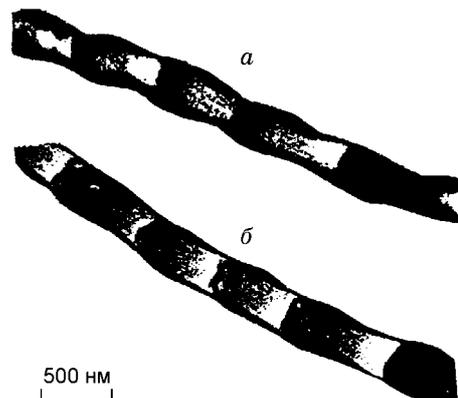
Если вернуться к фуллеренам, то хорошо известно, что они являются результатом спонтанной конденсации производных термического разложения (пиролиза, горения, взрыва, абляции и т. п.) углеродных веществ. Другими словами, они получают только в высокотемпературных процессах, и в этом смысле иные способы их синтеза пока не известны. Фуллерены формируются во всех случаях коптящего пламени, в том числе при неполном сгорании жидких и газообразных УВ. Где есть сажа, там обязательно присутствуют и фуллерены. Существует точка зрения, имеющая экспериментальные и теоретические основания, согласно которой фуллерены являются ядром сажевых глобул, т. е. последние связаны с первыми генетически, и замкнутые частицы сажи не могут образоваться без фуллереновых зародышей [32—35].

В составе шунгитового вещества наряду с глобулами и фуллеренами наблюдаются также и другие структурные единицы микро- и нанометровых размеров [36], характерные для процессов сажеобразования при неполном сгорании УВ [37]. Это наночастицы с размерами  $\sim 10 \text{ \AA}$ , нанотрубки, углеродные волокна и т. д. Последние обычно трактуют как древние окаменелые волокнистые водоросли. В частности, длинные бамбукообразные углеродные волокна (рис. 2), наблюдаемые в шунгитах, синтезируются при термическом разложении УВ с добавлением катализаторов в виде водных растворов солей Mg, Ca, Mn, Cu, Fe, Co, Ni и др. [36]. Причем эти волокна полностью идентичны шунгитовым по внешнему виду, размерам, структуре. Давно известно, что образование разнообразных углеродных волокон характерно для каталитического сажеобразования [38].

Нигде в литературе не обсуждается, чем могло быть обусловлено содержание  $C_T$  в массивных породах, включая максимальное ( $C_T^{\max} \approx 80 \%$ ) в шунгитах-II, и почему нет плавного перехода между шунгитами-II и I, т. е. почему отсутствуют породы с содержанием углерода от 70—80 до 95—98 %. В рамках сажевой модели данные обстоятельства можно объяснить таким образом.

Содержание  $C_T$  определено концентрацией гетеро веществ, захваченных потоками метана, а величина  $C_T^{\max}$  соответствует ее минимальным значениям. Если учесть величину выхода сажи из метана ( $\sim 1 \%$  от содержания углерода в исходном газе [39]), то весовое соотношение метан—минеральная составляющая, отвечающее  $C_T^{\max}$ , приблизительно равно 500:1. Если предположить, что примеси шли в составе гидротерм, а величину минерализации последних принять равной  $\sim 10 \text{ г/дм}^3$ , то с учетом воды это соотношение равно  $\sim 5:1$ . Такое содержание УВ является очень высоким, поскольку устойчивое сажеобразование из метана имеет место и при гораздо более сильных его разбавлениях негорючими веществами, например, при соотношении 1:35 [39].

Шунгитов-I в породах присутствует ничтожно мало. Согласно сажевой модели, шунгит-I — это окаменевший сажевый материал в чистом виде, т. е. практически без минеральных примесей. Предпосылки для образования явно обособленных образцов шунгита-I могли создаваться случайными лакунами примесей в потоках метана. Кроме того, они могли явиться также результатом плохого локального перемешивания протосунгитового вещества с сопутствующими составляющими.



**Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения углеродных волокон в геометрии на просвет.**

Волокна: *a* — наблюдающиеся в шунгитовом веществе, *б* — синтезируемые при каталитическом разложении легких углеводородов [36].

Подтверждением сажевой модели может служить также тот факт, что химический состав шунгитового вещества очень простой (элементарный углерод со следами H, O, N и S) и он практически повторяет состав сажи, поскольку у последней стандартный химический состав таков (%):  $C_T = 98\text{—}99$ ;  $H = 0,2\text{—}0,5$ ;  $O = 0,1\text{—}1,0$ ;  $N$  — до  $0,2$ ;  $S = 0,1\text{—}1,1$ . В саже с повышенной кислотностью  $C_T$  может быть  $94,2\text{—}95,3$  %, кислорода —  $3,2\text{—}4,4$  %. Неуглеродные примеси сажи соответствуют элементам, обычно содержащимся в исходном топливном сырье [40—42].

Что касается реальной геологии месторождений, то она также соответствует, на наш взгляд, сажевой модели. В согласии с последней, шунгит распределен очень неравномерно как по площадям, так и по разрезам, а купольные структуры развивались как места выхода питающих стволов в горизонты. По мере нагнетания протошунгитового вещества в образовавшиеся раздувы и роста давления внутри последних стволы пробивались в более высокие горизонты. Так что купола могли располагаться один над другим, и сажевые массы под действием внутрикупольного давления могли выходить на поверхность или близко к ней.

Особенности рельефа горизонтов (застывшая рябь и пр.) указывают на движение вязкого прото-вещества, способного течь, чему соответствуют массивы сажевых частиц, покрытых смолой. Образовавшаяся подвижная масса мигрировала по трещинам, разломам, переслаивалась с сопутствующими породами, выталкивалась на периферию горизонтов или растекалась по поверхности.

Однородность перемешивания веществ, составляющих породы, была обеспечена тем, что процессы зарождения материнского вещества шунгитов происходили в газовой (паровой) фазе метан—попутные примеси. Плавность перехода от пород с большим содержанием углерода к меньшему в направлении от центра горизонтов к периферии могла быть обусловлена постепенным перемешиванием протошунгитового вещества (по мере его продвижения в данном направлении) с пепловым материалом и рыхлыми породами вмещающих горизонтов. Это приводило к постепенному снижению доли углерода. Уменьшение концентрации  $C_T$  в куполах от кровли к подошве можно объяснить тем, что вследствие своей массивности купола находились в подвижном (полужидком) состоянии достаточно долгое время, в течение которого более тяжелые компоненты постепенно опускались вниз. Шунгиты-I имеют плотность  $1,79\text{—}2,01$  г/см<sup>3</sup> [1, 3, 6], что совпадает с истинной (пикнометрической) плотностью сажи, равной  $1,8\text{—}2,0$  г/см<sup>3</sup> [43]. По мере снижения содержания  $C_T$ , например с 60 до 4 %, плотность пород увеличивается с  $2,12$  до  $2,79$  г/см<sup>3</sup> [1, 6].

Поскольку для процессов термического разложения метана характерно достаточно интенсивное смолообразование, то некоторое количество тяжелых УВ, не перемешавшихся с сажевыми массами, в том числе выдавленных из межглобулярного пространства, в дальнейшем постепенно могло преобразоваться в битумы.

В докембрийских высококремнистых породах происхождение кремнезема в областях основного вулканизма обычно связывают с глубоко преобразованным вулканическим пеплом (с пепловой седиментацией) и интенсивной фумарольно-гидротермальной деятельностью [44]. Данные обстоятельства согласуются с присутствием в шунгитовых породах больших количеств  $SiO_2$  по сравнению с другими минеральными составляющими вещества.

Сажевый материал легко разносится водными и атмосферными потоками на значительные расстояния. Тем самым могли возникнуть условия формирования малоуглеродистых шунгитизированных пород, которые наблюдаются в составе терригенного обломочного материала [9]. В согласии с этим, по данным [1], рассеянное шунгитовое вещество в многозольных породах представляет собой просто сажу.

В связи с появлением сажевой модели, естественно, возникает вопрос о возможном происхождении исходного метана, которое может иметь, как хорошо известно, вулканическую, биохимическую, термокаталитическую, радиохимическую, воздушную, космическую природу. В частности, если предположить, что углерод шунгитов сформировался из биогенного метана, то, учитывая масштабы месторождений, следует проанализировать и обосновать возможность исключительно высокой биологической активности в Карелии в период позднего архея или раннего протерозоя. Последнее обстоятельство прямо касается и биогенной гипотезы в целом, и ее вариантов образования шунгитов из древнейших нефтей.

Сама по себе проблема происхождения метана достаточно сложна, очень обширна и многогранна, поэтому пути ее разрешения для различных геологических эпох и регионов могут отличаться кардинальным образом. Что касается более тяжелых УВ, то отметим, что в последнее время исследователи выдвигают все новые аргументы для обоснования существования раннеархейской нефти, которая могла бы быть источником жизни на Земле [45—47]. Конкретно для Карелии все это может быть темой отдельного исследования, причем безотносительного к сажевой модели генезиса шунгитовых пород.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По общему мнению сторонников как биогенной, так и абиогенной гипотез, аргументация в пользу той или иной концепции до сих пор не выстроена в обоснованную систематическую последовательность доказательств [9]. Это связано с отсутствием полной ясности о природе исходного вещества, глубокой

степень его преобразования при непонятном характере этого преобразования. Кроме того, уникальность месторождений (имеющая следствием труднодоступность образцов пород для широкого круга исследователей) послужила причиной того, что изучение углерода шунгитов не получило достаточно большого размаха, хотя как объект исследования он является очень интересным материалом.

Поэтому в системе взглядов, разработанных в рамках обеих концепций, вся совокупность накопленных знаний об особенностях геологического строения месторождений, состава, структуры, физико-химических свойств пород не находит пока удовлетворительного объяснения. Полагают, что шунгитовое вещество представляет собой особую новую форму природного некристаллического углерода, которая ранее не встречалась в окружающей среде и с которой по сей день не снят ореол „загадочности“ (по выражению многих авторов [10, 14, 48]).

С другой стороны, многие характерные черты шунгитовых пород, отличающие последние от любых иных представителей природного твердого углерода, находят свое объяснение в рамках сажевой модели. Сюда можно отнести как главные особенности структуры шунгитового вещества [7—10, 36, 48], его необычные физические свойства [49, 50], так и основные характеристики геологического строения месторождений и состава пород, рассмотренные в настоящей работе.

Сажевой модели соответствует существование куполов, рельеф горизонтов, направление градиентов концентраций  $C_T$  в этих образованиях, характер перемешивания шунгитового вещества с другими компонентами пород, соотношение содержания углерода и гетероэлементов в шунгитовом веществе, высокая степень карбонизации последнего и многое другое. Наконец, глобулярность структуры шунгитового углерода, присутствие в нем фуллеренов, углеродных волокон и т. п., наличие некоторого количества природных битумов в окрестностях шунгитовых месторождений и рассеянного шунгитового вещества прямо вытекают из данной модели.

Что касается фуллеренов, то они обнаружены и в других ископаемых углеродных отложениях. Например, об относительно высоких их концентрациях в некоторых каменных углях сообщалось в [51, 52]. Однако это уже не вызывает удивления исследователей, поскольку присутствие здесь фуллеренов связывают с катастрофическими лесными пожарами в далеком прошлом (~200 млн лет назад).

В рамках сажевой модели предлагается такой характер преобразования первичного ОВ, который однозначно, на наш взгляд, приводит к надмолекулярной структуре, реально наблюдаемой в шунгитовом веществе. Возможное происхождение исходных УВ на данном этапе не рассматривается, поскольку это, с одной стороны, задача иного плана, а с другой — для обсуждаемой гипотезы нет принципиальной разницы, из чего образуется сажа, биогенного или эндогенного метана, метана или более тяжелых УВ.

Таким образом, новый взгляд на генезис и эволюцию пород, развитый в рамках сажевой модели, по нашему мнению, не только не противоречит фактическим данным по реальной геологии шунгитов и их составу, но и может быть полезным в разрешении ряда вопросов, имеющих на данный момент не достаточно удовлетворительное объяснение.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Шунгиты** Карелии и пути их комплексного использования / Под ред. В.А. Соколова, Ю.К. Калинина. Петрозаводск, Карелия, 1975, 240 с.
2. **Соловьева А.Б., Рожкова Н.Н., Глаголев Н.Н., Зайченко Н.А.** Органическое вещество шунгитовых пород // Тез. докл. межд. симпоз. „Углеродсодержащие формации в геологической истории“ (2—7 июня 1998). Петрозаводск, Карельский НЦ РАН, 1998, с. 103—104.
3. **Шунгитовые** породы Карелии / Под ред. А.М. Шлямина, Е.Ф. Дюккиева, Ю.К. Калинина, В.А. Соколова. Петрозаводск, Карелия, 1981, 182 с.
4. **Филиппов М.М., Ромашкин А.Е.** Шунгитовые породы. Петрозаводск, Карельский НЦ РАН, 1996, 92 с.
5. **Борисов П.А.** Карельские шунгиты. Петрозаводск, Госиздат Карельского филиала АН СССР, 1956, 165 с.
6. **Шунгиты** — новое углеродистое сырье / Под ред. В.А. Соколова, Ю.К. Калинина, Е.Ф. Дюккиева. Петрозаводск, Карелия, 1984, 182 с.
7. **Ковалевский В.В.** Структурное состояние шунгитового углерода // Журн. неорган. химии, 1994, т. 39, № 1, с. 31—35.
8. **Kovalevski V.V., Rozhkova N.N., Zaidenberg A.Z., Yermolin A.N.** Fullerene-like structures in shungite and their physical properties // Molec. Mater., 1994, v. 4, № 1—3, p. 77—80.
9. **Органическое вещество** шунгитоносных пород Карелии / Ред. М.М. Филиппов. Петрозаводск, Карельский НЦ РАН, 1994, 208 с.
10. **Юшкин Н.П.** Глобулярная надмолекулярная структура шунгита: данные растровой туннельной микроскопии // Докл. РАН, 1994, т. 337, № 6, с. 800—803.

11. **Голубев А.И.** Рудногеохимическая специализация углеродсодержащих формаций онежского шунгитоносного бассейна // Тез. докл. межд. симпози. „Углеродсодержащие формации в геологической истории“ (2—7 июня 1998). Петрозаводск, Карельский НЦ РАН, 1998, с. 125—126.
12. **Галдобина Л.П.** Шунгитовые породы // Докембрийские промышленные минералы Карелии / Ред. В.С. Щипцов. Петрозаводск, Карелия, 1993, с. 45—50.
13. **Калинин Ю.К.** К вопросу эндогенного происхождения шунгитов // Тез. докл. межд. симпози. „Углеродсодержащие формации в геологической истории“ (2—7 июня 1998). Петрозаводск, Карельский НЦ РАН, 1998, с. 41—42.
14. **Филиппов М.М.** Модели формирования месторождений шунгитоносных пород Онежского синклинория: Автореф. дис. ... д-ра геол.-мин. наук. СПб., Изд-во СПб ун-та, 2000, 48 с.
15. **Волкова И.Б., Богданова М.В.** О новых растительных структурах в шунгитах Карелии // Докл. АН СССР, 1983, т. 270, № 2, с. 410—414.
16. **Philp R.R., Oung J.N.** Biomarkers // Anal. Chem., 1988, v. 60, № 15, p. A887—A894.
17. **Реймерс Н.Ф.** Популярный биологический словарь. М., Наука, 1991, 544 с.
18. **Аронов С.Г., Нестеренко Л.Л.** Химия твердых горючих ископаемых. Харьков, Изд-во Харьков. ун-та, 1960, 371 с.
19. **Горная энциклопедия** (в 5 томах) / Под ред. Е.А. Козловского. Т. 2. М., Сов. энци., 1986, 575 с.
20. **Рябов Н.И.** Отчет о геолого-разведочных работах на Шунгском месторождении шунгита за 1932—1933 гг. Петрозаводск, Фонды Карельского НЦ АН СССР, 1933, с. 22—25.
21. **Рябов Н.И.** Очерк шунгитовых месторождений Карелии. Петрозаводск, Фонды КПСЭ, 1948, 51 с.
22. **Юдович Я.Э., Кетрис М.П.** Элементы-примеси в черных сланцах. Екатеринбург, УИФ Наука, 1994, 304 с.
23. **Юдович Я.Э., Кетрис М.П.** Черные сланцы и нефтегенез // Горючие сланцы, 1993, № 10, с. 221—236.
24. **Валяев Б.М., Титков Г.А.** Локализованные разгрузки углеводородных флюидов в генезисе скоплений углеводородов и углеродистых образований // Тез. докл. межд. симпози. „Углеродсодержащие формации в геологической истории“ (2—7 июня 1998). Петрозаводск, Карельский НЦ РАН, 1998, с. 35—36.
25. **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.
26. **Куликова В.В., Куликов В.С.** Черные и белые курильщики в докембрии: миф или реальность? // Тез. докл. межд. симпози. „Углеродсодержащие формации в геологической истории“ (2—7 июня 1998). Петрозаводск, Карельский НЦ РАН, 1998, с. 24—25.
27. **Купряков С.В., Михайлов В.П.** Зажогинское месторождение шунгитовых пород. Новое в геологии северо-запада РСФСР. М., 1988, с. 79—86.
28. **Медведева Н.Г., Сухаревич В.И.** Химический синтез углеводов из формальдегида и их использование в микробиологических процессах. СПб., ЗАО „Виктория — специальная литература“, 1997, 141 с.
29. **Buseck P.R., Tsipursky S.J., Hettich R.** Fullerenes from the geological environment // Science, 1992, v. 257, p. 215—217.
30. **Berezkin V.I.** Fullerene origin in shungites and its role in formation of the rocks // 4th Biennial International Workshop in Russia “Fullerenes and Atomic Clusters”, IWFAС’99, October 4—8, 1999, St. Petersburg, Russia. Abstracts, St. Petersburg, FIZINTEL, 1999, p. 88.
31. **Березкин В.И.** К вопросу о генезисе карельских шунгитов в связи с особенностями их структуры // Геохимия, 2001, т. 39, № 3, с. 253—260.
32. **Березкин В.И.** Фуллерены как зародыши сажевых частиц // Физ. твердого тела, 2000, т. 42, № 3, с. 567—572.
33. **Berezkin V.I.** Possible mechanism of nucleation and growth of closed many-layer carbon particles // Proceedings of the 3rd Int. Conference on Carbon Black (October 25—26, 2000). Mulhouse, France, 2000, p. 31—34.
34. **Березкин В.И.** Процессы формирования углеродных замкнутых частиц из фуллереновых ядер // Физ. тв. тела, 2001, т. 43, № 5, с. 930—935.
35. **Berezkin V.I.** Nucleation and growth of closed many-layer carbon particles // Physica status solidi (b), 2001, v. 226, № 2, p. 271—284.
36. **Kovalevski V.V., Saphronov A.N., Markovski Ju.A.** Hollow carbon microspheres produced by catalytic pyrolysis and observed in shungite rocks // Molec. Mater., 1996, v. 8, № 1—4, p. 21—24.
37. **Howard J.B., Das Chowdhury K., Vander Sande J.B.** Carbon shells in flames // Nature, 1994, v. 370, p. 603.

38. **Теснер П.А.** Образование углерода из углеводородов газовой фазы. М., Химия, 1972, 136 с.
39. **Переработка** природного газа / Ред. П.А. Теснер. М., Гостоптехиздат, 1961, 224 с.
40. **Зуев В.П., Михайлов В.В.** Производство сажи. М., Химия, 1970, 318 с.
41. **Производство** и свойства углеродных саж / Ред. В.Ф. Сурувикин. Омск, Зап.-Сиб. кн. изд-во, 1972, 407 с.
42. **Фенелонов В.Б.** Пористый углерод. Новосибирск, Ин-т катализа СО РАН, 1995, 518 с.
43. **CRC handbook** of chemistry and physics. 60th ed. / Eds. R.C. Weast, M.J. Astle. Boca Raton, FL, CRC, 1980, p. B-6.
44. **Юдович Я.Э., Кетрис М.П.** Геохимия черных сланцев. Л., Наука, 1988, 272 с.
45. **Химия** нефти и газа / Под ред. В.А. Проскурякова, А.Е. Дрabbкина. СПб., Химия, 1995, 448 с.
46. **Сидоров В.С.** Существует ли abiогенная и раннеархейская нефть? Взгляд биолога // Тез. докл. межд. симпоз. „Углеродсодержащие формации в геологической истории“ (2—7 июня 1998). Петро-заводск, Карельский НЦ РАН, с. 59—60.
47. **Королев Ю.М.** Нефть, новые генетические аспекты // Докл. РАН, 2002, т. 382, № 3, с. 362—365.
48. **Kovalevski V.V., Melezhic V.A.** The Karelian shungite: unique geological occurrence, unusual structure and properties, new practical applications // Applied Mineralogy / Eds. R. Rammimar et al. Rotterdam, Balkema, 2000, p. 363—366.
49. **Березкин В.И., Константинов П.П., Холодкевич С.В.** Эффект Холла в природном стеклоуглереде шунгитов // Физ. тв. тела, 1997, т. 39, № 10, с. 1783—1786.
50. **Холодкевич С.В., Березкин В.И., Давыдов В.Ю.** Особенности структуры и температурная стойкость шунгитового углерода к графитации // Физ. тв. тела, 1999, т. 41, № 8, с. 1412—1415.
51. **Fang P.H., Wong R.** Evidence for fullerene in a coal of Yunnan, Southwestern China // Mat. Res. Innovat., 1997, № 1, p. 130—132.
52. **Jieshan Qiu, Zhou Ying, Zhang Fan, Wang Linna.** Preparation of fullerenes and carbon nanomaterials from Chinese coal // 4th Biennial International Workshop in Russia “Fullerenes and Atomic Clusters”, IWFAС’99, October 4—8, 1999, St. Petersburg, Russia. Abstracts, St. Petersburg, FIZINTEL, 1999, p. 44.

*Рекомендована к печати 27 декабря 2004 г.  
А.Э. Конторовичем*

*Поступила в редакцию 8 мая 2003 г.,  
после доработки — 29 марта 2004 г.*