

00420900064\0037

УДК 546.26:552.144:543.42

Суханов А.А., Баженова Т.К.,ФГУП «Всероссийский Нефтяной научно-исследовательский геологоразведочный институт» (ВНИГРИ); Санкт-Петербург, Россия ins@vniigri.ru**Котельникова Е.Н.**Санкт-Петербургский государственный университет, геологический факультет, Санкт-Петербург, Россия elena@ek7740.spb.edu.

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕРОДНОГО КОМПОНЕНТА КЕРОГЕНА САПРОПЕЛИТОВ: ЗАВИСИМОСТЬ ОТ БИОЦЕНОТИЧЕСКОГО ТИПА ИСХОДНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА И СТЕПЕНИ ЕГО КАТАГЕНЕЗА

Выявлена зависимость структурных характеристик углеродного компонента керогенов сапропелитов от состава исходного органического вещества и степени его катагенеза с использованием методов инфракрасной спектроскопии и рентгеновской дифракции. Полученные экспериментальные данные указывают на присутствие в исследованных образцах керогена углеродного вещества с неграфитовой структурой. С учётом этого, относительное содержание углерода с графитовой и неграфитовой структурой может быть ключевым параметром структуры углеродного вещества керогенов. Его зависимость от состава исходного органического вещества и степени его катагенеза делают этот параметр полезным инструментом оценки нефтеносности осадочных пород.

Ключевые слова: органическое вещество пород, керогены, катагенез, структура углеродного вещества, неграфитовый углерод, ИК-спектроскопия, рентгеновская дифракция.

ВВЕДЕНИЕ

При рассмотрении структуры ископаемого органического вещества (ОВ), в частности его нерастворимой в стандартных органических растворителях части (НОВ), часто используют понятие «графитизация», при этом имеется в виду полностью или в значительной степени обуглероженное органическое вещество. Иначе говоря, понятие «обуглероженность» нередко подменяется понятием «графитизированность», или «графитизация», а понятие «степень обуглероженности» – понятием «степень графитизации». В тонкостях различий между обуглероженным ОВ и графитизированным ОВ ранее разбирались только специалисты, исследующие структуру углерода. Различия в понятиях обуглероженность и графитизация становятся значимыми для всех специалистов, изучающих ископаемое органическое вещество, после обнаружения в почти полностью обуглероженной миграционной составляющей ОВ – антраколите (пос. Шуньга, Карелия, PR₁) молекул фуллеренов – еще одной формы углерода, структурно отличающейся от графита. В ходе исследования ОВ шунгитовых пород, а также некоторых других природных

образований, содержащих органический углерод, установлено, что, помимо собственно фуллеренов, в них содержится множество других неграфитовых форм углерода – от нанотрубок до так называемых «луковичных структур». Основное структурное отличие всех этих форм углерода от графита состоит в наличии у них поверхности положительной кривизны, сформированной атомами углерода. Для отличия углерода с такой структурой от графитового углерода, мы будем использовать термин «фуллереноподобный углерод», имея в виду углеродное вещество, атомы которого формируют именно такие поверхности. Особенности строения такого углеродного вещества – «неграфитовую упорядоченность» на кристаллическом и молекулярном уровнях – можно рассматривать как признаки его фуллереноподобия.

Упорядоченность фуллереноподобного углеродного вещества на кристаллическом уровне выражается в особенностях его дифракционной картины. Как правило, у фуллереноподобного углерода не выявляется собственная (индивидуальная) дифракционная картина, в целом она подобна дифракционной картине графита и отличается от таковой лишь в деталях (смещение пиков, их полуширина и др.). Это обстоятельство принципиально отличает фуллереноподобный углерод от фуллерита – кристаллического вещества, образованного фуллереновыми молекулами и обладающего собственной дифракционной картиной.

Упорядоченность фуллереноподобного углеродного вещества на молекулярном уровне выражается в том, что малоразмерные частицы углеродного вещества с фуллереноподобной структурой ведут себя в химическом отношении как молекулы. Примером этого являются фуллерены, являющиеся, с одной стороны, структурными единицами углеродного вещества, а с другой – подобно органическим молекулам, могут вступать в химические реакции.

В свою очередь, особенности упорядочения углеродного вещества определяют принципиальную возможность и способы изучения физико-химическими методами структурного разнообразия углерода в геологических объектах, содержащих органическое вещество. Интерес к исследованию неграфитовых фуллереноподобных структур в ОБ пород среди специалистов, работающих в области органической геохимии (прежде всего нефтяной), может быть инициирован важностью информации, которая, по нашему мнению, будет получена в результате изучения (1) зависимости особенностей структуры углеродной компоненты ископаемого ОБ от природы исходного ОБ, от его биоценотического состава и (2) зависимости особенностей структуры углеродной компоненты ископаемого ОБ от

степени его катагенетической преобразованности. В связи со сказанным экспериментально изучен характер изменения углеродной структуры нерастворимого органического вещества (НОВ) пород (керогена) различного биоценотического типа и на разных стадиях их катагенеза [Баженова, Суханов, 2007]. Исследования выполнены с учетом того, что:

1. ИК-спектры образцов жильного шунгита – антраксолита (продукта преобразования миграционного ОВ), т.е. углеродного вещества, в котором впервые были обнаружены природные фуллерены C_{60} и C_{70} [Buseck et al., 1992], – имеют спектральные характеристики, сходные со спектральными характеристиками модельных фуллеренсодержащих образцов [Ya-Ping Sun et al., 1995; Shuichi Osawa et al., 1998]. ИК-спектры полимеризованных молекул C_{60} (рис. 1а, б) и антраксолита (образец шунгита-1) (рис. 1в) характеризуются широкими интенсивными полосами, расположенными в одних и тех же спектральных областях.

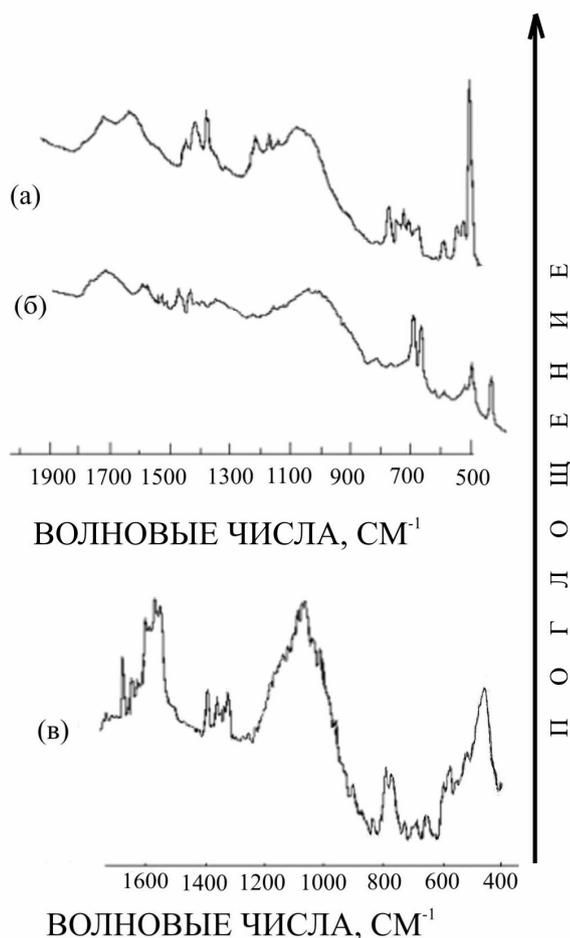


Рис. 1. ИК-спектры образцов фотополимеров C_{60} [Ya-Ping Sun et al., 1995] (а), полимеров C_{60} , полученных путем воздействия высокого гидростатического давления на раствор C_{60} в толуоле [Shuichi Osawa et al., 1998] (б) и жильного шунгита (в)

2. Аналогичные спектральные характеристики присущи углероду органического вещества, извлеченного из шунгитовой породы. На это указывают ИК-спектры образцов антраксолита (рис. 2а) и органического вещества (С = 92–98 %) шунгитовой породы (рис. 2б), достигшего высокой степени катагенеза (вплоть до метаморфизма).

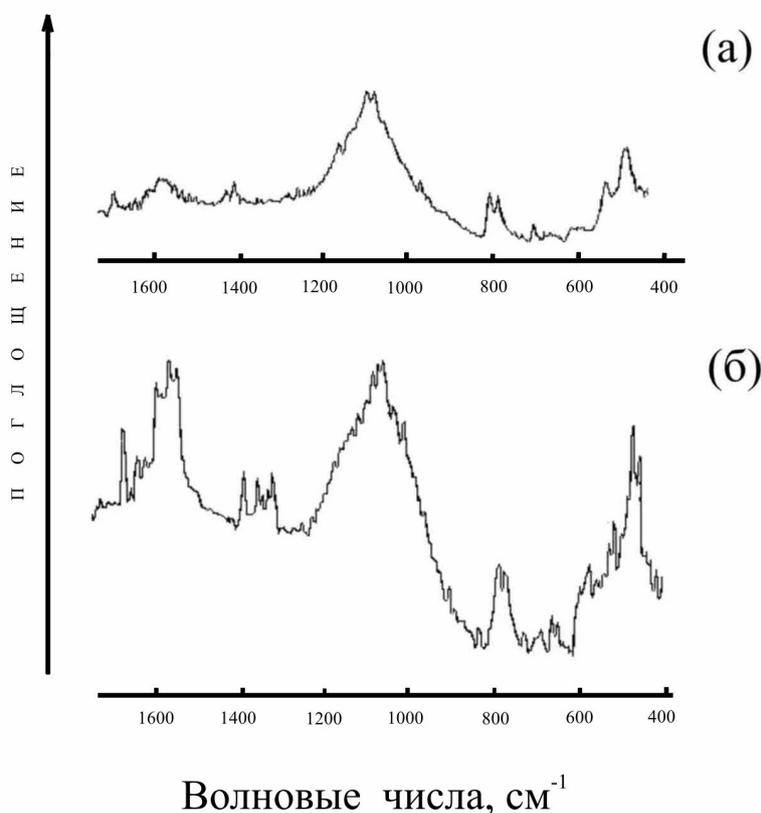


Рис. 2. ИК-спектры образцов углеродного вещества, выделенного из шунгитовой породы (а) и вещества жильного шунгита (б)

Результаты спектроскопических исследований легли в основу развиваемой авторами [Баженова, Суханов, 2007] гипотезы: *в процессе катагенетического преобразования органического вещества наряду с графитоподобным углеродом образуется фуллереноподобный углерод, при этом особенности структуры углеродной составляющей преобразованного органического вещества обусловлены составом исходного органического вещества и характером его катагенетического преобразования.* Напомним, что тип природы углерода может быть разным – первичным (сингенетичным породе) и миграционным. Сделано, также, предположение о том, что в процессе преобразования первичного и миграционного ОВ осадочных пород возможна *конвергенция* структур их углеродных составляющих [Баженова, Суханов, 2005].

Для проверки указанной гипотезы сформулирована задача, предполагающая выявление на качественном и количественном уровнях структурных характеристик углеродной компоненты нерастворимого органического вещества как отражения особенностей состава исходного органического вещества и степени его катагенетической преобразованности на основе экспериментального изучения, прежде всего методами ИК-спектроскопии, представительной выборки образцов нерастворимого органического вещества.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследована коллекция образцов (более 75) *нерастворимого органического вещества* из различных регионов Сибирской платформы, Кавказа, Крыма, Тимано-Печорского НГБ. Диапазоны возраста и степени катагенеза органического вещества этих образцов находятся в пределах R – N и МК₁ – АК₂.

ИК-спектроскопия поглощения выбрана в качестве основного метода обнаружения неграфитовых структур в углеродной компоненте керогенов. Измерения ИК-спектров выполнены на спектрофотометре Спекорд М 80. Метод успешно зарекомендовал себя при регистрации фуллеренов, находящихся в химически связанных состояниях [Суханов, Кочнев, 1999].

Методика обнаружения основана на том, что фуллерены и другие неграфитовые углеродные структуры способны вступать в химические взаимодействия с галогенидами щелочных металлов [Суханов, Резников, 1999], при этом галогениды являются «прозрачными» в тех областях ИК-спектра, где располагаются частоты большинства известных колебательных состояний фуллереновых кластеров. В результате химического взаимодействия в ИК-спектрах появляются дополнительные (по сравнению с ИК-спектрами свободного фуллерена) полосы, связанные с колебаниями атомов углерода. По наличию и характеру этих полос выявляются фуллереноподобные структуры. Сравнение ИК-спектра смеси КВг с графитом (а) с ИК-спектрами смесей КВг с экстрактом фуллеренсодержащей сажи (б) и фуллереном С₆₀ (в) показало, что фуллереновый характер структуры углеродного вещества проявляется в виде *специфического набора спектральных полос* в области 1600–400 см⁻¹, практически полностью отсутствующего в спектрах графитового углерода.

Рентгенография применялась для диагностики фазового состава исследованных образцов керогенов, а также в качестве дополнительного метода изучения особенностей строения (степени упорядоченности и др.) углеродной составляющей нерастворимого

органического вещества. Эксперименты выполнены на дифрактометре ДРОН-2 (излучение $\text{CuK}\alpha$, графитовый монохроматор).

Совместное использование ИК-спектроскопии и рентгенографии позволяет выявить взаимосвязь между структурными параметрами углеродной компоненты НОВ на молекулярном и надмолекулярном уровнях её организации.

На данном этапе исследования выявление неграфитового (фуллереноподобного) углерода в образцах керогена осуществлялось преимущественно путем сравнения их ИК-спектров поглощения с соответствующими ИК-спектрами модельных образцов, содержащих или фуллерен C_{60} (чистота 99.8 %, масс.), или фуллереноподобный углерод (толуольный экстракт фуллеренсодержащей сажи после удаления из экстракта значительной части фуллеренов C_{60}), или спектрально чистый графитовый углерод, используемый для атомно-эмиссионного спектрального анализа.

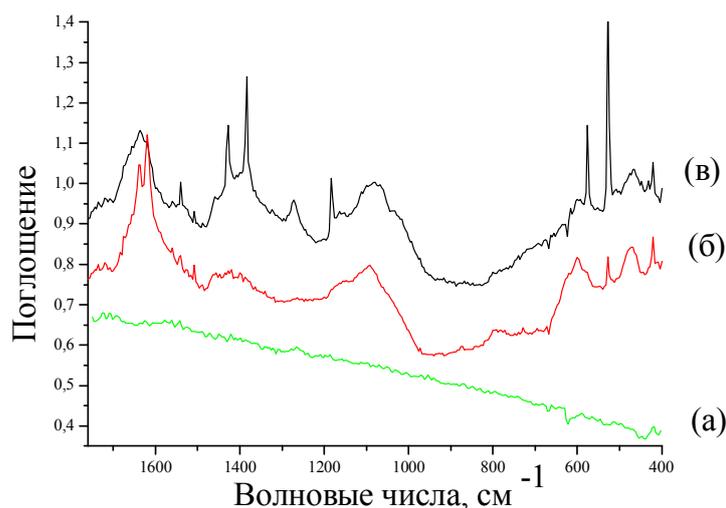


Рис. 3. ИК-спектры смесей KBr с графитом (а), экстрактом фуллеренсодержащей сажи (б) и фуллереном C_{60} (в)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены необходимые геохимические параметры образцов, ИК-спектры которых показаны на рисунках и рассматриваются в данной статье. Все они (за исключением шунгита Карелии, № 17) представляют органическое вещество (ОВ) палеозойских и допалеозойских нефтегазоматеринских формаций в диапазоне R_1 - D_2 различных районов Сибирской платформы. Образцы принадлежат к различным биоценотическим типам (в рамках единого класса сапропелитов) и различным градациям катагенеза. В табл. 1 они расположены «биоценотическими сериями», а в каждой серии – по мере возрастания катагенеза.

Таблица 1

Геохимические параметры ОБ палеозоя - верхнего докембрия Сибирской платформы

№ п/п	Геол. возр.	Вмещ. порода	Адрес	Тип ОБ	Град. катагенеза	С _{нк} на породу, %	ХБА/ОБ, %	Элементный состав НОВ, % масс.					Н/С _{ат}
								С	Н	S	N	O	
1	Є ₁₋₂ ^{kn}	мергель горюч.сл.	Якутия, р. Оленёк	фп	МК ₁	10,82	3,14	75,54	7,72	6,98	2,60	7,16	1,23
2	Є ₁₋₂ ^{kn}	мергель	р. Мая	фп	МК ₂	3,26	8,74	83,94	6,33	0,87	1,89	6,97	0,90
3	Є ₁₋₂ ^{kn}	мергель известняк	Якутия, Северо-Линденская скв.	фп	МК ₃ /МК ₄	1,06	1,51	81,44	3,79	3,12	1,10	10,55	0,56
4	R ₃	мергель	р.Подкам.Тунгуска, Собинская площ.	фп	МК ₂	2,20	1,29	83,69	6,68	0,00	1,65	7,98	0,96
5	Є ₃ џр	мергель	Норильск.р-н., р.Чопко	фп	МК ₃	1,56	1,48	85,46	4,19	2,78	2,09	5,48	0,59
6	O ₁	мергель	р.Н.Тунгуска, туринская.опорная скв.	фп	МК ₃ /МК ₄	0,80	1,19	78,27	3,21	7,40	1,12	3,70	0,49
7	R ₃ mz	аргиллит известняк	Туруханский р-н, р.Мироедиха	фп	МК ₅ /АК ₁	0,21	0,54	88,06	3,84	1,35	N+O 6,75		0,52
8	D ₂ gv	мергель	Басс. р. Тунгуски, Билчанская площ.	фп	АК ₁	5,46	0,10	87,66	2,33	1,05	1,16	7,80	0,32
9	R ₁ u-il	аргиллит	Прианабарье, р.Котуйкан	фп-фб	МК ₂	4,46	2,24	82,78	7,58	-	2,01	S+O 7,63	1,10
10	R ₂ ml	мергель известняк	р. Мая	фп-фб	МК ₂	3,75	3,73	80,70	6,83	0,00	1,47	11,00	1,02
11	R ₃ nl	известняк	Прибайкалье, р.Бугульдейка	Фп-фб	АК ₃	0,15	-	86,72	1,33	0,72	0,76	10,47	0,18
12	R ₂ -?	аргиллит известняк	Якутия, Таранская скв.	фп-фб	АК ₃	2,00	0,09	89,42	1,23	1,28	0,18	7,89	0,16
13	S ₁ l ²	аргиллит известняк	Туруханский р-н, р.Курейка	зп	МК ₂	8,27	1,77	81,32	3,90	2,52	2,87	9,39	0,58
14	S ₁ l ²	мергель	Туруханский р-н., Дьявольская пл.	зп	МК ₅	2,62	0,34	86,23	2,15	2,56	1,29	7,77	0,30
15	S ₁ l ²	мергель	Туруханский р-н., Дьявольская площадь	зп	МК ₅	6,23	0,20	89,46	2,31	2,45	1,71	4,07	0,31
16	S ₁ l ²	мергель	Басс. р. Тунгуски, Билчанская пл.	зп	АК ₃	4,41	0,06	93,26	1,05	1,62	1,35	2,72	0,14
17	PR ₁	шунгитов. гл-карб. порода	Балт. щит, Карелия, карьер Зажогоно	фп	АК ₄	36,3	0,016	91,80	1,30	-	1,00	S+O 5,90	0,17

Обозначения: Фп – фитопланктон; ФБ – фитобентос; ЗП – зоопланктон (грантолиты). С_{нк} - содержание некарбонатного углерода. ХБА/ОБ – относительное содержание хлороформного битумоида в составе ОБ. МК – мезокатагенез. АК – апокатагенез.

Первая серия (обр. 1-3) представляет ОБ куонамской свиты (возраст E_{1-2} kn) востока Сибирской платформы (так называемого «сибирского доманика»), градации катагенеза MK_1 - MK_2^2 - MK_3/MK_4 ; ОБ фитопланктонного типа представлено альгинитом - на 98-100% планктонными сине-зелёными водорослями р.*Gloeocapsamorpha* и зелёными р.*Tasmanites*, иногда (до 2%) редкими островками донных красных водорослей (приведённые здесь и далее углепетрографические определения были проведены Г.М. Парпаровой, палеонтологические – В.А. Рудавакской (ВНИГРИ)). Из табл. 1 видно, как по мере возрастания катагенеза падает содержание водорода в нерастворимой части ОБ (НОВ), т.е. в керогене. Относительное содержание углерода в целом возрастает, но это возрастание «не очень чётко», т.к. его конкретные значения детерминируются (кроме всего прочего) внедрённой в стадию диагенеза серой. При этом заметно снижается величина атомного отношения водорода к углероду. (Н/С ат) – в данной серии от 1,23 до 0,56 (табл. 1).

Следующая серия из пяти образцов (обр. 4-8) также представляет фитопланктонное ОБ формаций различного возраста от позднего рифея (R_3) до среднего девона (D_2) различных районов запада Сибирской платформы. Их объединяет однотипный биоценотический состав ОБ – планктонные цианеи (р.*Gloeocapsamorpha*) и акритархи. Градации катагенеза – от MK_2^2 (R_3) до AK_1 (D_2). Высокий катагенез представленного здесь ОБ относительно «молодых» формаций палеозоя (силура и девона) связан с воздействием базитовых интрузий. В данной серии также наглядно проявляется снижение водорода в НОВ от MK_2^2 (6,68%) к AK_1 (2,33%), а также значение Н/Сат от 0,96 до 0,32.

В образцах №№ 9-12 ОБ фитопланктонно-фитобентосное; все образцы - из рифейских формаций различных районов: образцы 9 и 10 принадлежат собственно платформенным структурам – анабарской синеклизе и алдано-майскому прогибу, где при умеренных погружениях катагенез ОБ рифея относительно невысок – MK_1^2 (табл. 1); напротив, образцы 11 и 12 относятся к граничной, краевой части платформы – Байкало-Виллюйскому палеопрогибу, где отмечается катагенетическое несогласие между рифеем и вендом и катагенез ОБ рифея очень высок – AK_3 (табл. 1). При таком катагенетическом соотношении вышеупомянутых пар образцов геохимические параметры в них изменяются контрастно: водород первой пары 7,58-6,83%, второй пары - 1,33-1,23%; Н/Сат – 1,10-1,02 и 0,18-0,16 соответственно. Планктонная часть ОБ, составляющая в этих образцах больше половины, представлена цианеями (р.*Gloeocapsamoorpha*), бентосом – островками бурых водорослей *Vendotaenia*.

Последнюю серию образцов (13-16) представляет ОВ граптолитовых сланцев, т.е. зоопланктонный тип, определяемый углепетрографически как хитинит (коллохитинит). Все образцы этой серии отобраны из разрезов западной окраины Сибирской платформы. Особенностью граптолитового ОВ является изначально низкое содержание в нём водорода и высокое углерода по сравнению с альгинитовыми типами. Даже на градации МК¹₂ (обр. 13) Н/Сат = 0,58, тогда как в альготипах ОВ при аналогичной градации катагенеза это отношение почти в два раза выше (см. табл. 1). В апокатагенезе граптолитовое ОВ предстаёт наиболее обуглероженным и более других типов обеднённым водородом (обр. 16, табл. 1). В этом образце углерода больше, водорода - меньше и Н/Сат меньше даже по сравнению с ОВ карельского шунгита (см. табл. 1).

Особенности, наблюдаемые в ИК-спектрах, представленных в таблице 1 образцов нерастворимого органического вещества, связаны в значительной мере с колебаниями связей между атомами фуллереноподобного углерода. Это следует из сравнения показанных на рис. 4 ИК-спектров смесей КВг с образцами фуллерена С₆₀ (а), экстракта фуллеренсодержащей сажи (б) и керогена (в). Во всех этих спектрах наблюдается совокупность полос с максимумами около 1600, 1450, 1150, 750, 600 см⁻¹.

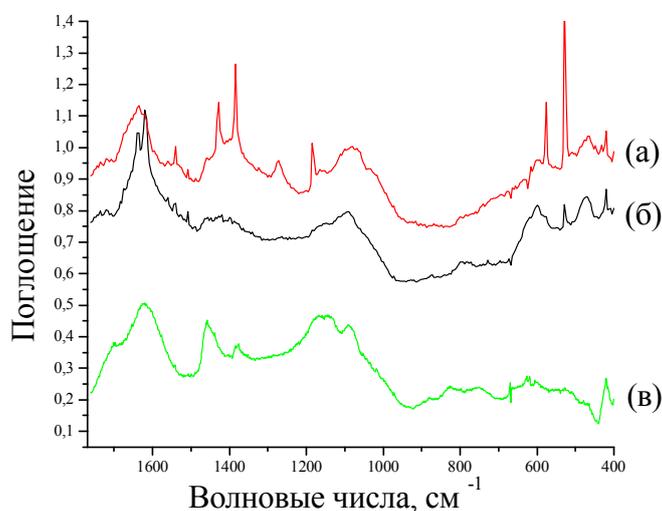


Рис. 4. ИК-спектры смесей КВг с фуллереном С₆₀ (а), с экстрактом фуллеренсодержащей сажи (б) и с образцом керогена- R_1 , МК¹₂ (в)

Аналогичную совокупность полос можно также увидеть в показанных на рис. 5 ИК-спектрах трех образцов керогенов (а, б, в) и образца твердого битума (г) (Сибирская платформа, R-PZ).

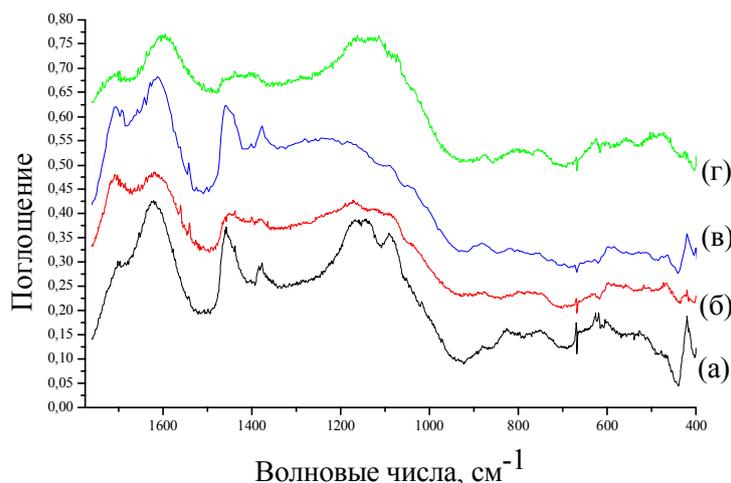


Рис. 5. ИК-спектры образцов керогена- R_1 , MK_2^1 (а), керогена- S_1 , MK_1 (б), керогена- R_2 , MK_2^1 (в) и твердого метаморфизованного битума (г). Сибирская платформа, рифей-палеозой

Выявленные особенности ИК-спектров образцов керогена, схожие со спектральными особенностями модельных фуллеренсодержащих образцов, обусловлены, на наш взгляд, значительным содержанием в керогене углеродного вещества со структурой близкой структуре фуллеренового углерода. Эти особенности в полной мере проявляются у сравнительно небольшой части (около 30%) исследованных образцов керогена, в большинстве же случаев (около 70%) они проявляются лишь частично.

Интерпретация ИК-спектров нерастворимого органического вещества затруднена тем, что в исследуемой спектральной области, помимо колебаний углеродного скелета, выявляются колебания других присутствующих в этом веществе атомов. В наибольшей степени это относится к колебаниям С-Н и С-О связей. В ряде случаев непосредственное наблюдение спектральных особенностей колебаний углеродного скелета – выделение полос, вызванных колебаниями С-С связей, – становится практически невозможным из-за того, что их интенсивность оказывается во много раз меньше интенсивности колебаний С-Н и С-О – связей.

Сравнительный анализ ИК-спектров образцов нерастворимого органического вещества позволил выявить зависимость ряда их спектральных характеристик от (1) биоценотического состава и (2) степени катагенетической преобразованности исходного органического вещества. Напомним, что исследовалось органическое вещество класса сапропелитов, т.е. оценивались биоценотические различия внутри этого класса. Эти различия оказались значимыми не только в отношении химического состава и степени преобразования

органического вещества, но и в отношении структурной организации его углеродной составляющей.

На рис. 6 показаны ИК-спектры четырех образцов нерастворимого органического вещества (4, 7, 13, 14), характеризующихся близкими градациями катагенеза (см. табл. 1) – от МК₂¹ до МК₅. При этом, показанные на рис. 6А и 6Б ИК-спектры образцов 4 и 7, являющихся представителями ОВ исключительно *фитопланктонной* природы, весьма заметно отличаются от показанных на рис. 6В и 6Г ИК-спектров образцов 13 и 14, существенная часть которых представлена *зоопланктоном* (граптолитами).

ИК-спектры, представленные на рис. 6А и 6Б содержат широкую интенсивную полосу в диапазоне 1750-1500 см⁻¹ с максимумом около 1625 см⁻¹; полосу в диапазоне 1480-1380 см⁻¹; широкую интенсивную полосу в диапазоне 1270-950 см⁻¹; с максимумом около 1140 см⁻¹; полосу в диапазоне 900-750 см⁻¹; полосу в диапазоне 650-500 см⁻¹ с максимумом около 600 см⁻¹.

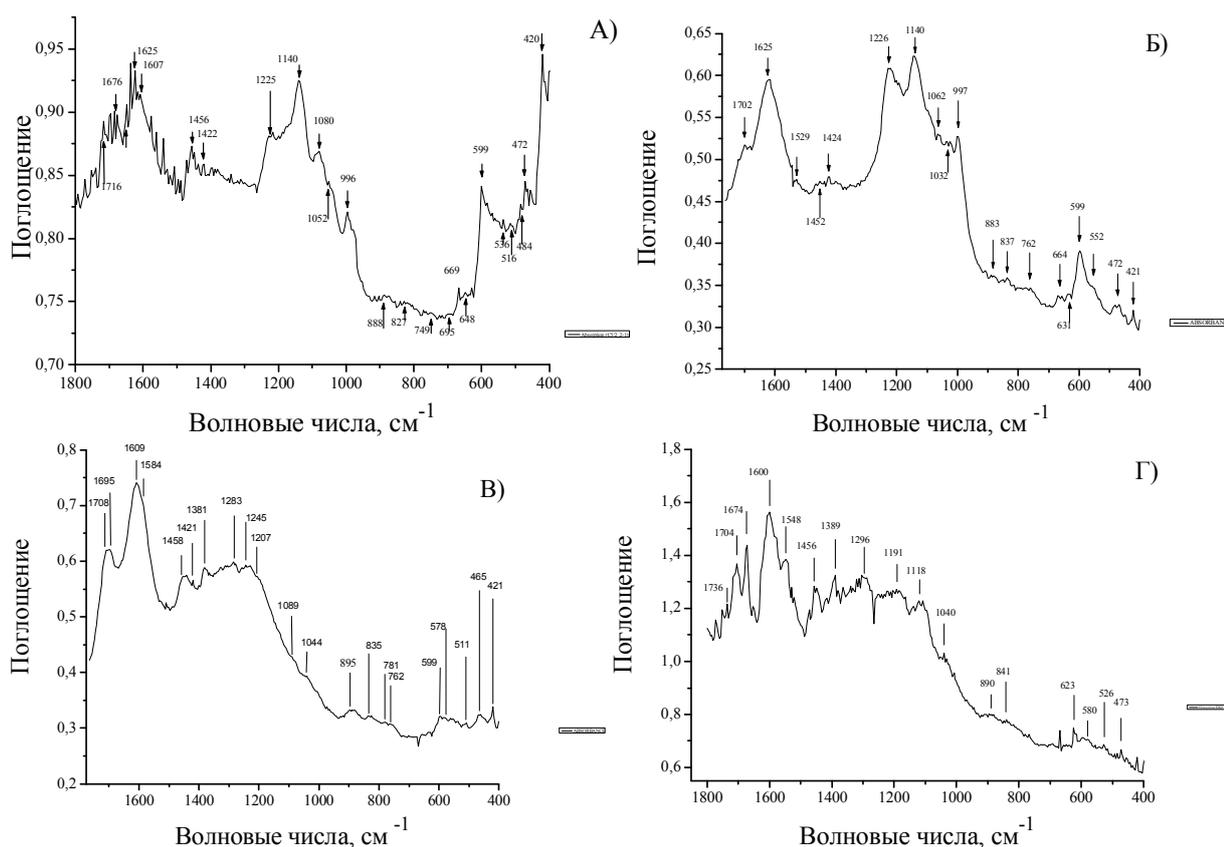


Рис. 6. ИК- спектры образцов НОВ, характеризующихся близкими градациями катагенеза, но различным биоценоотическим составом

А и Б образцы представлены фитопланктоном (обр. 4 и 7 из табл. 1); В и Г образцы представлены преимущественно зоопланктоном – граптолитами (обр. 13 и 14 из табл. 1).

ИК–спектры, представленные на рис. 6В и 6Г, содержат широкую интенсивную полосу в диапазоне 1750-1500 см⁻¹ с максимумом около 1609 см⁻¹; широкую интенсивную полосу в диапазоне 1480-950 см⁻¹ с максимумом около 1300-1290 см⁻¹; также полосу в диапазоне 900-750 см⁻¹; полосу в диапазоне 650-500 см⁻¹ с максимумом около 600 см⁻¹.

Из рис. 6 можно увидеть, что наблюдаемая в ИК–спектрах образцов фитопланктонной природы полоса с максимумом около 1140 см⁻¹, отсутствует в ИК–спектрах образцов зоопланктонной природы, а полоса с максимумом около 600 см⁻¹ в спектрах образцов фитопланктонной природы имеет значительно более высокую относительную интенсивность чем аналогичная полоса в спектрах зоопланктонной природы.

В случае, когда рассматриваемые образцы характеризуются близким *биоценотическим составом*, но *разной степенью катагенетической преобразованности*, наблюдается направленное изменение характеристик ИК-спектров по мере увеличения степени катагенеза нерастворимого органического вещества.

Для иллюстрации этого на рис. 7 - 9 приведены ИК–спектры 10 образцов НОВ сапропелитов преимущественно фитопланктонной и фитопланктонно-фитобентосной природы, характеризующихся различными градациями катагенеза и различной величиной атомного отношения водорода к углероду (Н/С ат). В зависимости от значений этих параметров, образцы, чьи спектры приведены на рис. 7 - 9, можно распределить на три группы (см. табл. 1).

Для образцов НОВ первой группы (образцы 1, 2, 9, 10 из табл. 1) градации катагенеза находятся в пределах МК₁ – МК₂, Н/Сат > 0,90. ИК- спектры этих образцов представлены на рис.7. Для образцов второй группы (образцы 3, 5, 6, 8 из табл. 1), ИК-спектры которых представлены на рис. 8, градации катагенеза находятся в пределах МК₃ – АК₁, 0,31<Н/Сат<0,59. Образцы НОВ третьей группы (образцы 11 и 12 из табл. 1) характеризуются градациями катагенеза от АК₂₋₃ до АК₃ и значениями Н/Сат<0,20. Их ИК-спектры представлены на рис. 9.

В представленных на рис. 7 ИК-спектрах первой группы образцов НОВ присутствуют следующие основные полосы:

- широкая интенсивная полоса с максимумом в области 1640-1590 см⁻¹;
- две менее интенсивные полосы с максимумами около 1460 и 1380 см⁻¹;
- широкая полоса с максимумом в области 1250-1130 см⁻¹;
- две группы менее интенсивных полос в спектральных областях 880-820 и 620-500 см⁻¹.

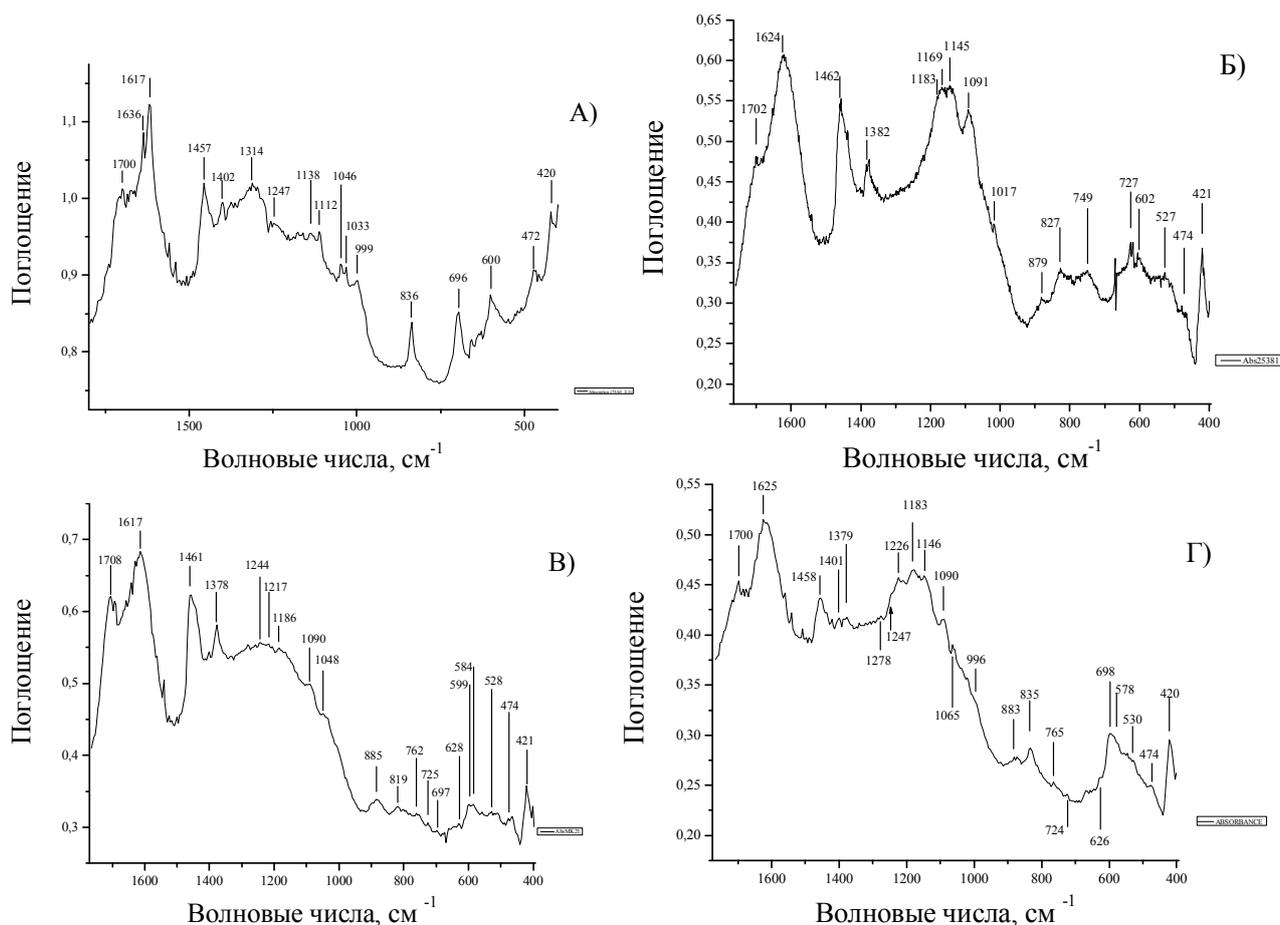


Рис. 7. ИК- спектры образцов НОВ фитопланктонной и фитопланктонно-фитобентосной природы, характеризующихся значениями Н/Сат > 0,90 и грациями катагенеза МК₁ - МК₂²: А - Н/Сат = 1,23; катагенез – МК₁ (обр. 1 из табл. 1); Б - Н/Сат = 1,10; катагенез - МК₂¹ (обр. 9 из табл. 1); В - Н/Сат = 1,02; катагенез - МК₂¹ (обр. 10 из табл. 1); Г - Н/Сат = 0,90; катагенез - МК₂² (обр. 2 из табл. 1)

ИК-спектры второй группы образцов НОВ представлены на рис. 8. Они отличаются от спектров первой группы отсутствием полос с максимумами около 1460 и 1380 см⁻¹, наблюдавшихся в ИК-спектрах образцов НОВ первой группы.

ИК-спектры третьей группы представлены на рис. 9. В отличие от спектров первой и второй групп, в них присутствуют только три малоинтенсивные полосы с максимумами около 1590, 1250 и 600 см⁻¹.

Аналогичный характер изменения спектральных характеристик в зависимости от грации катагенеза и величины отношения Н/Сат наблюдается и для ИК-спектров образцов НОВ сапропелитов преимущественно зоопланктонного происхождения, представленных на рис. 10 (обр. 13 - 16 из табл. 1).

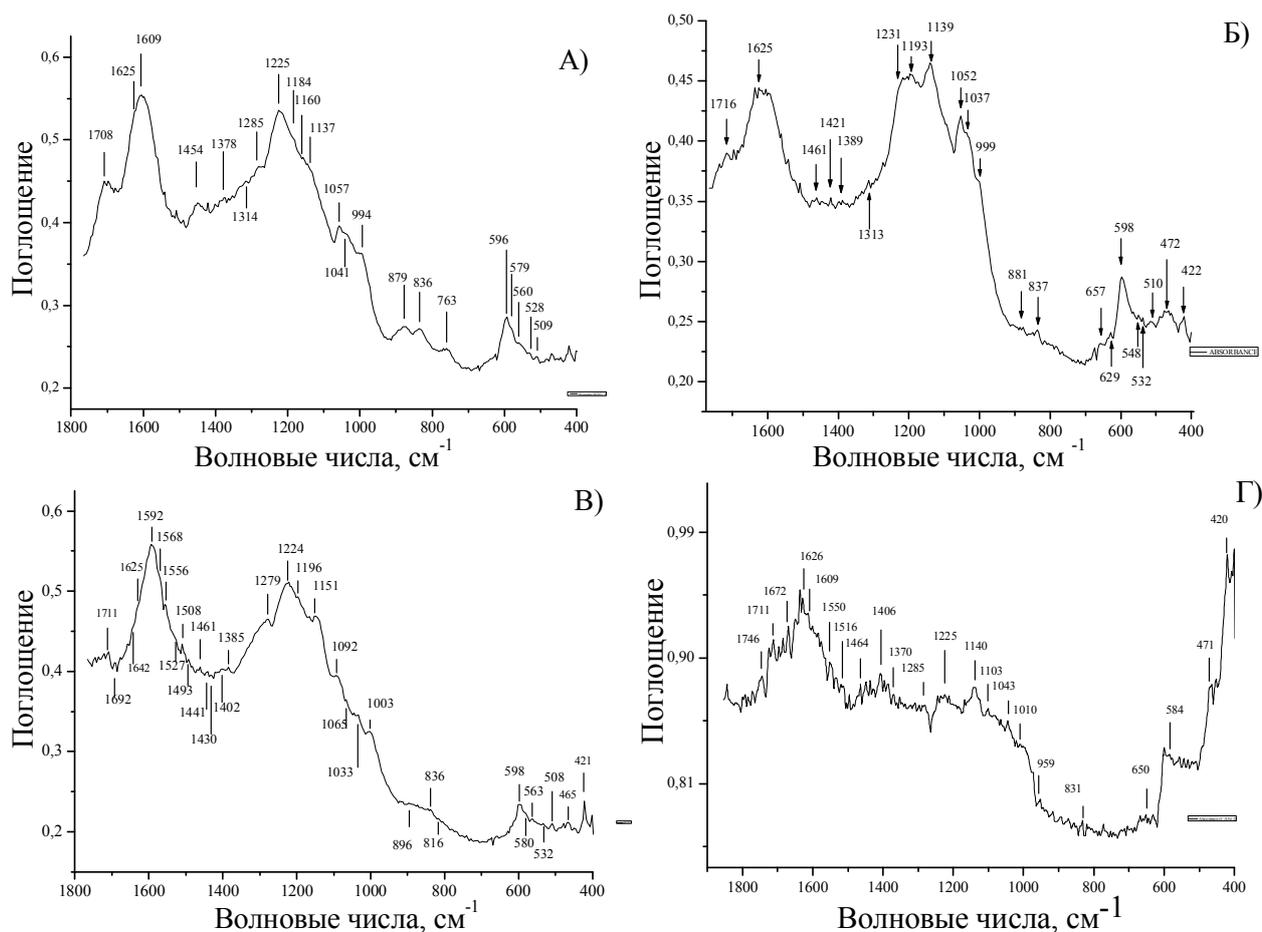


Рис. 8. ИК- спектры образцов НОВ фитопланктонной природы, характеризующихся значениями Н/Сат от 0,31 до 0,59 и градациями катагенеза МК₃ – АК₁

А - Н/Сат = 0,59, катагенез МК₃, (обр. 5 из табл. 1); Б – Н/Сат = 0,49, катагенез МК₃, (обр. 6 из табл. 1); В – Н/Сат = 0,32, катагенез АК₁, (обр. 8 из табл. 1); Г – Н/Сат = 0,56, катагенез МК₃/МК₄, (обр. 3 из табл. 1)

Таким образом, изменения зависящих от структуры углеродного компонента НОВ характеристик ИК-спектров образцов НОВ сапропелитов как фитопланктонного, так и зоопланктонного происхождения отчётливо коррелируют с изменениями их градации катагенеза и с величиной отношения водорода к углероду Н/Сат (табл. 1).

В табл. 2 приведены результаты рентгенографического изучения фазового состава 6 образцов НОВ (обр. 8-12, 17 из табл. 1). При этом примерно оценивались содержание аморфной фазы и степень упорядоченности углеродной фазы. Во всех образцах НОВ, степень катагенеза которых изменялась от МК₂¹ до АК₃ и АК₄, **надёжно определяется углеродная фаза**. В целом, видно (табл. 2), что по мере увеличения степени катагенеза (от МК₂¹ к АК₃ и АК₄) уменьшается содержание аморфной фазы (вплоть до ее исчезновения) и увеличивается степень упорядоченности (степень «графитизации») углеродной фазы.

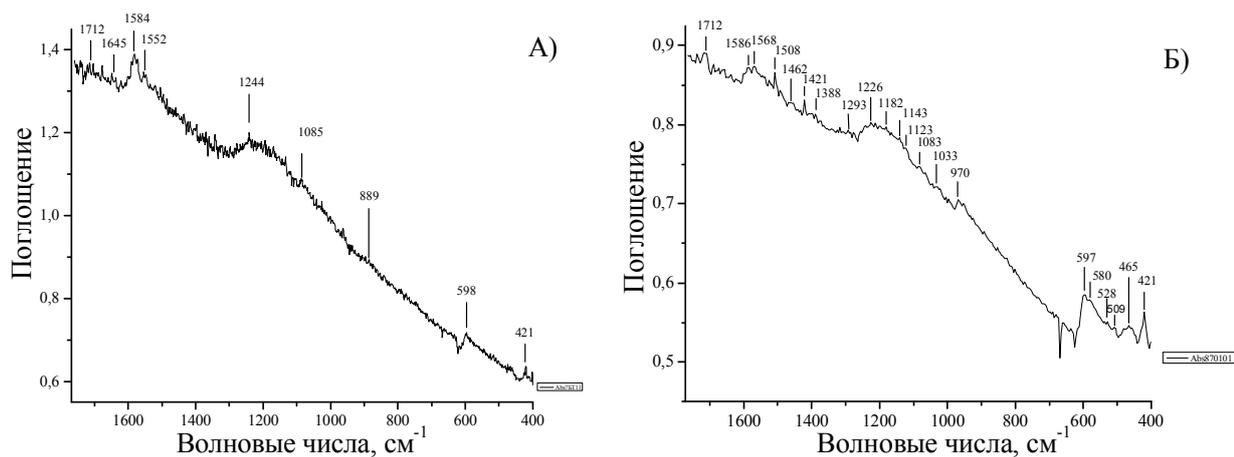


Рис. 9. ИК- спектры образцов НОВ фитопланктонно-фитобентосной природы, характеризующихся значениями $H/Cat < 0,20$ и грациями катагенеза от AK_{2-3} до AK_3
 А - $H/Cat = 0,18$, катагенез AK_3 , (обр. 11 из табл. 1); Б - $H/Cat = 0,16$; катагенез AK_3 , (обр. 12 из табл. 1).

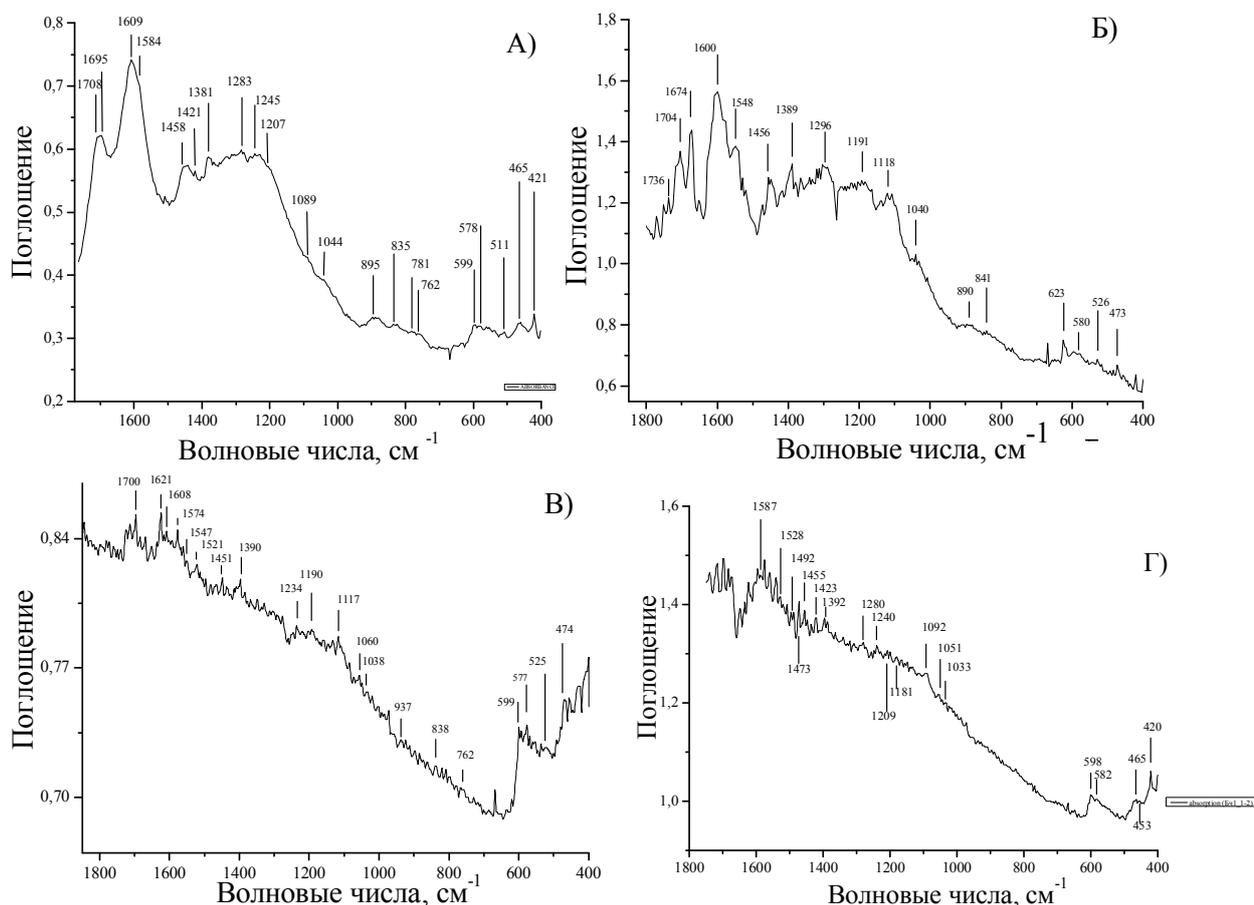


Рис. 10. ИК- спектры образцов НОВ преимущественно зоопланктонной природы, характеризующихся значениями H/Cat от 0,59 до 0,14 и грациями катагенеза $MK^1_2 - AK_3$:
 А - $H/Cat = 0,58$; катагенез – MK^1_2 ; (обр. № 13 из табл. 1); Б - $H/Cat = 0,30$; катагенез – MK_5 ; (обр. № 14 из табл. 1); В - $H/Cat = 0,31$; катагенез – MK_5 ; (обр. № 15 из табл. 1); Г - $H/Cat = 0,14$; катагенез – AK_3 . (обр. № 16 из табл. 1).

Таблица 2

Результаты рентгенографического анализа образцов керогена

№ п/п	№ обр. по табл.1	Геологический возраст/свита	Вмещающая порода	Градация катагенеза	Тип ОБ	Фазовый состав			
						Надежно определяется	Следы	Аморфная фаза, по-видимому, органика	Упорядоченность углеродной фазы
1	9	R ₁ Усть-Ильинская	Аргиллит	МК ₂ ¹	ФП-ФБ	Углеродная фаза Пирит FeS ₂ Сомольнокит FeSO ₄ ·H ₂ O	Отсутствуют	Много	Отсутствует
2	10	R ₂ Малгинская	Мергель	МК ₂ ¹	ФП-ФБ	Углеродная фаза Пирит FeS ₂	Отсутствуют	Очень много	Отсутствует
3	8	D _{2g} Юктинская	Известняк глинистый	АК ₁	ФП	Углеродная фаза	Тальк Mg ₃ [Si ₄ O ₁₀](OH) ₂ Бемит AlOOH	Заметные количества	Значительная
4	12	R ₂ ?	Аргиллит	АК ₃	ФП	Углеродная (возможно, графитовая) фаза Пирит FeS ₂ Тальк Mg ₃ [Si ₄ O ₁₀](OH) ₂ Сомольнокит FeSO ₄ ·H ₂ O	Отсутствуют	Не выявляется	Незначительная
5	11	R ₃ Улунтуйская	Известняк	АК ₃	ФП	Углеродная (графитовая) фаза	Пирит FeS ₂	Не выявляется	Очень сильная
6	17 Шунгит-3	PR ₁	Шунгит	АК ₄	ФП	Углеродная (графитовая) фаза Бемит AlOOH	Отсутствуют	Не выявляется	Очень сильная

Обозначения: ФП – фитопланктон, ФБ – фитобентос, МК – мезокатагенез, АК – апокатагенез

Эти результаты достаточно удовлетворительно согласуются с данными ИК-спектроскопии, несмотря на то, что, на данном этапе рентгенографического исследования оценивалась только степень упорядоченности структуры углеродной фазы ОВ, но не оценивалась ее «природа» (графитовая, неграфитовая, фуллереноподобная). В образцах органического вещества на основе фитопланктона (ФП) и фитопланктона-фитобентоса (ФП-ФБ) упорядоченность углеродной фазы методом рентгенографии выявляется на подстадии катагенеза АК, тогда как по данным ИК-спектроскопии упорядоченность углеродной фазы (в виде фуллереноподобного углерода) намечается уже в середине подстадии мезокатагенеза МК – на этапе главной фазы нефтеобразования (ГФН).

ВЫВОДЫ

Полученные результаты позволяют считать, что:

1. Содержание и особенности структуры обуглероженного компонента НОВ сапропелитов отражаются в особенностях ИК-спектров их образцов. В частности, эти особенности являются признаком присутствия углерода с неграфитовой структурой в составе НОВ.

2. Содержание и особенности структуры обуглероженного компонента образцов НОВ, выявляемые на основе их ИК-спектров, зависят от состава исходного ОВ и степени его катагенеза, в частности:

- относительное содержание обуглероженного компонента в составе НОВ увеличивается по мере увеличения степени катагенетической преобразованности ОВ;

- рост содержания обуглероженного компонента НОВ по мере роста его катагенеза зависит от состава исходного ОВ: обуглероженность НОВ преимущественно зоопланктонной природы заметно выше, а содержание углерода с неграфитовой структурой – ниже, чем у НОВ, преимущественно фитопланктонной природы, находящегося на аналогичной стадии катагенеза.

3. Сопоставление данных ИК-спектроскопии с данными рентгеноструктурного анализа исследованных образцов НОВ позволяет предположить наличие двух видов структурной упорядоченности углеродного компонента НОВ:

- начиная с градации катагенеза МК²₁ и до АК - упорядоченность на молекулярном уровне);

- начиная с градации катагенеза АК – упорядоченность на кристаллическом уровне.

Отсюда становится понятной перспективность совместного использования спектроскопических (ИК-спектроскопия) и дифракционных (порошковая рентгенография)

методов, а также оригинальных подходов (модельные смеси) для дальнейшего изучения особенностей строения, состава и преобразования органического вещества сапропелитов.

Авторы благодарят В.Б. Трофимова за участие в проведении рентгенографических экспериментов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ. Номер проекта 04-05-64917.

Литература

Баженова Т.К., Суханов А.А. Дивергенция катагенетического преобразования ОВ и генезис неграфитовых форм углерода // Матер. межд. конф.: Фундаментальный базис новых технологий нефтяной и газовой промышленности. - М. - 2007. - С. 26-27.

Баженова, Т.К., Суханов А.А. Конвергенция структуры углерода первичного и миграционного ОВ осадочных пород (по данным ИК-спектроскопии) // Новые идеи в геологии и геохимии нефти и газа. Нефтегазоносные системы осадочных бассейнов: Материалы восьмой международной конференции. – ГЕОС. - 2005. - С. 438-440.

Суханов А.А. Кочнев И.Н. ИК-спектроскопический критерий присутствия фуллереновых кластеров C_{60} в минеральных образцах // Тезисы 4 межд. симп.: Фуллерены и атомные кластеры (IWFAC'99). 4 – 8 октября 1999, Санкт-Петербург. – СПб. – 1999. - С. 327.

Суханов А.А. Кочнев И.Н. ИК-спектроскопический критерий присутствия фуллеренов в минеральных образцах // Труды Конгресса-98: Фундаментальные проблемы естествознания. - Санкт-Петербург. - 2000 - т. 2 - С. 148-158.

Суханов А.А., Резников В.А. Влияние твердофазного взаимодействия в системе фуллерит–галогенид щелочного металла на оптически детектируемые колебательные состояния C_{60} // Письма в ЖТФ. - 1999. - Т. 25. - Вып. 9. - С. 56-62.

Buseck, P.R., Tsipursky, S.J., Hettich, R. Fullerenes from the geological environment // Science. - 1992. - Vol. 257. -- № 5067. - P. 215-217.

Shuichi Osawa, Jun Onoe, Kazuo Takeuchi. Coalesced C_{60} molecules in toluene under ultrahigh pressure // Fullerene Science and Technology. - 1998. - 6 (2). - P. 301-308.

Ya-Ping Sun, Bin Ma, Bunker C.E., Bing Liu. All-Carbon Polymers (Polyfullerenes) from Photochemical Reactions of Fullerene Clusters in Room-Temperature Solvent Mixtures // J. Am. Chem. Soc. - 1995. – 117. - P. 12705-12711.

Рецензент: Белецкая Светлана Николаевна, доктор геолого-минералогических наук.

Sukhanov A.A., Bazhenova T.K.

All-Russia Petroleum Research Exploration Institute (VNIGRI), St. Petersburg, Russia ins@vnigri.ru

Kotelnikova E.N.

St.-Petersburg State University, Geological Faculty, St. Petersburg, Russia elena@ek7740.spb.edu.

STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF A CARBONIC COMPONENT OF SAPROPELITE KEROGEN: DEPENDENCE ON THE BIOCOENOSIS TYPE OF ORIGINAL ORGANIC MATTER AND THE DEGREE OF ITS CATAGENESIS

In using the methods of IR-spectroscopy and X-ray diffraction, the dependence of structural characteristics of a carbonic component of sapropelite kerogen on the composition of original organic matter and the degree of its catagenesis is established. The obtained experimental data are indicative of the presence of non-graphitic carbon in the studied samples of kerogen. On this basis, the relative content of graphitic and non-graphitic carbon may be a key parameter of the structure of kerogen carbonic matter. Its dependence on the composition of original organic matter and the degree of its catagenesis makes this parameter useful in estimating the petroleum potential of sedimentary rocks.

Key words: organic matter of rocks, kerogen, catagenesis, structure of carbonic matter, non-graphitic carbon, IR-spectroscopy, X-ray diffraction.

References

Baženova T.K., Suhanov A.A. Divergenciâ katagenetičeskogo preobrazovaniâ OV i genezis negrafitovyh form ugleroda // Mater. mežd. konf.: Fundamental'nyj bazis novyh tehnologij neftânoj i gazovoj promyšlennosti. - M. - 2007. - S. 26-27.

Baženova, T.K., Suhanov A.A. Konvergenciâ struktury ugleroda pervičnogo i migracionnogo OV osadočnyh porod (po dannym IK-spektroskopii) // Novye idei v geologii i geohimii nefti i gaza. Neftegazonosnye sistemy osadočnyh bassejnov: Materialy vos'moj meždunarodnoj konferencii. – GEOS. - 2005. - S. 438-440.

Suhanov A.A. Kočnev I.N. IK-spektroskopičeskij kriterij prisutstviâ fullerenovyh klasterov S60 v mineral'nyh obrazcah // Tezisy 4 mežd. simp.: Fullereny i atomnye klastery (IWFAC'99). 4 – 8 oktâbrâ 1999, Sankt-Peterburg. – SPb. – 1999. - S. 327.

Suhanov A.A. Kočnev I.N. IK-spektroskopičeskij kriterij prisutstviâ fullerenov v mineral'nyh obrazcah // Trudy Kongressa-98: Fundamental'nye problemy estestvoznaniâ. - Sankt-Peterburg. - 2000 - t. 2 - S. 148-158.

Suhanov A.A., Reznikov V.A. Vliânie tverdogaznogo vzaimodejstviâ v sisteme fullerit–galogenid šeločnogo metalla na optičeski detektiruemye kolebatel'nye sostoâniâ S60 // Pis'ma v ŽTF. - 1999. - T. 25. - Vyp. 9. - S. 56-62.