

УДК 552. 57

ЭВОЛЮЦИЯ СИНГЕНЕТИЧЕСКОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ПАЛЕОЗОЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЯХ ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЧАСТИ ВОЛГО-УРАЛЬСКОЙ АНТЕКЛИЗЫ

Р.Р. Хасанов, А.А. Галеев

Аннотация

Лабораторными методами анализа прослежена изменчивость свойств концентрированной и рассеянной форм органического вещества в палеозойских отложениях центральной части Волго-Уральской антеклизы. Установлено, что степень метаморфизации органического вещества пород в целом возрастает с возрастом и глубиной погружения пород, но зависит также от его исходной природы и условий седиментации, которые различаются для осадков разных периодов палеозоя.

Ключевые слова: палеозой, эволюция, органическое вещество, осадочная формация, угли, доманикиты, метаморфизм углей, метод электронного парамагнитного резонанса.

1. Введение и постановка задачи

Важнейшим компонентом осадочных пород является отлагающееся вместе с осадками органическое вещество (ОВ). В палеозойских осадочных формациях Волго-Уральского региона наибольшие концентрации ОВ отмечены на трех стратиграфических уровнях: они связаны с отложениями девона, карбона и перми. В эти периоды образовались девонская, каменноугольная, пермская угленосные формации и пространственно ассоциирующие с ними морские отложения – черносланцевая (доманиковая) в девоне и сероцветная (горизонт лингуловых глин) в перми, также содержащие в повышенных количествах ОВ.

Причина обогащения морских осадочных пород ОВ остается дискуссионной. Исходя из палеогеографической обстановки в период формирования девонских доманикитов и пермских лингуловых глин, наиболее предпочтительной выглядит гипотеза Я.Э. Юдовича [1]. По его мнению, образование черносланцевых отложений может быть связано с гумидизацией климата, что привело к заболачиванию побережья и поступлению в мелководный бассейн обогащенных органикой болотных вод. Это способствовало увеличению биопродуктивности поверхностных вод бассейна, снижению скорости минеральной терригенной седиментации и накоплению ОВ в придонном осадке. Пространственное и стратиграфическое соседство угленосных и черносланцевых отложений, обусловленное спецификой климатических изменений, имеет большое значение для реконструкции условий осадконакопления.

Изучение ОВ и характера его изменений позволяет решать вопросы генезиса и эволюции осадочных пород. Высокую информативность в изучении природных органических веществ показал метод электронного парамагнитного резонанса.

нанса (ЭПР) [2–4]. Применение метода ЭПР при исследовании ископаемого органического вещества основано на анализе парамагнитных углеродных радикалов, сопровождающих процессы деполимеризации и реполимеризации его молекулярной структуры, начиная с ранних стадий разложения [5] и заканчивая продуктами высоких стадий метаморфизации. Аналогичные процессы протекают и при высокотемпературном воздействии на органическое вещество в лабораторных условиях. В общем случае при метаморфизации ОБ концентрация этих углеродных радикалов последовательно увеличивается [5], достигает некоторого максимума на апоантрацитовый стадии [3, 4], а затем уменьшается до нуля на высших стадиях метаморфизации. Таким образом, допуская, что термическое воздействие на ОБ в грубом приближении моделирует процесс его природной метаморфизации [4], нагрев в лабораторных условиях можно использовать в качестве «метода добавок» при анализе степени метаморфизации ОБ. Увеличение (уменьшение) интенсивности линий ЭПР углеродных радикалов в образцах при этом указывает на восходящую (нисходящую) стадию метаморфизации ОБ. Метаморфизация органики сопровождается упрощением ее состава и снижением ее влияния на окружающие осадки [6].

Сложность петрографического состава углей предопределяет многокомпонентность в их спектре ЭПР. В зависимости от содержания различных мацералов и степени метаморфизации углей их спектр ЭПР представляет собой суперпозицию одиночных линий, различающихся шириной ($\Delta H \sim 0.1 \div 1$ мТл), положением ($g \sim 2.0027 \div 2.0042$), формой (гауссова или лоренцева) и поведением при термохимических обработках [3].

В отличие от углей, для рассеянного ОБ в зависимости от фациальных условий формирования осадков по парамагнитным свойствам выделяются три характерных типа. Линия ЭПР рассеянного ОБ преимущественно растительного происхождения в палеозойских породах характеризуется своим положением в спектре при $g = 2.0031 \div 2.0038$ и шириной $\Delta H = 0.5 \div 0.7$ мТл. Однако по условиям наблюдения его можно грубо разделить на 2 типа [7]: ОБ I – сигнал регистрируется уже в исходных образцах, а его интенсивность определяется концентрацией и степенью преобразованности ОБ; ОБ II – сигнал регистрируется только после предварительного нагрева в диапазоне 200–400 °С, что свидетельствует о низкой степени метаморфизации. Для рассеянного ОБ животного происхождения в изучаемых породах (ОБ III) характерна линия в спектре ЭПР с параметрами $g = 2.0027 \pm 0.0001$ и $\Delta H \sim 0.1 \div 0.2$ мТл, которая наблюдается только после нагрева образцов в диапазоне 400–700 °С [7].

Основной целью данной работы является выявление изменчивости парамагнитных свойств концентрированной и рассеянной форм ОБ в палеозойских отложениях центральной части Волго-Уральской антеклизы, отличающихся условиями седиментации и литогенеза.

2. Объекты и методы исследований

Объектами исследования послужили обогащенные органикой породы морского (доманикиты и лингуловые глины) и континентального (раннекаменноугольные и пермские угли) происхождения.

Черносланцевые отложения (доманикиты) представляют собой кремнисто-карбонатно-глинистые образования, содержащие повышенные относительно других пород количества ОВ (от 1 до 25 ÷ 30%) и фосфора. Отложения доманиковой фации встречаются в саргаевском, мендымском и семилукском (доманиковом) горизонтах. Схема их распространения приведена на рис. 1. Нами изучены доманикиты 2-х типов (глинисто-карбонатные и глинисто-кремнистые), отобранные из нефтеразведочных скважин в пределах Мелекесской впадины (территория Татарстана). Глубина залегания отобранных 8 образцов варьирует от 1640 до 1946 м.

Раннекаменноугольные (визейский ярус) угли гумусовые, каменные (марка Д), участками обладают свойствами бурых (БЗ) и характеризуются невысокой зольностью (15 ÷ 26%). Угольные залежи распространены на востоке Татарстана (рис. 2). Глубина залегания пластов меняется в пределах 900–1400 м.

Пермские угли (казанский ярус) гумусовые, бурые (Б1). В неизменном виде они черные, матовые, полуматовые с зольностью (24 ÷ 45%). Неизменные разности встречаются лишь на глубине не менее 15 м. Образцы отбирались из углепроявлений в естественных обнажениях на востоке Татарстана (рис. 2). Угли превращены в углисто-глинистую массу и представляют собой окисленные (выход гуминовых кислот до 66%) и высокоминерализованные образования (зольность 50 ÷ 80%).

Сероцветные (лингуловые) глины залегают в подошве казанского яруса. Они характеризуются содержанием углефицированного ОВ ($C_{орг} \sim 1 \div 5\%$). Угlistый материал находится на низкой (буроугольной) стадии метаморфизма и представлен фюзенизированными (инертинитовыми) и витренизированными (гелифицированными) растительными остатками и растворимыми соединениями, изначально входившими в состав липоидных микрокомпонентов смол. Отбор образцов производился из естественных обнажений, расположенных по правому борту р. Мелля (восток Татарстана). Методом ЭПР исследовано 45 образцов.

Вещественный состав исследуемых образцов изучался стандартными оптико-микроскопическими методами в проходящем и отраженном свете с использованием результатов рентгенофазового анализа. Измерение отражательной способности витринита производилось в ВНИГРИуголь (Ростов-на-Дону). Для ЭПР-исследований были выделены витринитовая и инертинитовая компоненты углей.

Спектры ЭПР записывались с порошковых навесок 20–40 мг на спектрометре ПС100.Х с рабочей частотой 9.2 ГГц. Температурная обработка образцов проводилась в течение 30 мин на воздухе в печи типа СУОЛ при 350 и 600 °С. Для определения концентрации радикалов интенсивность спектральных линий, измеренная методом двойного интегрирования первой производной сигнала ЭПР, нормировалась к линии внутреннего эталона (монокристалл рубина) и приводилась к весу образца.

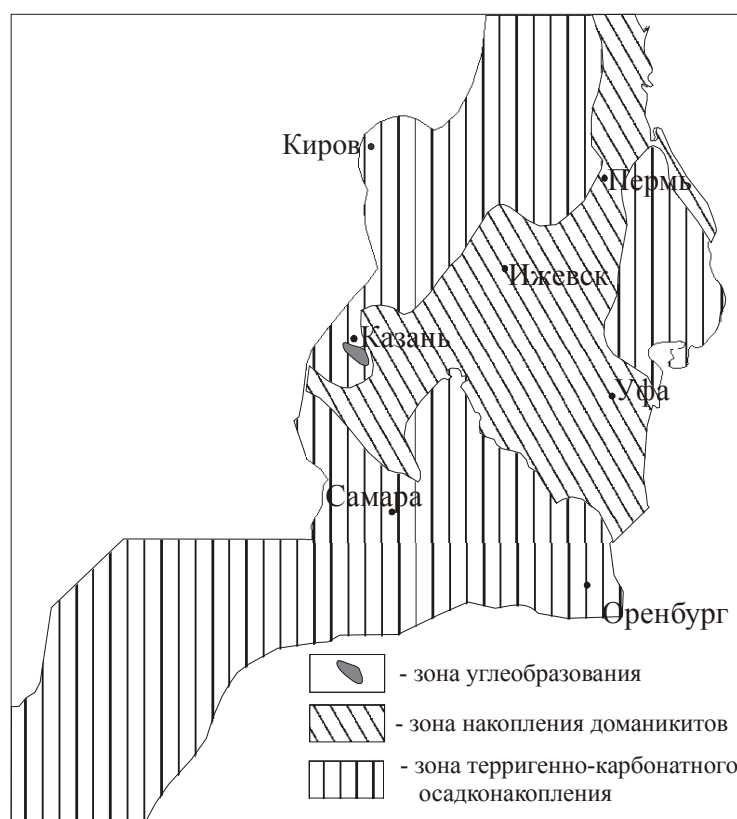


Рис. 1. Схема распространения угленосных и сланценосных отложений на востоке Восточно-Европейской платформы. По материалам А.П. Блудорова (1964), М.М. Алиева и др. (1978)

3. Результаты и их обсуждение

Как показывают проведенные исследования, в палеозойских отложениях Волго-Уральского региона присутствуют все перечисленные типы ОВ, а их соотношения носят закономерный характер, связанный с особенностями отложения и последующего преобразования осадков. На рис. 3 приведены типичные спектры ЭПР исходных и прогретых образцов исследуемых пород, иллюстрирующие многокомпонентность ОВ в обогащенных органикой отложениях верхнего палеозоя.

В девонском периоде накопление гумусового вещества ввиду незначительного распространения наземной растительности ограничивалось преимущественно участками прибрежной суши (паралическое угленакопление). В большей степени накопление ОВ происходило в мелководно-морских условиях, где в результате отложения насыщенных органикой илов формировались кремнисто-карбонатно-глинистые образования – доманикиты. Содержание ОВ в них колеблется по разным оценкам в пределах $1 \div 36\%$ (почти всегда более 1%). Рассеянное ОВ доманикитов относится в основном к классу сапропелитов, иногда к смешанному типу – группе сапропелито-гумитов – гумито-сапропелитов [8]. По данным ЭПР, в доманикитах фиксируется присутствие органики всех трех

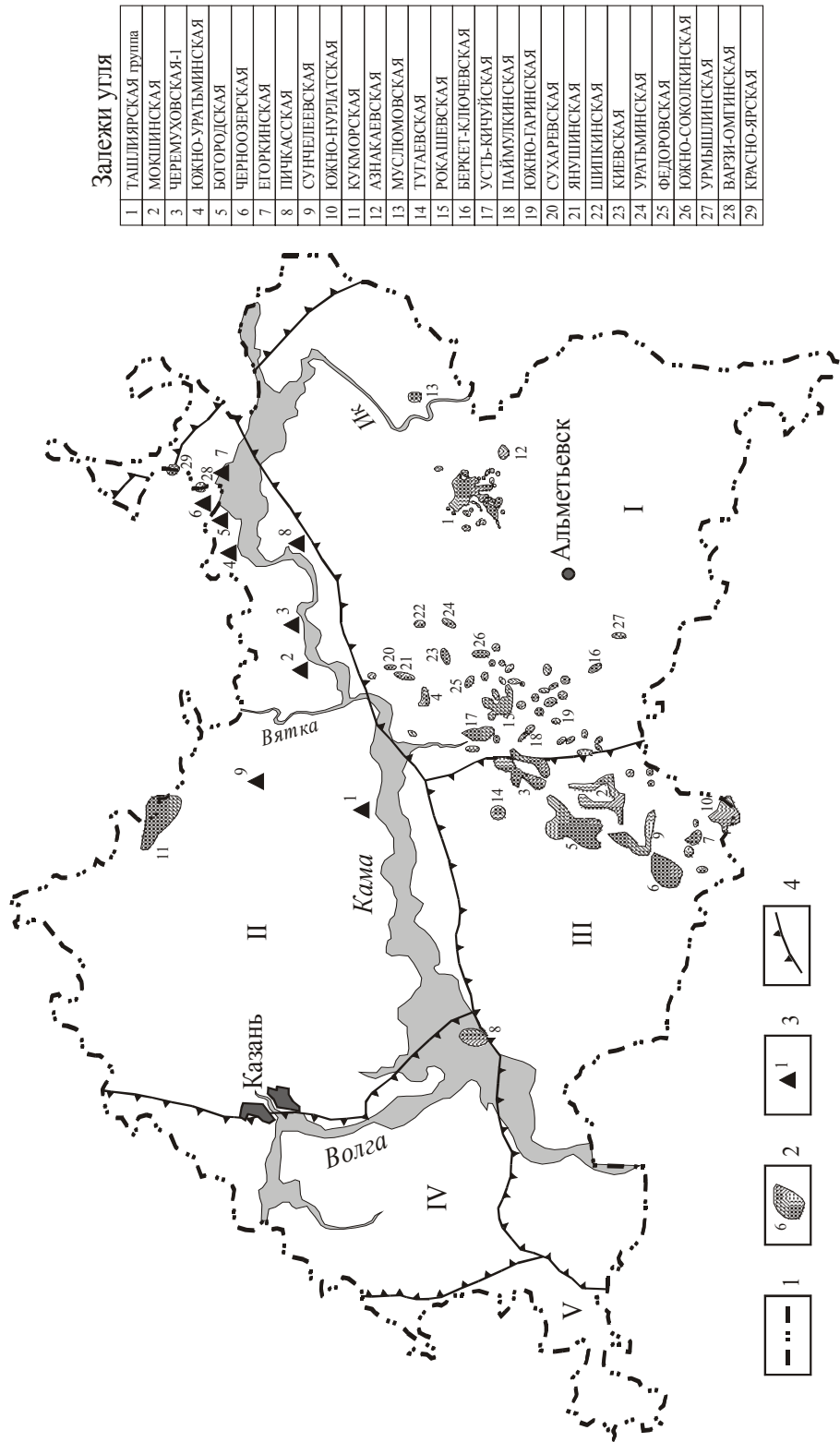


Рис. 2. Схема размещения угольных залежей на территории Республики Татарстан [6]: 1 – административные границы РТ; 2 – визейские залежи угля (1–29); 3 – пермские угленосности (1 – Берсутское, 2 – Сентяское, 3 – Танайкинское, 4 – Бияжикское, 5 – Ижевское, 6 – Голлошурминское, 7 – Варзи-Омгинское, 8 – Набержно-Челнинское, 9 – Таканышское); 4 – границы тектонических элементов (I – Южно-Татарский свод, II – Северо-Татарский свод, III – Мелекесская впадина, IV – Казанско-Кировский прогиб, V – Токмовский свод)

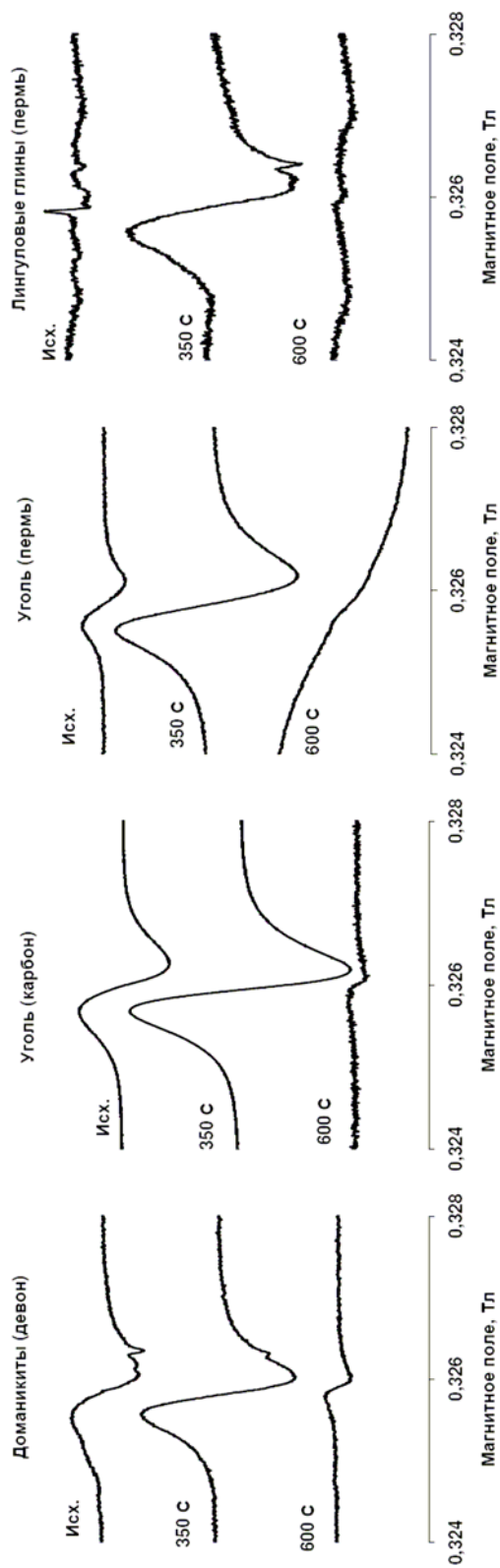


Рис. 3. Изменения спектров ЭПР углеродных радикалов в осадочных породах верхнего палеозоя, обогащенных органическим веществом. Узкие и слабые линии в спектрах образцов доманикитов (обр. 33 из скв. № 986) и лингуловых глин (обр. 010/176) обусловлены радиационными центрами в минералах кварца и кальцита из вмещающей породы. Спектры ЭПР ископаемых углей раннекаменноугольного (обр. 959/24) и пермского (1-01/9) возрастов приведены по витринитовым составляющим

указанных выше типов (рис. 3). Во всех исследованных образцах преобладает достаточно сильно углефицированная органика растительного ряда, концентрация ОВ III в них невелика. Сигнал углеродного радикала растительного ряда наблюдается в исходных образцах. Его интенсивность, как правило, увеличивается после нагрева образцов при 350 °С, но не более, чем в 2 раза. Это указывает на то, что углистое вещество доманикитов не достигло максимума радикалообразования и продолжает находиться на восходящей стадии метаморфизации. По данным [9], постседиментационные преобразования доманикитов средне-франского подъяруса (саргаевский, мендымский, доманиковый горизонты) на юге Татарстана в Мелекесской впадине (скв. 34) достигают градаций мезокатагенеза МК₁ по углепетрографической шкале [10], причем к северу в зоне Камско-Кинельских прогибов степень преобразования органического вещества ниже МК₁. Отметим, что девонские угли относятся к марке Д, что соответствует началу мезокатагенеза.

В каменноугольном периоде накопление концентрированного ОВ связано с визейским угленакоплением в понижениях на поверхности турнейского карбонатного фундамента. По своей природе визейские угли относятся к гумитам, то есть образовались из остатков высшей наземной растительности. В ходе постседиментационных изменений они метаморфизованы до бурогоугольной (БЗ) и каменноугольной (Д) стадии, что соответствует границе раннего и среднего катагенеза (ПК₃ – МК₁ [10]). В угольных бассейнах региональный метаморфизм проявляется в закономерном росте метаморфизма угля со стратиграфической глубиной. Метаморфизм визейских углей рассматриваемой территории характеризуется вертикальной и латеральной неоднородностью, фиксируемой по изменению показателя отражения витринита (R_0). Его значения варьируют в диапазоне от 0.44 до 0.73% [11]. При этом отчетливо прослеживаются две тенденции: субширотная и субмеридиональная. Метаморфизм углей слабо снижается по мере удаления от центральной части Южно-Татарского свода к Мелекесской впадине и зоне Камско-Кинельских разломов (субширотная) и повышается в южном направлении (субмеридиональная) от Красно-Ярской залежи (1059–1086 м) к Южно-Нурлатской (1369–1442 м) по мере увеличения глубины залегания пластов. Субширотная метаморфическая зональность визейских углей может быть обусловлена повышенным тепловым фоном в центральной части Южно-Татарского свода [12]. Витринит углей карбона имеет максимальную среди исследованных образцов концентрацию углеродных радикалов $N = 1.5 \cdot 10^{19}$ спинов на грамм образца (сп/г) с параметрами спектра ЭПР $g = 2.0034$ и $\Delta H = 0.6$ мТл. В инертините спектр менее интенсивный и имеет несколько отличающиеся параметры $g = 2.0031$ и $\Delta H = 0.45$ мТл ($N = 1.0 \cdot 10^{19}$ сп/г). После нагрева концентрация углеродных радикалов в витрините возрастает в 2 раза, а в инертините уменьшается до $N = 0.7 \cdot 10^{19}$ сп/г. После 600 °С нагрева в этих мацералах наблюдается слабый сигнал ОВ III: $N = 3 \cdot 10^{17}$ сп/г в витрините и $N = 2 \cdot 10^{17}$ сп/г в инертините.

В пермских отложениях скопления ОВ связаны с морской сероцветной формацией и прибрежными угленосными отложениями. Одним из главных литофациальных элементов морской сероцветной формации являются байтуганские «лингуловые глины». По данным [13], содержание $C_{орг}$ в лингуловых гли-

нах Татарии колеблется от 1.0 до 3.8% и увеличивается при движении с запада на восток. Для лингуловых глин характерно отсутствие или очень низкие концентрации углеродных радикалов в исходных образцах. После нагрева при 350 °С отчетливо наблюдается сигнал ЭПР с параметрами $g = 2.0031$ и $\Delta H = 0.65$ мТл. Как показывают проведенные ЭПР-исследования, ОВ лингуловых глин представлено преимущественно остатками растительного (гумусового) происхождения, что может быть связано с их привносом в составе континентального стока. Угlistое вещество представлено фюзенизированными (инертинитовыми) и витринизированными (гелифицированными) растительными остатками, а также растворимыми соединениями, изначально входившими в состав липоидных микрокомпонентов смол. Угlistый материал находится на низкой (буроугольной) стадии метаморфизма. По спектрам ЭПР фиксируется присутствие всех трех типов ОВ с преобладанием ОВ I и ОВ II. Пермские угли отличаются от углей карбона по спектрам ЭПР углеродных радикалов более высокими значениями параметра g и существенно меньшей концентрацией в исходных образцах: $g = 2.0038$, $\Delta H = 0.54$ мТл и $N = 1.7 \cdot 10^{18}$ сп/г для витринита; $g = 2.0034$, $\Delta H = 0.43$ мТл и $N = 5.8 \cdot 10^{17}$ сп/г для инертинита. В отличие от раннекарбонных углей после нагрева при 350 °С концентрация углеродных радикалов существенно возрастает (в 12 раз для витринита и в 3 раза для инертинита), что с учетом аналогичного поведения при нагреве лингуловых глин свидетельствует о меньшей степени метаморфизации ОВ пермских отложений в целом по сравнению с ОВ девона и карбона. Постседиментационные преобразования пермских отложений по совокупности признаков (слабая литификация, низкая степень углефикации органического вещества – Б1 и др.) соответствуют началу раннего катагенеза (ПК₁).

Заключение

В палеозойских отложениях Волго-Уральского региона отмечается повышение степени преобразованности ОВ с глубиной залегания, что, очевидно, связано с увеличением температуры и давления. В то же время существуют различия в степени преобразованности ОВ морских и континентальных отложений, накопление которых происходило в различных окислительно-восстановительных условиях. Проведенные исследования позволили установить, что органика, захороненная в континентальных условиях (угли), характеризуется более высокой степенью метаморфизации вследствие ее более высокой изначальной окисленности.

В исследованных углях установлено закономерное изменение концентрации парамагнитных центров в зависимости от степени их метаморфизма. В пермских углях концентрация парамагнитных центров при нагревании до 350 °С увеличивается в существенно более высокой степени по сравнению с раннекарбонными углями, в которых было отмечено даже уменьшение (инертинит) концентрации радикалов. По всей видимости, это связано с относительно низким метаморфизмом пермских углей (бурые марки Б1) и, как следствие, их более высоким резервом в отношении генерации радикалов, выявляемом при нагревании. Появление в раннекарбонных углях при нагревании до 600 °С сиг-

нала ОВ III, не отмеченного в пермских, может быть обусловлено более сложным составом исходного ОВ или более глубокой метаморфизацией углей карбона, сопровождающейся обогащением ароматической фазой.

Выявлена латеральная неоднородность степени преобразованности ОВ, связанная с различной глубиной погружения осадков и неоднородностью геотермического режима в районе. Установлено, что степень метаморфизации органического вещества пород в целом возрастает с возрастом и глубиной погружения пород, но зависит также от его исходной природы и условий седиментации, которые различаются для осадков различных периодов палеозоя.

Summary

R.R. Khasanov, A.A. Galeev. The Evolution of Syngenetic Organic Matter in Paleozoic Deposits in the Central Part of the Volga-Ural Antecline.

The article reveals the variability of properties for concentrated and dispersed forms of fossil organic matter in Paleozoic deposits of the central part of Volga-Ural antecline traced by laboratory measurements. The rock organic matter maturation stage is generally stated to increase with age and burial depth, but varies depending on its original nature and sedimentation environment.

Key words: Paleozoic, evolution, organic matter, sedimentary formation, coal, domanicites, coal metamorphism, electronic paramagnetic resonance.

Литература

1. Юдович Я.Э. Генезис юрских горючих сланцев: концепция, развитая в институте геологии Коми НЦ УрО РАН // Вестн. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. – 2005. – № 6. – С. 22.
2. Гарифьянов Н.С., Козырев Б.М. Парамагнитный резонанс в антраците и других содержащих углерод веществах // ЖЭТФ. – 1956. – № 2. – С. 272–276.
3. Русьянова Н.Д. Углекислотная. – М.: Наука, 2000. – 316 с.
4. Conard J. EPR in fossil carbonaceous materials // Magnetic Resonance. Introduction, Advanced Topics and Application to Fossil Energy / Eds. L. Petrakis, J.P. Fraissard. – Dordrecht: Reidel, 1984. – P. 441–459.
5. Jezierski A., Czechowski F., Jerzykiewicz M., Drozd J. EPR Investigations of Structure of Humic Acids from Compost, Soil, Peat and Soft Brown Coal upon Oxidation and Metal Uptake // Appl. Magn. Reson. – 2000. – V. 1, No 18. – P. 127–136.
6. Хасанов Р.Р., Галеев А.А. Минералообразующая роль захороненных растительных остатков в процессе гидрогенного медного рудогенеза // Изв. вузов. Геология и разведка. – 2004. – № 1. – С. 18–22.
7. Муравьев Ф.А., Винокуров В.М., Галеев А.А., Булка Г.Р., Низамутдинов Н.М., Хасанова Н.М. Парамагнетизм и природа рассеянного органического вещества в пермских отложениях Татарстана // Георесурсы. – 2006. – № 2 (19). – С. 40–45.
8. Шарипова Н.С., Лебедев Н.П., Батырбаева Р.А. Органическое вещество карбонатной толщи девона севера и запада Татарии // Геология и геохимия нефти. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1985. – С. 47–65.
9. Гатиятуллин Н.С., Тарасов Е.А., Ананьев В.В., Шагидуллин Ф.Ф. Оценка перспектив нефтегазоносности палеозойских отложений Мелекесской впадины // Разведка и охрана недр. – 2005. – № 2–3. – С. 39–43.

10. *Вассоевич Н.Б.* Происхождение нефти // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. – 1975. – № 5. – С. 3–23.
11. *Хасанов Р.Р., Кизильштейн Л.Я., Гафуров Ш.З. и др.* Петрографические типы визейских углей Камского бассейна. Атлас. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2001. – 132 с.
12. *Христофорова Н.Н., Непримеров Н.Н., Христофоров А.В. и др.* Тепловой режим и оценка перспектив нефтегазоносности Приволжского региона // Георесурсы. – 2004. – № 1. – С. 24–27.
13. *Игнатьев В.И.* Формирование Волго-Уральской антеклизы в пермский период. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1976. – 255 с.

Поступила в редакцию
17.07.08

Хасанов Ринат Радикович – доктор геолого-минералогических наук, заведующий кафедрой региональной геологии и полезных ископаемых Казанского государственного университета.

E-mail: Rinat.Khassanov@ksu.ru

Галеев Ахмет Асхатович – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей геологии и гидрогеологии Казанского государственного университета.

E-mail: Akhmet.Galeev@ksu.ru