

2. Близость состава УВ нефти в базальтах и РОВ алевролитов нижнего девона на нефтепроявлении "Сохокул" отражает генетическое единство присутствующего в них ОВ.
3. Идентичный набор алкилбензолов в нефти и воде из удаленной от нефтепроявления гидрогеологической скважины указывает на широкое площадное распространение нефтеносных горизонтов.
4. Полученные данные свидетельствуют о высоких перспективах обнаружения залежей УВ в девонских отложениях территории.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баженов В.А., Макаренко Н.А., Родыгин С.А. // Вопросы геологии Сибири. Вып. I./ Под ред. А.И. Гончаренко. Томск: Изд-во Томского ун-та, 1992. С. 155–160.
2. Геология и полезные ископаемые Северной Хакасии/Под ред. В.П. Парначёва. Томск: Изд-во Томского ун-та; 1998. С. 97.
3. Русанов А.В. //Вестн. ЗСГУ. 1939. № 3. С. 10–17.
4. Федосеев Г.С. //Опыт, проблемы и перспективы геологического образования. Сб. статей. Вып. 1. Новосибирск: Изд-во Новосиб. ун-та, 1995. С. 14–19.
5. Нефтегазоносность Южно-Минусинской впадины./Под ред. А.А. Трофимука. Новосибирск: "Наука". 1966. 280 с.
6. Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1:200 000. Изд. II. Серия Минусинская. Лист №-45-ХVIII (Шира). СПб: Изд-во СПб картфабрики ВСЕГЕИ, 2000.
7. Marynowski L., Czechowski F., Simoneit B. R. T. //Org. Geochem. 2001. V. 32. P. 69–85.

УДК 551.8: 553.98 (571.16).

РАЗВИТИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ ОБ ОСОБЕННОСТЯХ УГЛЕРОДИСТЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ДОМАНИКОВОГО ТИПА

Н.Ф. СТОЛБОВА

Отложения доманикового типа являются нефтематеринскими породами. Они обладают высокой ураноносностью и металлоносностью. В работе показаны особенности литогенеза и геохимии захороненного органического вещества в них и дано уточненное определение отложений доманикового типа.

Развитие органической геохимии последних десятилетий радикально изменило представление о захороненном ОВ. После работ голландского химика, специалиста в области химии полимеров, Д. ван Кревелена /1963/ стало известно, что захороненные в осадочных породах органические вещества есть ни что иное, как естественные полимеры или геополимеры. Они имеют твердое состояние, устойчивое строение, определенный химический состав и закономерные черты эволюции.

Процесс превращения отмерших организмов животного и растительного происхождения в геополимеры имеет три стадии – биохимического разложения, поликонденсации и перехода в твердое состояние [3].

Биохимическое разложение ОВ осуществляется в осадке преимущественно бактериями. Поскольку питание бактерий осуществляется осмотическим способом, окружающий материал, в том числе и органический, должен быть переведен в растворенное состояние и формы, доступные для усвоения микроорганизмами. Выпуская энзимы (ферменты), бактерии разлагают сложные биомолекулы белков и углеводов, гидролизуя их. В результате из биополимеров образуются аминокислоты и углеводы, а в осадке, обогащенном ферментами, появляются мономеры органического вещества. Менее интенсивному разложению подвергаются липиды и лигнин. Слабо поражаются споры, пыльца, семена, т.к. они защищены прочной оболочкой, мало доступной для разложения энзимами микроорганизмов. Сохранившиеся биологические остатки или хемотрассы могут накапливаться и служить прекрасными биомаркерами тех сред, в которых они формировались.

Поликонденсация – это процесс синтеза геополимеров. Он осуществляется в микробактериальной среде на базе продуктов жизнедеятельности организмов и компонентов вмещающего илового осадка. Процесс протекает параллельно или сразу после биохимического разложения ОВ. Осуществляется он в обводненном осадке по наиболее эффективному способу – поликонденсации в растворе. Роль катализаторов процессов синтеза геополимеров могут выполнять энзимы микроорганизмов, а также, что очень важно, переходные металлы, находящиеся в поровых растворах иловых осадков [4].

При поликонденсации образуются сначала жидкие, а позднее вязкие продукты реакций органического синтеза. В этом процессе образуются фульвовые и гуминовые кислоты, частично гумины. Они имеют пластичную консистенцию и буроватый цвет. В их состав входят биофильные металлы: железо, кобальт, ванадий, медь, никель и др. В результате процессов органического синтеза геополимеров образуются керогены.

Переход в твердое и нерастворимое состояние продуктов органического синтеза, происходит уже в диагенезе. На этой стадии в толще осадка, в процессе его литификации и захоронения, уменьшается количество кислорода, гибнут аэробные микроорганизмы, увеличивается роль восстановительных реакций. Продолжающаяся поликонденсация ведет к эволюции фульвовых и гуминовых кислот в гумины, а также к увеличению роли последних в литифицированном осадке.

С увеличением глубины захоронения осадка, уменьшения воды и изменения физико-химических параметров окружающей среды гумины постепенно преобразуются. В них снижается количество гидролизующихся компонентов и органический материал приобретает более конденсированную структуру. Последнее выражается в его потемнении, увеличении твердости и химической устойчивости.

В синтезе геополимеров участвуют металлы, которых обычно много в иловых осадках. Одним из активных металлов является уран. Шестивалентный уран в растворе находится в виде UO_2^{2+} . В связи с этим в породах, формирующихся в резко восстановительных обстановках, встречаются твердые уранорганические геополимеры. В обстановках, характеризующихся другими геохимическими параметрами, образуются геополимеры, обогащенные другими металлами. Твердые, устойчивые к химическому воздействию продукты поликонденсации называются керогенами [3].

Наиболее часто керогены рассеяны в минеральной массе пород в виде мелких частиц. В связи с этим за керогены закрепились и менее корректные названия – рассеянное органическое вещество (РОВ) и захороненное органическое вещество (ЗОВ).

Керогены не относятся пока к минеральным формам. В геологических и минералогических словарях и справочниках о них нет достаточной информации, а имеющаяся носит весьма неопределенный характер. Однако знания, полученные в последние годы об их происхождении, химическом составе, строении, физических свойствах, геохимическом поведении при изменении условий окружающей среды, позволили поставить вопрос о возможности отнесения их к органоминеральным соединениям и даже к минералам.

Керогены имеют определенный химический состав. В них на 1000 атомов углерода приходится 500–1800 атомов водорода, 25–300 атомов кислорода, 10–35 атомов азота и 5–30 атомов серы, а также некоторое, иногда достаточно большое количество металлов.

В процессе термобарических преобразований керогены выделяют углеводороды, теряют функциональные группы и постепенно приближаются по составу к чистому углероду. Процесс обуглероживания керогенов закономерен и протекает последовательно в широком диапазоне температур и давлений – от низких их величин на стадии диагенеза, до достаточно высоких их значений в фациях зеленых сланцев.

Керогены весьма устойчивы к химическому воздействию. Они не реагируют с органическими и минеральными растворителями, со щелочами и кислотами и, даже при полном растворении силикатов в плавиковой кислоте, сохраняют свои основные физические и химические свойства.

Керогены устойчивы и в гидротермально-метасоматических процессах. В условиях воздействий углекислотных растворов, широко распространенных в полях развития керогенов, они сохраняют свои индивидуальные структурные и вещественные особенности, перемещаются в интерстиционные промежутки перекристаллизованных и новообразованных минералов. Здесь они образуют значительные концентрации без изменений основных своих физических и химических параметров.

Формирование керогена происходит в разных по режиму Eh и pH средах диагенеза. Выделено три типа керогена. Это обстоятельство накладывает свой отпечаток на вариации особенностей состава, свойств и эволюции разновидностей керогенов в меняющихся условиях окружающей среды, но в рамках общих для них закономерностей.

Таким образом, керогены, как продукты диагенеза, удовлетворяют целому ряду критериев понятия "минерал". Они имеют определенный химический состав, структуру, термодинамическую и физико-химическую устойчивость и закономерно увеличивают концентрацию углерода в процессах эволюции земной коры [5].

Трудоемкость извлечения керогена из пород определила сравнительно узкий круг методов его анализа и типизации. К последним относятся геолого-генетические, петрографо-морфологические и химические методы.

В европейской классификации керогенов выделено три их типа.

Кероген типа – I имеет химический состав, в котором отношение $H/C > 1,5$ и $O/C < 0,1$ и много липидного материала. При пиролизе (550–6000) он продуцирует наиболее широкую гамму летучих компонентов и наибольшее количество нефти по сравнению с другими типами керогенов. Формирование керогена типа – I происходит в озерных обстановках, в мелких морях, болотах, лагунах, в условиях обильного накопления и слабого микробного разложения водорослевого и планктонного материала в слабовосстановительной среде.

Кероген типа – II имеет химический состав, в котором отношение H/C относительно высокое (1,5–1,0), а значение O/C – низкое (0,1–0,2). Значительную роль в его составе играют полиароматические ядра, сложноэфирные связи, сульфидные связи, битумоиды. При пиролизе кероген типа II дает меньший выход продуктов, чем кероген типа – I. Однако выделяемые продукты представлены нефтью и газом и составляют $> 60\%$ от всего органического вещества. Образуется кероген типа – II в морских резковосстановительных обстановках, в осадках, обогащенных детритом зоо- и фитопланктона, разложенного бактериями.

Кероген типа – III имеет низкие значения H/C (менее 1,0) и высокие значения атомного отношения O/C , достигающие 0,2–0,3. Структура его молекул напоминает структуру керогена типа – II. Однако она не содержит сложноэ-

фирных группировок. При пиролизе кероген типа – III выделяет очень мало нефтепродуктов и несравненно больше газа. Образуется он из разложенных остатков высших наземных растений. Разложение происходит в субаэральных речных и в неморских паралических условиях. Их микробиальному разложению препятствует большая скорость накопления осадков и быстрое захоронение ОВ в мощных осадочных толщах континентальных окраин.

Определение типов керогенов возможно и при исследовании их геохимической связи с металлами. Это обусловлено тем, что образование керогенов, как было показано выше, происходит сложным биохимическим путем через реакции химического синтеза геополимеров. В реакциях синтеза широкое участие принимают металлы. Последние выступают не только как катализаторы, ускоряющие процессы синтеза, но и входят в состав геополимеров. Органический синтез в разных геохимических обстановках диагенеза не адекватен и приводит к накоплению неодинакового комплекса металлов в разных типах керогенов. В связи с этим металлоносность керогенов может выступать в качестве одного из критериев их генетических типов.

Уже с открытием явления радиоактивности было замечено, что часто породы, обогащенные ЗОВ, обнаруживают ее аномалии. Подчеркивая значимость связи "уран – органическое вещество", В.И. Вернадский писал: "...связь урана с органическим веществом есть факт исключительный в его геохимической истории" [9]. И действительно, живое органическое вещество настроено антагонистично к урану. Концентрации этого радиоактивного элемента в растительном веществе, в скелетах и мягких тканях живых организмов значительно ниже, чем его кларковые содержания в окружающих породах и водах.

Повышение концентраций урана в захороненном органическом веществе может быть обусловлено только весьма специфичными геохимическими условиями среды, в которой происходит захоронение ОВ. Как подчеркивали авторы коллективной работы под редакцией А.П. Виноградова "Основные черты геохимии урана" [10], в современных водных обстановках нет таких условий, где бы могло происходить непосредственное осаждение растворенного в воде урана на органическом веществе, повышение концентрации урана возможно только в диагенезе и может наблюдаться лишь в некоторых его типах.

Учитывая то, что диагенез – это стадия сложного физико-химического уравнивания в обводненном рыхлом осадке многокомпонентной системы, можно предположить, что состояние среды отразится и на захороненном органическом веществе, так же как и ЗОВ в осадке, разлагаясь и вступая во взаимодействие с другими компонентами, должно влиять на физико-химические параметры окружающей среды в диагенезе.

Таким образом, рассмотренная гетерогенность разных форм ЗОВ, есть отражение разных физико-химических обстановок, в которых они формировались. Следовательно, взаимосвязь разных типов ЗОВ с ураном должны быть разнообразны. На сегодняшний день существуют следующие точки зрения на ураноносность различных ЗОВ.

Растворимые формы ЗОВ – гуминовые и фульвовые кислоты, а также битумоиды, микронепть и нефть – имеют низкие концентрации урана, лежащие в пределах от $nx10^{-7}$ до $nx10^{-8}$ % [13]. Исследователи при изучении концентрации урана в нефти и продуктах ее естественного крекинга, использовали метод f-радиографии. При этом они с высокой степенью точности и достоверности установили, что рассеянные битумоиды имеют концентрации урана – $nx10^{-8}$ %, то есть такие величины, которые более чем на три порядка ниже кларковых значений для осадочных пород. Продукты же переработки нефти и ее естественной дифференциации имеют значительный диапазон концентраций – от $nx10^{-8}$ до $nx10^{-5}$ %, но также сохраняют величины содержаний урана ниже кларковых для осадочных пород. Наиболее значительные концентрации урана принадлежат остаточным, наиболее тяжелым продуктам нефти, в частности, асфальтенам. Продукты окисления нефти также характеризуются повышенными концентрациями урана [14].

Нерастворимые твердые формы ЗОВ, в частности, гумусовый тип, как правило, содержат низкие концентрации урана. Так, в коллективной монографии под редакцией А.П. Виноградова [10] имеются данные о концентрации урана в гумусовых образованиях кузбасских угольных отложений. Они составляют – $nx10^{-6}$ – $nx10^{-5}$ %. Наши исследования палеозойских углей Кузбасса (>100 проб) выявили близкие величины концентрации урана для разных угольных разрезов и разных типов углей. Такие же низкие диапазоны концентраций урана были обнаружены нами и для юрских углей юго-востока Западной Сибири.

Нерастворимые формы сапропелевого ЗОВ по мнению многих исследователей считаются концентраторами значительных количеств урана. Среди них существуют разногласия только по механизму накопления урана в этом типе ЗОВ. Так С.Г. Неручев [15] считает, что формирование ураноносного сапропелевого ОВ происходит в результате прижизненного накопления этого элемента микроорганизмами и водорослями. Н.П. Ермолаев, Н.А. Созинов [16] объясняют появление ураноносного сапропелевого ЗОВ способностью урана к участию в окислительно-восстановительных реакциях с органическим углеродом и образованию комплексных соединений с органическими лигандами. Благоприятными условиями для формирования таких соединений они считают область "гидрофронта", находящегося в наиболее удаленной части шельфа на границе его с континентальным склоном. Я.Э. Юдович, М.П. Кетрис [17], рассматривая аномальность содержаний урана в сапропелевых черных сланцах, выдвигают фактор дополнительной поставки урана в бассейн седиментации за счет эндогенных процессов (вулканизм, эксгаляции) или разрушения пород с повышенной концентрацией элемента. Авторы работы [19] и В.М. Гавшин [18] предполагают механизм металлоорганического синтеза ураноносных геополимеров. Большинство же более ранних исследователей придерживаются представлений о сорбционном механизме накопления урана органическим веществом.

Таким образом, на сегодняшний день сложились следующие представления об ураноносности ЗОВ.

1. Растворимые формы ЗОВ – гуминовые и фульвовые кислоты, а также битумоиды, микронепть и продукты ее дифференциации содержат незначительные концентрации урана, которые ниже кларковых для осадочных пород на два-три порядка.
2. Гумусовое ЗОВ (кероген типа – III) имеет концентрации урана, лежащие в основном в пределах $n \times 10^{-7}$ – $n \times 10^{-6} \%$ и увеличивается только в процессах сорбции.
3. Данные об ураноносности керогена типа – I и хемофоссилий в литературе единичны и противоречивы. Наши исследования свидетельствуют о содержаниях урана в них более низком, чем в окружающих породах.
4. Кероген типа-II характеризуется аномально высокими концентрациями урана.

Таким образом, анализ представлений о природе ураноносности захоронённых форм ОВ свидетельствует о возможности выделения керогена типа – II по повышенным содержаниям урана.

Мощным толчком в исследовании связи радиоактивности и урана с органическим веществом послужило открытие Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна и высокоуглеродистых радиоактивных битуминозных сланцев баженовской свиты. Простираясь на огромной территории (~1 млн. км²) и обладая высокой радиоактивностью, легко фиксируемой на гамма-каротажных диаграммах, они всегда служили объектом пристального внимания геологов.

В результате глубоких исследований И.И. Плумана [22–24] было показано, что радиоактивность баженовской свиты более чем на 90 % определяется ураном, что его концентрация велика и колеблется, в основном, в пределах от 1×10^{-3} до $7 \times 10^{-3} \%$, при относительно невысоких концентрациях тория (5×10^{-4} – $2 \times 10^{-3} \%$) и устойчивой величине отношения тория к урану, не превышающей единицы.

В работах И.И. Плумана подчеркивалось, что источником урана в осадке является уран, растворенный в морской воде, а не уран взвесей, которые принесены из области сноса. В качестве аргумента приводился факт накопления урана в центральных, а не в периферийных частях бассейна. На основании многочисленных анализов он делает вывод о том, что в подвижной форме в артиллитах содержится лишь около $2 \times 10^{-4} \%$ урана. Остальной уран находится в трудно-растворимой форме. При этом большую роль он отводит связи урана с органическим веществом.

Большой резонанс в научной среде вызвала работа С.Г. Неручева "Уран и жизнь в истории Земли" [15]. Суть ее заключалась в развитии представлений о прижизненном накоплении урана организмами в условиях активизации рифтовых зон и обильного поступления урана в окружающую среду. И хотя в последствии связь "уран и жизнь" была подвергнута сомнению и контраргументации, сохранилась огромная значимость книги для нефтяной геологии. Эта значимость определялась тем, что в книге была показана связь урана с нефтематеринскими породами, глобальность этого явления, периодичность его проявления в геологическом времени. С.Г. Неручев показал, что ураноносные нефтематеринские породы содержат огромные массы сапропелевого органического вещества и рассеянных углеводородов, а также характеризуются высокими концентрациями фосфора, тяжелых металлов, давсонита. К нефтематеринским породам он отнес породы куонамской свиты (V-Cm₁) в Восточной Сибири, отложения доманиковых фации Поволжья (D₁₋₃), баженовской свиты (J₃), верхнеюрские сланцы Австралии, Южной Америки, Фолклендского плато, а также более молодые отложения менилитовых сланцев Прикарпатья, кумской свиты Предкавказья, сузакских сланцев Средней Азии, сапропелевых илов миоцена Черного моря. В более поздних коллективных работах, выполненных под руководством С.Г. Неручева [27], эти породы получили название отложений доманикового типа.

На базе кафедры минералогии и петрографии ТПУ и прикладной ядерно-геохимической лаборатории активационного анализа ТО СНИИГГиМС, также были проведены исследования связи урана с органическим веществом. При этом были привлечены методы, позволяющие не только экспрессно и точно определять концентрации урана в породах (метод запаздывающих нейтронов), но и выявлять характер распределения урана методом осколочной радиографии.

Первые же исследования связи урана с органическим веществом с помощью f-радиографии, на примере пород мезозойских и палеозойских отложений Западной Сибири, показали, что они не однозначны. Последующие исследования ураноносности захороненного органического вещества баженовской свиты, проведенные в ТПУ и ТО СНИИГГиМС Н.Ф. Столбовой, Ю.М. Столбовым и Ю.А. Фоминым [32–34] комплексом литолого-петрографических, минералогических и ядерно-геохимических методов анализа позволили сформировать следующую точку зрения на природу этого явления.

Как уже отмечалось, в осадках обычно существует взаимодополняемость содержания гуминовых кислот и керогена. С увеличением степени диагенетических изменений осадка с ОВ уменьшается количество фульвокислот за счет увеличения количества гуминовых кислот, содержание которых, в свою очередь, уменьшается по мере возрастания содержания керогена. По представлению ряда исследователей (О.В. Борташевич [35], С. Эндерс и К. Гейс [36], Э.М. Галимов [37]), основной реакцией, ведущей к образованию гуминовых кислот из захороняемого ОВ, является реакция меланоидинообразования. На основании многочисленных исследований, посвященных меланоидиновой реакции, Дж.Ходж и К. Руст [38] предложили схему образования меланоидинов. Эта схема помогает выделить основные звенья меланоидиновой реакции: образование соединений типа шиффовых оснований, альдольную конденсацию, альдегидо-аминовую конденсацию и образование меланоидинов.

Шиффовые основания легко образуют комплексы с рядом металлов. Способность к комплексообразованию объясняется наличием в их молекуле гидроксильной группы и азометиновой группы СН=N-, а также взаимным расположением этих групп [39]. В качестве реактивных групп в молекуле гуминовых кислот могут быть боковые группы -ОН, -COOH, -CO, -OCH₃ и др. Наличие функциональных реакционноспособных боковых групп обуславливает способность гуминовых кислот к различным реакциям, из которых особое место занимает их взаимодействие с металлами.

Косвенным подтверждением соответствия рассматриваемых теоретических положений природным процессам можно считать накопление переходных металлов в отложениях доманикового типа. Деление металлов на переходные и непереходные связано с особенностями строения их электронных оболочек. Особенности строения оболочек переходных металлов приводят к тому, что они значительно легче образуют металлоорганические соединения, чем непереходные. В книге "Уран и жизнь в истории Земли" С.Г. Неручев [15] отмечает, что в отложениях доманикового типа почти повсеместно отмечается накопление молибдена, ванадия, хрома, никеля, титана, меди, цинка, урана и редкоземельных элементов. Все они относятся к переходным металлам.

Учитывая изложенные выше теоретические положения и их практическую значимость, нами были проведены детальные ядерно-физические исследования макро- и микрораспределений урана в отложениях баженовской свиты верхней юры и отложений верхнего девона юго-востока Западной Сибири с использованием аналитических возможностей Томского исследовательского ядерного реактора ИРТ-Т. Ядерно-физические методы анализа – метод запаздывающих нейтронов и метод осколочной радиографии – позволяли проводить детальные исследования макро- и микрораспределений урана практически во всех типах горных пород. Детальные литогеохимические исследования отложений баженовской свиты были выполнены по керну глубоких скважин, пробуренных на площадях: Калиновая, Нижне-Табаганаская, Таловая, Саймовская, Чворовая, Чкаловская, Восточно-Моисеевская, Баклянская и других. В 140 образцах керна, отобранных на 18 площадях Томской области, были измерены содержания урана и Сорг. Результаты исследования приведены на рис. 1.

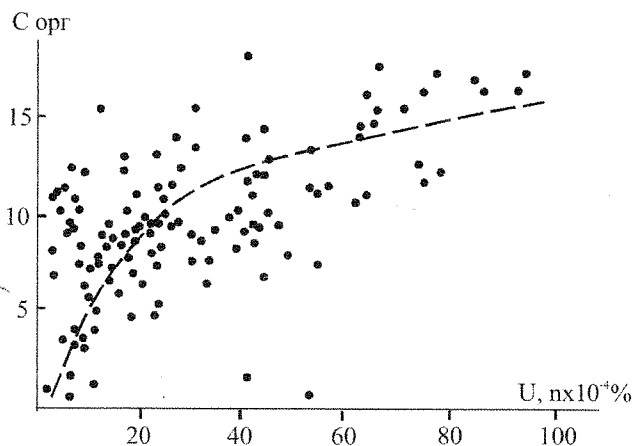


Рис. 1. Зависимость концентрации урана от содержания органического углерода в породах баженовской свиты

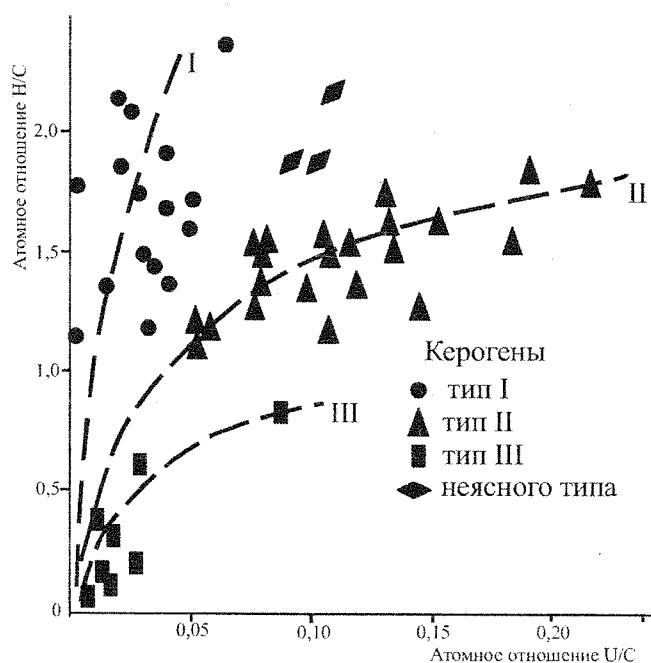


Рис. 2. Зависимость между атомарными отношениями H/C и U/C битумоидов и керогенов

На графике показано общее содержание органического углерода и концентрации урана в проанализированных пробах, а также уравнение регрессии, которое может быть представлено в виде: $C_{\text{орг.}} = 3,29 \ln U + 0,07$. Пользуясь этой зависимостью, по содержанию урана можно оценить содержание захороненного органического вещества в отложениях баженовской свиты.

Более детальные исследования геохимической связи урана с ЗОВ показали, что устойчивая геохимическая связь может быть только с той частью ЗОВ, которую можно отнести к керогену типа II. На рис. 2. показано положение образцов баженовской свиты на диаграмме Д. ван Кревелена, в которой содержание кислорода заменено на содержание урана, приведенного в $\text{px}10^{-4}\%$ (ось абсцисс). Анализ диаграммы, с приведенными на ней результатами исследования ЗОВ позволяет выделить также три типа керогена.

Первый тип керогена характеризуется высокими значениями отношения Н/С и низкими U/C. Органическое вещество этих проб условно может быть отнесено к ЗОВ, не прошедшему полностью стадию поликонденсации. Возможно это образцы с битумами нефтяного ряда.

Второй тип керогена характеризуется сравнительно высокими значениями Н/С и U/C. Такие характеристики должны иметь ОВ, захороняющееся в условиях доманиковых фаций, т.е. при недостатке кислорода.

Третий тип керогена имеет низкие значения Н/С и U/C. На диаграмме Д. ван Кревелена он характеризуется высокими значениями О/С. Этот тип ЗОВ относят к гумусовому типу. Известно, что содержания урана в гумусовом ОВ очень малы и обычно не превышают $10^{-5}\%$.

Таким образом, уран в нефтематеринских породах баженовской свиты может иметь прямую корреляционную связь только с керогеном типа II.

Такой же вывод можно сделать и на основании детальных исследований нефтематеринских пород Западной Сибири, выполненных методом осколочной радиографии урана.

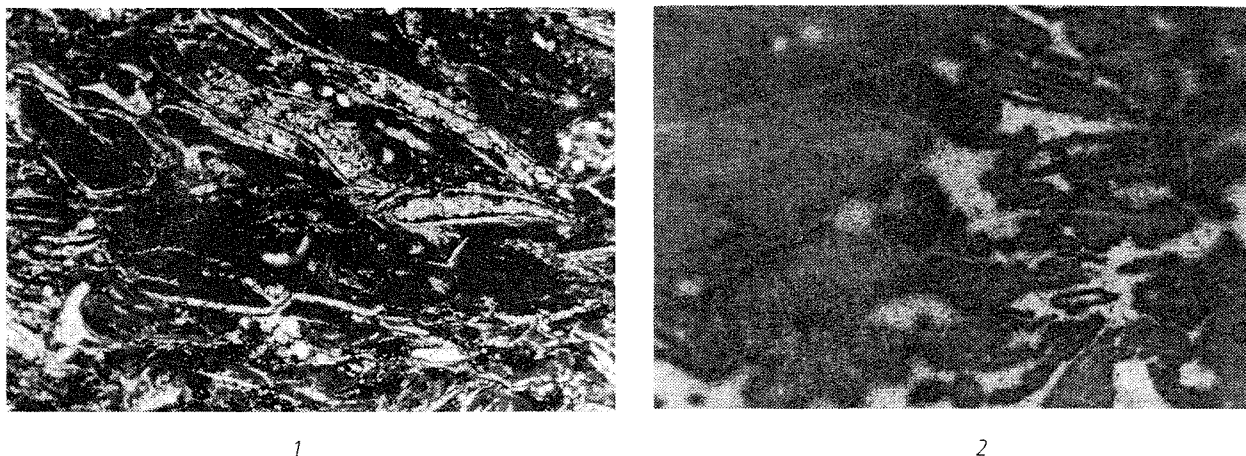


Рис. 3. Распределение урана в захоронённом органическом веществе. Шлиф (1) и лавсановый детектор (2)

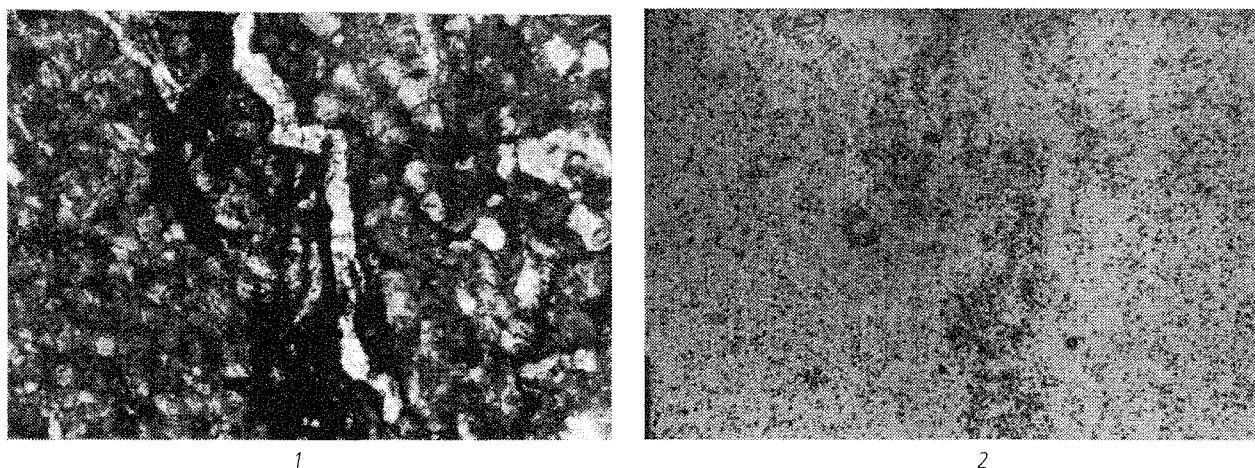


Рис. 4. Карбонатная порода с равномерно-плотным распределением урана. Уплотнение в связи с окисленными битумоидами. Шлиф (1), лавсановый детектор (2). Скв. Еллей-Игайская-2, обр. 5225, гл. 4163,1 м

На приведенных фотографиях петрографических шлифов и детекторов с треками от осколков деления урана (рис. 3, 4) показаны доманикоидные отложения баженовской свиты верхней юры и отложения тентакулитовой пачки верхнего девона Западной Сибири. Сопоставление шлифа и детектора показывает, что уран концентрируется в ЗОВ, а

в остальной минеральной части породы он имеет лишь рассеянное распределение. Важно подчеркнуть, что уран не образует концентраций ни в керогене типа – I, ни в керогене типа – III. Лишь в керогене типа – II он имеет высокие концентрации, поэтому на лавсановом детекторе проявляется в виде плотного распределения треков от осколков деления.

Анализ характера распределения треков урана в ЗОВ обнаружил их одинаковую равномерность и постоянную плотность. Они не зависят от формы, размера, цвета, оптической изотропии-анизотропии, степени катагенеза ЗОВ и его геологической позиции. Это обстоятельство приводит к мысли о том, что механизм формирования уранорганических соединений является уникальным процессом органического синтеза геополимеров.

Уникальность обусловлена тем, что реализуется такой процесс только при формировании пород в условиях доманиковых фаций седиментогенеза-диагенеза.

Представления о специфичности литолого-геохимических особенностей и условий формирования отложений на р. Доманик в Волго-Уральском осадочном бассейне были заложены Н.М. Страховым еще в 1939 году. Позднее они получили развитие в трудах Л.Н. Пустовалова и, особенно, в исследованиях коллектива АН СССР, руководимого Г.И. Теодоровичем. Результатом исследования явилось представление о геохимических условиях резковосстановительных фаций формирования нефтеносных свит [40–41]. Г.И. Теодорович, уже тогда обратил внимание на высокую радиоактивность ряда нефтеносных свит Европейской части Союза и, ссылаясь на труды Н.Д. Зелинского 1936 года и В.А. Соколова 1948 года, допускал большую роль радиоактивных процессов в изменении органического вещества [41].

Позднее, высокоуглеродистые отложения, формировавшиеся в условиях восстановительных фаций, стали относить к подобным доманиковым и называть "доманикиты", "доманикоиды", "отложения доманикового типа". В словаре по геологии нефти и газа дано такое определение этого понятия: "Доманикиты – тонкозернистые, часто тонкоплитчатые осадочные горные породы черного, реже бурого цвета, обогащенные сапропелевым РОВ". Далее понятие уточняется: "Содержание РОВ в них колеблется от 8 до 20 %". В качестве типичных доманиковых свит названы: куонамская, доманиковая, баженовская, кумская (халумитовая), менилитовая.

Исследования отложений этих свит, выполненные с использованием методов ядерной физики, в том числе f-радиографии, показали связь урана с керогеном типа – II (ОВ сапропелевого типа) и равномерный характер распределения элемента в нем без признаков зональности. Результаты исследования позволяют уточнить понятие "доманикиты" [42–43]. В качестве уточнения предлагается включить "наличие ураноносного керогена типа – II", вместо "наличие сапропелевого РОВ". Предлагается исключить из определения количественный интервал концентраций РОВ, как не имеющий под собой генетического содержания.

К перечисленным в определении литологическим разновидностям пород, которые могут быть доманикитами, можно добавить фосфориты. Например, фосфориты и фосфатизированные породы, содержащие ураноносный кероген типа – II, были установлены нами с помощью f-радиографии в подстилающих баженовскую свиту отложениях георгиевской свиты, в нижнепалеозойских фосфатоносных породах куонамской свиты Восточной Сибири, в вендских фосфоритах Саяно-Алтайской складчатой области [44]. К "доманикитам" можно отнести многие фосфориты различного возраста и генезиса из ряда регионов мира, изученные нами по коллекции доктора геол.-минерал. наук Э.А. Еганова (СО РАН). Признаком отнесения их к доманикитам является присутствие в том или ином количестве ураноносного керогена типа – II. Отсутствие его в фосфоритах (например, конкреционные фосфориты) свидетельствует о формировании их в обстановках седиментогенеза-диагенеза отличных от доманиковых фаций [45].

Следует подчеркнуть роль доманикитов как реперных стратиграфических горизонтов, как продуктов литогенеза определенных палеогеографических, палеоклиматических, палеогеохимических и палеотектонических обстановок, как объектов литологического контроля рудных залежей ряда металлов и как возможного их источника в процессах эндогенной мобилизации.

Таким образом, под высокоуглеродистыми породами доманикового типа следует понимать породы, обогащенные уранорганическим геополимером, т.е. керогеном типа – II. Такие породы сопровождаются сингенетическими битумоидами и повышенной концентрацией урана и других переходных металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Геологический словарь. В двух томах. — М.: Недра, 1973. — 900 с.
2. Словарь по геологии нефти и газа. — М.: Недра, 1988. — 679 с.
3. Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. — М.: Мир, 1981. — 501 с.
4. Цудзи Д. Органические синтезы с участием комплексов переходных металлов. — М.: Химия, 1979. — 5 с.
5. Столбова Н.Ф., Столбов Ю.М., Керогены, как минералы диагенеза // Минералы. Эволюция. Тез.докл. межд. симпозиум. — Сыктывкар: Респ. Коми. Россия, 1997. — С. 26.
6. Ларская Е.С. Диагностика и методы изучения нефтегазоматеринских пород — М.: Недра, 1983. — 200 с.
7. Вассоевич Н.Б. Происхождение нефти // Вестник МГУ. Сер.4. Геология. — М., 1975. — № 5. — С. 3–23.
8. Галимов Э.М. Природа биологического фракционирования изотопов. — М.: Недра, 1981. — 211 с.
9. Вернадский В.И. Очерки геохимии. 7-е (4-е рус.) изд. — М.: Наука, 1983. — 422 с.
10. Основные черты геохимии урана / Под. ред. акад. Виноградова А.П. — М.: Изд. АН СССР, 1963. — 130 с.
11. Данчев В.И., Стрелянов Н.П. Экзогенные месторождения урана. Условия образования и методы изучения. — М.: Атомиздат, 1973. — 248 с.

12. Алексеев Ф.А., Готтих Р.П., Лебедев В.С. Использование ядерных методов в нефтегазовой геологии. — М.: Недра, 1973. — 384 с.
13. Глотова Е.С., Готтих Р.П. Некоторые закономерности накопления урана в нефтях // Геохимия. — 1980. — № 6.
14. Готтих Р.П. Радиоактивные элементы нефтяной геологии. — М.: Недра, 1980. — 253 с.
15. Неручев С.Г. Уран и жизнь в истории Земли. — Л., Недра, 1982. — 208 с.
16. Ермолаев Н.П., Созинов Н.А. Рудообразование в черных сланцах. — М.: Недра, 1986. — 174 с.
17. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Элементы-примеси в черных сланцах — Екатеринбург: УИФ "Наука", 1994. — 304 с.
18. Гавшин В.М. Ассоциации микроэлементов с органическим веществом в осадочных толщах Сибири. — Н.: Наука, 1984. — 156 с.
19. Столбов Ю.М., Фомин Ю.А., Столбова Н.Ф. О возможном механизме накопления урана и других переходных элементов в отложениях баженовской свиты // Депонир. рукопись №-88 мг-Д 83. В сб. Библ. Указатель ВНИИТИ "Депонированные научные работы", вып. I (147), 1984. — С. 95.
20. Жмодик С.М., Миронов А.Г., Немировская Н.А. Авторадиографическое изучение перераспределения урана в углеродистых отложениях // Тр. 16 Межд. симпозиума по автордиографии. — Улан-Удэ: Изд-во Бур. фил. СО РАН, 1982. — С. 56—58.
21. Гурари Ф.Г. О поисках нефти и газа в мезозое Западно-Сибирской низменности // Материалы по геологии, гидрогеологии, геофизике и полезным ископаемым Западной Сибири. — М.: Гостопиздат, 1961. — С. 15—31.
22. Плуман И.И. Ураноносность чёрных аргиллитов волжского яруса Западно-Сибирской плиты как критерий геохимических условий осадконакопления // Геохимия. — 1971. — №9. — С. 1138—1142.
23. Плуман И.И. Распределение урана, тория и калия в отложениях Западно-Сибирской плиты // Геохимия. — 1975. — № 5. — С. 756—767.
24. Плуман И.И., Запивалов Н.П. Условия образования битуминозных аргиллитов волжского яруса Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции // Геология. — М.: Изд. АН СССР, 1977. — № 9. — С. 111—117.
25. Доманикиты Сибири и их роль в нефтегазоносности. Сборник научных трудов — Новосибирск: Изд-во СНИИГГиМС, 1982. — 138 с.
26. Бекетов В.М. Условия образования осадков доманикового типа в связи с нефтегазоносностью бассейнов // Авт. канд. диссерт. — Л.: ВНИГРИ, 1995. — 25 с.
27. Неручев С.Г., Рогозина, Е.С., Бекетов В.М. и др. Нефтегазообразование в отложениях доманикового типа. — Л.: Недра, 1986. — 247 с.
28. Лебедев Б.А. Геохимия эпигенетических процессов в осадочных бассейнах. — Л.: Недра, 1992. — 239 с.
29. Бассейны черносланцевой седиментации и связанные с ними полезные ископаемые // Тез. Докл. — Международного симпозиума 5—9 августа 1991 г. Том I и II. — Новосибирск: Издательство ОИГГиМ СО РАН СССР, 1991. — С. 316, 302.
30. Нетрадиционные источники углеводородного сырья и проблемы его освоения. // Тез. док. Международного симпозиума. Октябрь 12—16. Том I и II. — С-Пб.: Издательство ВНИГРИ, 1992. — С. 180, — С. 256.
31. Столбов Ю.М., Гончарова Е.В., Столбова Н.Ф., Шамина М.И. Микрораспределение урана в высокоуглеродистых глинистых породах баженовской свиты // В сб. "Геохимия горючих сланцев". Тезисы докладов III Всесоюз. совещания. — Таллин, 1982. — С. 167.
32. Столбова Н.Ф. Столбов Ю.М. Использование радиографии в нефтяной геологии // Труды XVII Международного симпозиума по радиографии. — Польша, Варшава, 1990. — Д. 95.
33. Столбова Н.Ф., Столбов Ю.М. Результаты лито-ядерно-геохимических исследований отложений доманикового типа в Западной Сибири. // Сб. научных трудов межвузовской НТП "Нефтегазовые ресурсы", вып. II — М.: Изд-во ГАНГ им. Губина, 1995. — С. 29—37.
34. Столбова Н.Ф., Столбов Ю.М. Результаты лито-ядерно-геохимических исследований отложений доманикового типа в Западной Сибири // В сб. трудов Межвузовской НТП "Нефтегазовые ресурсы", вып. II. — М.: Изд. ГАНГ им. И.М. Губкина, 1995. — С. 29—37.
35. Борташевич О.В. Нефтегазоносная битуминология. — М.: Недра, 1984. — 242 с.
36. Enders C., Theis K. Die Melanoidine und ihre Beziehung zu den Huminsäuren. — Brennstoff — Chemie, 1938, vol 19, 19.
37. Галимов Э.М. Природа биологического фракционирования изотопов. — М.: Недра, 1981. — 211 с.
38. Hodge J.E., Rist C.H. The Amadori rearrangement under new conditions and its significance for non-enzymatic browning reactions. — J. Amer. Chem. Soc., 1953, vol 75. — № 2—316.
39. Савич И.А., Пинаев А.К., Лебедев И.А. Спицын В.И. Синтез ряда шиффовых оснований, образованных из ароматических О-оксиальдегидов и гетероцимических аминов. — М.: Вестник МГУ, 1958. — № 1. — 225 с.
40. Теодорович Г.И., Полонская Б.Я., Андриянова А.Г. и др. Минералого-геохимические фации и условия образования нефтепроизводящих отложений девона Зап. Башкирии и Вост. Татарии. — М.: Изд. АН СССР, 1960. — 148 с.
41. Теодорович Г.И. О минералого-геохимических особенностях первичных нефтеносных и рассеянно-битуминозных свит / В кн. Минералогия и фации битуминозных свит ряда областей СССР — М.: Изд-во АН СССР, 1962. — С. 61—77.
42. Столбова Н.Ф. Уточнения и дополнения к новому понятию "доманикиты" // Тез. докл. конф. 24—25 октября 1989. "Рациональное использование природных ресурсов Сибири" — Томск: 1989. — С. 89.
43. Столбова Н.Ф., Косицин Е.М. Доманикиты, особенности их генезиса и распространенности // В сб. "Рациональное использование природных ресурсов Сибири". — Томск, 1989.
44. Столбова Н.Ф. Новые данные о фосфатоносности отложений верхней юры юго-восточной части Западно-Сибирской плиты // Тезисы докл. конф. "Актуальные вопросы геологии Сибири". 22—24 ноября 1988 г. Том II — Томск: Изд-во ТГУ, 1988. — С. 135—138.
45. Столбова Н.Ф. Природа ураноносности фосфоритов / Тез. доклада Междунар. конф. "Закономерности эволюции Земной коры". — С-Пб.: Геопринт, 1996. — С. 220.

THE DEVELOPMENT OF SUBMISSIONS ABOUT CARBON DEPOSITS DOMANIK TYPE

N.F. STOLBOVA

Deposits domanik type are mother rocks of oil. They have high metal content and range on the areas diamondiferous provinces. In this work the features lithogeny and geochemistry of the buried organic matter in them are shown and more precise definition of the deposits of domanik type is given.

УДК 551.25: 552.16

МЕТОДЫ ДИАГНОСТИКИ УРОВНЯ ЗРЕЛОСТИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

А.Н. ФОМИН

Рассмотрены возможности различных методов диагностики уровня зрелости ОВ и вмещающих пород: углепетрографические, палеонтологические, физико-химические, минералогические и др. Среди них наиболее надежными являются углепетрографические, в частности, отражательная способность витринита. Преимуществом углепетрографии является то, что здесь визуально видны мацералы, из которых можно выбрать наиболее пригодные для анализа и предварительно визуально оценить уровень зрелости ОВ. К тому же анализы выполняются по определенным мацералам, а не в навеске из их смеси. Большинство остальных методов позволяют чаще всего выявить только тенденцию изменения определенных параметров с ростом катагенеза, но не дают точной количественной оценки уровня зрелости ОВ.

Существует множество методов, позволяющих с той или иной степенью надежности оценить уровень зрелости органического вещества (ОВ): углепетрографические, палеонтологические, физико-химические, минеральные индикаторы, расчетные параметры катагенеза. **Углепетрографические.** Из них предпочтение отдается *отражательной способности витринита* – мацерала ОВ, широкого стратиграфического диапазона распространения, обладающего закономерным изменением оптических свойств от протокатагенеза до метагенеза. Иногда для этих целей используют другие мацералы ОВ: семивитринит, семифюзинит, фюзинит, лейптинит, псевдовитринит. Целесообразно проводить диагностику мацералов в двусторонне-полированных шлифах, используя по очереди отраженный и проходящий свет. Желательно измерять отражательную способность мацералов непосредственно в полированных препаратах из ненарушенной породы с достаточно высоким содержанием органического вещества. Это позволяет избежать длительного и трудоемкого процесса извлечения керогена из породы, который к тому отражается на оптических свойствах мацералов. **Показатель преломления ($N_{\text{пр}}$)** мацералов ОВ с ростом катагенеза равномерно увеличивается. Наиболее закономерно это происходит у витринита. Надежнее $N_{\text{пр}}$ устанавливается в пределах ПК–АК₁ градаций катагенеза. Используются также $N_{\text{пр}}$ мацералов аквагенного ОВ: псевдовитринита, коллоальгинита, коллохитинита и сорбомикстинита. **Флуоресценция мацералов** наиболее информативна для альгинита и лейптинита. Каждый мацерал по шкале катагенеза характеризуется собственным спектром. Индикаторами уровня зрелости ОВ являются спектральные параметры: интенсивность свечения (λ_{546} , IF); длина волны максимальной интенсивности флуоресценции (λ_{max}); спектральный коэффициент Q. Надежность метода снижают вариации оптических свойств микрофитофоссилий, связанные с их морфологией, сохранностью фрагментов. **Визуальная диагностика уровня зрелости ОВ.** Критериями при этом служат окраска фрагментов в проходящем и отраженном свете, их рельеф, сохранность анатомического строения, анизотропия. Чаще всего используется цвет лейптинита. С ростом катагенеза светлая окраска лейптинита, витринита, альгинита постепенно темнеет и в апокатагенезе они становятся непрозрачными, растет рельеф и анизотропия мацералов.

Палеонтологические. Окраска микрофоссилий. Существуют шкалы, в основу которых положены цветовые и структурные изменения их. По окраске, форме и структуре палиноморф разработана семибалльная шкала изменений окраски палиноморф – "термический индекс преобразованности" (TAI). В морских и древних отложениях, в которых террагенное ОВ отсутствует, уровень зрелости можно определять по окраске *конодонтов*. Для них предложена пятибалльная шкала изменения окраски (CAI) от светло-желтого до черного. Микрофитофоссилии информативны до средних градаций катагенеза, а при более высокой преобразованности – конодонты. Эти индексы (как и любые другие визуальные критерии) дают приблизительную оценку степени преобразованности органического вещества.

Физико-химические методы исследования керогена и битумоидов. Углехимические показатели уровня зрелости ОВ имеют разную информативность по шкале катагенеза. На них влияют минеральные примеси и тип ОВ. Обычно используют анализы гелитолитов. В **элементном** отношении ОВ состоит преимущественно из углерода, водорода и гетероэлементов. Общая направленность изменений ОВ в ходе катагенеза – обогащение его углеродом, перераспределение водорода и гетероэлементов. Разрешающая способность **углеродного коэффициента (C^I)** как показателя уровня зрелости сравнительно невелика (особенно до среднего катагенеза), поскольку наблюдается перекрытие в содержании C^I у смежных градаций. Хотя, вариации значений других углехимических параметров более существенны. **Содержание водорода (H^I)** в значительной степени характеризует генезис ОВ, чем уровень его зрелости. Тем не менее, с ростом преобразованности, содержание водорода в ОВ убывает. **Групповой состав** ОВ включает определение выхода летучих веществ (V^I), теплотворной способности (Q), удельного веса (d), влажности (W^I) и зольности (A). Для диагностики уровня зрелости ОВ наиболее результативным является **выход летучих веществ**. С ростом катагенеза этот параметр