

УГЛЕВОДОРОДЫ-БИОМАРКЕРЫ В ШУНГИТАХ КАРЕЛИИ

© 2013 г. С. Н. Шанина, Е. А. Голубев, Н. С. Бурдельная

*Институт геологии Коми НЦ УрО РАН
167982 Сыктывкар, ул. Первомайская, 54,
E-mail: shanina@geo.komisc.ru, golubev@geo.komisc.ru*

Поступила в редакцию 06.07.2011 г.
Принята к печати 06.03.2012 г.

Ключевые слова: шунгиты, полициклические биомаркеры, нормальные и изопреноидные алканы.

DOI: 10.7868/S0016752513080049

Докембрийское органическое вещество шунгитовых пород в Карелии (далее – шунгитовое вещество) уникально по масштабу накопления и разнообразию форм залегания. Последнее связано с тем, что породы образовались не одноактно, а в течение нескольких этапов [1]. Низкоуглеродистые шунгиты содержат первичное сапропелевое органическое вещество (ОВ), которое представляет собой истощенный и метаморфизованный кероген. Высокоуглеродистые твердые битумы – высшие антракосолиты, часто именуемые шунгитами I разновидности, представлены миграционными углеводородами, образовавшимися при катагенезе первичного ОВ. Среднеуглеродистые шунгитовые породы представляют собой смешанные в различных пропорциях миграционные углеводороды и первичное органическое вещество. *PT*-условия различных проявлений и месторождений шунгитовых пород существенно варьируют [1]. Температуры метаморфизации шунгитового вещества оцениваются от близких к атмосферным (месторождение Нигозеро) до превышающих 500°C (Максово-Забогинская залежь).

Различные условия формирования привели к различиям как молекулярной и надмолекулярной структуры, так и физико-химических свойств шунгитов [2].

В современных геохимических исследованиях при реконструкции фациально-генетических условий образования и для выяснения состава ОВ широко используется анализ биомаркеров, в том числе алкановых и полициклических углеводородов [3, 4]. Подобные исследования выполнены в основном для единичных образцов низкоуглеродистых ($C_{орг} < 35\%$) разновидностей шунгитовых пород [5–8]. При этом битумоиды из высокоуглеродистых ($C_{орг} > 60\%$) шунгитов, вследствие низкого

содержания в породах, изучались лишь методами парамагнитного резонанса и ИК-спектроскопии [9]. Результаты исследований показали, что выход хлороформенных и спиртобензольных битумоидов низкий, и зависит от содержания органического углерода в шунгитах. В высших антракосолитах содержание хлороформенного битумоида обычно не превышает 0.006%, что на порядок ниже, чем в остальных разновидностях шунгитов (0.01–0.06%) [9, 10]. Доминирующими компонентами хлороформенных битумоидов являются насыщенные углеводороды и гетероциклические соединения (смолы), ароматические углеводороды выявляются в значительно более низких концентрациях [5, 8]. В составе насыщенной фракции битумоидов из шунгитов III разновидности Забогинского месторождения идентифицированы нормальные и изопреноидные алканы, стераны и терпаны [6, 8].

Учитывая существенные отличия в условиях формирования различных проявлений и месторождений шунгитов, имеющаяся информация по составу биомаркеров является недостаточной. Это стимулирует дальнейшие сравнительные исследования битумоидов шунгитов, формировавшихся и преобразовывавшихся в различных геологических обстановках и термодинамических условиях.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Нами изучен состав нормальных и изопреноидных алканов в шунгитах, различающихся по содержанию органического углерода и *PT*-условиям формирования. Для части образцов были проведены исследования полициклических углеводородов – стеранов и терпанов.

Таблица 1. Характеристика шунгитовых образцов и содержание битумоидов

Месторождение	Разновидность (по П.А. Борисову [12])	Тип органического вещества (по М.М. Филиппову [1])	C _{орг} , %	ХБА, %	СББ, %
Загогино	III	смешанное	33	0.056	0.033
Максово	III	смешанное	33	0.035	0.036
Нигозеро	V	первично-осадочное	1	0.016	0.002
Чеболакша	I	миграционное	94	0.035	0.052
Чеболакша	III	смешанное	28	0.014	0.009
Шуныга	I	миграционное	88	0.003	0.007
Шуныга	V	первично-осадочное	3	0.017	0.010

Образцы отобраны на месторождениях Загогино, Максово, Нигозеро, Чеболакша и Шуныга. Подробные описания этих месторождений приведены в работах [1, 10]. Терминология для обозначения образцов шунгитов используется аналогично работе [11] и основана на совмещении классификаций П.А. Борисова [12] и М.М. Филиппова [1]. Из месторождения Загогино изучен шунгит III разновидности. На Максовском месторождении отобрана массивная порода III разновидности вблизи жилы высшего антраксолита. Из месторождения Чеболакша исследованы два образца шунгита I и III разновидностей, отобранные из жилы на острове в Чеболакшской губе и вблизи нее соответственно. На Нигозерском месторождении был отобран образец шунгитсодержащего серицит-альбитового сланца (нигозерита), относящегося к шунгитам V разновидности. Из месторождения Шуныга изучены: высококремнистая порода – шунгит V разновидности (лидит), пласты которой слагают основное тело месторождения, и шунгит I разновидности, отобранный из секущей жилы. Характеристика образцов представлена в табл. 1.

Выделение битумоидов из шунгитов осуществлялось в аппарате Сокслета последовательной экстракцией растертых образцов хлороформом и спиртобензолом (аналитик Н.А. Приезжева). Анализ углеводородной фракции хлороформенных битумоидов выполнен на газовом хроматографе “Кристалл-2000М”, оснащенный капиллярной колонкой SPB-1 (Supelco 30 м × 0.32 мм × 0.25 мкм). Температура термостата колонок программировалась в интервале от 110 до 300°C со скоростью 5°C в минуту. Температура инжектора составляла 300°C, температура детектора – 300°C, газ-носи-

тель – гелий. В качестве растворителя использовался бензол. Анализ полициклических биомаркеров проводился на приборе фирмы Shimadzu QP5050A в режиме SIM. Анализ стерановых углеводородов выполнялся на основе масс-фрагментограмм по m/z 217 и 218, гопанов – по m/z 191.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Данные по выходу хлороформенного (ХБА) и спиртобензольного битумоида (СББ) представлены в табл. 1. Для шунгитов I разновидности характерно преобладание кислого битумоида над нейтральным, в шунгитах III разновидности их отношение обычно несколько ниже единицы. Содержание метано-нафтеновых углеводородов (МНФ) повышено и изменяется от 16% в лидите из Шуныги до 59% в шунгите III разновидности из Загогинского месторождения (табл. 2).

Полученные нами результаты для месторождения Шуныга подтверждают данные [9] об уменьшении выхода хлороформенного битумоида с ростом содержания углерода. Однако на месторождении Чеболакша в образце шунгита I разновидности содержание битумоидов выше, чем в шунгите III разновидности, и на порядок превышает таковое в Шуныгских образцах. Кроме того, этот образец отличается и очень высоким содержанием метано-нафтеновых углеводородов. Причина столь высокой концентрации пока не совсем ясна. Возможно, это связано с различными величинами пористости шунгитов I разновидности. Так, результаты изучения открытой и закрытой пористости шунгитов из месторождений Нигозеро, Максово, Шуныга и Чеболакша [2] показали, что образцы из Чеболакши характеризуются наименьшей величиной открытой и наиболее

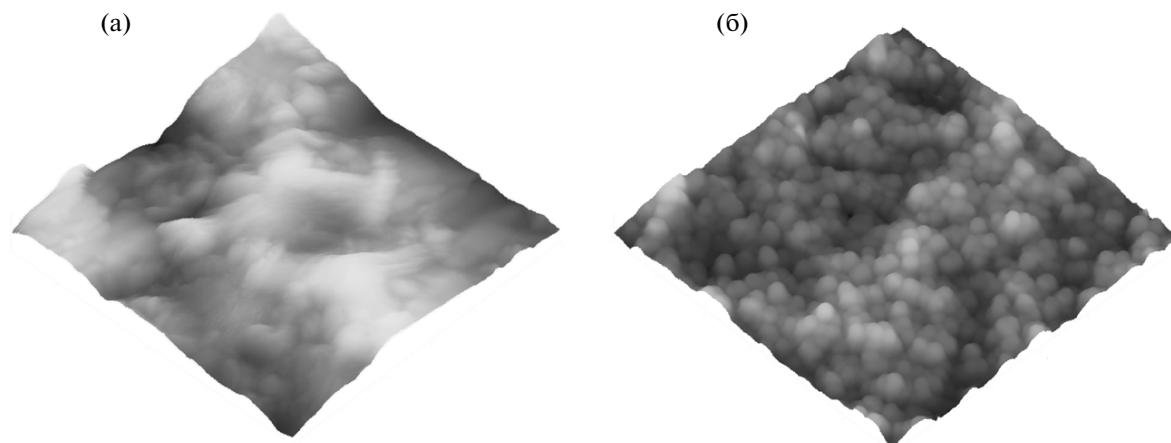


Рис. 1. АСМ-изображение поверхности высшего антраколита из месторождения Чеболакша, окно сканирования 3×3 мкм² (а) и типичное изображение глобулярной структуры высших антраколитов Карелии на примере образца из месторождения Шуньга, окно сканирования 3×3 мкм² (б).

значительной величиной замкнутой пористости. Дополнительно, наблюдение поверхностей шунгитов указанных месторождений, проведенное методами сканирующей туннельной и атомно-силовой микроскопии, показало, что для шунгитов I разновидности характерен глобулярный характер поверхности с размерами глобул от 10 до 70 нм [13–15], за исключением шунгита из Чеболакши, который имеет гладкий нанорельеф поверхности без характерных для глобулярного строения шунгитов особенностей (рис. 1). Такая сравнительно закрытая структура обусловлена тем, что, помимо высокотемпературного воз-

действия, шунгитовое вещество на месторождении Чеболакша формировалось при самых высоких среди карельских шунгитовых месторождений и проявлений давлениях [2].

Распределение алкановых углеводородов различается для различных месторождений. Так, для шунгита I разновидности из Шуньгского месторождения отчетливо прослеживается преобладание н-алканов C₂₁–C₂₃, второй максимум фиксируется в области C₁₇–C₁₉ (рис. 2). Подобное распределение установлено и в лидите, где доминируют C₁₇ и C₂₁ н-алканы. Полученные

Таблица 2. Характеристика алкановых и изопреноидных углеводородов битумоидов шунгитов

Образец, месторождение	МНФ, %	н-С _{max}	$\frac{2\text{н-С}_{17}}{(\text{н-С}_{16} + \text{н-С}_{18})}$	Pr/Ph	$\frac{(\text{Pr} + \text{Ph})}{(\text{н-С}_{17} + \text{н-С}_{18})}$
Шунгит I, Шуньга	26	17–19 21–23	1.2	0.49	0.47
Шунгит V, Шуньга	16	16–17 20–22	1.2	0.85	0.73
Шунгит I, Чеболакша	52	15–18	1.2	0.70	0.96
Шунгит III, Чеболакша	34	16–19	1.2	0.59	1.15
Шунгит III, Загогино	59	14–16	0.9	0.64	1.06
Шунгит III, Максово	53	15–17	1.2	0.81	0.69
Шунгит V, Нигозеро	36	16–17 20–22	1.3	0.78	0.57

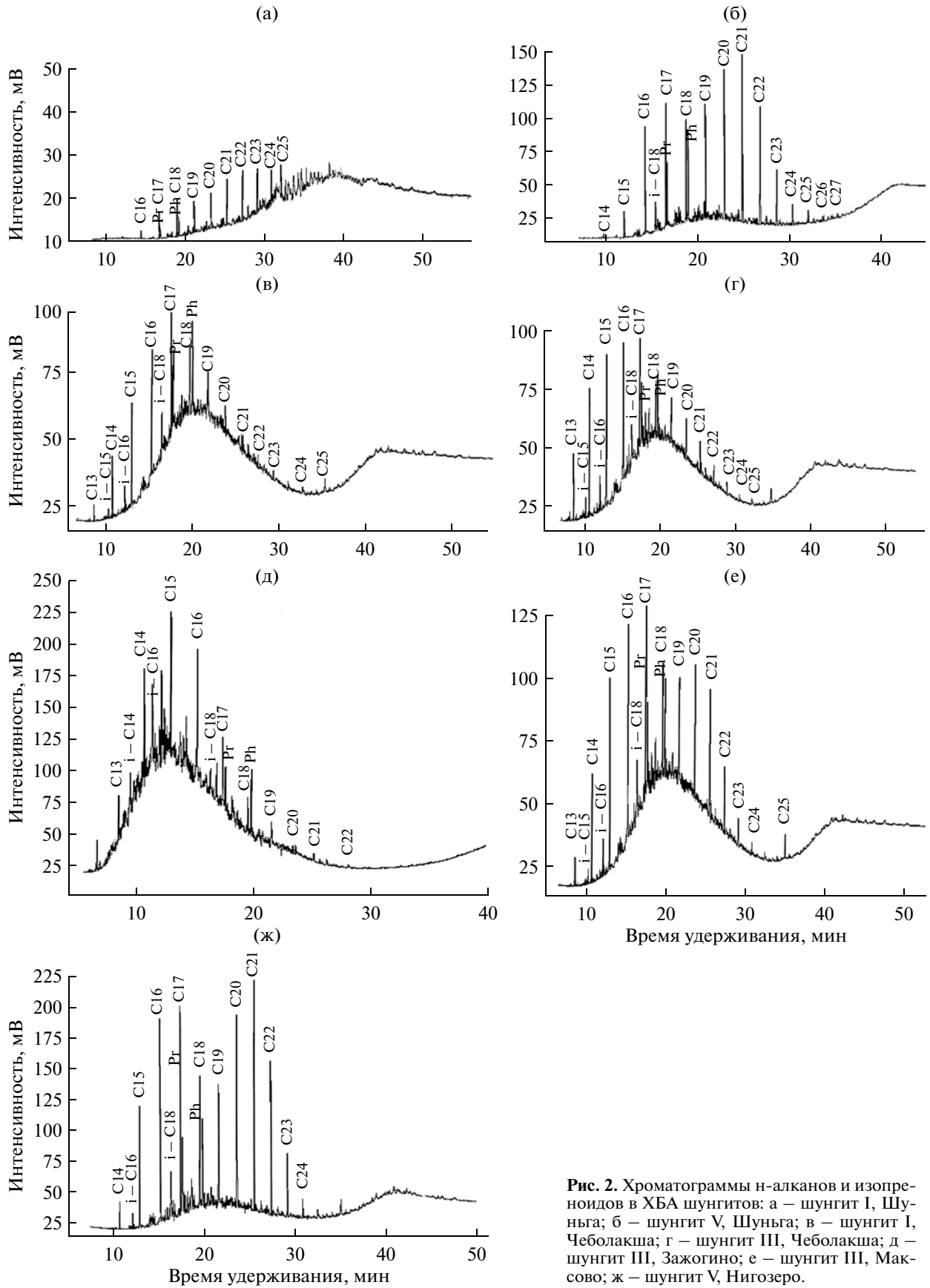


Рис. 2. Хроматограммы n-алканов и изопреноидов в ХБА шунгитов: а – шунгит I, Шуньга; б – шунгит V, Шуньга; в – шунгит I, Чеболакша; г – шунгит III, Чеболакша; д – шунгит III, Зажогоино; е – шунгит III, Максого; ж – шунгит V, Нигозеро.

Таблица 3. Состав полициклических биомаркеров

Геохимические показатели	Шунгит I, Шуньга	Шунгит V, Шуньга	Шунгит III, Чеболакша
$\alpha\beta\beta$ C ₂₇ , %	43.52	43.88	38.92
$\alpha\beta\beta$ C ₂₈ , %	26.34	26.51	30.85
$\alpha\beta\beta$ C ₂₉ , %	30.15	29.60	30.22
Стер/гоп*	0.55	0.45	0.38
Γ_{29}/Γ_{30} **	0.73	0.76	0.70
Три/пента***	0.23	0.80	0.60
22S/22S + R	0.63	0.60	0.59
20S/20S + R	0.49	0.41	0.39
Ts/Tm****	0.42	0.76	1.23
K ₁ *****	3.02	2.55	2.21
$\beta\alpha$, % (C ₃₀)	7.99	9.14	9.68

* Стер/гоп = C₂₇–C₂₉ $\alpha\beta\beta$ стераны (по m/z 217) C₂₉–C₃₁ $\alpha\beta$ гопаны (по m/z 191)

** Γ_{29} , Γ_{30} – адиптан, гопан

*** Три/пента = сумма трициклических терпанов 13 β , 14 α (C₁₉–C₃₀)/сумма гопанов (C₂₇–C₃₅)

**** Ts = 17 α -метил, 18 α H-трисноргопан; Tm = 18 α -метил, 17 α H-трисноргопан

***** K₁ = изостераны/ α -стераны.

данные подтверждают ранее сделанный вывод [9] о близости состава исходного ОВ шунгитовых пород с различным содержанием углерода в пределах месторождения Шуньга.

В отличие от Шуньги, в образцах из Чеболакши доминируют н-алканы с более низкой массой. В распределении алкановых углеводородов в шунгите I разновидности отмечается доминирование углеводородов состава н-C₁₆–н-C₁₇ и небольшой максимум в области н-C₁₉–н-C₂₁. В шунгите III разновидности содержание высокомолекулярных н-алканов еще ниже, второй максимум практически сглажен, однако здесь увеличивается относительное содержание изопреноидных углеводородов. Подобное одномодальное распределение н-алканов установлено и в шунгите-III из Загогинского месторождения, однако здесь максимум сдвинут в область C₁₄–C₁₆. Для Загогинского месторождения наши результаты соответствуют ранее опубликованным в работе [6]. Для шунгита III из месторождения Максово характерно бимодальное распределение н-алканов

в областях C₁₅–C₁₇ и C₁₉–C₂₁, причем содержание высокомолекулярных н-алканов выше, чем в образцах из Чеболакши и Загогино. Распределение алкановых углеводородов в образце шунгита V из Нигозера сходно с таковым для лидита из Шуньги. Здесь также наблюдаются два максимума: один в области н-C₁₅–н-C₁₇, и второй – н-C₁₉–н-C₂₂. Такая схожесть, вероятно, вызвана тем, что в этих образцах шунгитовое вещество является первично-осадочным.

Отсутствие преобладания н-C₂₁–н-C₂₃ гомологов в шунгитах из Загогино и Чеболакши связано с их молекулярно-массовым перераспределением в сторону накопления н-алканов малой молекулярной массы в ходе термической деструкции высокомолекулярных гомологов, поскольку температуры, воздействовавшие на ОВ в районах месторождений Загогино и Чеболакша, значительно выше, чем в районах Шуньги и Нигозера. Шунгитовые породы Нигозерского месторождения являются наименее прогретыми из всех изученных в данной работе образцов. Температура прогрева пород при метаморфических процессах на Шуньгском месторождении также меньше, чем в районах Максово-Загогинской залежи и Чеболакши и оценивается в 300–330°С [1].

Различия в распределении алканов в шунгитах III разновидности из близко расположенных месторождений Загогино и Максово, подвергавшихся сходному высокотемпературному воздействию, вызванному прогревом пород при локальном тепловом влиянии магматических тел в ходе метаморфизма, могут быть связаны с различным соотношением миграционной и первично-осадочной составляющих их ОВ. Максовский образец отбирался в центральной части залежи, вблизи жилы высшего антраксолита, где, по мнению М.М. Филиппова [1], шунгиты отличаются более высокой долей миграционного вещества по отношению к осадочному.

В образцах шунгитов I и V разновидностей из месторождений, не подвергавшихся относительно высокотемпературному воздействию (Нигозеро и Шуньга), концентрация н-алканов выше, чем изопреноидных углеводородов. Отношение (Pr + Ph)/(н-C₁₇ + н-C₁₈) меняется в них от 0.5 до 0.7 (табл. 2). В шунгитах III разновидности и высшем антраксолите из месторождения Чеболакша оно повышается до 1 и выше. Такое увеличение содержания изопреноидов по отношению к нормальным алканам свидетельствует о высокой степени преобразованности шунгитового вещества в этих образцах. Присутствующий на хроматограммах нефтяной горб указывает на незначитель-

ное бактериальное окисление шунгитового вещества из месторождений Загогино, Чеболакша и Максово. При этом, на хроматограммах образцов из Шуньгского и Нигозерского месторождений подобный нефтяной горб не наблюдается, что может свидетельствовать об отсутствии бактериального воздействия.

Среди полициклических биомаркеров в исследованных образцах (табл. 3) установлено наличие как стерановых, так и гопановых углеводородов [16]. Для всех образцов характерно равномерное концентрационное распределение стерановых углеводородов состава C_{27} – C_{29} , что свидетельствует о морском источнике накопления ОВ шунгитов. Повышенные содержания C_{27} и C_{29} $\alpha\beta\gamma$ стеранов указывают на доминирование в составе ОВ микрофитопланктона и простейших водорослей. Мы не выявили значительного преобладания C_{29} –стерана, которое описано в [7], более того полученное нами равномерное концентрационное распределение стеранов подобно распределению стерановых углеводородов в докембрийском органическом веществе Восточно-Европейской платформы [17]. Морская обстановка накопления ОВ шунгитовых пород и его прокариотическая природа подтверждается и несущественным преобладанием гопановых углеводородов над стерановыми. Для всех исследованных образцов характерно преобладание гопана над адиантаном ($G_{29}/G_{30} < 1$), что также свидетельствует об эвапоритовых условиях накопления исходного органического вещества. О мелководном, застойном режиме накопления осадка говорят и отношения три/пента терпанов.

Высокие значения показателя K_1 отражают древний возраст изученных битумоидов и значительную степень термической преобразованности органического вещества. О высокой степени преобразования ОВ шунгитов свидетельствуют также высокие значения показателей T_s/T_m , $22S/22S + R$ и низкая доля $\beta\alpha$ -моретана. Подобные результаты были получены и для низкоуглеродистых разновидностей шунгитов Загогинского месторождения [8].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Состав полициклических биомаркеров в битумоидах шунгитов подтверждает морское происхождение их ОВ, накопление которого проходило в относительно мелководных условиях. Источником органического вещества шунгитовых пород служили прокариотические водные организмы. Сохранение нормальных и изопреноидных алканов, стерановых и гопановых углеводородов в битумоидах шунгитов свидетельствует о несущ-

ственным влиянии микроорганизмов на шунгитовое вещество в ходе геологической истории.

Анализ состава алкановых углеводородов метаново-нафтенной фракции битумоидов шунгитов показал, что органическое вещество, участвовавшее в формировании шунгитовых пород разных месторождений, было однородным по составу. На это указывает сходство состава битумоидов высоко- и низкоуглеродистых шунгитов в пределах месторождений Шуньга и Чеболакша, которые существенно отличаются по температурам метаморфизации. Дополнительным фактом, подтверждающим однородность исходного ОВ, является подобие распределения алкановых углеводородов в низкоуглеродистых шунгитах из месторождений Нигозеро и Шуньга, не подвергавшихся относительно высокотемпературным воздействиям. Выявленные вариации в содержании битумоидов и распределении алкановых углеводородов в образцах из различных месторождений связаны, прежде всего, с вторичными изменениями ОВ под действием высоких температур в ходе основных этапов формирования шунгитовых пород.

Работа поддержана грантом РФФИ 11-05-00620a и программой фундаментальных исследований № 12-П-5-1011.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Филиппов М.М. Шунгитоносные породы Онежской структуры. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2002. 280 с.
2. Шунгиты – новое углеродистое сырье (Под ред. Ю.А. Соколова.) Петрозаводск: Изд-во Карелия, 1984. 182 с.
3. Waples D.W., Machihara T. Biomarkers for geologist – a practical guide to the application of steranes and triterpanes in petroleum geology. AAPG methods and exploration. № 9. 1991. 91 с.
4. Peters K.E., Moldovan J.M. The biomarker guide. Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. Prentice-Hall, Inc. New Jersey. 1993. 365 p.
5. Мишунина З.А., Корсакова А.Г. Геохимия керогена графитоидных и шунгитовых сланцев и карбонатов протерозоя Южной Карелии // Советская геология. 1977. № 3. С. 40–54.
6. Бондарь Е.В., Клесмент И.Р., Курузик М.Г. Исследование структуры и генезиса шунгита // Горючие сланцы. 1987. № 4. С. 377–393.
7. Муске В., Michaelis W., Degens E.T. Biomarkers in sedimentary sulfides of Precambrian age // Organic Geochemistry. 1987. № 13. P. 619–625.
8. Тимошина И.Д., Конторович А.Э., Борисова Л.С., Гилинская Л.Г., Меленевский В.Н., Парфенова Т.М., Хабаров Е.М. Органическая геохимия шунгитоносных пород Заонежской свиты Карелии / Матер. Всерос. совещания “Успехи органической геохимии”. Новосибирск, 2010. С. 329–332.

9. Соловьева А.Б., Рожкова Н.Н., Глаголев Н.Н., Зайченко Н.Л. Анализ состава битумоидного органического вещества, экстрагируемого из шунгитовых пород // Геохимия. 2000. № 6. С. 685–688.
10. Органическое вещество шунгитоносных пород Карелии (генезис, эволюция, методы изучения) / М.М. Филиппов, А.И. Голубев, П.В. Медведев и др. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 1994. 208 с.
11. Шанина С.Н., Голубев Е.А. Аминокислоты в шунгитах Карелии // Геохимия. 2010. Т. 48. № 9. С. 972–987.
12. Борисов П.А. Карельские шунгиты. Петрозаводск, 1956. 92 с.
13. Юшкин Н.П. Глобулярная надмолекулярная структура шунгитов: данные растровой туннельной микроскопии // Докл. РАН. Геохимия. 1994. Т. 337. № 6. С. 800–803.
14. Голубев Е.А. Надмолекулярные структуры природных рентгеноаморфных веществ. Екатеринбург: УрО РАН. 2006. 155 с.
15. Голубев Е.А. Глобулярное строение высших антраксолитов по данным сканирующей зондовой микроскопии // Докл. РАН. Геохимия. 2009. Т. 425. № 4. С. 519–521.
16. Шанина С.Н., Бурдельная Н.С., Голубев Е.А. Биомаркеры в шунгитовых породах Карелии / Матер. III Рос. совещ. по Органической минералогии. Сыктывкар, 2009. С. 149–152.
17. Баженова О.К., Арефьев О.А. Особенности состава биомаркеров докембрийского органического вещества Восточно-Европейской платформы // Геохимия. 1998. № 3. С. 286–294.