

ГЕОХИМИЯ АСФАЛЬТЕНОВ СЛАБОЗРЕЛОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

© 2021 г. Л. С. Борисова^а, *, И. Д. Тимошина^а, **

^аИнститут нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,
пр. Ак. Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: BorisovaLS@ipgg.sbras.ru

**e-mail: TimoshinaID@ipgg.sbras.ru

Поступила в редакцию 20.02.2020 г.

После доработки 01.06.2020 г.

Принята к публикации 07.08.2020 г.

На образцах девонских горючих сланцев и бурых углей Кузбасса, а также кайнозойских бурых углей и глин Среднеамурского бассейна прослежено изменение элементного состава асфальтенов органического вещества (ОВ) разного генезиса от прото- до мезокатагенеза. Показано, что состав асфальтенов (протоасфальтенов) ОВ разного генезиса различается уже на стадии осадков: террагенные обогащены углеродом и водородом, аквагенные содержат больше кислорода (гетероэлементов). Впервые выявлено, что формирование двух эволюционных катагенетических ветвей составов асфальтенов происходит в начале протокатагенеза. В процессе диагенеза (барьер осадок – протокатагенез) аквагенное и террагенное ОВ подвергаются преобразованиям разного типа: для аквагенного это главным образом резкая карбонизация и параллельная гидrogenизация, в террагенном при сохранении уровня концентраций углерода происходит перераспределение концентраций кислорода и водорода, связанная с резкой потерей последнего. Дальнейшее изменение состава асфальтенов происходит в мезокатагенезе уже в пределах этих ветвей вплоть до апокатагенеза, где эволюционные линии опять сходятся.

Ключевые слова: бурые угли, горючие сланцы, асфальтены, элементный состав

DOI: 10.31857/S0016752521030031

ВВЕДЕНИЕ

Для воссоздания полной картины эволюционных преобразований состава и структуры асфальтенов необходимо провести изучение их от зарождения в диагенезе до разрушения в условиях высокого катагенеза.

Ранее в работе Л.С. Борисовой (2017) состав и структура асфальтенов на диагенетической стадии изучены на примере торфов из месторождений Новосибирской и Томской областей и сапропелей озер Кулундинской солеродной зоны. Первоначальная структура асфальтенов представлена протоасфальтенами по терминологии Л.С. Борисовой (2017) – геосополимерами, являющимися продуктом биохимической и химической деструкции живого вещества с сингенетичной осадконакоплением полимеризацией. Для образования асфальтенов как гумусового, так и сапропелевого органического вещества (ОВ) характерны полимерконденсационные превращения: энергичное восстановление остатков организмов в сочетании с процессами диссоциации приводит к битуминизации ОВ (Borisova, 2019; Веселовский, 1951).

В результате катагенетических преобразований протоасфальтены превращаются в асфальтены. Как было показано Л.С. Борисовой (2004), на этапах среднего мезокатагенеза ($МК_1^2$ – $МК_3^1$) независимо от типа ОВ формируются более конденсированные и более ароматичные по структуре асфальтены – идет устойчивая карбонизация асфальтенов: в них увеличивается концентрация углерода и уменьшается водорода и особенно гетероатомов. Фактически в ходе катагенеза состав асфальтенов рассеянного ОВ претерпевает направленные изменения, подобные тем, которые установлены для дебитуминизированного ОВ соответствующей генетической группы (Конторович, Борисова, 1994). Детальные исследования химического состава и структуры асфальтенов из битумоидов в зоне катагенеза позволили наметить эволюционную линию преобразования их состава в зависимости от глубины погружения осадка (Борисова, 2004; Borisova, 2019).

В апокатагенезе (при высоких температурах и давлениях) при изучении органического вещества мезозойских отложений Тюменской сверх-

Таблица 1. Пробы пород, в которых изучены асфальтены

№ пробы	Скважина	Глубина, м	Возраст	Свита	Порода	Количество образцов, объединенных в пробу для элементного анализа
Ушумунское месторождение (Среднеамурский бассейн)						
1	1138	96.6–123.8	N ₁ ¹	Ушумунская	Глины	3
2	»	132.1–134.5	P ₃ ²	Бирофельдская	»	2
3	1180	102.5–102.7	P ₃ ²	Чернореченская	Бурый уголь	1
4	»	112–118	»	»	Глины	4
5	»	164.70–164.75	P ₃ ¹	»	Бурый уголь	1
6	»	164.75–164.80	»	»	Глина	1
Барзасское месторождение (Кузбасс)						
7	Обнажение		D ₂	Барзасская	Бурые угли	2
8	»		»	»	»	3
Дмитриевское месторождение (Кузбасс)						
9	Обнажение		D ₂	Дмитриевско-перебойская	Горючие Сланцы	24 (автохтонные битумоиды)
10	»		»	»	»	3 (аллохтонные и смешанные битумоиды)

глубокой скважины (СГ-6) Л.С. Борисовой (2008) была выявлена деструкция асфальтенов, выражающаяся с одной стороны в полимеризации и конденсации их молекул и переходе в нерастворимую форму (кероген), а с другой – в структурном перераспределении более лёгкой их части внутри смол и углеводородов (УВ). Фактически для асфальтенов было выявлено три стадии эволюции (Borisova, 2019): раннедиагенетические асфальтены, мезокагагенетические, позднекагагенетические. Остался не выясненным вопрос особенностей состава асфальтенов ОВ ранних стадий катагенеза (протокагагенеза). С этой целью в настоящей работе были изучены асфальтены слабозрелых углей и горючих сланцев, материал частично доложен на Всесоюзной конференции “Геохимия нефти и газа, нефтематеринских пород, угля и горючих сланцев” в Сыктывкаре (Борисова, Тимошина, 2019).

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА

Для исследования использованы отобранные сотрудниками ИНГГ СО РАН А.Н. Фоминым и В.И. Москвиным образцы среднедевонских бурых углей Барзасского месторождения, горючих сланцев Дмитриевского месторождения Кузбасса и предоставленные В.В. Крапивенцевой в ИНГГ СО РАН для геохимического анализа образцы бурых углей (верхний палеоген) и глин (верхний палеоген и неоген) Ушумунского месторождения Среднеамурского бассейна. В лаборатории орга-

нической геохимии ИНГГ СО РАН в образцах определены концентрации ОВ ($C_{орг}$), проведены пиролитические исследования, изотопный анализ органического углерода, проэкстрагирован хлороформом битумоид. Из битумоида по схеме, принятой в ИНГГ СО РАН (Современные методы, 1973), с использованием петролейного эфира выделены асфальтены, затем из-за малых навесок вещества для дальнейшего изучения было проведено объединение ряда проб (табл. 1) и в сформированной коллекции определен элементный состав асфальтенов. Элементный состав асфальтенов и смол (С, Н, S и N) определен микрометодом скоростного сжигания в быстром токе кислорода из одной навески на элементном анализаторе EA 1110.

Сопоставление концентраций ОВ, его пиролитических и изотопных характеристик с элементным составом асфальтенов битумоида, сравнение элементных соотношений в породах разного возраста, генезиса и катагенеза позволило уточнить эволюцию ОВ в пределах ранних стадий катагенеза.

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ИЗУЧЕННОСТЬ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

Разнообразные аспекты бурых углей Барзасского месторождения и горючих сланцев Дмитриевского месторождения Кузбасса исследовались многими учеными (Залесский, 1931; Ергольская,

1936; Тыжнов, 1938; Ларищев, 1947, 1948; Геологическое строение..., 1959; Геология месторождений угля..., 1967; Фомин, 1990; Каширцев и др., 2010; Меленевский и др., 2011; Грицко и др., 2011 и др.).

Тонкие пластины известково-доломито-глинисто-кремнистых горючих сланцев дмитриевско-пребойской свиты Дмитриевского месторождения загораются от спички (Геология месторождений угля..., 1967), избилуют сине-зелеными водорослями родов *Gloeocapsites G. Rusanovii Lar.*, *G. Rubra Lar.* и *Microcystites sp.* и соответствуют сапроколлитам, в студнеобразном цементе которых преобладают цианобактерии, которые, вероятно, являлись основным населением лагунного водоема (Ларищев, 1947, 1948).

Бурые угли барзасской свиты Барзасского месторождения содержат остатки высших растений — плауновых *Barsassia ornate Zal.* и отнесенных к высшим наземным растениям (псилофитам) *Orestovia* и *Petzia* (Залесский, 1931), благодаря которым барзасские угли отнесены к кутикуловым липтобиолитам (Ергольская, 1936). Барзасские угли исследованы весьма детально с точки зрения химико-технологического анализа, элементарного анализа и разгонки по Фишеру: влажность, зольность, выход летучих веществ, элементарный состав, выход, состав и свойства первичной смолы, полукоксы, удельный вес угля, самовозгораемость, данные по обогащению и экстрагированию, технология переработки, а также привел распространение и запасы углей по участкам (Тыжнов, 1938). А.Н. Фомин (1990) исследовал кутиноподобное вещество (стебель) барзасских углей в шлифах, элементный состав керогена (C = 82%, H = 9.2%) и изотопный состав углерода ОВ ($\delta^{13}\text{C} = -21.4\text{‰}$), и отнес ОВ к классу гумито-сапропелитов (Фомин, 1990). Биогеохимическое исследование образца барзассита показало, что ОВ слабозрелое и представляет собой смесь из террагенного и аквагенного источника, формирование девонских липтобиолитовых углей проходило в прибрежно-морских условиях, и источником молекул-биомаркеров были липиды морских и континентальных биот, в частности смолы ранних хвойных растений (Каширцев и др., 2010). В статье В.Н. Меленевского и др. (2011) изучен аквапиролизом и флеш-пиролизом незрелый образец барзассита, отмечено, что высокий НІ (660 мг УВ/г $\text{C}_{\text{орг}}$), близость концентраций стеранов C_{27-29} в аквапиролизе являются признаками аквагенного ОВ, однако максимум в *n*-алканах смещен в высокомолекулярную область.

Пиролитические и изотопные данные по коллекции углей и сланцев Кузбасса ранее обсуждались (Kontorovich et al., 2017). ОВ среднедевонских дмитриевских горючих сланцев и барзасских липтобиолитовых углей по результатам пиролиза относятся к аквагенному керогену I и II типов,

преобразовано в пределах протокатагенеза и раннего мезокатагенеза. Изотопный состав углерода дмитриевских сланцев соответствует керогену I и II типов. В барзасских углях несоответствие изотопного состава органического углерода (высокие $\delta^{13}\text{C}$, свойственные керогену типа III) пиролитическим характеристикам (высокие НІ, свойственные керогену II и I типа) объясняется, вероятно, специфичностью исходной биоты — древнейших высших растений в истории Земли.

Геохимическое изучение угленосных отложений Ушумунского месторождения Среднеамурского бассейна проведено в ИНГГ СО РАН впервые, и ранее частично опубликовано (Krapivtseva et al., 2017; Тимошина, 2019; Тимошина, Фомин, 2020). Незрелое (углепетрография, пиролиз, отсутствие или следовые количества стеранов и терпанов) преимущественно террагенное (изотопный состав углерода, распределение *n*-алканов, наличие биомаркеров высших наземных растений — каурана, биерана, филлокладана, ретена) ОВ изученных толщ Ушумунского месторождения обладает одновременно и характеристиками аквагенного керогена — наличие длинноцепочечных алкилнафталинов (биомаркеров озерных водорослей *Botryococcus Braunii*) и в половине образцов характерный для аквагенного керогена высокий водородный индекс НІ, в части образцов высокие концентрации фитана и необычные максимумы в составе ациклических изопреноидов (на *i*- C_{21} и *i*- C_{22}), возможно, из-за значительного вклада организмов домена архея в исходное живое вещество. Не исключено, особенности в характеристиках (террагенность по изотопному анализу, распределению *n*-алканов во всех образцах и по наличию биомаркеров высших наземных растений и аквагенность по пиролитическим данным, по ароматическим параметрам и ациклическим изопреноидам в большей части образцов) связаны с возрастной спецификой кайнозойского органического вещества и с его катагенетической незрелостью при довольно высоких концентрациях, а также с неоднократными сменами режима осадконакопления изученных толщ Ушумунского месторождения с озерного до торфяно-болотного и обратно.

Изучение асфальтенов ранее ни в девонском ОВ Дмитриевского и Барзасского месторождений Кузбасса, ни в кайнозойском ОВ Ушумунского месторождения Среднеамурского бассейна не проводилось.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Изученные образцы ОВ палеогена и неогена Ушумунского месторождения Среднеамурского бассейна, взятые из скважин с небольших глубин (95–660 м), находятся на стадии протокатагенеза

Таблица 2. Концентрация, пиролиз и изотопный состав органического углерода в образцах пород, в которых изучены асфальтены (в числителе – разброс значений, в знаменателе – среднее значение, в скобках – количество объединенных образцов)

№ пробы	$C_{\text{орг}}$, % на породу	S1, мгУВ/г породы	S2, мгУВ/г породы	НI, мгУВ/ гC _{орг}	T_{max} , °C	$\delta^{13}C_{\text{орг}}$, ‰
Ушумунское месторождение (Среднеамурский бассейн)						
1	11.7–23.0	1.4–2.8	21.8–51.0	198–298	373–416	–25.1... –24.0
	17.3(3)	2.1(3)	33.9(3)	242(3)	399(3)	–24.7(3)
2	5.1–6.5	0.2–0.2	3.7–5.8	75–97	408–431	–25.4... –25.3
	5.8(2)	0.2(2)	4.7(2)	86(2)	420(2)	–25.4(2)
3	56.1	4.7	116	279	401	–24.4
4	2.8–13.5	0.1–1.3	2.7–32.9	87–259	417–428	–26.3... –25.0
	8.0(4)	0.7(4)	15.9(4)	168(4)	424(4)	–25.7(4)
5	51.9	3.8	77.3	181	404	–24.7
6	7.6	1.2	19.5	248	423	–25.8
Барзасское месторождение (Кузбасс)						
7	58.6–63.7	2.5–3.4	244–327	416–514	441–446	–19.4... –19.3
	61.2(2)	2.9(2)	286(2)	465(2)	443(2)	–19.4(2)
8	17.2–64.4	0.2–1.9	43–281	252–436	440–445	–20.5... –19.3
	43.3(3)	1.2(3)	174(3)	367(3)	442(3)	–19.8(3)
Дмитриевское месторождение (Кузбасс)						
9	7.2–14.4	0.5–2.5	54.7–110.3	664–863	443–447	–34.9... –32.0
	10.7(24)	1.7(24)	83.1(24)	776(24)	445(24)	–33.5(24)
10	1.4–5.4	0.1–1.3	7.7–33.6	570–761	444–448	–34.1... –33.5
	3.6(3)	0.6(3)	23.8(3)	652(3)	446(3)	–33.8(3)

($T_{\text{max}} \leq 431^\circ\text{C}$, R_{vt}^0 в пределах 0.41–0.43%) (табл. 2, рис. 1) (Krapiventseva et al., 2017; Тимошина, 2019; Тимошина, Фомин, 2020). Генетически ОВ представлено в основном керогеном типа III (наземная растительность), о чем свидетельствуют $\delta^{13}C_{\text{орг}} > -27\text{‰}$, $\text{HI} < 160$ мгУВ/гC_{орг} (табл. 2, рис. 1, 2), и состав УВ-биомаркеров (Тимошина, 2019; Тимошина, Фомин, 2020). Вместе с тем в ряде образцов ОВ представлено смесью керогенов типа III (наземная растительность) и I (озерный сапропель), что проявляется в повышении HI (табл. 2, рис. 1) и обнаружении УВ-биомаркеров озерных водорослей (Krapiventseva et al., 2017; Тимошина, 2019; Тимошина, Фомин, 2020).

Битумоиды бурых углей близки по концентрации ($b_{\text{хл}}$ около 2%) и групповому составу – 6 и 8% насыщенных УВ, 5 и 4% ароматических, 70 и 66 смол, 19 и 21% асфальтенов (табл. 3, рис. 3). Четыре пробы глины этого месторождения содержат от 6 до 17% C_{орг} (наиболее богата неогеновая глина). Две пробы глины на разных уровнях разреза, имеющие высокий HI (248 и 242 мгУВ/гC_{орг}), содер-

жат больше битумоида, меньше УВ (как насыщенных, так и ароматических), больше асфальтенов.

Наибольшие количества асфальтенов обнаружены в обогащенных как C_{орг} (56.1 и 51.9% на породу), так и битумоидами (2.3 и 1.55% на породу) углях – 18.9 и 21.5% (табл. 2, 3, рис. 3). По элементному составу асфальтены (табл. 4) ОВ палеогена и неогена Ушумунского месторождения мало отличаются от исследованных ранее асфальтенов торфов и сапропелей (Борисова, 2017): на диаграмме Ван-Кревелена (рис. 4) они располагаются в области керогена типа I, источником образования которого являются водорослевые и микробиальные липиды (Ван-Кревелен, Шуер, 1960). Если сравнивать асфальтены изученных глины Ушумунского месторождения (C_{орг} 6–17%) террагенных по $\delta^{13}C_{\text{орг}}$ (–25‰) и незрелых по T_{max} (399–424°C) и асфальтены бурых углей из этого же месторождения (C_{орг} = 52 и 56%; T_{max} = 403°C; HI = 279 мгУВ/гC_{орг}) по элементному составу, то последние в основном беднее водородом (10–11 против 11–13%) и имеют более ароматический характер: атомное отношение Н/С асфальтенов уг-

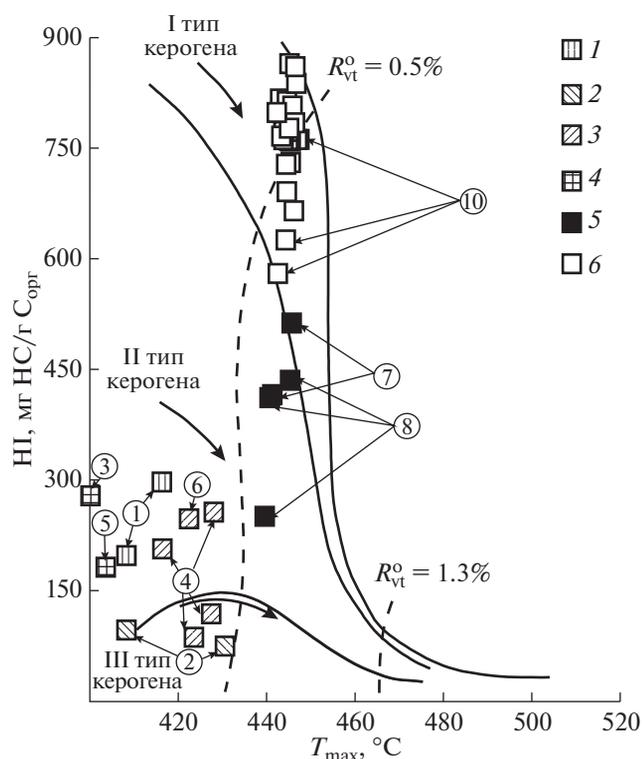


Рис. 1. Соотношение водородного индекса (HI) и температуры максимального выхода углеводородов (T_{max}) при разрушении керогена в процессе пиролиза органического вещества (Среднеамурский бассейн, Ушумунское буроеугольное месторождение: 1 – глины ушумунской свиты (N_1^1) скв. 1138, 2 – глины бирюфельдской свиты (P_3^2) в скв. 1138, 3 – глины и 4 – бурые угли чернореченской свиты (P_3^{1-2}) скв. 1180; Кузнецкий бассейн: 5 – бурые угли барзасской свиты (D_2) Барзасского месторождения; 6 – горючие сланцы дмитриевско-перебойской свиты (D_2) Дмитриевского месторождения; цифры в кружках соответствуют номерам проб в таблицах).

лей составляет 1.68, в то время как у образцов глин этот параметр варьирует от 1.66 до 2.03. Эти данные согласуются с тем, что угли обязаны в основном вкладу террагенного керогена типа III (Тимошина, Фомин, 2020).

Бурые угли (D_2) Барзасского месторождения представлены двумя объединенными пробами разных локализаций (табл. 1). Одна из этих объединенных проб более обогащена C_{org} (в среднем 61.2 и 43.3%) и соответственно имеет более высокий HI (в среднем 465 и 367 мгУВ/г C_{org}). В обеих пробах HI очень высок и попадает на рис. 1 в область керогенов типа II (аквагенный морской кероген) и даже граничную область типов II и I (аквагенный озерный кероген). При этом образцы

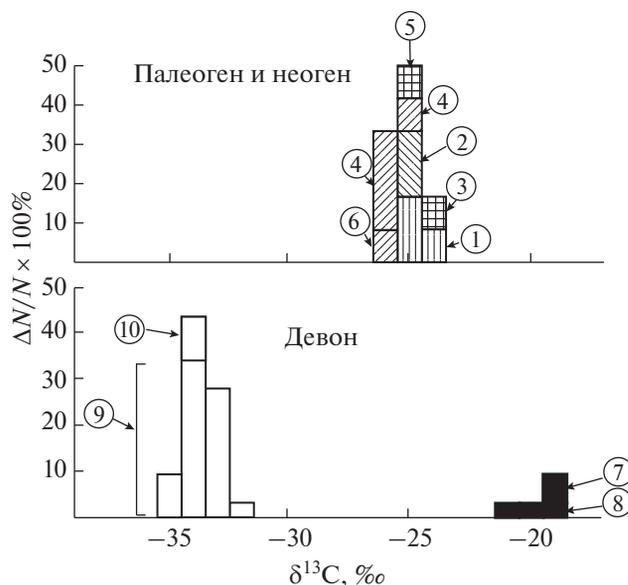


Рис. 2. Изотопный состав органического углерода (условные обозначения см. рис. 1).

обеих объединенных проб имеют высокие, наиболее высокие в изученной коллекции значения $\delta^{13}C_{org}$ (–20.5...–19.3‰) (рис. 2), отвечающие террагенному керогену (тип III). Вероятно, такой набор $\delta^{13}C_{org}$ –HI связан со спецификой исходной биоты времени выхода растений на сушу (Kontorovich et al., 2017). Близость обеих проб по T_{max} (в среднем 442°C) и $\delta^{13}C_{org}$ (табл. 2) указывает на одинаковый генезис и катагенез. Катагенез ОВ по T_{max} соответствует началу мезокатагенеза (рис. 1), однако по витриниту (R_{vt}^o составляет 0.48–0.49%) отвечает протокатагенезу (Kontorovich et al., 2017). Битумоиды содержат 7.7 и 13.5 насыщенных УВ, 2.0 и 2.7 ароматических УВ. Эти битумоиды отличаются наибольшими для всей изученной коллекции концентрациями смол – 85.1 и 80.6% на битумоид. Несмотря на обогащенность образцов C_{org} и битумоидом, они содержат невысокие концентрации асфальтенов (2.1–6.4%); более обогащенная C_{org} и битумоидом проба соответственно содержит несколько больше асфальтенов (табл. 3, рис. 3). Изученные асфальтены на диаграмме Ван-Кревелена располагаются в области керогена типа II (рис. 4) рядом с показанными для сравнения асфальтенами баженовской свиты (Борисова, 2004; Борисова, Тимошина, 2019), но в отличие от последних по содержанию водорода (7.4–7.8%) тяготеют к нижней границе области керогена типа II (Борисова, 2004). Асфальтены более обогащенной C_{org} и битумоидом пробы соответственно содержат больше водорода и меньше кислорода (табл. 2, 4).

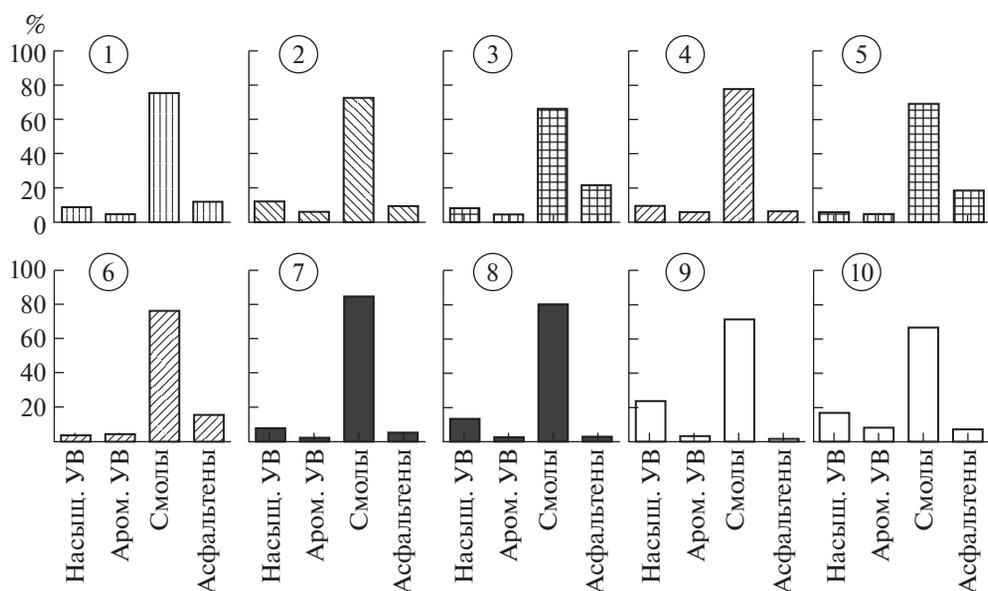


Рис. 3. Групповой состав битумоидов (условные обозначения см. рис. 1).

Таблица 3. Концентрация и групповой состав битумоидов в образцах пород, в которых изучены асфальтены (в числителе – разброс значений, в знаменателе – среднее значение, в скобках – количество объединенных образцов)

№ пробы	$b_{\text{ХЛ}}$, % на породе	β , %	Групповой состав, в % на битумоид			
			углеводороды		смолы	асфальтены
			насыщенные	ароматические		
Ушумунское месторождение (Среднеамурский бассейн)						
1	0.58–0.71	2.0–3.5	7.7–10.2	3.0–6.3	70.0–79.8	9.5–15.6
	0.65(3)	2.8(3)	8.7(3)	4.5(3)	75.1(3)	11.7(3)
2	0.06–0.09	0.8–0.9	10.7–13.4	4.6–7.5	68.6–76.7	8.0–10.6
	0.07(2)	0.8(2)	12.0(2)	6.0(2)	72.7(2)	9.3(2)
3	2.3	2.8	8.1	4.4	66	21.5
4	0.06–0.31	1.3–2.1	4.1–14.0	1.1–11.9	74.2–80.4	4.5–11.6
	0.19(4)	1.6(4)	9.6(4)	6.1(4)	77.8(4)	6.5(4)
5	1.55	2.1	5.9	4.9	70.3	18.9
6	0.54	4.9	3.5	4.2	76.8	15.5
Барзасское месторождение (Кузбасс)						
7	1.08–1.09	1.2–1.3	6.9–8.5	1.8–2.2	84.5–85.7	3.9–6.4
	1.09(2)	1.2(2)	7.7(2)	2.0(2)	85.1(2)	5.2(2)
8	0.10–0.99	0.4–1.1	10.5–16.2	2.1–3.1	77.9–83.0	2.1–3.8
	0.57(3)	0.8(3)	13.5(3)	2.7(3)	80.6(3)	3.1(3)
Дмитриевское месторождение (Кузбасс)						
9	0.03–0.50	0.2–3.7	14.4–40.2	1.8–6.7	56.7–80.2	0.2–3.1
	0.32(24)	2.2(24)	23.7(24)	3.4(24)	71.2(24)	1.7(24)
10	0.23–0.65	6.4–12.7	14.9–21.3	6.1–9.5	64.8–70.7	4.7–9.2
	0.45(3)	10.5(3)	17.1(3)	8.3(3)	67.3(3)	7.3(3)

Таблица 4. Элементный состав асфальтенов и коэффициент $cO = (O/8-H)/(C/3)$ (Веселовский, 1951)

№ пробы	C%	H%	N%	S%	O%	cO	H/C _{ат.}	O/C _{ат.}
Ушумунское месторождение (Среднеамурский бассейн)								
1	74.0	11.0	0.4	0.0	14.7	-0.37	1.8	0.15
2	77.0	12.7	0.3	0.0	10.0	-0.45	2.0	0.10
3	78.1	11.0	0.6	0.0	10.3	-0.37	1.7	0.10
4	77.5	12.3	0.4	0.0	9.9	-0.43	1.9	0.10
5	75.8	10.6	0.8	0.0	12.7	-0.36	1.7	0.13
6	78.7	10.9	0.7	0.0	9.8	-0.37	1.7	0.09
Барзасское месторождение (Кузбасс)								
7	76.0	7.8	0.5	1.9	13.9	-0.24	1.2	0.14
8	74.5	7.4	0.8	1.9	15.5	-0.22	1.2	0.16
Дмитриевское месторождение (Кузбасс)								
9	75.0	9.2	1.3	0.0	14.5	-0.30	1.5	0.15
10	82.5	9.6	1.7	0.0	6.2	-0.32	1.4	0.06

Горючие сланцы (D₂) Дмитриевского месторождения являются самыми древними в изученной коллекции. Они представлены двумя объединенными пробами, одна из них состоит из более обогащенных C_{орг} (7.2–14.4%, в среднем 10.7%) образцов, содержащих автохтонные битумоиды, другая – из менее обогащенных (1.4–5.4%, в среднем 3.6%), содержащих аллохтонные битумоиды (табл. 2, 3). В районе нет других обогащенных ОВ толщ, скорее всего аллохтонный битумоид является паравтохтонным, мигрировавшим в пределах свиты из более погруженных локализаций. В обеих пробах фиксируется высокий водородный индекс HI (776 и 652 мгУВ/гC_{орг}), несколько сниженный в содержащей аллохтонный битумоид. Обе пробы имеют почти одинаковые T_{max} (в среднем 445°C) и δ¹³C_{орг} (в среднем -33‰) (табл. 2, рис. 1, 2), что указывает на одинаковый генезис (озерный кероген) и катагенез. Эти образцы выделяются из всей коллекции наибольшей обогащенностью изотопом ¹²C (рис. 2). В целом по витриниту (R_{vt}^o изменяется в пределах 0.46–0.60%) (Kontorovich et al., 2017) ОВ относится к градациям ПК–МК₁¹. Объединенная проба из образцов, содержащих аллохтонный (паравтохтонный) битумоид, попадает на рис. 1 в начало мезокатагенеза, а половина образцов из вмещающего автохтонный битумоид объединения на том же графике находится в области протокатагенеза. Групповой состав битумоидов можно представить в виде схемы “насыщенные УВ : ароматические УВ : сумма УВ : смолы : асфальтены” – для автохтонных это 23.7 : 3.4 : 27.1 : 71.2 : 1.7 в % на битумоид, для аллохтонных (или паравтохтонных) 17.1 : 8.3 : 25.4 : 67.3 : 7.3. Судя по групповому со-

ставу, битумоиды пробы с высоким битумоидным коэффициентом перемещены недалеко и являются паравтохтонными, представляющими вмещающую толщу. Автохтонные битумоиды содержат наименьшее для всей коллекции количество асфальтенов (0.2–3.1%, в среднем 1.7%) (табл. 3, рис. 3). В аллохтонных (паравтохтонных) битумоидах асфальтенов больше – до 9.2%, в среднем 7.3%. Изученные асфальтены этих сланцев по данным элементного анализа (в среднем H = 9.4%; C = 79%; H/C_{ат} = 1.44) на диаграмме Ван-Кревелена (рис. 4) располагаются в граничной области керогенов типа I и II), причем аллохтонный (паравтохтонный) образец имеет облик продукта керогена, более обогащенного типом I, и более катагенетически преобразованного.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На стадии диагенеза состав протоасфальтенов тесно связан с типом исходного ОВ, составом осадка, глубиной и окислительно-восстановительными обстановками формирования осадочных пород. Например, озерные осадки (Борисова, 2017) образуют две группы: в больших соленых бессточных озерах состав асфальтенов близок составу асфальтенов океанических и морских осадков (Чернова, Шишенина, 1979), в солоноватых и пресных озерах – составу торфов (Борисова, 2017), которые обогащены водородом и по H/C_{ат} на диаграмме Ван-Кревелена “падают” в область керогена типа I и выше (рис. 4). По данным элементного состава в области протоасфальтенов торфов и сапропелей находятся асфальтены из кайнозойских образцов Ушумунского месторождения (стадия ПК, T_{max} ≤ 431°C, R_{vt}^o в пределах

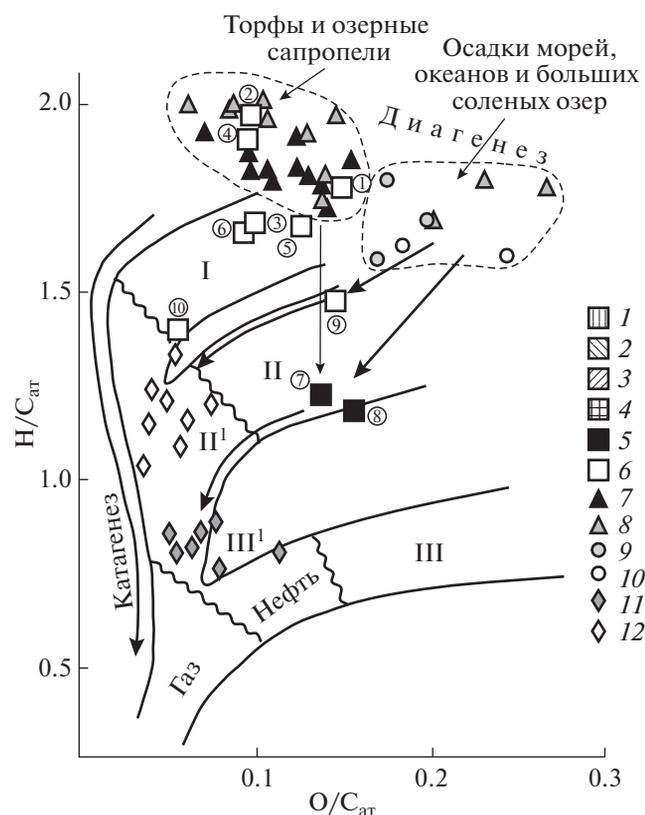


Рис. 4. Диаграмма Ван-Кревелена по асфальтенам (I, II, III – типы керогенов озерный, морской и континентальный соответственно; II¹, III¹ – типы асфальтенов морской и континентальный по Л.С. Борисовой (2004); Среднеамурский бассейн, Ушумунское буроголугное месторождение: 1 – глины ушумунской свиты (N₁¹) скв. 1138, 2 – глины бирофельдской свиты (P₃²) в скв. 1138, 3 – глины и 4 – бурые угли чернореченской свиты (P₃¹⁻²) скв. 1180; Кузнецкий бассейн: 5 – бурые угли барзасской свиты (D₂) Барзасского месторождения, 6 – горючие сланцы дмитриевско-перебойской свиты (D₂) Дмитриевского месторождения; Западная Сибирь: 7 – торфы, 8 – сапропели; осадки по данным Т.Г. Черновой и Е.П. Шисениной (1979): 9 – черноморские, 10 – океанические; юрское органическое вещество Западной Сибири: 11 – террагенное, 12 – аквагенное; цифры в кружках соответствуют номерам проб в таблицах.

0.41–0.43%). Их низкой зрелости соответствует набор УВ-биомаркеров, описанный выше. Наиболее обогащены водородом асфальтены из образцов низкоуглеродистых бирофельдских глин, наименее – асфальтены углей (содержат наибольшую долю террагенного ОВ) и глины из нижней части разреза, последние, возможно, за счет катагенеза, возможно, из-за близости пласта углей, который они подстилают (табл. 1). Следующий, менее обогащенный водородом уровень на

рис. 4 представляют асфальтены девонских горючих сланцев Дмитриевского месторождения. Они, если иметь в виду тенденцию катагенетических преобразований, находятся на границе керогенов типа I и II, причем асфальтены аллохтонного (паравтохтонного) битумоида “выглядят” более катагенетически преобразованными, вероятно, мигрировали из более погруженных участков горючих сланцев. Асфальтены автохтонного битумоида (№ 9 в таблицах и на рисунках) находятся на рис. 4 между протоасфальтенами океанических осадков и больших соленых озер и асфальтенами (тип II¹) аквагенного ископаемого ОВ (баженовской свиты). Протоасфальтены для дмитриевских сланцев, вероятно, были подобны показанным на рис. 4 образцам океанических осадков, и на рисунке проиллюстрирован весь путь асфальтенов морского ОВ от уровня осадков до уровня мезокатагенеза. На третьем уровне (более низких концентраций водорода) находятся асфальтены девонских бурых углей Барзасского месторождения. Это уровень асфальтенов баженовской свиты (тип II¹) по H/C_{ат}. (Борисова, 2016; Конторович и др., 2019), при этом асфальтены девонских бурых углей находятся на линии направленности катагенеза в сторону зоны асфальтенов террагенного ископаемого ОВ (тип III¹). Вместе с тем состав асфальтенов барзасских углей, сформированных в прибрежно-морских условиях и имеющих черты как морских и континентальных биот (Каширцев и др., 2010), может быть результатом синтеза протоасфальтенов из всех источников, показанных на рис. 4 – торфов, озерных и морских сапропелей. Девонские бурые угли менее катагенетически преобразованы, чем дмитриевские сланцы, но содержат меньше водорода в силу генезиса и/или значительных потерь в диагенезе. Разница в преобразованности внутри ПК – R_{vt}^o в пределах 0.41–0.43% для ушумунских бурых углей и R_{vt}^o в пределах 0.48–0.49% для барзасских бурых углей – очевидно отражается именно в заметной потере водорода асфальтенами последних.

Наглядно картину трансформации состава асфальтенов на различных этапах их эволюции позволяет наблюдать созданная еще в 1951 г. В.С. Веселовским (1951) модель образования важнейших групп горючих ископаемых в координатах C–сO (рис. 5). Выделенная В.С. Веселовским область “Керогены” на схеме близка области значений элементного состава аквагенных разностей керогенов, полученной в результате наших исследований (Borisova, 2019). Л.С. Борисова предложила усовершенствовать эту модель – проведенная на основании выполненных исследований пунктирная линия охватывает области керогенов обеих генетических форм ОВ. При этом асфальтены ОВ на этапах среднего мезокатагенеза (МК₁² – МК₃¹)

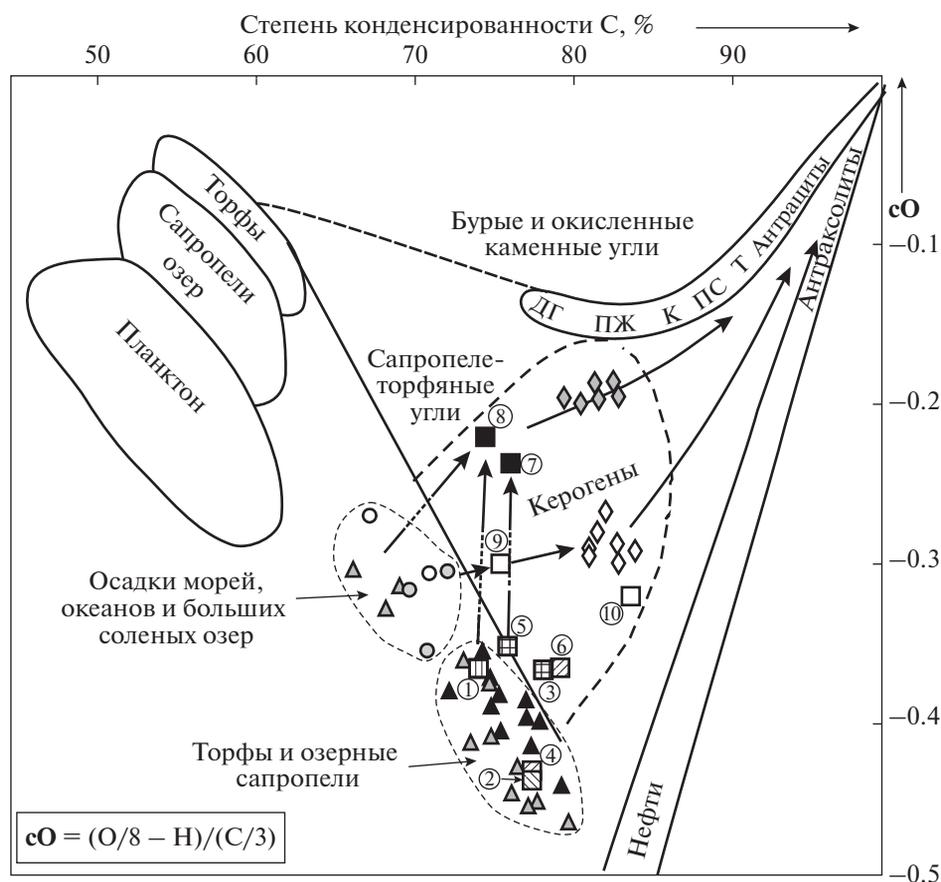


Рис. 5. Генетические ряды молекулярной ассоциации по асфальтенам в координатах С–сО по В.С. Веселовскому (1951) с изменениями, условные обозначения на рис. 4.

различной генетической природы также четко разделяются на две области и соответствуют сингенетичным керогенам (Конторович, Борисова, 1994; Борисова, 2016). Протоасфальтены торфов, сапропелей озер, осадков морей и океанов по параметрам С–сО заняли область, предшествующую названной В.С. Веселовским области керогенов (Борисова, 2019). Изученные нами асфальтены ОВ образцов глин (3 из 4 проб) палеогена и неогена Ушумунского месторождения Среднеамурского бассейна, незрелых по данным пиролиза и террагенных по $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$, находящихся на стадии протокатагенеза, на диаграмме С–сО “попали” в область асфальтенов современных осадков (рис. 5). Асфальтены из ОВ двух образцов бурых углей из этих же толщ с разных уровней разреза и из образца глины, подстилающей нижний пласт угля, попадают не в область осадков, а в область малообразованных керогенов, возможно, более высокая доля террагенного компонента способствует более быстрому развитию катагенетических преобразований и потере водорода. В более обогащенной $\text{C}_{\text{орг}}$ и расположенной выше по разрезу (вероятно, менее катагенетически преобразованной) пробе угля больше насыщенных, меньше

ароматических УВ, меньше смол, больше асфальтенов, охарактеризованных более низким сО (табл. 5, рис. 5).

Содержащая автохтонный битумоид проба девонских горючих сланцев (градация МК₁) Дмитриевского месторождения на схеме В.С. Веселовского располагается в области малообразованных керогенов примерно в начальной точке катагенетической эволюции аквагенных асфальтенов (рис. 5). Источником ее асфальтенов могли быть протоасфальтены ОВ, подобного содержания в осадках больших соленых озер и океанических осадков. Протоасфальтены этих осадков в процессе диагенеза обогащались углеродом и водородом. Асфальтены девонских бурых углей (градация ПК) Барзасского месторождения расположились на рис. 5 в области малообразованного ОВ, тяготеющей к преобразованному в пределах мезокатагенеза асфальтену террагенного типа, они находятся в начальной точке катагенетической эволюции террагенных асфальтенов. Возможные источники барзасских асфальтенов – компоненты разного генезиса, вероятно, преобразовывались в диагенезе по разной схеме – чисто ак-

вагенные компоненты главным образом обогащались углеродом (соотношение водорода и кислорода тоже менялось, концентрации водорода увеличивались, поэтому коэффициент cO оставался на прежнем уровне), в террагенных же при сохранении концентраций углерода происходила потеря водорода. Асфальтены барзасских бурых углей, имеющие такую же преобразованность как у дмитриевских горючих сланцев по данным пиролиза (табл. 2) и не отличающиеся по концентрации углерода (если сравнивать только автохтонные битумоиды), заметно отличаются по коэффициенту cO , видимо в связи с резкой потерей водорода в диагенезе своими террагенными компонентами.

На более высоких стадиях катагенеза ($МК_1^2$ – $МК_3$) в асфальтенах из битумоидов различной генетической природы растет содержание углерода при одновременном снижении концентрации водорода и кислорода (и cO), и по направлению усиления этих процессов на рис. 5 разместились образцы изученных ранее асфальтенов юрского аквагенного и террагенного ОВ (Borisova, 2019).

Итак, на схеме В.С. Веселовского в зоне (рис. 5) протоасфальтенов осадков, растянутой вдоль барьера осадки – протокатагенез ОВ, выделяются участки аквагенных протоасфальтенов (осадки океанов, морей и больших соленых озер) с меньшими концентрациями углерода и более высокими концентрациями кислорода и преимущественно террагенных протоасфальтенов (торфы и осадки мелких озер) с наиболее высокими содержаниями углерода и водорода. С переходом на стадию раннего катагенеза образуются асфальтены разной генетической природы и при этом область асфальтенов террагенного ОВ резко сдвигается вверх вдоль оси cO (не меняясь по концентрации углерода), а аквагенного – резко сдвигается вправо вдоль оси C ; после чего асфальтены обеих форм ОВ в мезокатагенезе начинают постепенное параллельное движение вверх и вправо к точке 100% по оси C и нулевой по оси cO (рис. 5). На границе резкой трансформации, в протокатагенезе террагенные асфальтены сохраняют концентрации углерода на уровне осадков, но в них резко меняется соотношение кислорода и водорода, видимо, за счет потери последнего. В аквагенных асфальтенах главным изменением на этой стадии оказывается карбонизация и обогащение водородом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Благодаря полученным новым результатам по образцам девонских горючих сланцев Дмитриевского месторождения и бурых углей Барзасского месторождения Кузбасса, кайнозойских бурых углей и глин Ушумунского месторождения Среднеамурского бассейна удалось проследить геохи-

мические особенности изменения элементного состава асфальтенов ОВ разного генезиса на ранних стадиях преобразованности.

Выяснилось, что состав асфальтенов (протоасфальтенов) различается уже на стадии осадков, террагенные обогащены углеродом и водородом, аквагенные содержат больше кислорода (гетероэлементов).

В процессе диагенеза (барьер осадок – протокатагенез) аквагенное и террагенное ОВ подвергаются преобразованиям разного типа: для аквагенного это главным образом резкая карбонизация и гидрогенизация, в террагенном при сохранении уровня концентраций углерода происходит перераспределение концентраций кислорода и водорода, связанное с резкой потерей последнего.

Формирование двух эволюционных катагенетических ветвей составов асфальтенов происходит в начале протокатагенеза, а в мезокатагенезе их составы изменяются симбатно (параллельная карбонизация и дегидрогенизация) в пределах этих ветвей вплоть до апокатагенеза, где эволюционные линии сходятся – асфальтены обеих форм ОВ разрушаются и выпадают в породе в виде нерастворимых форм.

Для уточнения геохимических процессов, происходящих на границе диагенеза и катагенеза, исследования необходимо продолжить на более представительной коллекции образцов. В качестве дальнейших исследований необходимо соотнести полученные данные с другими методами исследования асфальтенов, изучить состав асфальтенов высоко преобразованных углей и сланцев, сравнить эволюцию в диа- и катагенезе состава и структуры асфальтенов и керогенов ОВ разного генезиса, оценить изменения в составе асфальтенов при миграции.

Авторы благодарят А.Н. Фомина и В.В. Крапивенцеву за предоставление коллекций для геохимических исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Проекта РФФИ № 18-05-00786 и Проекта ФНИ № 0331-2019-0022.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Борисова Л.С. (2004) Гетероциклические компоненты рассеянного органического вещества и нефтей Западной Сибири. *Геология и геофизика*. **45**(7), 884–894.
- Борисова Л.С. (2008). *Геохимические особенности состава и структуры гетероциклических компонентов рассеянного органического вещества в мезо- и апокатагенезе (на примере скважины Тюменской СГ-6). Литологические и геохимические основы прогноза нефтегазоносности.* (Ред. О.М. Прищепа, Ю.Н. Григоренко, Т.К. Баженова). СПб: ВНИГРИ, 93–98.
- Борисова Л.С. (2016) Асфальтены – наследники генетического кода керогена. *Геология нефти и газа*. (6), 75–79.

- Борисова Л.С. (2017) Геохимия, состав и структура протоасфальтенов в органическом веществе современных озерных осадков. *Геология и геофизика*. **58**(3–4), 366–371.
- Борисова Л.С. (2019) *Геохимические особенности строения и эволюции гетероциклических компонентов органического вещества современных и ископаемых осадков. Междунар научно-практич. конф. “Новые идеи в геологии нефти и газа”*. М., МГУ, 51–55.
- Борисова Л.С., Тимошина И.Д. (2019) Характеристика асфальтенов бурых углей и горючих сланцев. *Материалы Всесоюз. конф. “Геохимия нефти и газа, нефтематеринских пород, угля и горючих сланцев”*. Сыктывкар (изд-во), 13–14.
- Ван-Кревелен Д.В., Шуер Ж. (1960) *Наука об угле*. М.: Госгортехиздат, 303 с.
- Веселовский В.С. (1951). *Испытание горючих ископаемых*. М.: Гос. изд-во геологической литературы, 332 с.
- Геологическое строение и перспективы нефтегазоносности Кузбасса. (1959) *Тр. СНИИГиМС* (вып. 4). Л.: Гостоптехиздат, 299 с.
- Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР (1967) **II**: Горючие сланцы СССР. М.: Недра, 608 с.
- Грицко Г.И., Каширцев В.А., Кузнецов Б.Н., Кочетков В.Н., Москвин В.И., Пармон В.Н., Старцев А.Н., Федорин В.А. (2011) *Сапропелиты Барзасского месторождения Кузбасса* (Ред. А.Э. Конторович). Новосибирск: ИНГГ СО РАН, 126 с.
- Ергольская З.В. (1936) *Петрографическое изучение барзасских углей*. (Тр. ЦНИГРИ. Вып. 70). Л.: ОНТИНКТП, 5–54.
- Залесский М.Д. (1931) О генезисе барзасских сапропелитов. *Изв. АН СССР, Сер. Отд. матем. и естеств. наук* **VIII**(3), 401–402.
- Каширцев В.А., Москвин В.И., Фомин А.Н., Чалая О.Н. (2010) Терпановые и стерановые углеводороды в углях различных генетических типов Сибири. *Геология и геофизика*. **51**(4), 516–524.
- Конторович А.Э., Богородская Л.И., Борисова Л.С., Бурштейн Л.М., Исмаилов З.Р., Ефимова О.С., Костырева Е.А., Лемина Н. М., Рыжкова С.В., Созинов С.А., Фомин А.Н. (2019) Геохимия и катагенетические превращения керогена баженовского горизонта. *Геохимия*. (6), 585–593.
- Конторович А.Э., Борисова Л.С. (1994). Состав асфальтенов как индикатор типа рассеянного органического вещества. *Геохимия*. (11), 1660–1667.
- Конторович А.Э., Полякова И.Д., Колганова М.М., Соболева Е.Н. (1988) Превращение органического вещества в мезо- апокатагенезе. *Советская геология*. (7), 26–35.
- Ларищев А.А. (1948) К вопросу о природе углей барзасского типа. *Уч. зап. Том. гос. ун-та*. (11), 15–26.
- Ларищев А.А. (1947) О природе минусинских и барзасских горючих сланцев. *Уч. зап. Том. гос. ун-та*. (5), 37–46.
- Меленевский В.Н., Конторович А.Э., Каширцев В.А., Фомин А.Н. (2011) Молекулярная геохимия процессов раннекатагенетического преобразования органического вещества барзассита. *Геология нефти и газа*. (5), 39–47.
- Современные методы анализа в органической геохимии. (1973) (Под ред. А.Э. Конторовича). Новосибирск: СНИИГГиМС, 100 с.
- Тимошина И.Д. (2019) Органическая геохимия палеогеновых и неогеновых пород Ушумунского месторождения Среднеамурского осадочного бассейна. *Материалы Международной научно-практической конференции “Новые идеи в геологии нефти и газа”*. Москва: Московский государственный университет, 474–475.
- Тимошина И.Д., Фомин А.Н. (2020) Органическая геохимия кайнозойских пород Ушумунского бурого угольного месторождения Среднеамурского осадочного бассейна. *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. **331**(5), 147–157.
- Тыжнов А.В. (1938) Геологический очерк Барзасского района Кузнецкого бассейна. *Материалы по геологии Западной Сибири*. **3**(45), 91–131.
- Фомин А.Н. (1990) О природе барзассита. *Горючие сланцы*. (7/1), 74–86.
- Чернова Т.Г., Шишенина Е.П. (1979) Геохимические особенности смолисто-асфальтеновых веществ современных осадков. *Геохимия*. (10), 1526–1533.
- Borisova L.S. (2019). The origin of asphaltenes and main trends in evolution of their composition in during lithogenesis. *Petroleum Chemistry*. **59**(10), 1118–1123.
- Kontorovich A.E., Timoshina I.D., Fomin A.N., Melenevsky V.N. (2017) Organic geochemistry of the Devonian bituminous shales and liptobiolithe coals of the Kuznetsk basin. *Book of Abstracts “The 28th International meeting on organic geochemistry”* <http://imog2017.org/wp-content/uploads/2017/04/157.pdf>
- Krapiventseva V.V., Timoshina I.D., Fomin A.N., Melenevsky V.N. (2017) Organic geochemistry of the coal-bearing strata of the Ushumunskoe field (Khabarovsk territory) *Book of Abstracts “The 28th International meeting on organic geochemistry”* <http://imog2017.org/wp-content/uploads/2017/04/130.pdf>