

Ф.А. Муравьев, В.М. Винокуров, А.А. Галеев,
Г.Р. Булка, Н.М. Низамутдинов, Н.М. Хасанова
Казанский государственный университет, Казань
fedor.mouraviev@ksu.ru

ПАРАМАГНЕТИЗМ И ПРИРОДА РАССЕЯННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ПЕРМСКИХ ОТЛОЖЕНИЯХ ТАТАРСТАНА

Проанализирована связь литолого-фациальных условий накопления и парамагнитных свойств рассеянного органического вещества в пермских осадочных породах из опорных разрезов Татарстана. Установлено, что каждая фациально-генетическая группа пород характеризуется специфическим набором спектроскопических параметров рассеянного органического вещества, обусловленных его исходной природой и дифференциацией в процессе литогенеза. Выявлена прямая зависимость между концентрацией свободных органических радикалов и многообразием фаунистических остатков в породах морского генезиса. Показана целесообразность исследования парамагнитных свойств РОВ при фациальном анализе и предварительной оценке биологической продуктивности морских палеобассейнов.

Введение

Рассеянное органическое вещество (РОВ) постоянно присутствует в осадочных породах морского генезиса современных и древних бассейнов в небольших количествах, редко достигая нескольких процентов (Химия океана, 1979). С одной стороны, оно является активным реагентом, аккумулирующим рассеянные элементы, и играет важную роль в процессах осадконакопления и диагенеза пород, с другой – наиболее чувствительным компонентом пород по отношению к внешним биохимическим и температурным воздействиям. Содержание РОВ в породах в определенной степени отражает общую биопродуктивность морского бассейна в момент их отложения. При благоприятных условиях количество органического вещества (ОВ), захороненного в осадках, может быть значительным, что придает породам характерную темную окраску и может служить началом для формирования залежей углеводородов.

Изучение ОВ пород осуществляется различными лабораторными методами, тем или иным образом включающими его термообработку и анализ продуктов термического преобразования (Методы..., 1975; Тиссо, Вельте, 1981; Conard и др., 1984). Согласно многочисленным исследованиям, при температурах 300 – 350 °С и 500 – 600 °С происходят основные термохимические превращения ОВ почв (Алиев, 1978; Тихова и др., 1998; Baldock, Skjemstad, 2000), углей (Jeziarski et al., 2000) и керогена (Тиссо, Вельте, 1981; Conard, 1984) Интенсивность термохимических превращений на разных температурных интервалах различается в зависимости от компонентного состава исходного ОВ.

В работах (Алиев, 1978; Тиссо, Вельте, 1981; Hedges, Oades, 1997) было показано, что биохимические и химические преобразования органических соединений (компост, почвы, торф, осадки) в природных условиях протекают по свободно-радикальному механизму (разорванные С-С-, С-Н- и другие связи), причем эти процессы на начальных стадиях происходят в основном с участием микроорганизмов. Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) свободных органических радикалов ОВ достаточно надежно идентифицируются даже на фоне парамагнитных центров породообразующих минералов. Указанное выше позволяет использовать метод ЭПР для изучения состояния ОВ, степени его деградации в при-

родных и термохимически обработанных образцах (Bulka et al., 1991; Conard, 1984; Wieckowski et al., 1998).

Следует отметить, что основные результаты исследований ископаемого органического вещества методом ЭПР были получены на концентрированном природном (нефть, угли) или на обогащенном путем химической обработки пород ОВ (*керогене*). При этом отмечалось, что различные методы обработки по-разному изменяют характеристики свободных органических радикалов (Bulka et al., 1991; Wieckowski et al., 1998).

Целью работы было выявление возможностей экспрессного и высокочувствительного метода ЭПР для характеристики ОВ пермских осадочных пород, реконструкции литолого-фациальных обстановок и обоснования генетических выводов. Основой для этих исследований является характер сигналов ЭПР свободных органических радикалов и их вариации в разрезах осадочных пород. Широкое развитие на территории Татарстана пермских отложений, их хорошая изученность и фациальная контрастность делают эти образования модельными для исследований новыми методами. Наши эксперименты основаны на анализе спектров ЭПР свободных органических радикалов исходных и прогретых образцов пород *без их предварительной химической обработки*.

Эксперимент

Объектами изучения служили образцы морских и прибрежно-морских пород казанского и татарского яруса верхней перми из стратотипических разрезов, а также нижнепермские породы из опорных скважин Республики Татарстан. Всего было изучено свыше 400 образцов. Традиционные методы исследования включали литолого-петрографическое описание пород, палеонтологические определения, выборочно – химический и рентгенофазовый анализ. Основным в настоящей работе является метод ЭПР. Методика анализа парамагнитных исследований приведена в работе (Муравьев и др., 1999). Для оценки влияния термообработки на спектры ЭПР использовались навески образцов, прогретых при фиксированных температурах 350 °С и 600 °С в течение 30 мин.

По спектральным характеристикам сигналов ЭПР и их термохимическому поведению для пород из верхнеперм-

ских отложений морских и прибрежно-морских фаций были выделены 3 разновидности ОВ:

I тип – спектр ЭПР свободных органических радикалов наблюдается только в отожженных выше 400 °С образцах. Спектр характеризуется g-фактором 2.0027 и узкой линией Лоренцевой формы ($\Delta H = 1 - 2$ Гс). Такая форма линий связана с механизмом обменного сужения линий спектра, которое происходит в поликонденсированных ароматических фрагментах (Conard, 1984). Ниже приведены спектры исходных и прогретых образцов осадочных пород, представленных доломитом (Рис. 1) и кальцитом (Рис. 2). В исходных образцах регистрируются сигналы Mn^{2+} , неорганических радикалов SO_2^- , SO_3^- и др. в структуре этих минералов. По мере увеличения температуры обработки сигналы неорганических радикалов отжигаются, выше 400 °С появляется сигнал органического радикала, интенсивность которого достигает максимума при 600 °С и исчезает выше 700 °С (Рис. 3). Аналогичный по спектроскопическим характеристикам сигнал наблюдался нами в природных антрацитоподобных включениях из метаморфизованных карбонатных пород. Факт появления и возрастания сигнала по мере прогрева образца свидетельствует о том, что данное ОВ находится на начальной фазе прогрессирующей стадии метаморфизации, характерной для пород пермского возраста РТ, которые, по геологическим данным, не испыты-

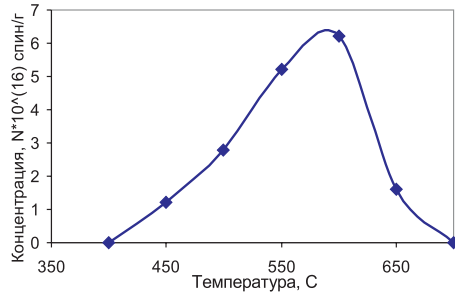


Рис. 3. Зависимость концентрации свободных радикалов от температуры прогрева образцов, содержащих ОВ I типа.

вали воздействия высоких температур и давлений за все время своего существования. ОВ I типа характерно для известняков, доломитов, мергелей и глин, содержащих морскую фауну, т. е. для морских отложений.

II тип – частично углефицированное ОВ – в исходных образцах наблюдается сигнал ЭПР углефицированного ОВ (карбонизованные растительные остатки), имеющий g-фактором 2.0031 и характерную широкую линию Лоренцевой формы ($\Delta H = 5 - 7$ Гс) (Рис. 4). Причинами уширения линии ЭПР являются диполь-дипольные взаимодействия неспаренных электронов с протонами, а Лоренцева форма линии указывает на частичную ароматизацию структуры ОВ, делокализацию электронов и усреднение его взаимодействий с локальными полями большого числа протонов (Conard, 1984). Такая линия ЭПР характерна для свободных органических радикалов почв, торфов и углей низких степеней зрелости

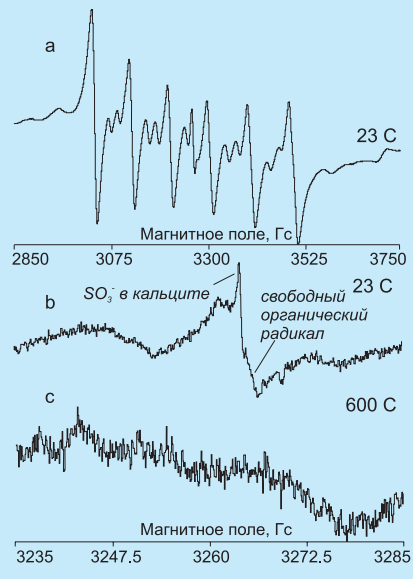
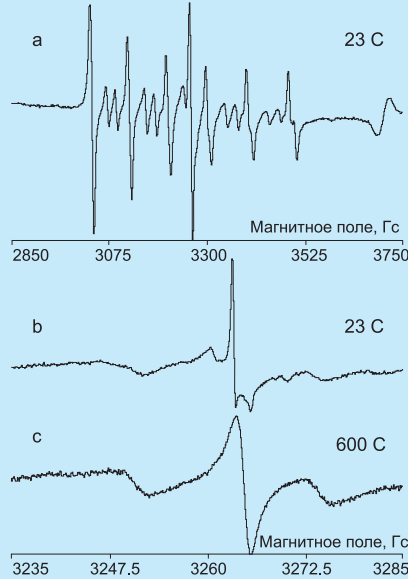
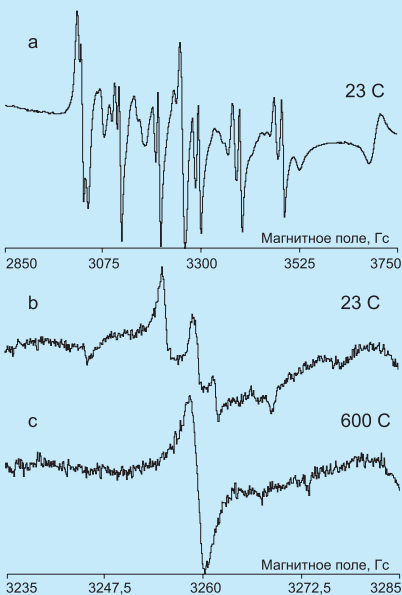
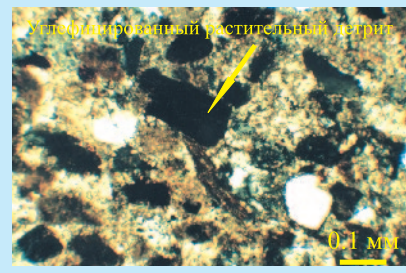
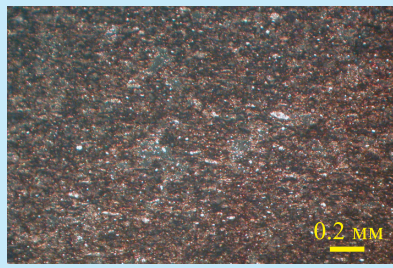
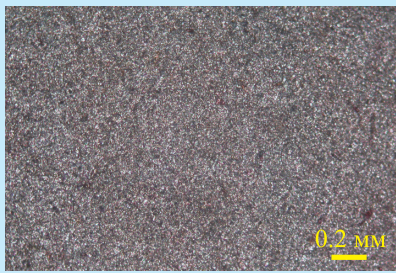


Рис. 1. Микрофотография и спектры ЭПР морского доломита. Печищи, верхнеказанский подъярус, пачка «серый камень»: а – спектр Mn^{2+} и б – спектр неорганических радикалов в доломите исходного образца; с – сигнал органического радикала от прогретого при 600 °С образца, с концентрацией $7 \cdot 10^{15}$ спин/г.

Рис. 2. Микрофотография и спектры ЭПР мергеля детрито-пелитоморфного. Скв. 1/97, Набережные Моркваша, казанский ярус, байтуганские слои, пачка «лингуловые глины»: а – спектр Mn^{2+} и б – спектр неорганических радикалов в кальците исходного образца, с – сигнал органического радикала от прогретого при 600 °С образца, с концентрацией $8 \cdot 10^{16}$ спин/г.

Рис. 4. Микрофотография и спектры ЭПР алеврита известкового. Скв. 119 ГВП «Татарстангеология», Нижнекамск, нижнеказанский подъярус, камышлинские слои: а – спектр Mn^{2+} в кальците, б – спектр органического радикала в исходном образце, с концентрацией $8 \cdot 10^{16}$ спин/г, с – спектр от прогретого при 600 °С образца без органического радикала.

Рис. 5. Зависимость концентрации углеродных радикалов от температуры прогрева образцов, содержащих ОВ II типа.

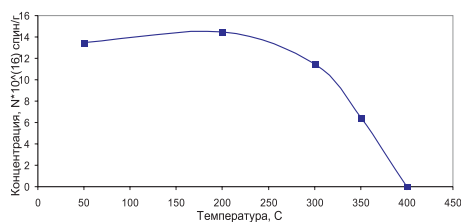
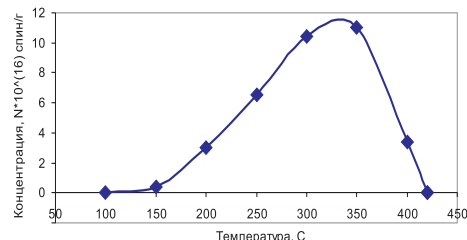


Рис. 6. Зависимость концентрации углеродных радикалов от температуры прогрева образцов, содержащих ОВ III типа.



(Алиев, 1978; Jezierski et al., 2000; Wieckowski et al., 1998). Этот сигнал исчезает при термообработке до 400 °C (Рис. 5). Относительно низкая температура исчезновения этих свободных органических радикалов и тот факт, что при нагреве выше 400 °C новых свободных радикалов I типа не образуется, указывают на то, что ОВ этих пород существенно углефицировано и изменено на начальных этапах формирования пород. Оно содержит большую концентрацию свободных радикалов и поэтому интенсивно окисляется на воздухе при относительно небольшом нагреве. ОВ II типа встречается в мергелях, известковых алевролитах и песчаниках *прибрежно-морских отложений*, содержащих как морскую, так и неморскую фауну и обугленный растительный детрит (Рис. 4).

III тип – неуглефицированный аналог ОВ II типа – свободные органические радикалы в исходных образцах отсутствуют, но в отожженных выше 200 °C образцах наблюдается сигнал ЭПР со спектроскопическими характеристиками, подобными свободным органическим радикалам ОВ II типа (Рис. 4). Этот сигнал также исчезает при нагреве выше 400 °C (Рис. 6). Сходство спектроскопических параметров и диапазонов термической устойчивости позволяет считать, что ОВ III типа имеет ту же исходную природу, что и ОВ II типа, но находится в самом начале прогрессирующей стадии метаморфизации. Принимая во внимание, что парамагнитные радикалы возникают в растительных остатках уже на самой ранней стадии их преобразования, можно допустить, что, в данном случае, ископаемые остатки представлены только наиболее сохранившейся составляющей исходного ОВ, которое при разложении в подвижной водной среде лишилось химически активных радикалосодержащих компонент. ОВ III типа присутствует и в морских, и в прибрежно-морских породах, обогащенных глинистым или алевролитовым материалом – мергелях, глинистых и известковых алевролитах.

Следует отметить, что все три отмеченных типа ОВ в различных пропорциях наблюдаются в спектрах ЭПР исходных и прогретых при 350 °C почв, торфов и углей низкой степени зрелости (Алиев, 1978; Jezerski et al., 2000, Wieckowski et al., 1998), а также некоторых исследуемых пород переходных фаций.

С целью выяснения влияния кислотной обработки на характеристики свободных органических радикалов были проведены эксперименты по извлечению керогена из пород. Несколько образцов с хорошими сигналами I, II и III типа были подвергнуты обработке в HCl и HF, выделен их нерастворимый остаток и исследован в тех же режимах, что

и исходные образцы. После кислотной обработки пород концентрация сигналов ОВ II и III типа увеличилась, а сигналы I типа во всех образцах отсутствовали. Это означает, что ОВ I типа перешло в раствор вместе с карбонатами или претерпело химические преобразования с изменением структуры и необратимой потерей парамагнитных свойств.

Для сравнения спектров ЭПР ОВ пермских пород мы использовали надежно идентифицируемые макрокопически классы органических веществ. При этом было установлено, что ОВ III типа по своим спектроскопическим характеристикам и поведению при нагревании аналогично свежим препаратам различных частей растений (листьям, древесине и др.). Спектры ЭПР и поведение при нагревании, аналогичное для ОВ I типа, обнаруживаются, например, в раковинах древних и современных моллюсков, зоопланктоне, яичной скорлупе и других веществах исключительно животного происхождения.

Распределение ОВ и фауны в пермских осадочных породах

Исследование парамагнитных свойств верхнепермских отложений из стратотипических разрезов позволило авторам выявить следующую закономерность: концентрация свободных органических радикалов (600 °C, I тип) в карбонатных отложениях прямо коррелирует с распространенностью в них морской фауны, что ярко иллюстрируется на примере стратотипа верхнеказанского подъяруса у с. Печищи (Рис. 7). В отложениях с разнообразной морской фауной и нормальной соленостью – пачки «серый камень» и др. (Стратотипы..., 1996, Ноинский, 1924) – концентрация свободных органических радикалов в 5–7 раз выше, чем в отложениях осолоненных (пачка «шиханы») или опресненных (пачка «опоки») участков бассейна. Такое распределение свободных органических радикалов и фауны в разрезе отражает биологическую продуктивность данной части бассейна на разных этапах его существования.

Присутствие ОВ I типа в карбонатных породах, приуроченность его к фаунистически богатым морским отложениям, а также хорошая сохранность раковин фоссилий (иногда с ненарушенным перламутровым слоем) и микрозернистость пород образуют совокупность признаков, свидетельствующих о хорошей консервирующей способности карбонатов, с одной стороны, и отсутствии явных катагенетических преобразований этих пород. Сохранившимся от биохимической деградации оказывается тончайший слой физически связанного ОВ на поверхности минеральных зерен осадков (*nanolayer*, по Hedges and Oades, 1997), который после захоронения осадков может существовать в них в течение длительного геологического времени. Кроме того, само скелетное вещество (органоминеральная часть) раковин морских беспозвоночных может обладать повышенной устойчивостью к разрушению.

В пермском разрезе Татарстана ОВ I типа характерно и для нижнеказанских отложений, максимальное его содержание приходится на пачку «лингуловых глин». В татарских отложениях ОВ I типа встречается в сероцветных породах: известковых глинах, детритово-пелитоморфных известняках, реже – мергелях. При этом в породах может присутствовать и ОВ III типа. Нижнепермские доломитовые и сульфатно-доломитовые породы содержат ОВ только I типа и в очень малых количествах. Наиболее обогаще-

ны ОВ II типа в пермском разрезе терригенные породы камышлинских слоев, в меньшей степени – терригенно-карбонатные породы приказанских слоев казанского яруса, иногда – карбонатно-терригенные породы татарского яруса. ОВ III типа приурочено в основном к байтуганским и камышлинским слоям, реже встречается в мергелях и глинистых известняках татарского яруса. Как показали результаты химического и рентгенофазового анализа, во всех этих породах наблюдается тенденция увеличения содержания ОВ III типа с увеличением доли глинистой компоненты. Не исключено, что данный тип ОВ находится в связанном (например, сорбированном) виде в глинистом

матрикс. В этом случае, последний является не только консервантом, но и осадителем ОВ.

В литофациальном ряду морских отложений прослеживается определенная закономерность изменения парамагнитных свойств. Оолитовые, органогенные, органогенно-детритовые известняки и доломиты характеризуются наименьшими концентрациями свободных органических радикалов I типа (Рис. 8), мелкодетритовые и микрозернистые – средними (Рис. 1), криптозернистые и глинистые известняки и доломиты, а также мергели и глины – наибольшими концентрациями (Рис. 2). Это связано с динамикой бассейновых вод – наилучшие условия для накопления и консервации ОВ создаются в застойных участках, понижениях донного рельефа, при спокойном осаждении карбонатного вещества и глинистых взвесей. Застойный режим препятствует развитию бентосных организмов, перерабатывающих донные илы, и создает восстановительные условия, благоприятные для сохранения ОВ. Его сохранению также способствует большая удельная поверхность глинистых и карбонатных частиц и их высокая сорбционная способность.

В отложениях переходных фаций (песчаники, алевролиты, мергели, алевролитовые и песчаные известняки) встречается типы ОВ иной исходной природы, дающие сигналы свободных органических радикалов в исходных (II тип) и в прогретых при 350°C (III тип) образцах. Нередко в этих породах наблюдаются макроскопические включения углефицированного растительного детрита (Рис. 4) (обрывки стеблей, листьев и т. д.) и встречается пресноводная и солоноватоводная фауна. ОВ этих пород претерпело значительную деградацию или до начала формирования пород в субэаральной обстановке (Hedges, Oades, 1997; Jezierski et al., 2000), – аллохтонный материал, – или на первых этапах их формирования в обогащенных кислородом прибрежных водах в условиях хорошей проницаемости и аэрируемости осадков (автохтонное вещество). Первое из них дает преимущественно сигналы ЭПР II-го типа, а второе – сигналы III-го типа, причем оба типа могут встречаться вместе в одной породе.

Обсуждение

Дифференциация ОВ в осадочных бассейнах обусловлена: 1) биологической природой и средой обитания организмов (Тиссо, Вельте, 1981; Hedges, Oades, 1997); 2) различиями в процессах его деградации, транспортировки, захоронения и консервации в осадке (Baldock, Skjemstad, 2000; Hedges, Oades, 1997); 3) катагенетическими преобразованиями различной глубины на последующих стадиях (Методы..., 1975; Тиссо, Вельте, 1981; Conard, 1984).

Для пермских пород Татарстана дифференциация ОВ обусловлена отмеченными выше первыми двумя факторами, т.к. данные отложения никогда не погружались на значительные глубины. В пользу этого утверждения свидетельствует вся накопленная геологическая информация, включающая тектоно-фациальные реконструкции (Игнатьев и др., 1976) и литолого-минералогические исследования (Сементовский и др., 1973).

Процесс разложения ОВ (обуглероживание) сопровождается образованием свободных органических радикалов и выходом летучих (Алиев, 1978; Тиссо, Вельте, 1981; Тихова и др., 1998), а заканчивается образованием полимеров с ароматической структурой (Conard, 1984) и графитоподоб-

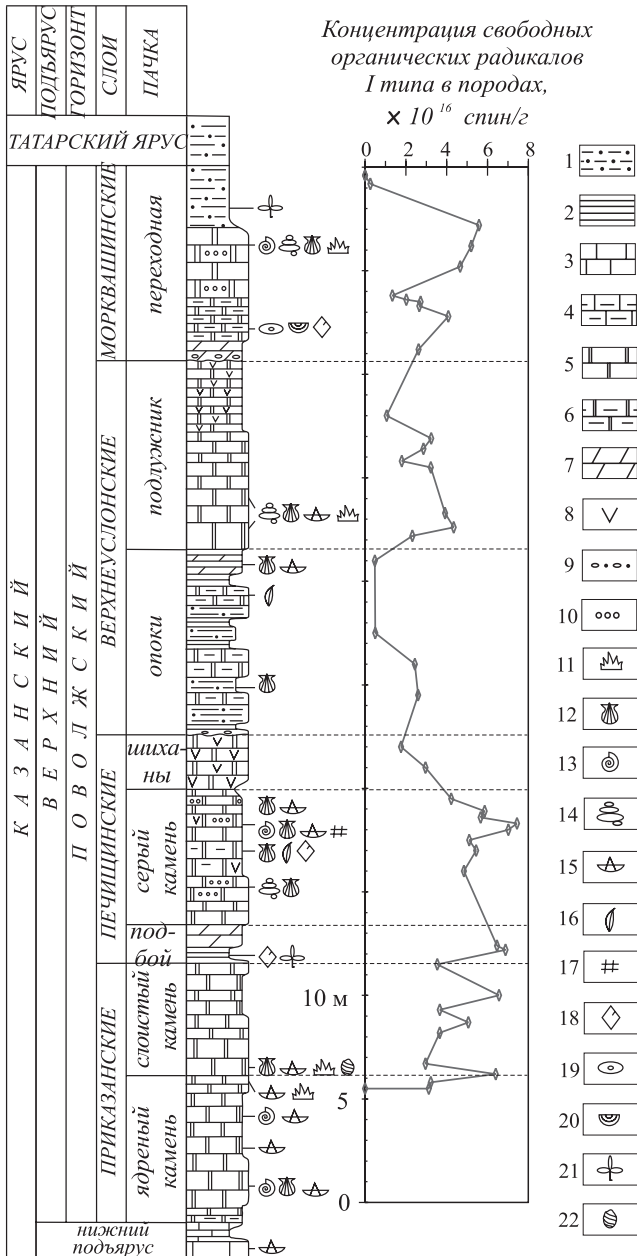


Рис. 7. Распределение фауны и свободных органических радикалов I типа в стратиграфическом разрезе верхнеказанского подъяруса у с. Печищи, с использованием материалов Силантьева В.В. и др. (1998): 1 – алевролиты, 2 – глины, 3 – известняки, 4 – известняки глинистые, 5 – доломиты, 6 – доломиты глинистые, 7 – мергели, 8 – гипсы, огипсованность, 9 – галька и гравий, 10 – оолиты; фауна: 11 – конодонты, 12 – двустворки морские, 13 – фораминиферы, 14 – гастроподы, 15 – брахиоподы замковые, 16 – брахиоподы беззамковые, 17 – мианки, 18 – чешуя рыб, 19 – остракоды неморские, 20 – конхостраки, 21 – остатки растений, 22 – миоспоры.

ных структур. В природных образцах можно наблюдать различные стадии этого процесса, его можно также моделировать в лаборатории путем термохимической обработки образцов. После обработки непарамагнитное органическое вещество становится парамагнитным, что позволяет нам наблюдать сигналы свободных органических радикалов даже при очень низких его концентрациях в светлоокрашенных карбонатных породах. Обуглероживание РОВ в природных условиях происходит в объеме содержащей его породы, совместно с изменениями самой породы, эти процессы взаимосвязаны и взаимозависимы. Поэтому, особенно для карбонатных пород, спектроскопические признаки РОВ являются достоверными свидетелями истории постдиагенетических преобразований.

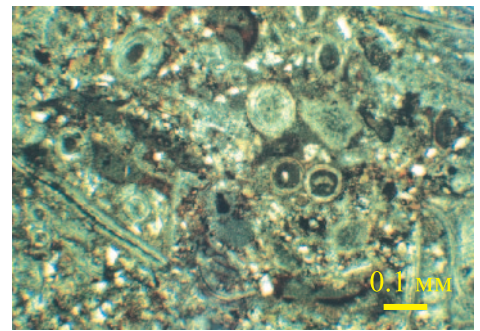
В процессе исследований авторы получили три разных вида сигналов ЭПР ОВ, характерных для морских и прибрежно-морских отложений, отражающих различные стадии деградации и различную исходную природу ОВ. Это позволило выработать общую схему консервации ОВ в отложениях позднепермского бассейна (Рис. 9).

В прибрежной зоне на восточной окраине бассейна в осадках преобладает кластический материал, снесенный с ближайшей суши. Принесенное вместе с ним ОВ, представленное, в основном, остатками высших растений, уже деградировало при первичном отложении и транспортировке, а местное ОВ (водоросли и планктон) подвергается биохимическому разложению в процессе осаждения и на начальных этапах существования пород в силу их высокой проницаемости и динамичного режима водной среды. В этих условиях скорость консервации ОВ сопоставима со скоростью его деградации. Для этих пород характерны сигналы ЭПР II-го и III-го типов и почти полное отсутствие морской фауны.

На значительном удалении от берега ослабевает влияние континентального сноса и опресняющего действия речных вод, появляется морская фауна и начинают преобладать карбонатные осадки. Почти все ОВ в этих породах было автохтонным, и для него характерны сигналы ЭПР I-го типа. В западной части бассейна, граничащей с сульфатно-карбонатной «белой пустыней» (Игнатъев, 1976), в мелководных засоленных лагунах накапливались гипсоносные доломиты, возможно, бактериального генезиса, лишенные фаунистических остатков. В этих породах наблюдаются очень слабые сигналы ЭПР I типа.

В каждом участке позднепермского морского бассейна, особенно в окраинных частях, более или менее постоянные условия сохраняются в течение небольших (в геологическом смысле) интервалов времени. Неоднократные осцилляции пермского моря приводили к смещениям всех фациальных зон, что выразилось в вертикальном разрезе чередованием разных по литологическому составу и типу ОВ отложений. Лишь в осевых частях бассейна морские условия сохранялись долгое время, и здесь, при минимальном влиянии суши, накапливались преимущественно карбонатные осадки, содержащие в основном ОВ только I типа (Пе-

Рис. 8. Известняк органо-генно-детритовый, мианково-криноидно-брахиоподовый. Обнажение у с. Борок, казанский ярус, байтуганские слои, пачка «средне-спириферовый известняк». Концентрация свободных органических радикалов I типа = 2×10^{13} spins/g.



чищинский разрез).

Байтуганское время было периодом начала трансгрессии казанского моря (Игнатъев, 1976; Геология..., 2003). В его первой половине, при мощном поступлении глинистого материала в бассейн, в теплом и влажном климате существовали наиболее благоприятные условия для развития и наземной флоры, и планктона, и последующей консервации их остатков в морских отложениях – «лингуловые глины». Именно эти породы характеризуются максимальным во всем пермском разрезе содержанием ОВ I и III типов.

Морская растительность представлена, в основном, низкоорганизованными растениями, а континентальная - высшими. Морские растения (водоросли, бактерии) обогащены липидами и белками, а высшие растения, типичные для континентов, состоят преимущественно из целлюлозы и лигнина (Hedges & Oades, 1997). Целлюлоза и лигнин в процессе деструкции вступает в реакции поликонденсации с формированием ароматической структуры твердого обуглероженного остатка. В отличие от них, белки не относятся к ОВ, обладающим устойчивостью к разложению при нормальных условиях. Они легко гидролизуются, быстро разрушаются при нагревании или под действием мягких окислителей. Тем не менее, белковые вещества, такие как коллаген или конхиолин, входящие в состав минерального скелета животных, оказываются защищенными от прямого химического или ферментативного разложения и в благоприятных условиях могут сохраняться в осадках.

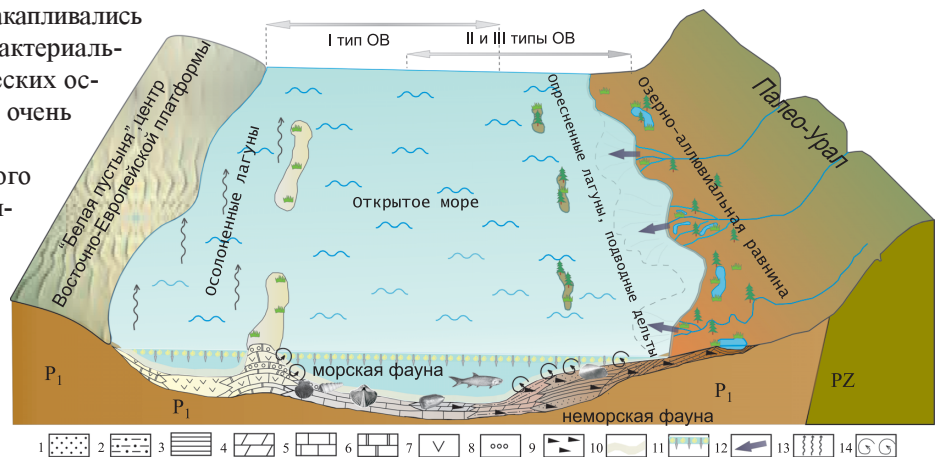


Рис. 9. Геолого-генетическая модель консервации ОВ в позднепермском платформенном бассейне РТ (широтный профиль по современному 50° - 60° с. ш.), с использованием материалов Игнатъева В. И. (1976): 1 – песчаники, 2 – алевриты, 3 – глины, 4 – мергели, 5 – известняки, 6 – доломиты, 7 – гипсы, огипсованность, 8 – оолиты, 9 – углефицированный растительный детрит, 10 – бентос, грибы, бактерии в осадке, 11 – консервация планктона, 12 – снос терригенного материала и углефицированного растительного детрита, 13 – интенсивное испарение, 14 – циркуляция кислородных вод в прибрежных осадках.

ятных условиях могут сохраняться в течение длительных отрезков времени вместе с минеральным скелетом (Ingalls et al., 2003). Другими возможными поставщиками белкового ОВ в осадки являются планктонные и бентосные фотосинтезирующие микроорганизмы (сине-зеленые водоросли и др.). Эти организмы могут служить зародышами для кристаллизации карбонатов кальция при локальных нарушениях карбонатного равновесия, и их фоссилизация часто происходит еще при жизни. В обоих случаях мы имеем дело с ОВ, которое заключено в минеральную матрицу на самом начальном этапе осаждения. Растворение кислотами минералов скелета неизбежно разрушает и эти белковые вещества. Эти особенности могут, в частности, объяснять сохранность в природных условиях ОВ I типа и его исчезновение после кислотной обработки в наших экспериментах.

Заключение

В пермских осадочных породах РТ по сигналам ЭПР свободных органических радикалов установлены три типа ОВ с различными спектроскопическими характеристиками и интервалами температурной стабильности. Литолого-фациальные и спектроскопические исследования этих пород позволили выявить довольно четкую принадлежность каждого типа ОВ к определенному фациальному типу отложений. Такая связь обусловлена дифференциацией ОВ в процессе литогенеза пермских осадков и сохраняется длительное время благодаря отсутствию катагенетических изменений пород.

ОВ I типа характерно исключительно для морских карбонатных отложений, находится на начальной стадии дегградации и представляет собой богатые белками остатки микроорганизмов или органическую часть раковин морских животных, заключенные в минеральную матрицу в процессе осаждения и сохранившиеся до наших дней. Сквозное присутствие ОВ I типа в толщах пермских карбонатных отложений РТ свидетельствует об активном участии таких организмов в карбонатакопчении. С другой стороны, оно является потенциальным источником подвижных углеводородов при частичном или полном растворении этих пород в определенных геологических условиях, например, в процессе перекристаллизации. Выявлено также закономерное изменение содержания ОВ I типа в литофациальном ряду морских пород, связанное с динамикой бассейновых вод и консервирующими свойствами этих отложений.

ОВ II типа характерно для прибрежно-морских терригенных и терригенно-карбонатных отложений, представляет собой углефицированные остатки высших растений, снесенные в бассейн с островной или материковой суши. Углефикация растительного вещества, богатого целлюлозой, происходит все время, с момента отмирания растения до попадания его остатков в осадок, поэтому захороняется оно, находясь уже на высоких стадиях дегградации.

ОВ III типа встречается и в морских, и в переходных фациях, парагенетически связано с глинистой компонентой пород. Оно находится на средних стадиях дегградации, представляет собой неуглефицированные остатки морских растений (фитопланктон), подвергшиеся неполному биохимическому разложению. Дальнейшему разложению препятствует консервация этих остатков в глинистом матриксе.

Эксперименты по извлечению керогена из пород показали, что кислотная обработка изменяет спектроскопические свойства ОВ, снижая информативность метода ЭПР

при изучении осадочных пород. В рамках стандартных методик химико-битуминологического анализа (Методы..., 1975) ОВ I типа не регистрируется и не учитывается, что приводит к систематическим ошибкам в оценке общего содержания ОВ в породах. При массовых измерениях целесообразнее проводить анализы с природными образцами, без их предварительной химической обработки.

Изучение методом ЭПР пермских осадочных пород и РОВ, заключенного в них, показало, что при явном отсутствии катагенетических изменений тип ОВ может отражать определенную литолого-фациальную обстановку осадконакопления. Благодаря этому парамагнитные исследования РОВ могут служить дополнительным инструментом фациального анализа и критерием предварительной оценки биологической продуктивности морских палеобассейнов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда НИОКР РТ, грант № 06-б.1-161 / 2003.

Литература

- Алиев С.А. Экология и энергетика биохимических процессов превращения органического вещества почв. Баку: Элм. 1978.
- Геология Татарстана: Стратиграфия и тектоника. Москва: Геос. 2003.
- Игнатьев В.И. Формирование Волго-Уральской антеклизы в пермский период. Казань: Изд-во КГУ. 1976.
- Методы битуминологических исследований. Задачи исследований и пути их разработки. Под ред. В.А.Успенского. Л.: Недра. 1975.
- Муравьев Ф.А., Булка Г.Р., Винокуров В.М., Галеев А.А., Низамутдинов Н.М., Халымбаджа В.Г., Хасанова Н.М. Типоморфизм маркирующих горизонтов пермских отложений РТ по данным ЭПР. Доклады симпозиума «Верхнепермские стратотипы Поволжья». Москва: Геос. 1999. 275-282.
- Ноинский М.Э. Некоторые данные относительно строения и фациального характера казанского яруса в Приказанском районе. Изв. Геол. Ком., № 6, т. XLIII. 1924. 565-622.
- Сементовский Ю.В. Условия образования месторождений минерального сырья в позднепермскую эпоху на востоке Русской платформы. Казань: Таткнигоиздат. 1973.
- Силантьев В.В., Жарков И.Я., Сунгатуллин Р.Х., Хасанов Р.Р. Межд. симпозиум «Верхнепермские стратотипы Поволжья». Путеводитель геологической экскурсии. Казань: Изд-во КГУ. 1998.
- Стратотипы и опорные разрезы Поволжья и Прикамья. Казань: Экоцентр. 1996.
- Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. Москва: Мир. 1981.
- Тихова В.Д., Шакиров М.М., Фадеева В.П., Дергачева М.И. Различия гуминовых кислот почв по данным термического анализа и спектроскопии ЯМР ¹³C. ЖПХ, т. 71. 1998. 1173-1176.
- Химия океана. Т. 2. Геохимия донных осадков. М.: Наука. 1979.
- Baldock J.A., Skjemstad J.O. Role of the soil matrix and minerals in protecting natural organic materials against biological attack. *Organic Geochemistry*, 31. 2000. 697-710.
- Bulka G.R., Nizamutdinov N.M., Mukhutdinova N.G., Khasanova N.M., Galeev A.A. and Vinokurov V.M. EPR Probes in Sedimentary Rocks: The Features of Mn²⁺ and Free Radicals Distribution in the Permian Formation in Tatarstan. *Appl. Magn. Resonance*, 2. 1991. 107-115.
- Conard J.E. P. R. in fossil carbonaceous materials. *Magnetic Resonance. Introduction, Advanced Topics and Application to Fossil Energy*. Dordrecht: Reidel. 1984. 441-459.
- Hedges J.I., Oades J.M. Comparative organic geochemistries of soils and marine sediments. *Organic Geochemistry*, 27. 1997. 319-361.
- Ingalls A.E., Lee C., Druffel E.R.M. Preservation of organic matter in mound-forming coral skeletons. *Geochimica et Cosmochimica Acta.*, V. 67. P. 2003. 2827-2841.
- Jeziarski, F. Czechowski, M. Jerzykiewicz and J. Drozd. EPR Investigations of Structure of Humic Acids from Compost, Soil, Peat and Soft Brown Coal upon Oxidation and Metal Uptake. *Appl. Magn. Res.*, 18. 2000. 127-136.
- Wieckowski A.B., Pilawa B., Lewandowski M., Wojtowicz W. and Slowik G. Paramagnetic Centers in Xenite, Vitrinite and Inertinite. *Appl. Magn. Reson.* 15. 1998. 489-501.