

АНТОН АНАТОЛЬЕВИЧ ХОМИЧЕНКО

главный физик лаборатории экологии и географии почв
Института биологии, Карельский научный центр РАН
dubov@onego.ru

ОЛЕГ КОНСТАНТИНОВИЧ ФОМИН

кандидат химических наук (г. Петрозаводск)
dubov@onego.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ШУНГИТОВЫХ ПОРОД И АНТРАКСОЛИТОВ КАРЕЛИИ МЕТОДОМ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ПОВЕРХНОСТНОЙ ИОНИЗАЦИЕЙ

В статье описан эксперимент по исследованию органического вещества шунгитов и антраксолитов четырех карельских месторождений методом пиролитической масс-спектрометрии с поверхностной ионизацией. Приведены результаты и сделаны выводы о влиянии миграционных процессов на природу органического вещества шунгитовых пород и антраксолитов.

Ключевые слова: пиролитическая масс-спектрометрия, поверхностная ионизация, шунгиты, антраксолиты, органическое вещество

В природе имеются объекты, содержание органических веществ в которых находится на уровне микропримесей. Например, антраксолиты, некоторые виды почв, археологические объекты и т. п. Обнаружение и идентификация органических веществ в этих объектах представляет большой интерес. Такая информация позволяет раскрыть историю формирования анализируемых объектов и механизм протекавших при этом процессов. Например, в проблеме происхождения шунгитов определение природы органического вещества, входящего в состав шунгитовых пород, играет ключевую роль. При решении этой задачи через экстракцию органического вещества органическими растворителями сталкиваются с трудностями, связанными с загрязнением образцов в ходе подготовки проб. Необходим метод определения присутствия органического вещества и его идентификации, при котором образец не проходил бы предварительной обработки органическими реагентами. Таким методом может быть пиролиз образца в источнике ионов масс-спектрометра с последующей ионизацией продуктов пиролиза и регистрацией масс-спектров. Масс-спектр образующихся ионов позволяет получить информацию о природе органического вещества, присутствующего в образце.

Существуют несколько классификаций шунгитовых пород (ШП) [12]. В геолого-генетической классификации М. М. Филиппова шунгиты первой разновидности (по классификации П. А. Борисова) выделены в особый класс – антраксолиты. Органическое вещество (ОВ) антраксолитов имело свою геологическую историю, отличающуюся от геологической истории ОВ ШП. На стадии нефтогенеза углеводороды, образовавшиеся из первичного ОВ, отделились от материнской породы, заполнили пустоты в породе и в дальнейшем вызревали самостоятельно, в отсутствие ощутимых взаимодействий

с минеральной частью ШП. Неотделившаяся часть ОВ вызревала в тесном взаимодействии с минеральной частью ШП. Это позволило предположить разную химическую природу ОВ в ШП и антраксолитах и послужило основанием для выделения антраксолитов в особый класс горных пород. Однако эти представления базируются на результатах геолого-геохимических исследований, в которых прямых химических характеристик ОВ не было получено. Элементный анализ антраксолитов показывает, что в них содержатся биофильные элементы [9], что является одним из главных косвенных доказательств биологического происхождения ОВ ШП.

Трудности исследования ОВ антраксолитов связаны с тем, что оно относится к битумам, вызревшим до стадии высших антраксолитов, и поэтому содержит очень низкие концентрации органических молекулярных структур (в химическом смысле). Кроме того, вследствие миграционной природы ОВ в нем содержится также очень мало зольных компонентов, соответствующих исходной минеральной составляющей. Объекты с ожидаемым сверхмалым содержанием ОВ (антраксолиты) исследователи обычно обходят вниманием, а когда решаются обнаружить в них ОВ, то не получают надежных результатов [4]. Пока для идентификации ОВ в антраксолитах использовалась ИК-спектроскопия, но метод не дал однозначных результатов качественного анализа ОВ антраксолитов [4], [7], [11] и был признан ненадежным [9]. Единственная попытка применить масс-спектрометрию к анализу ОВ антраксолитов была сделана в работе [5]. В ней были зарегистрированы лишь метан и этан в продуктах термической десорбции органических веществ из антраксолитов.

В нашей работе в качестве объектов исследования были выбраны антраксолиты из четырех карельских месторождений шунгитовых пород: Шуньга, Чеболакша, Нигозеро и Максово.

Эксперименты проводились на масс-спектрометре МИ1201Т с использованием двухленточного ионного источника с поверхностной ионизацией. Подробно методика эксперимента описана в [13].

В масс-спектрах, полученных для исследованных образцов антраксолитов, удалось наблюдать группы линий, которые связаны с ионизацией органических молекул или радикалов, образующихся при пиролизе ОВ антраксолитов на ленточке испарителя и выходящих в газовую фазу.

Источником ОВ в нашем случае являются, по всей вероятности, закрытые микропоры с включенным в них ОВ. Об этом говорит ряд фактов.

1. Высокая температура испарителя, отвечающая появлению органических ионов в масс-спектре. Если бы ОВ было адсорбировано или встроено в открытые структуры антраксолита, то появление органических ионов должно было наблюдаваться при гораздо более низких температурах, отвечающих прочности адсорбционных связей или началу пиролитического разложения органических молекул (400–500 °C).

2. Взрывной характер появления ОВ в ионном источнике. Это выражается в резком появлении и росте интенсивности органических ионов при температуре образца, немного превышающей пороговую (~1030 K), в кратковременном заметном повышении давления в области источника, в сильном уширении линий органических ионов.

Высокий температурный порог пиролиза антраксолитов с выделением летучих продуктов (973 K) был также обнаружен в работе [6]. В работе [3] методом ЭПР (электронный парамагнитный резонанс) показано, что в интервале температур 600–1050 °C завершается определенного типа перестройка химических связей. Результаты нашей работы говорят о том, что при температурах выше пороговой интенсивно протекают процессы отщепления водорода и легких углеводородных частиц (CH_x , C_2H_x). Масс-спектры различных образцов антраксолитов и шунгитов исследованного ряда и их некоторые характеристики показаны на рис. 1, 2.

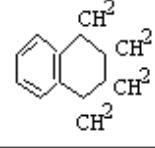
Идентификация наблюдаемых ионов ОВ может быть проведена на данном этапе исследований лишь в самых общих чертах – на уровне рядов органических соединений.

На основании работ по изучению состава остаточных битумоидов максовитов и шунгитов [2], [8], [10], [11], [12] можно было ожидать появления в масс-спектрах линий, связанных с поверхностной ионизацией углеводородов, кислот, эфиров, кетонов, азотсодержащих соединений ряда акридина, ароматических соединений с изолированными и конденсированными бензольными ядрами. С углеводородами, по-видимому, связаны ионы на массах 43, 55, 57, 85, образующиеся при поверхностной ионизации алкильных радикалов, соответственно, C_3H_7 , C_4H_7 , C_4H_9 и C_6H_{13} [1]. Последние образуются при пиролизе антраксолита на ленточке-испарителе. Особен-

но богат этими ионами масс-спектр для образца максовита из Максова (рис. 2). Для поверхностной ионизации кетонов характерно наличие пика с $m/e = 43$ (CH_3CO^+) [14], поэтому возможно, что в нашем случае ион с массой 43 имеет вклад и от поверхностной ионизации кетонов.

Группу линий с $m/e = 154$ –165 в масс-спектре никозерского образца антраксолита (рис. 1) предположительно можно рассматривать как свидетельство присутствия в нем таких ароматических соединений, как 2-этил-тетралин ($m/e = 160$), а также дифенилметан ($M = 168$). Реакции дегидрирования этих соединений на ленте испарителя могут дать радикалы, поверхностная ионизация которых может дать группу линий в указанном интервале масс-спектра. 2-этил-тетралин был обнаружен ранее в составе остаточных битумоидов шунгитов [2]. В этой работе идентифицированы также азотсодержащие структуры ряда акридина. Последние соединения могут обеспечить появление групп линий в интервале $m/e = 183$ –215 а. е. м. (тектонафтоиды из месторождений Шуньга и Чеболакша) (рис. 1). Например, октагидроакридин ($m/e = 187$) и его метилпроизводные могут в процессах дегидрирования и деметилирования дать все частицы, поверхностная ионизация которых обеспечит регистрацию ионов с $m/e = 183$ –215 а. е. м. (см. таблицу).

Идентификация возможных органических соединений в исследованных масс-спектрах

m/e	ОВ	Формула	Литература
43, 55, 57, 85	алкильные радикалы	C_3H_7 , C_4H_7 , C_4H_9 , C_6H_{13}	[1]
43	кетоны	CH_3CO^+	[14]
154–165	ароматические соединения (2-этил-тетралин)		[2], [8]
168	дифенилметан	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2$	[1]
183–215	азотсодержащие структуры ряда акридина	$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}$	[2], [8]

На рис. 1 сравниваются масс-спектры, записанные в интервале 42–300 а. е. м. при оптимальных температурах ленточек-испарителей $T_{\text{опт.}}$. $T_{\text{опт.}}$ немного отличаются друг от друга, что связано с разными кинетическими характеристиками процессов пиролиза антраксолитов разного происхождения. В граfe 2 приведены генетические типы исследованных антраксолитов. Они отражают преимущественные миграционные процессы, которые привели к формированию современных антраксолитов выбранных месторождений [12]. Данные рисунки показывают, что вид масс-спектра органических ионов, по-видимому, определяется характером миграционных процессов, в которых участвовало ОВ соответствующего месторождения.

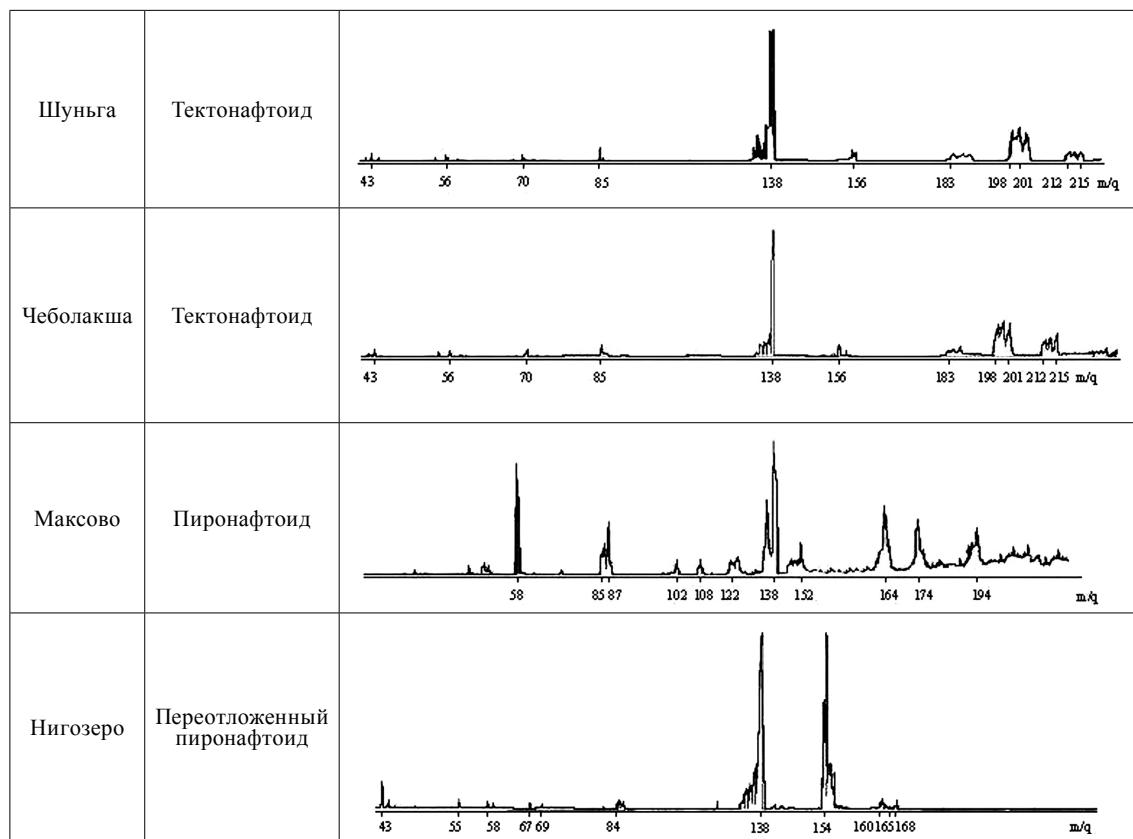


Рис. 1. Сравнение масс-спектров антраксолитов месторождений Шуньга, Чеболакша, Максово, Нигозеро

Ближе всего друг к другу находятся масс-спектры продуктов пиролиза антраксолитов, ОВ которых не претерпело заметных химических превращений при миграции (тектонафтоиды Шуньги и Чеболакши). Масс-спектр для пиронафтоида из Максово заметно обогащен «углеводородными» линиями, которые, по-видимому, отражают накопление при термическом воздействии на породу продуктов крекинга исходного ОВ – углеводородов. Переотложенный антраксолит из Нигозера, как следует из вида масс-спектра, потерял в миграционных процессах то органическое вещество, которое при пиролизе дает в масс-спектре продуктов характерную группу линий в интервале 183–215 а. е. м.

Использованный метод позволяет пролить свет и на другой важный вопрос геохимии шунгитоносных пород: имеется ли генетическая связь между миграционным ОВ и ОВ материнских пород. Для этого можно сравнить масс-спектры продуктов пиролиза шунгитов и максовитов с масс-спектрами продуктов пиролиза соответствующих антраксолитов.

На рис. 2 приведены масс-спектры продуктов пиролиза шунгита из Шуньги и максовита из Максово. Сравнение их с масс-спектрами соответствующих антраксолитов показывает, что такая связь осуществляется лишь частично. Так, пиронафтоиды (Максово) наследуют главным образом «углеводородную» составляющую ма-

теринского ОВ, а тектонафтоиды – составляющую, характеризуемую группой пиков в интервале $m/e = 183$ – 215 а. е. м. Гораздо в большей степени выражена аналогия между масс-спектрами шунгита и максовита, что отражает единое происхождение протошунгитового вещества. Масс-спектр продуктов пиролиза шунгита и максовита условно можно разделить на две части: группа пиков, которые прослеживаются и в антраксолитах ($m/e = 183$ – 215 а. е. м.), и «углеводородный» масс-спектр, занимающий весь исследованный диапазон масс и связанный, очевидно, с поверхностной ионизацией ОВ – радикалов, образующихся на ленте-испарителе. Эти группы пиков отвечают, по-видимому, двум типам ОВ, которые по-разному ведут себя в миграционных процессах. «Углеводородная» часть легко теряется в тектонафтоидах и переотложенных антраксолитах. Возможно, что отвечающее за нее ОВ обладает достаточно низким средним молекулярным весом и легко теряется в миграционных процессах. В случае антраксолита из Максово, претерпевшего достаточно сильное термическое воздействие, можно предположить, что в этом случае скорость накопления «углеводородов» за счет крекинга материнского ОВ заметно превышала потерю. Группы линий в масс-спектрах продуктов пиролиза шунгитовых пород $m/e = 183$ – 215 а. е. м., по-видимому, отвечают ОВ, достаточно устойчивым, чтобы со-

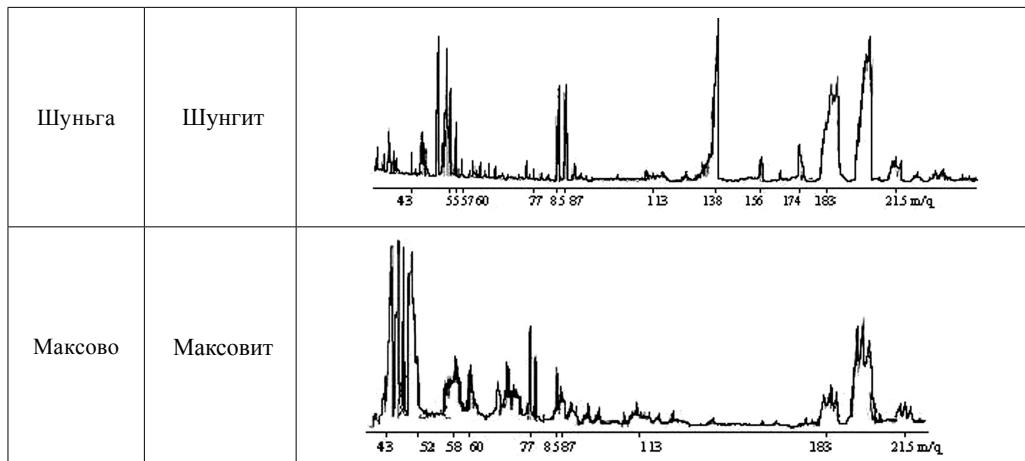


Рис. 2. Сравнение масс-спектров шунгитовых пород месторождений Шуньга и Маково

храняться в миграционных процессах, в отличие от нигозерских антраксолитов, у которых устойчивость ОВ, связанного с $m/e = 154-165$ а. е. м., выше, чем ОВ, связанного с $m/e = 183-215$ а. е. м.

Углеводородные трактовки наших масс-спектров согласуются с результатами исследования ОВ в антраксолитах и шунгитах, где физико-химическими методами в качестве основного компонента зарегистрированы углеводороды [11].

ВЫВОДЫ

1. Пиролитическая масс-спектрометрия с поверхностной ионизацией продуктов пиролиза на окисленном вольфраме оказывается удобным методом сравнительного исследования органического вещества природных объектов (антраксолитов, шунгитов и др.) с малым содержанием ОВ, в отличие от метода экстракции и химического анализа экстрагированного ОВ.

2. Метод поверхностной ионизации позволяет достаточно просто и надежно зафиксировать присутствие остаточного ОВ в сильно метаморфизованных породах биогенного происхождения. Наблюдаемость или ненаблюдаемость ионов органического вещества в масс-спектрах поверхностной ионизации для образцов углеродсодержащих пород различных месторождений и характер наблюдаемых масс-спектров позволит пролить свет на историю их формирования.

3. На примере шунгитовых пород Онежской структуры показано, что такой подход позволяет надежно обнаруживать остаточное ОВ в антраксолитах, прослеживать влияние миграционных процессов на природу остаточного ОВ антраксолитов, устанавливать генетические связи между ОВ шунгитоносных пород.

4. Источником ОВ в нашем случае, по видимому, являются микропоры с заключенным в них ОВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бейнон Дж. Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии: Пер. с англ. Л.: Химия, 1972. 368 с.
2. Бондарь Е. Б., Клесмент И. Р., Куузик М. Г. Исследования структуры и генезиса шунгитов // Горючие сланцы. 1987. № 4/4. С. 377-393.
3. Галлеев А. А., Филиппов М. М. Природа дефектов молекулярной структуры высших антраксолитов по данным ЭПР-спектроскопии // Геология и полезные ископаемые Карелии. Вып. 8. Петрозаводск: КНЦ РАН, 2005. С. 121-127.
4. Дюккиев Е. Ф., Туполев А. Г. Спектры поглощения шунгита-І в видимой, УФ и ИК-областях // Шунгиты – новое углеродистое сырье. Петрозаводск: Карелия, 1984. С. 52-53.
5. Калинин Ю. К., Пунка А. П., Щипцова Е. И., Дюккиев Е. Ф. Состав летучих веществ миграционных шунгитов // Минеральное сырье Карелии. Петрозаводск: Институт геологии КНЦ РАН, 1977. С. 125-132.
6. Ковалева А. В. Структурная эволюция твердых углеводородов в условиях термального воздействия: Автореф. дис. ... канд. геолого-минерал. наук. Сыктывкар, 2003.
7. Лобзова Р. В., Галдубина Л. П. О шунгитообразовании (на примере Карелии) // Новые и дефицитные виды неметаллических полезных ископаемых. М., 1987. С. 51-57.
8. Мишунина З. А., Корсакова А. Г. Геохимия керогена графитоидных и шунгитовых сланцев и карбонатов протерозоя Южной Карелии // Советская геология. 1977. № 3. С. 40-54.
9. Органическое вещество шунгитоносных пород Карелии. Петрозаводск: КНЦ РАН, 1994. 208 с.
10. Сидоренко А. В., Сидоренко С. А. Органическое вещество в докембрийских осадочно-метаморфических породах // Советская геология. 1971. № 5. С. 3-20.
11. Соловьева А. Б., Рожкова Н. Н., Глаголев Н. Н., Зайченко Н. А. Органическое вещество шунгитовых пород // Углеродсодержащие формации в геологической истории: Труды междунар. симпозиума (2-7 июня 1998 г., Петрозаводск). Петрозаводск: КНЦ РАН, 1998. С. 131-134.
12. Филиппов М. М. Шунгитоносные породы Онежской структуры. Петрозаводск: КНЦ РАН, 2002. 280 с.
13. Фомин О. К., Хомиченко А. А. Использование поверхностной ионизации органических молекул для исследования некоторых вопросов геохимии // Журнал технической физики. 1998. Т. 68. № 3. С. 79-80.
14. Fujii J., Kakazaki K. An investigation on surface ionisation of oxygen contained organic molecules // Int. J. Mass Spectr. Ion. Processes. 1991. Vol. 104. P. 129-136.