

Я. Э. ЮДОВИЧ, В. А. ПЕСЕЦКАЯ, А. В. МЕРЦ,
М. И. ПОТАПОВ

АЗОТ КАК КЛАССИФИКАЦИОННЫЙ ПАРАМЕТР ПРИРОДНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

Азот является обязательным компонентом живого вещества (ЖВ), ибо он входит в состав белков и нуклеиновых кислот. Часть этого азота наследуется фоссилизированным органическим веществом (ОВ) осадочных пород — *седикахитами* [1], а также его дериватами. Давно известно, что наиболее азотистым должно быть ОВ, предшественником которого было ЖВ, обогащенное белками. Поэтому линия «животного» ОВ более азотиста, нежели линия «растительного» ОВ. Два крайних типа образуют, с одной стороны, очень бедные азотом лигнин-углеводные остатки высших растений, а с другой — богатые азотом остатки пресноводного или морского зоопланктона. Соответствующие крайние типы седикахитов — это бедные азотом угли и азотистые зоопланктоногенные черные сланцы (например, граптолитовые).

Следовательно, изначальные — генетически обусловленные — различия в азотистости ОВ делают правомерной попытку использовать данные по азоту в классификационных целях.

Деление «сапропелевого» ОВ на группы по содержанию Н и N, %, по Радченко и Успенскому [2, с. 965]

Classification of 'sapropelic' organic matter by H and N contents, %, in according to Radchenko and Uspenski [2, p. 965]

Компонент	1а	1б	2а	2б	2в	3б	3в
Н	9,50	9,07	7,58	7,85	7,67	6,74	6,68
N	0,71	1,43	0,84	1,34	2,50	1,67	2,33
Липидное ОВ	82	74	47	52	48,5	32	31
Гумоидное ОВ	18	26	53	48	51,5	68	69

Насколько известно, первая серьезная попытка использовать данные о содержании азота для классификации седикахитов была предпринята О. А. Радченко и В. А. Успенским [2]. Они дробно разделили «сапропелевое» ОВ по содержанию Н и N на три категории: существенно липидное (1), существенно гумоидное (3) и промежуточное (2) (таблица). Под «гумоидами» понимались продукты вторичного синтеза белково-углеводных элементов.* Для построения классификационных графиков Радченко и Успенский использовали два параметра — N/H и $N \cdot H$, выделив на графиках семь групп сапропелевого ОВ и рассчитав условные вклады в них липидного и гумоидного ОВ.

* Эти вещества иначе именуют «сапропелевыми кислотами», «морским гумусом», меланоидинами. Впоследствии Н. Б. Вассоевич предложил называть ОВ такого состава амикагинами [3].

Для этих расчетов (две нижние строчки таблицы) было принято, что в чисто липидном ОЕ содержится 10,5 % Н и 0 % N, а в гумоидном ОВ — 5 % N. Что же касалось влияния на состав ОВ катагенеза, то авторы отметили, что начиная с главной фазы нефтеобразования деструкция липидных компонентов «ведет к нарастанию роли в сапропелевом органическом веществе гумоидных компонентов» [5, с. 963].

Как видим, классификация седикахитов имеет специфическую особенность: в ней всегда приходится учитывать два независимых параметра — и первичный (генетический тип), и вторичный (стадия катагенеза). Ничего подобного нет в классификации обычных горных пород! Поэтому, наряду с выявлением первичных генетических различий ОВ по азоту, необходимо выяснить, как ведет себя азот в процессе катагенеза. Ибо катагенетическая карбонизация ОВ сопровождается потерями O, H, N и S, которые стирают первичные «родимые пятна» ОВ, и в предельном случае превращает всё в графит неясной первичной природы.

Поэтому в описываемой работе мы имели целью выяснить:

- 1) каковы статистические границы по содержанию азота у седикахитов разных генетических типов;
- 2) как они меняются в катагенезе, и насколько эти изменения могут замаскировать первичные генетические различия.

Материал для обобщения

Были обработаны данные по элементному составу углей, горючих сланцев, нафтидов и других седикахитов, взятые из четырех основных источников. В их числе:

- 1) средние данные для различных типов ОВ, сведенные и обобщенные Н. В. Лопатыным [4], — около 140 усредненных составов;
- 2) данные о составе дебитуминизированного ОВ (нерастворимые соединения ОВ—НОВ) осадочных пород, в разные годы полученные геохимиками-нефтяниками (в том числе и нами) — около 140 анализов;
- 3) данные о составе нафтидов — твердых битумов [5] — около 60 анализов;
- 4) данные о составе углей, заимствованные в основном из «Геолого-химической карты Донецкого бассейна», многотомного издания «Геология угольных месторождений СССР» и «Атласов углей СССР» — около 1400 анализов.

Данные обрабатывали как в первичной форме (С, Н и N в % по массе, выраженные на «горючую массу», то есть на сухое беззолное ОВ), так и пересчитанные нами на атомные количества (C^A , H^A и N^A). Последние оказались более информативными. Данные вводили в ЭВМ и рассчитывали парные корреляции самих параметров (С—Н, С—N, Н—N) и их отношений (Н/С, N/С, N/Н). Заметим, что нормировка Н и N по С есть способ исключения влияния одного из независимых факторов — степени катагенеза ОВ.

Обсуждение результатов

Как видно из рис. 1, поля составов различных классов ОВ (по данным [4]) довольно отчетливо обособляются в координатах H^A/C^A-N^A . В поле I в основном попадают горючие сланцы, сапропелиты и липтобиолитовые угли градаций катагенеза не выше МК₁. В этом же поле сосредоточены лейптинитовые мацералы более высокой катагенетической преобразованности (градации МК₁—МК₄). Очевидно, что об-

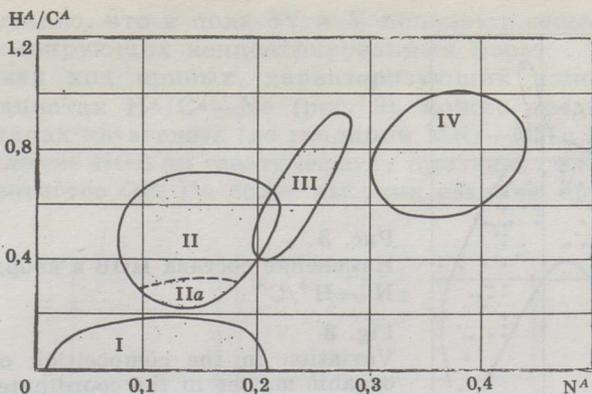


Рис. 1

Изменение состава ОБ различных классов в координатах H^A/C^A-N^A . Поля: I — H^A/C^A 0—0,18, N^A 0,01—0,22; II — 0,2—0,7 и 0,07—0,23; IIa — 0,21—0,32 и 0,1—0,18; III — 0,4—0,9 и 0,20—0,28; IV — 0,54—1,0 и 0,3—0,44

Fig. 1

Variation in the composition of organic matter of different classes in the coordinates H^A/C^A-N^A . Fields: I — H^A/C^A 0—0.18, N^A 0.01—0.22; II — 0.2—0.7 and 0.07—0.23; IIa — 0.21—0.32 and 0.1—0.18; III — 0.4—0.9 and 0.20—0.28; IV — 0.54—1.0 and 0.3—0.44

ласть минимальных значений H^A/C^A и N^A независимо от катагенеза отвечает составам преимущественно липидного, причем концентрированного, ОБ (КОВ).

Для рассеянного ОБ близких градаций катагенеза ($МК_1-MK_3$) характерны более высокие значения H^A/C^A и N^A , что отражено совокупностью точек в поле II. Частично в это же поле (участок IIa) попадают бурые угли. В узком поле III наряду с РОВ оказываются такие

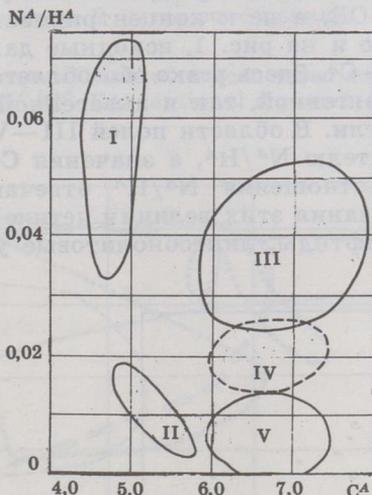


Рис. 2

Изменение состава ОБ различных классов в координатах N^A/H^A-C^A . Поля: I — N^A/H^A 0,033—0,074, C^A 4,4—5,2; II — 0,004—0,018 и 4,8—5,8; III — 0,025—0,053 и 5,8—7,9; IV — 0,014—0,026 и 6,0—7,5; V — 0—0,014 и 5,9—7,5

Fig. 2

Variation in the composition of organic matter of different classes in the coordinates N^A/H^A-C^A . Fields: I — N^A/H^A 0.033—0.074, C^A 4.4—5.2; II — 0.004—0.018 and 4.8—5.8; III — 0.025—0.053 and 5.8—7.9; IV — 0.014—0.026 and 6.0—7.5; V — 0—0.014 and 5.9—7.5

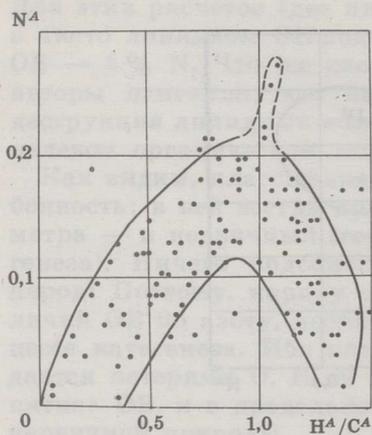


Рис. 3
Изменение состава НОВ в координатах $N^A - H^A/C^A$

Fig. 3
Variation in the composition of insoluble organic matter in the coordinates $N^A - H^A/C^A$

образования, как почвенный гумус и гуминовые кислоты торфов. Есть основание считать, что поле III — это поле «терригенного гумуса». Наконец, очень четко выделяется область высоких значений H^A/C^A и N^A , отвечающих составам ОВ озерных сапропелей и морских илов — «аквагенного гумуса», или амикагинов, — поле IV.

Таким образом, использование показателей H^A/C^A и N^A позволяет, с одной стороны, разделить рассеянные и концентрированные формы ОВ, а с другой — установить различия этих параметров для ОВ преимущественно сапропелевой или гумусовой природы. Линия РОВ осадочных пород «терригенный гумус—аквагенный гумус» имеет явную тенденцию отделяться от линии КОВ «горючие сланцы—бурые угли», что вполне объяснимо. По самому механизму образования «гумус», как аква-, так и терригенный, — это продукт ресинтеза из белково-углеводных мономеров. Такой материал в процессе образования смешивается с косным минеральным материалом осадка, что и ведет к рассеиванию ОВ, а не к концентрированию.

На рис. 2 те же, что и на рис. 1, исходные данные представлены в координатах $N^A/H^A - C^A$. Здесь резко обособляется поле I, объединяющее «гумус» как терригенной, так и аквагенной природы. В поле II преобладают бурые угли. В области полей III—V разделение веществ происходит по показателю N^A/H^A , а значения C^A очень близкие. Наибольшие величины отношения N^A/H^A отвечают составам РОВ в поле III. По мере убывания этих величин четкие границы между различными ОВ (РОВ, нефтиды, липтобиолитовые угли) стираются. Тем

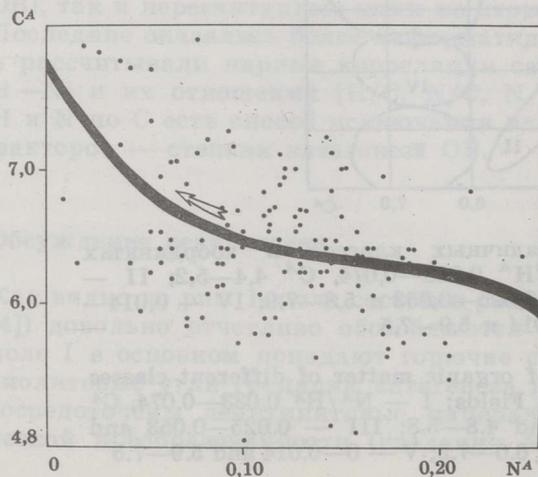


Рис. 4
Зависимость между N^A и C^A . $y = -7,6 - 22,3x + 129,9x^2 - 268,8x^3$

Fig. 4
Relationship between N^A and C^A . $y = -7,6 - 22,3x + 129,9x^2 - 268,8x^3$

не менее очевидно, что в поля IV и V попадают вещества липидной природы доминирующих концентрированных форм.

Рассматривая ход кривых, характеризующих изменение состава НОВ в координатах N^A/C^A-N^A (рис. 3), можно предположить, что на ранних этапах катагенеза (до градаций МК₂—МК₃, $N^A/C^A \geq 1$) проявляется различие НОВ по генетическому признаку: изначально более или менее азотистое ОВ. На более высоких стадиях превращения эти

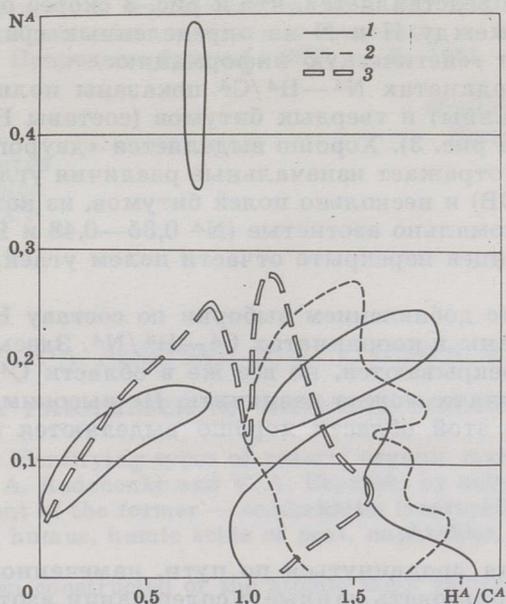


Рис. 5

Изменение состава КОВ в координатах N^A-N^A/C^A . Условные обозначения: 1 — битумы, 2 — горючие сланцы, 3 — угли

Fig. 5

Variation in the composition of concentrated organic matter in the coordinates N^A-N^A/C^A . Conventional signs: 1 — bitumens, 2 — oil shales, 3 — coals

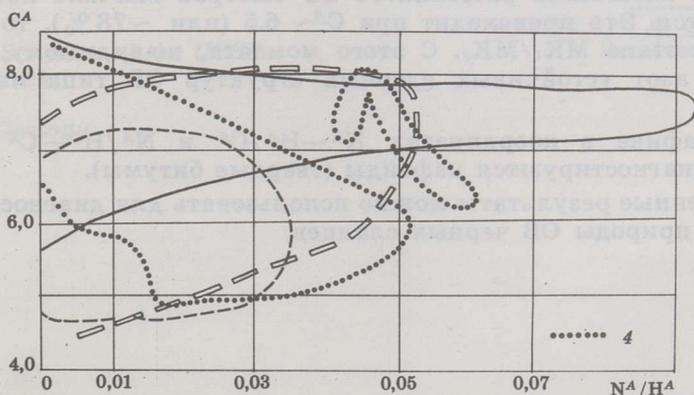


Рис. 6

Изменение состава КОВ и НОВ в координатах C^A-N^A/H^A . Условные обозначения: 4 — НОВ, остальные см. в подписи к рис. 5

Fig. 6

Variation in the composition of concentrated and insoluble organic matter in the coordinates C^A-N^A/H^A . Conventional signs: 4 — insoluble organic matter, the others as in Fig. 5

различия стираются. Ход кривой, вероятно, объясняется более интенсивной потерей водорода при относительно замедленной потере азота.

Последнее хорошо иллюстрирует рис. 4. Здесь выделяются две стадии деазотизации НОВ: быстрая потеря азота на ранних стадиях катагенеза (C^A 6,0—6,5) и медленная на более поздних. Видимо, первая стадия — это потеря азота периферических функциональных групп ОВ, а последующая, более медленная, — деструкция таких устойчивых структур, как пиррольные кольца.

Судя по рис. 4, представляется, что и рис. 3 скорее отражает обратную зависимость между Н и N на определенных грациях катагенеза, нежели несет генетическую информацию.

На рис. 5 в координатах N^A-H^A/C^A показаны поля составов КОВ (угли, горючие сланцы) и твердых битумов (составы НОВ осадочных пород показаны на рис. 3). Хорошо выделяется «двуугое» поле углей (по-видимому, это отражает изначальные различия углей по содержанию аквагенного ОВ) и несколько полей битумов, из которых особенно примечательны аномально азотистые (N^A 0,35—0,48 и H^A/C^A 0,6—0,7). Поле горючих сланцев перекрыто отчасти полем углей, отчасти полями битумов.

Эти же данные (с добавлением выборки по составу НОВ осадочных пород) на рис. 6 даны в координатах C^A-H^A/N^A . Здесь составы углей и НОВ сильно перекрываются, но все же в области C^A более семи из них во многих случаях можно различить. По высоким значениям отношения N^A/H^A в этой области хорошо выделяются нефтиды.

Выводы

1. Сделана попытка продвинуться по пути, намеченному Радченко и Успенским, — использовать данные о содержании азота для диагностики типов природного ОВ (седикахитов, по Вассоевичу).
2. Основные генетические типы седикахитов невысоких стадий катагенеза (в основном градации МК₁—МК₂) хорошо различаются на графиках, составленных по значениям атомных количеств Н, С и N и их отношений. Рассеянное ОВ существенно отличается по составу от концентрированного ОВ (ОВ углей и горючих сланцев).
3. В ходе катагенеза рассеянного ОВ быстрая вначале потеря азота замедляется. Это происходит при $C^A \sim 6,5$ (или $\sim 78\%$), то есть примерно на этапе МК₁/МК₂. С этого момента, по-видимому, начинает теряться азот устойчивых ядерных структур ОВ типа пиррольных колец.
4. На графике в координатах N^A-H^A/C^A и N^A/H^A-C^A довольно хорошо диагностируются нефтиды (твердые битумы).
5. Полученные результаты можно использовать для диагностики генетической природы ОВ черных сланцев.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Вассоевич Н. Б.* Происхождение нефти // Вестник МГУ. Сер. 4. Геол. 1975. № 5. С. 3—23.
2. *Радченко О. А., Успенский В. А.* Об основах классификации органического вещества сапропелевого типа (в аспекте проблемы нефтеобразования) // ДАН СССР. 1972. Т. 207, № 4. С. 962—965.
3. *Вассоевич Н. Б.* Основные закономерности, характеризующие органическое вещество современных и ископаемых осадков // Природа органического вещества современных и ископаемых осадков. М., 1973. С. 11—59.
4. *Лопатин Н. В.* Образование горючих ископаемых. — М., 1983.
5. *Гольдберг И. С.* Природные битумы СССР. — Л., 1981.

*Институт геологии
Кomi научного центра
Уральского отделения
Академии наук СССР
г. Сыктывкар*

Представил **А. Я. Аарна**
Поступила в редакцию
10.07.89

Ja. E. YUDOVICH, V. A. PESETSKAJA, A. V. MERTS, M. I. POTAPOV

NITROGEN AS A PARAMETER OF NATURAL ORGANIC MATTER

The paper aims at identifying types of natural organic matter (OM), following the example of O. A. Radchenko and V. A. Uspenski by using data on nitrogen. The nitrogen content of the former — sedikakhites (sapropelites, oil shales, coal, dispersed OM, soil humus, humic acids of peat, naphthides, etc.) has been considered.

Graphs have been constructed of the atomic mass values of A, C and N, as well as of their ratios (Figs. 1—6). In the graphs the main genetic types of sedikakhites of low stages of catagenesis (mostly gradations MK_1 — MK_2) have been differentiated.

Dispersed OM considerably differs in composition from concentrated OM (coals and oil shales). During the catagenesis of the former the rapid loss of nitrogen in its beginning is inhibited at stages MK_1/MK_2 .

The results obtained allow identification of the genetic nature of OM of black shales.

*Academy of Sciences of the USSR,
the Urals Branch,
Komi Centre,
Institute of Geology
Syktyvkar*

Presented by **А. Я. Аарна**
Received 10.07.89