
О. К. Фомин, А. Д. Хахаев, А. А. Хомиченко

ПИРОЛИТИЧЕСКАЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ С ПОВЕРХНОСТНОЙ ИОНИЗАЦИЕЙ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА В ИССЛЕДОВАНИИ ПРОБЛЕМ МИГРАЦИИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ШУНГИТОНОСНЫХ ПОРОД

Изучение органического вещества (ОВ) глубоко метаморфизованных углеродсодержащих пород, типа шунгитов, связано с большими методическими трудностями. Не только количественный, но и качественный химический анализ таких объектов осложняется привнесением примесей при подготовке проб и высокими требованиями к чувствительности анализа. В то же время состав ОВ отражает в себе историю формирования шунгитоносных пород и является их важнейшей характеристикой. В частности, данные о природе или составе ОВ в одном из компонентов шунгитоносных пород, высших антраксолитов, могут пролить свет на характер миграционных процессов, в которых участвовало ОВ при формировании высших антраксолитов того или иного месторождения шунгитов. Выводы о разных типах миграционных процессов, в которых участвовало ОВ шунгитоносных пород, полученные на основе косвенных признаков в работе М. М. Филиппова (1994), требуют прямых экспериментальных подтверждений, которыми могут служить данные о составе ОВ антраксолитов и его вариациях.

При решении этой задачи метод экстракции остаточных битумоидов с последующим анализом экстрагированных продуктов не подходит вследствие очень низкого содержания битумоидов в антраксолитах. Состав летучих веществ в антраксолитах Карелии в работе Ю. К. Калинина и др. (1977) пытались изучать масс-спектрометрическим анализом газовой фазы в реакторе, где осуществлялся пиролиз образцов антраксолитов. Выбранный метод позволил зарегистрировать лишь CO_2 , CO , следы H_2 , H_2S и углеводороды (CH_4 , C_2H_6); тяжелых углеводородов и других органических соединений не обнаружено, что, по-видимому, связано с их потерей в системе напуска образцов в масс-спектрометр.

Различные типы миграционных процессов (выдавливание в пустоты, термический возгон, переотложение) могут по-разному сказываться на природе ОВ антраксолитов. Уловить эту разницу можно по-

пытаться, исследуя масс-спектры продуктов пиролиза антраксолитов, отличающихся миграционной историей. Решению этой задачи и посвящена данная работа. Учитывая особенности ОВ антраксолитов (низкое содержание, высокая степень полимеризации и наличие процессов разложения при температурах 500–700 °С) (Калинин и др., 1977; Ковалева, 2003), мы использовали двухленточный источник ионов масс-спектрометра МИ 1201Т. Он обеспечивает возможность проведения пиролиза образца в вакууме с одновременным анализом образующихся продуктов и высокий коэффициент сбора анализируемого пара (газа) на ионизатор, а также высокую селективность регистрации органических частиц по их потенциалам ионизации.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны антраксолиты из четырех месторождений шунгитов – Шуньга, Чеболакша, Нигозеро и Максово. Эксперименты проводились на масс-спектрометре МИ 1201Т с использованием двухленточного ионного источника с поверхностной ионизацией. Ионные токи измерялись электрометром с использованием в качестве предусилителя электронного умножителя с открытым входом. Основные технические характеристики прибора в использованном варианте были следующие: диапазон масс 1–300 а.е.м., разрешение 600, чувствительность регистрации ионных токов порядка 10^{-18} А, стабильность тока накала ленточек $\pm 0,05\%$, материал ленточек – тантал (испаритель) и окисленный вольфрам (ионизатор), размеры ленточек 18×0,8×0,03 мм, расстояние между ленточками ~1 мм. Образцы шунгита растирались в агатовой ступке, из полученного порошка готовилась суспензия в трижды дистиллированной воде (последняя перегонка воды производилась в кварцевой установке), одну каплю мелкодисперсной взвеси наносили на ленточку-испаритель с промежуточным высушива-

нием на воздухе при температуре около 100 °С. Масс-спектры каждого образца снимались при температуре ионизатора ~700 °К, температура же испарителя при этом ступенчато поднималась от $t_{\min}$, соответствующей излучательному нагреву испарителя от ленточки-ионизатора, до $T_{\max} \cong 1570$ °К, путем пошагового изменения тока накала с шагом 0,4 А. На каждой ступени нагрева испарителя записывался масс-спектр в диапазоне $m/q = 1-300$ а.е.м. Температура ленточек до 1070 °К контролировалась по току накала, а выше 1070 °К – измерялась оптическим пирометром. Холостые эксперименты были проведены с дистиллированной водой. Таким образом, в наших экспериментах был реализован вариант пиролитической масс-спектрометрии с поверхностной ионизацией продуктов пиролиза антраксолитов. В нашем случае такой подход имел два важных преимущества: он исключал необходимость химической подготовки проб и резко снижал фон органических ионов, который неизбежно появлялся бы при других способах ионизации газовой среды в ионизационной камере источника ионов. Кроме того, поверхностная ионизация дает малолинейчатые спектры для индивидуальных веществ, в которых, как правило, присутствует молекулярный ион, что облегчает расшифровку масс-спектров. Использование ионизатора из окисленного вольфрама из-за его повышенной работы выхода (~6 эВ) заметно расширяет круг органических частиц, поверхностную ионизацию которых можно надежно регистрировать.

Результаты и их обсуждение

В масс-спектрах, полученных для исследованных образцов антраксолитов, при температурах выше 700 °С удалось наблюдать группы линий, которые связаны с поверхностной ионизацией органических молекул или радикалов, образующихся при пиролизе ОБ антраксолитов на ленточке испарителя и выходящих в газовую фазу. Интенсивности всех таких линий имеют колоколообразную форму зависимости от температуры ленточки-испарителя. В таблице 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 различными кинетическими характеристиками процессов пиролиза антраксолитов различного происхождения. В графе 2 приведены генетические типы исследованных антраксолитов, взятые из работы М. М. Филиппова (2002). Они отражают преимущественные миграционные процессы, которые привели к формированию современных антраксолитов выбранных месторождений. Данные таблицы показывают, что вид масс-спектра органических ионов, по-видимому, определяется характером миграционных процессов, в которых участвовало ОБ соответствующего месторождения.

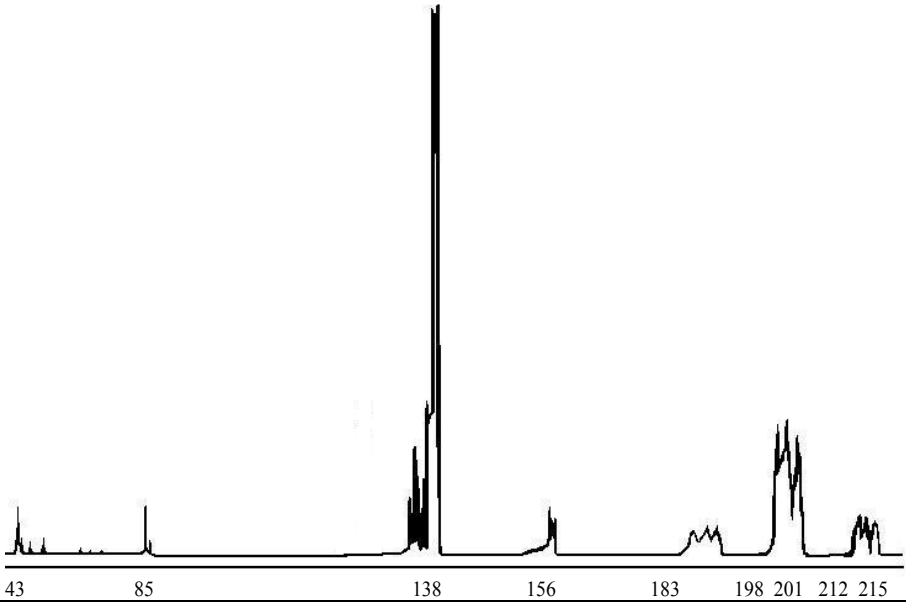
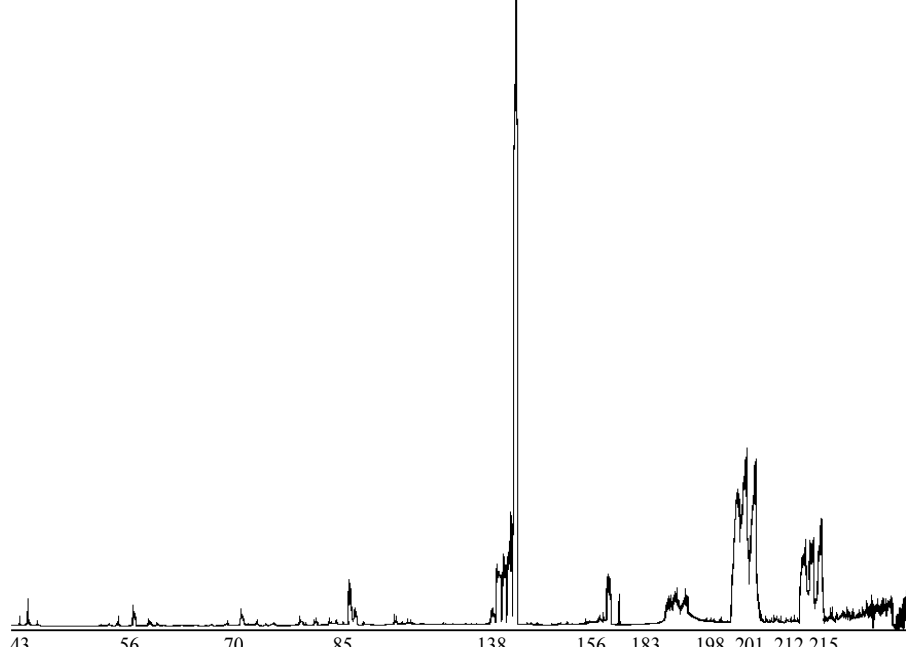
Ближе всего друг к другу находятся масс-спектры продуктов пиролиза антраксолитов, ОБ которых не

претерпело заметных химических превращений при миграции (тектонафтоиды Шуньги и Чеболакши).

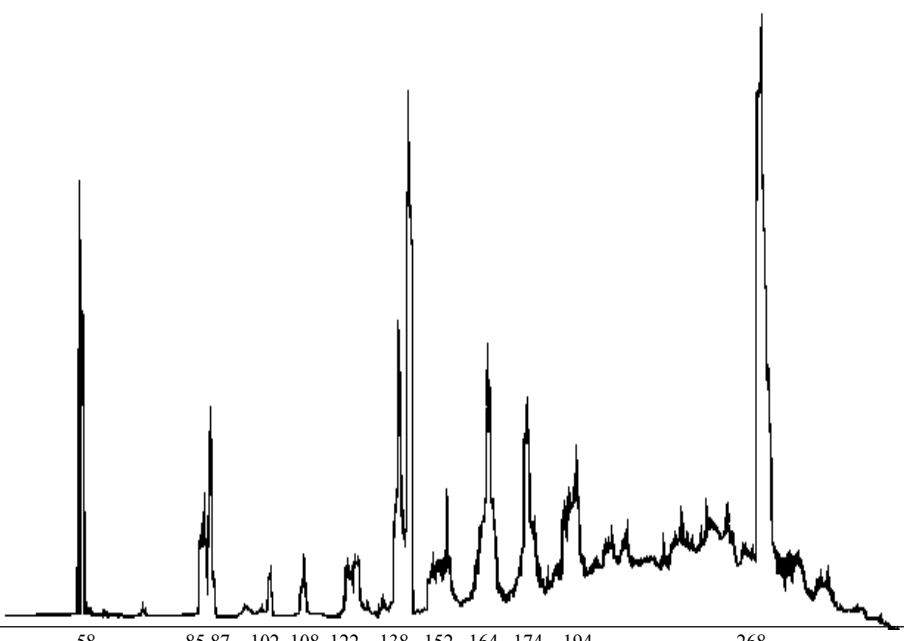
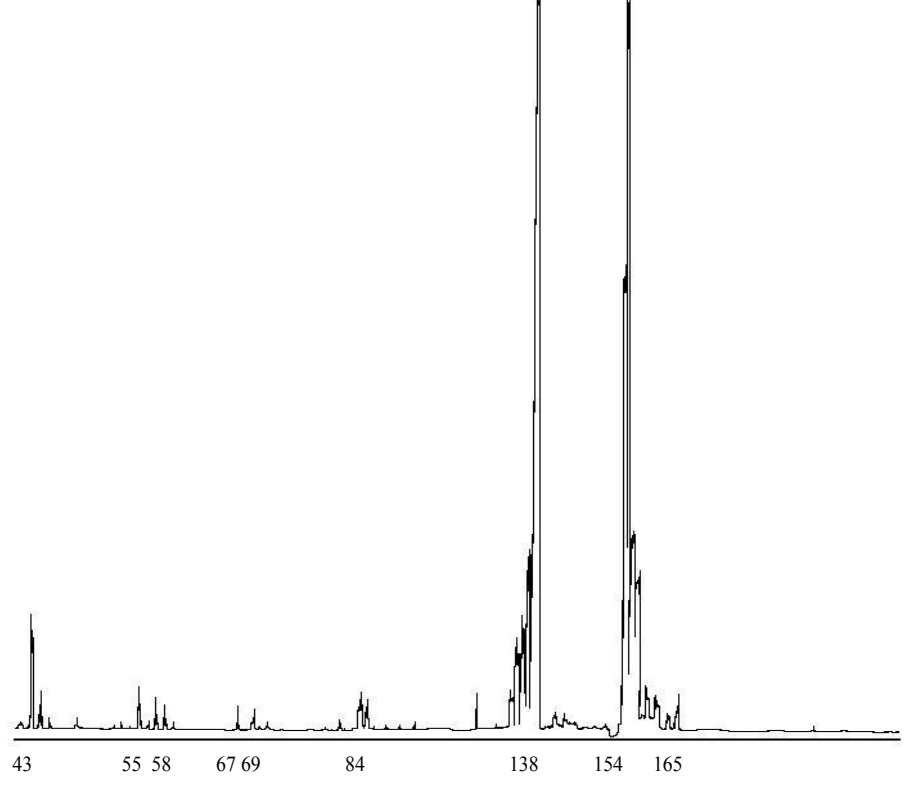
Масс-спектр для пиронафтоида из Максово заметно обогащен «углеводородными» линиями (будем условно называть так линии масс-спектра в интервале 43 – ~160 а.е.м.), которые, по-видимому, отражают накопление при термическом воздействии на породу продуктов крекинга исходного ОБ – облегченных углеводородов. 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., и почти всю «углеводородную» часть. Таким образом, метод пиролитической масс-спектрометрии с поверхностно-ионизационным детектированием продуктов позволяет получить прямое подтверждение влияния миграционных процессов на состав ОБ антраксолитов.

Использованный метод позволяет пролить свет и на другой важный вопрос геохимии шунгитоносных пород: имеется ли генетическая связь между миграционным ОБ и ОБ материнских пород. Для этого можно сравнить масс-спектры продуктов пиролиза шунгитов ($C_{\text{св}} = 45-80\%$) и максовитов ($C_{\text{св}} = 20-45\%$) с масс-спектрами продуктов пиролиза соответствующих антраксолитов. В таблице приведены масс-спектры продуктов пиролиза шунгита из Шуньги и максовита из Максово. Масс-спектр продуктов пиролиза шунгита и максовита условно можно разделить на две части: группа пиков, которая прослеживается в антраксолитах – тектонафтоидах ($m/e = 183-215$ а.е.м.) и «углеводородный» масс-спектр, связанный, по-видимому, с поверхностной ионизацией радикалов, образующихся при пиролизе образца на ленте-испарителе. Эти две группы пиков отвечают, по-видимому, двум типам ОБ, которые по-разному ведут себя в миграционных процессах. «Углеводородная» часть легко теряется в тектонафтоидах и переотложенных антраксолитах. Возможно, что отвечающее за нее ОБ обладает достаточно низким средним молекулярным весом и легко теряется в миграционных процессах. Сравнение их с масс-спектрами соответствующих антраксолитов показывает, что такая связь осуществляется лишь частично. Так, пиронафтоиды (Максово) наследуют главным образом «углеводородную» составляющую материнского ОБ, а тектонафтоиды – составляющую, характеризующую группой пиков в интервале $m/e = 183-215$ а.е.м. В случае антраксолита из Максово, претерпевшего достаточно высокое термическое воздействие от внедрявшихся в это месторождение силлов (Филиппов, 2002), можно предположить, что скорость накопления «углеводородов» за счет крекинга материнского ОБ заметно превышала потерю. Группы линий в масс-спектрах продуктов пиролиза шунгитовых пород $m/e = 183-215$ а.е.м., по-видимому, отвечают ОБ, достаточно устойчивым, чтобы сохраниться в миграционных процессах, сопряженных с малым расстоянием перемещения и отсутствием сильных термических воздействий.

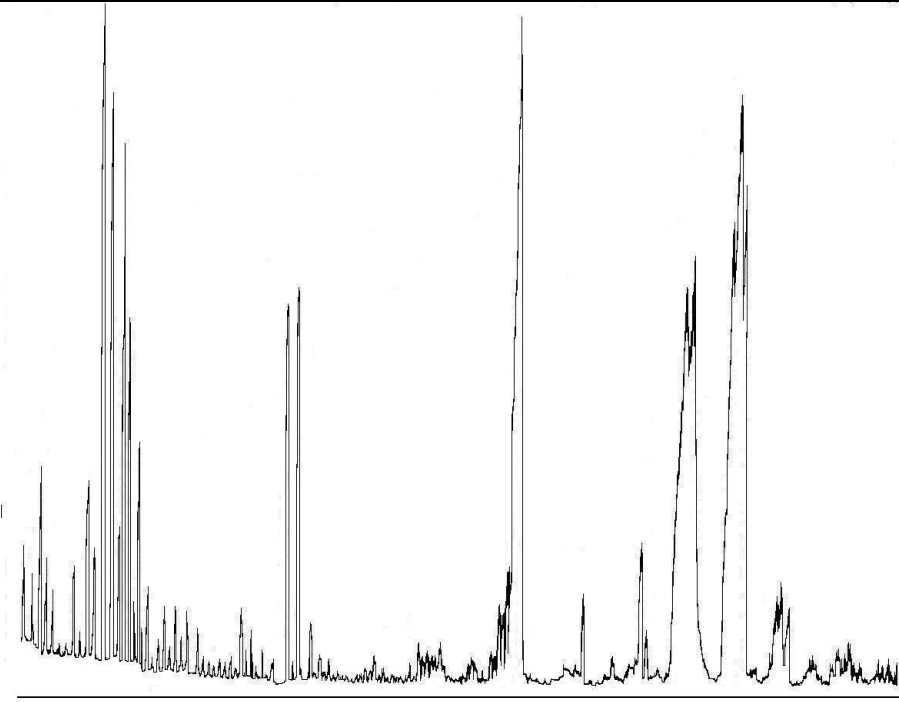
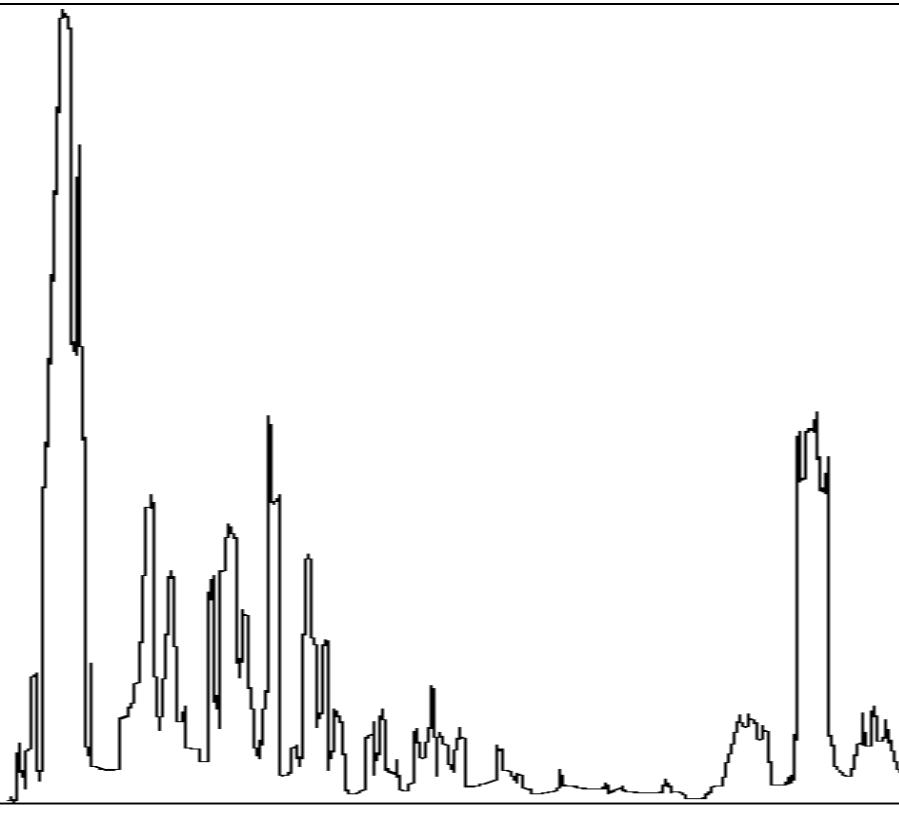
Вид масс-спектров продуктов пиролиза

Место-рождение	Генетический тип	Вид масс-спектров продуктов пиролиза
Шуньга	Тектонафтоид	
Чеболакша	Тектонафтоид	

Продолжение табл.

Место-рождение	Генетический тип	Вид масс-спектров продуктов пиролиза
Максово	Пиронафтоид	
Нигозеро	Переотложенный пиронафтоид	

Окончание табл.

Место-рождение	Генетический тип	Вид масс-спектров продуктов пиролиза
Шуньга	Шунгит	 Mass spectrum of Shungite pyrolysis products. The x-axis represents the mass-to-charge ratio (m/z) with labeled values at 43, 52, 58, 60, 77, 85, 87, 113, 138, 156, 174, 183, and 215. The spectrum shows several sharp peaks, with the most prominent ones at m/z 52, 58, 138, 183, and 215.
Максово	Максовит	 Mass spectrum of Maksovit pyrolysis products. The x-axis represents the mass-to-charge ratio (m/z) with labeled values at 43, 60, 77, 85, 87, 113, 138, 183, and 215. The spectrum shows a complex pattern of peaks, with the most prominent ones at m/z 43, 60, 77, 85, 183, and 215.

Углеводородные трактовки наших масс-спектров согласуются с результатами исследования ОВ в антраксолитах и шунгитах (Соловьева и др., 2000), где физико-химическими методами в качестве основного компонента зарегистрированы углеводороды. Там же зарегистрированы высокомолекулярные альдегиды и кетоны. Не исключено, что с последними веществами связаны в нашем случае характерные масс-спектры с $m/e = 183-215$ а.е.м. и $m/e = 154-165$ а.е.м. (в случае нигозерских антраксолитов), поскольку для дикетонов поверхностная ионизация индивидуальных веществ дает многолинейчатые масс-спектры с близко расположенными линиями (Зандберг и др., 1994).

Гораздо в большей степени выражена аналогия между масс-спектрами шунгита и максовита, что отражает единое происхождение протошунгитового вещества.

Масс-спектры продуктов, слетающих с ленточки-испарителя с холостой пробой (дистиллированная

вода), содержат только ионы металлов (щелочных, щелочноземельных, алюминия).

Выводы

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 органики.

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

ЛИТЕРАТУРА

Зандберг Э. Я., Недзюров А. Л., Палеев В. И., Пономарев Д. А. Поверхностная ионизация β -дикетонов с разной способностью к таутомерии // Известия РАН. 1994. Т. 58, № 10. С. 186–190.

Калинин Ю. К., Пунка А. П., Щитцова И. Е., Дюккиев И. Ф. Состав летучих веществ миграционных шунгитов // Минеральное сырье Карелии. Петрозаводск, 1977. С. 125–132.

Ковалева А. В. Структурная эволюция твердых углеводородов в условиях термального воздействия: Автореф. дис. ... канд. геол.-минер. наук. Сыктывкар, 2003. 15 с.

Соловьева А. Б., Рожкова Н. Н., Глаголев Н. Н., Зайченко Н. А. Органическое вещество шунгитовых пород // Углеродсодержащие формации в геологической истории: Тр. междунар. симпоз. (2–7 июня 1998 г., Петрозаводск). Петрозаводск, 2000. С. 131–134.

Филиппов М. М. Геохимические признаки генезиса шунгитового вещества и его эволюции // Органическое вещество шунгитоносных пород Карелии (генезис, эволюция, методы изучения). Петрозаводск, 1994. С. 57–78.

Филиппов М. М. Шунгитоносные породы Онежской структуры. Петрозаводск, 2002. 280 с.