

Vestnik of Geosciences

Вестник геонаук

Август
August
2022,
№ 8 (332)

Журнал издается под научно-методическим руководством Отделения наук о Земле РАН
The journal is published under the research and methodological guidance of the RAS Department of Earth Sciences

Главный редактор *А. М. Асхабов*

Зам. главного редактора *И. Н. Бурцев*

Зам. главного редактора *О. Б. Котова*

Ответственный секретарь *И. В. Козырева*

Редакционный совет

А. И. Антошкина, Сыктывкар, Россия
Т. М. Безносова, Сыктывкар, Россия
М. А. Богдасаров, Брест, Беларусь
М. А. Т. М. Брокманс, Тронхейм, Норвегия
Д. А. Бушнев, Сыктывкар, Россия
Ю. Л. Войтеховский, Санкт-Петербург, Россия
А. Д. Гвишиани, Москва, Россия
А. В. Журавлев, Сыктывкар, Россия
М. Комак, Любляна, Словения
С. В. Кривовичев, Санкт-Петербург, Россия
С. К. Кузнецов, Сыктывкар, Россия
М. Мартинс, Ору-Прету, Бразилия
Т. П. Майорова, Сыктывкар, Россия
П. Мянник, Таллин, Эстония
А. И. Николаев, Апатиты, Россия
Б. М. Осовецкий, Пермь, Россия
Ю. Ф. Патраков, Кемерово, Россия
И. В. Пеков, Москва, Россия
В. Н. Пучков, Екатеринбург, Россия
Д. Ю. Пущаровский, Москва, Россия
А. М. Пыстин, Сыктывкар, Россия
Ш. Сан, Мяньян, Китай
К. М. Соджа, Гамильтон, Нью-Йорк, США
О. В. Удоратина, Сыктывкар, Россия
М. А. Федонкин, Москва, Россия
А. Г. Шеломенцев, Сыктывкар, Россия

Технический редактор *Г. Н. Каблис*

Заведующий редакцией *Т. А. Некучаева*

Chief Editor *A. M. Askhabov*

Deputy Chief Editor *I. N. Burtsev*

Deputy Chief Editor *O. B. Kotova*

Executive Secretary *I. V. Kozyreva*

Editorial Board

A. I. Antoshkina, Syktyvkar, Russia
T. M. Beznosova, Syktyvkar, Russia
M. A. Bogdasarov, Brest, Belarus
M. A. T. M. Broeckmans, Trondheim, Norway
D. A. Bushnev, Syktyvkar, Russia
Yu. L. Voytekhovsky, St. Petersburg, Russia
A. D. Gvishiani, Moscow, Russia
A. V. Zhuravlev, Syktyvkar, Russia
M. Komac, Ljubljana, Slovenia
S. V. Krivovichev, St. Petersburg, Russia
S. K. Kuznetsov, Syktyvkar, Russia
M. Martins, Ouro Preto, Brazil
T. P. Mayorova, Syktyvkar, Russia
P. Männik, Tallinn, Estonia
A. I. Nikolaev, Apatity, Russia
B. V. Osovetsky, Perm, Russia
Yu. F. Patrakov, Kemerovo, Rassia
I. V. Pekov, Moscow, Russia
V. N. Puchkov, Yekaterinburg, Rassia
D. Yu. Pushcharovsky, Moscow, Russia
A. M. Pystin, Syktyvkar, Russia
Sh. Sun, Mianyang, China
C. M. Soja, Hamilton, NY, USA
O. V. Udoratina, Syktyvkar, Russia
M. A. Fedonkin, Moscow, Russia
A. G. Shelomentsev, Syktyvkar, Russia

Technical Editor *G. N. Kablis*

Managing Editor *T. A. Nekuchaeva*

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

Выходит ежемесячно. Основан в 1995 году академиком Н. П. Юшкиным.
Предыдущее название:
Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН

Пятилетний импакт-фактор РИНЦ журнала (2021) – **0.414**

SCIENTIFIC JOURNAL

Monthly issued. Founded in 1995 by Academician N. P. Yushkin.
Former title:
Vestnik of Institute of Geology of Komi SC UB RAS

Five-year RSCI impact factor (2021) — **0.414**

geo.komisc.ru/vestnik

Содержание

Научные статьи

Изотопия углерода индивидуальных ароматических соединений нефти для понимания их геохимии
Д. А. Бушнев 3

Физико-химические свойства трудноизвлекаемой нефти в Арктике
И. Г. Ященко 8

Изменение аминокислотного состава природных углеродистых веществ и некоторых синтетических аналогов в ряду карбонизации
С. Н. Шанина, Е. А. Голубев, О. Е. Амосова 25

Численное моделирование первичной биопродуктивности пелагических экосистем палеозоя
А. В. Журавлев 38

Сейсмическое событие 6 января 2022 г. на территории Республики Коми
Н. Н. Носкова, Н. В. Ваганова 44

Хроника, события, факты. История науки

Новые издания 48

Content

Scientific articles

Carbon isotopy of individual aromatic compounds of petroleum for their geochemistry understanding
D. A. Bushnev 3

Physico-chemical properties of hard-to-recover oil in the Arctic
I. G. Yashchenko 8

Alteration in amino acid composition of natural solid bitumens and some synthesized carbonaceous materials in the carbonization sequence
S. N. Shanina, Ye. A. Golubev, O. Ye. Amosova 25

Numerical modelling of primary bioproductivity of the Palaeozoic pelagic ecosystems
A. V. Zhuravlev 38

Seismic event on January 6, 2022 on the territory of the Komi Republic
N. N. Noskova, N. V. Vaganova 44

Chronicle, events, facts. History of Science

New publications 48

Правила оформления статей

Vestnik article Formatting

geo.komisc.ru/vestnik/authors

УДК 550.42:552.578.2 DOI:10.19110/geov.2022.8.1

Carbon isotopy of individual aromatic compounds of petroleum for their geochemistry understanding

D. A. Bushnev

Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar; *boushnev@geo.komisc.ru*

The article analyzes published and original data related to the carbon isotopic composition of individual aromatic compounds of fossil organic matter and oil. It has been shown that there is reliable evidence of the intramolecular isotopic heterogeneity of a number of molecules. For example the isotopically depleted carbon of the methyl group of alkylnaphthalenes and the terminal methyl of *n*-alkanes. The $\delta^{13}C$ inheritance from the biochemical precursor during the aromatization is also well documented in the example of diterpenes in the series *abietic acid – dehydroabietane – simonellite – retene*, as well as in the other terpene and steroid series. At the same time, there is evidence of carbon isotopic fractionation during the formation of several aromatic compounds from a single precursor. The increasing aromatization of the prebuild polycyclic structure does not change the $\delta^{13}C$ value of the molecule, and the formation of aromatic compounds with different numbers of aromatic rings in competing reactions leads to isotope differentiation in accordance with the thermodynamically determined distribution of carbon isotopes. If the suggestion is correct, it is the key to the understanding of specific petroleum aromatic hydrocarbons formation mechanism. It is possible that a comparison of $\delta^{13}C$ values for pairs of compounds formed during the transformation of one precursor will also provide information on the temperature conditions for the occurrence of the corresponding reactions.

Keywords: *aromatization isotope effect, carbon isotopes of aromatic hydrocarbons, isotopic bond numbers.*

Изотопия углерода индивидуальных ароматических соединений нефти для понимания их геохимии

Д. А. Бушнев

Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

В статье проанализированы опубликованные и оригинальные данные, относящиеся к изотопному составу углерода индивидуальных ароматических соединений ископаемого органического вещества. Имеются надёжные свидетельства внутримолекулярной изотопной неоднородности ряда молекул, например изотопно лёгкого углерода метильной группы алкилнафталинов и концевого метила *н*-алканов. Наследование изотопного состава углерода от биохимического предшественника при ароматизации полициклической структуры хорошо документировано на примере дитерпеноидных структур в ряду *абиетиновая кислота – дегидроабиетан – симонеллит – ретен*, а также в рядах других терпеноидных и стероидных структур. При этом имеются свидетельства изотопной дифференциации углерода при образовании нескольких ароматических соединений из единого ациклического предшественника. Нарастающая ароматизация уже имеющейся полициклической структуры не изменяет значение $\delta^{13}C$ молекулы, а образование ароматических соединений с различным числом ароматических циклов в конкурирующих реакциях ведёт к изотопной дифференциации в соответствии с термодинамически обусловленным распределением изотопов углерода, что потенциально является ключом к расшифровке механизма формирования ароматических углеводородов ископаемого органического вещества и нефтей. Возможно, что сопоставление значений $\delta^{13}C$ для пар соединений, образованных при трансформации одного предшественника, даст информацию и о температурных условиях протекания соответствующих реакций.

Ключевые слова: *изотопный эффект ароматизации, изотопы углерода ароматических углеводородов, изотопические числа связи*.

Introduction

Carbon investigations are powerful instruments for studying organic matter of oils and oil source rocks. Fractionation of carbon isotopes at the stage of photosynthesis and subsequent biochemical and geochemical transformations lead to the formation of the observed $^{13}C/^{12}C$ isotopic ratio of fossil molecules. A number of molecules are directly inherited by fossil organic matter from the biosphere. Others are undergoing significant changes, including the formation of new aliphatic and aromatic cycles.

Intramolecular isotopic heterogeneity

The isotopic composition of carbon atoms in nonequivalent positions of the hydrocarbon molecule is not the same. This is due to both kinetic and equilibrium isotopic fractionations. The theory of intramolecular isotopic effects was elaborated by E. M. Galimov [3, 4, 18].

Le Métayer et al., [7] proved that the carbon of the methyl group of alkylnaphthalenes was isotopically lighter than the carbon of the aromatic system. Certain variability was observed in alkylnaphthalenes from different oil samples of different maturation, but the overall trend was

For citation: Bushnev D. A. Carbon isotopy of individual aromatic compounds of petroleum for their geochemistry understanding. Vestnik of Geosciences, 2022, 8(332), pp. 3–7, doi: 10.19110/geov.2022.8.1.

Для цитирования: Бушнев Д. А. Изотопия углерода индивидуальных ароматических соединений нефти для понимания их геохимии // Вестник геонаук. 2022. 8(332). С. 3–7. DOI: 10.19110/geov.2022.8.1.

unchanged [7]. We calculated carbon β-factors[1] for different alkylnaphthalenes using Galimov's additivity principles [3, 4, 18]. Our calculations showed a negative correlation between carbon β-factor of the alkylnaphthalene and a number of methyl groups in its molecular unit. This correlation relating to equilibrium state agreed with the trend observed in natural samples [7].

Direct measurements of the intramolecular distribution of carbon isotopes in relation to *n*-alkanes, performed by the NMR method [5] showed that the carbon of the terminal methyl group was isotopically different from the rest of the carbon of the molecule. Thus terminal methyl is depleted in ^{13}C up to 13 ‰. Following results confirmed above mentioned data [9]. Thus terminal methyl of heptane depleted up to 11 ‰ ^{13}C compared to neighboring carbon atom [9]. Our calculation of the isotopic difference by thermodynamically determined β_i factors [3] gives the $\delta^{13}C$ difference of the terminal methyl and methylene units of about 16 ‰.

These examples, which confirm agreement between observed the intramolecular carbon isotope heterogeneity in hydrocarbons and that calculated based on the appropriate β_i-factors, can be considered as argument in favor of the applicability of the β_i-factor approach to predictions of intramolecular isotopic effects in natural hydrocarbons. Note that at present the method of E.M. Galimov is recognized as quite workable with the understanding of its not too high accuracy for structures containing various functional groups [6], which is not the case of the hydrocarbons we are discussing.

Aromatization of saturated cycles in the course of geological evolution

Consider some literature data on hydrocarbons with varying degrees of aromaticity, which supposedly have common precursor. One of the first works by Freeman et al. [2] was carried out on the material of the Eocene Messel clays (Germany). The carbon isotopic composition of hydrocarbons of several series, structurally related to oleanane, was investigated. There are no pronounced changes in the isotopic composition of carbon with an increase in aromatization for individual series of compounds selected for analysis; the isotope effect during aromatization is unreliable. It is important to emphasize that Freeman et al. [2] investigated aromatization occurring in diagenesis and used a series of compounds which had polycyclic structure initially.

Recently Schaeffer et al. [13] studied hydrocarbons in fossil wood of different species of the Quaternary age. They studied products of the transformation of abietic acid, as well as triterpenoids. No carbon isotope trend was recorded (figure). As previously Freeman et al. [2], Schaeffer et al. [13] investigated aromatic hydrocarbons and their oxygen-containing analogs formed from a ready-made polycyclic system in diagenesis. Data from [10] also indicate the absence of the carbon isotope difference in the dehydroabietane-simonellite-retene series.

Liao et al. [8] reported data on the carbon isotopic composition of hopanes with different numbers of aromatic rings along with the same data on monoaromatic steranes and diasteranes from Estonian kukersite. For hopanes, Liao et al., found that hopane aromatization led to the carbon enrichment in ^{13}C isotope up to 2—4 ‰, whereas monoaromatic steranes and diasteranes were found to be indistinguishable [8]. The difference in the carbon isotopic composition between hopane structures hydrocarbons was explained by various sources of the hopanes [8]. In particular, they can be derived from bacteriohopantetrol and diploptene.

Cyclization, aromatization and carbon isotope effects

Previously Bushnev et al. [15] established a negative carbon isotopic shift between *n*-alkylbenzene (AB) and *n*-alkylnaphtalene (AN) representing oil aromatic hydrocarbons with a different number of cycles – and having a common C_{21} precursor. The 2.7 ‰ enrichment of C_{21} *n*-alkylnaphthalene in heavy carbon ^{13}C isotope with respect to C_{21} *n*-alkylbenzene is observed for a number of oils from the Upper Devonian reservoirs of the Timan-Pechora basin (Tabl. 1). We compared the enrichment observed in natural samples with appropriate equilibrium carbon isotopic shift, calculated by Galimov's method of isotopic bond numbers [3, 4, 18].

According to this method, the β-factor for a $^{13}C/^{12}C$ single isotopolgue substituted in the *i*-th position can be calculated by the following equation [3, 4, 18]:

$$\beta_i = 1 + \sum_j L_j + \sum_k l_k$$

where β_i is the β-factor for a $^{13}C/^{12}C$ single isotopolgue substituted in the *i*-th position; L_j is the increment (isotopic bond number) to the β-factor from the *j*-th chemical bond of the carbon atom under isotope substitution; and l_k is the increment to the β-factor from *k*-th chemical bond of the second surrounding. Values of the increments L_j and l_k were found and tabulated by E. M. Galimov (see the final version in Table. 2, in [3]). The β-factor of the chemical compound containing n carbon atomsis as following.

$$\beta = \frac{1}{n}\sum_i \beta_i$$

where β is the β-factor of the compound as a whole.

Our calculation of the equilibrium carbon isotope shift between C_{21} *n*-alkylnaphtalene and C_{21} *n*-alkylbenzene, by Galimov's method of isotope bond numbers gives 2.59 ‰ at 300 K and agrees well with 2.6 ‰ observed in natural samples (Table 2).

New data on the carbon isotopic composition of C_{21} and C_{23} *n*-alkylbenzene and *n*-alkylnaphthalene oil from wells 76-Laboganskaya (D_1l, Timan-Pechora basin) [17]

[1] The β-factor or the reduced isotopic partition function ratio is the main concept of the stable isotope fractionation theory [1]. In equilibrium, the isotope fractionation factor between two compounds A and B ($\alpha_{A/B}$) is expressed in terms of their β-factors as follows: $\alpha_{A/B} = \beta_A / \beta_B$. Based on the general equations: $\delta^{13}C_A - \delta^{13}C_B \approx (\alpha_{A/B} - 1) \times 1000 = \Delta_{A/B} \times 1000$ (where $\Delta_{A/B} = \alpha_{A/B} - 1$ is the isotopic shift), the following equation holds in equilibrium: $\delta^{13}C_A - \delta^{13}C_B \approx (\beta_A / \beta_B - 1) \times 1000$.
In equilibrium difference in $\delta^{13}C$ of two compounds is directly expressed in terms of their β-factors.

Table 1. $\delta^{13}C$ of specific aromatic hydrocarbons, ‰

Таблица 1. $\delta^{13}C$ конкретных ароматических углеводородов, ‰

Oilfield	C_{21}AB	C_{21}AN	difference	C_{23}AB	C_{23}AN	difference
Syurkharatinskaya / Сюрхаратинская	−30.2 ± 0.4	−26.9 ± 0.7	−3.3			
Verkne-Kolvinskaya / Верхнеколвинская	−31.4 ± 0.5	−29.1 ± 0.4	−2.3			
Yanemdeyskaya / Янемдейская	−31.1 ± 0.2	−27.8 ± 0.1	−3.3			
Medynskaya / Медынская	−34.6 ± 0.4	−32.0 ± 0.3	−2.6			
Myadseyskaya / Мядсейская	−35.1 ± 0.6	−33.0 ± 0.2	−2.1			
Laboganskoe / Лабоганское	−35.1 ± 0.4	−32.6 ± 1.0	−2.5	−34.0 ± 0.3	−32.0 ±0.5	−2.0
Severj-Domanichevskaya Северо-Доманичевская	−36.9 ± 0.2	−35.0 ± 0.4	−1.9			

Note. Rows 1—5 were published [15], rows 6, 7 — new data.
Примечание. Данные строк 1—5 были опубликованы [15], строки 6, 7 — новые данные.

Table 2. The values of the difference in the isotopic composition of carbon of C_{21} *n*-alkylbenzene and 1-*n*-alkylnaphthalene determined experimentally and calculated in different ways

Таблица 2. Значения разницы изотопного состава углерода *н*-алкилбензола и 1-*н*-алкилнафталина состава C_{21}, определённые экспериментально и вычисленные разными способами

Definition method / Способ определения	$\delta^{13}C_{AB} - \delta^{13}C_{AN}$, ‰
Average value for 7 oils samples, for each hydrocarbon of each oil sample at least 3 measurements Среднее значение для 7 образцов нефтей, для каждого углеводорода каждого образца нефти не менее 3 измерений	−2.57
Calculation according to E. M. Galimov isotopic bond numbers method [3]. Temperature 300 K Расчёт методом изотопических чисел связей по Э. М. Галимову [3]. Температура 300 K	−2.59
Calculation based on Polyakov and Horita's [11] data. The temperature of 290 K — is the probable temperature of early diagenesis Расчёт на основе данных Полякова и Хориты [11]. Температура 290 K — вероятная температура раннего диагенеза	−1.83
Calculation based on Polyakov and Horita's [11] data. The temperature of 423 K — is the probable temperature of oil window peak Расчёт на основе данных Полякова и Хориты [11]. Температура 423 K — вероятная температура главной фазы нефтеобразования	−0.91

and C_{21} composition in oil from well 27-North-Domanovichskaya (D_3fm, Belarus) are listed in Table 1. These data confirm depletion of *n*-alkylbenzene in ^{13}C compared to *n*-alkylnaphthalene. It should be emphasized that $\delta^{13}C$ data for C_{23} *n*-alkylbenzene and *n*-alkylnaphthalene have not been previously reported. Averaging the new data with previously published data [15] gives $\delta^{13}C_{AN} - \delta^{13}C_{AB} = 2.6$ ‰.

Polyakov and Horita [11] calculated carbon β-factors for 67 hydrocarbons (alkanes, alkenes, alkynes, cycloalkanes, and aromatics) including their 267 single-substituted isotopomers in temperature range 200—800 K using the harmonic oscillator — rigid rotator model and the Urey/Bigeleisen-Mayer approach. They expressed the temperature dependence of the logarithm of the β-factor as a fifth-order polynomial of the inverse absolute temperature square. Coefficients of the fifth-order polynomial all 267 single-substituted isotopomers were tabulated in Supplement to their paper [11]. Unfortunately, β-factors for alkylnaphthalene derivatives were not calculated by Polyakov and Horita [11]. Therefore, the calculations of β-factors for C_{21}AN using Polyakov and Horita's [11] data were performed with some degree of convention, since we used the polynomial coefficients for appropriate carbon in aromatic ring in *o*-divinylbenzene for the calculation of the β-factor for the bridgehead carbon atoms of alkylnaphthalene. By this method, one can estimate the temperature dependence of the equilibrium isotopic shift between alkylnaphthalene and alkylbenzene with temperature. We have estimated it at temperatures, which are typical for early diagenesis and oil window peak. We have accepted the temperature at the bottom of the shelf basin in the

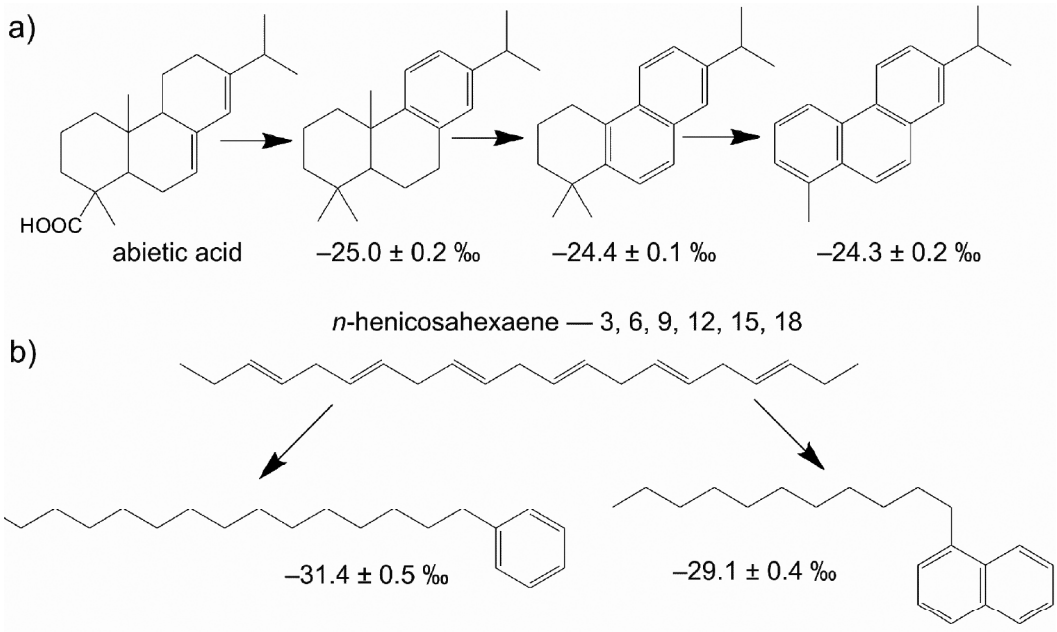


Fig. 1. a — the carbon isotope data of abietic acid transformation products — dehydroabietane, simonellite, and retene isolated from buried pine wood (SE France) according to [13]; b — the carbon isotope composition of C_{21} *n*-alkylbenzene and 1-*n*-alkylnaphtalene from Verkhnekolvinskaya-65 oil according [15] and their proposal formation pathway according to [16]

Рис. 1. a — данные по изотопному составу углерода продуктов трансформации абиетиновой кислоты — дегидроабиетана, симонеллита и ретена, выделенных из ископаемой древесины сосны (ЮВ Франция) по [13]; b — изотопный состав углерода C_{21} *н*-алкилбензола и 1-*н*-алкилнафталина из нефти Верхнеколвинская-65 [15] и их пути формирования [16]

equatorial region of the Atlantic equal to 17 °C (290 K, [12]) as the average temperature of early diagenesis. The calculated equilibrium isotopic shift $\delta^{13}C_{AB} - \delta^{13}C_{AN}$ is equal to –1.83 ‰ at this temperature (table 2). At the temperature of oil window peak (150 °C or 423 K according to [14]) the equilibrium $\delta^{13}C_{AB} - \delta^{13}C_{AN}$ is –0.91 ‰ (table 2). The former value relating to early diagenesis temperature is closer to the data observed in natural samples (*cf.* table 1). Accordingly, discovered proximity of the carbon isotopic shift between alkylbenzenes and alkylnaphthalenes observed in natural samples to the equilibrium value allows us to determine under what conditions and at what stages of maturation of organic matter the processes of cyclization and aromatization of polyene chains occur.

Conclusion

The negative carbon isotopic shift between C_{21} *n*-alkylbenzene and C_{21} *n*-alkylnaphtalene having a common biochemical precursor is discovered in natural samples of oils from different stratigraphic levels in Timan-Pechora Basin in Russia and Upper Devonian oil from Belarus. The same regularity was also observed for C_{23} *n*-alkylbenzene and C_{23} *n*-alkylnaphtalene.

The observed carbon isotopic shift between C_{21} *n*-alkylbenzene and C_{21} *n*-alkylnaphtalene is coincide with the equilibrium carbon isotopic shift between those compounds at 300 K calculated by Galimov's method of isotopic bond numbers.

It has been shown that the thesis of an equilibrium carbon shift between C_{21} alkylbenzene and C_{21} alkylnaphthalene allows determining under what conditions and at what stages of maturation of fossil organic matter the aromatization and cyclization processes occur.

Comparison of published isotopic data with the C_{21}AB and C_{21}AN results allows formulating the following hypothesis to be proven. If fossil hydrocarbons increasing in aromaticity were based on initially polycyclic system, they should be isotopically undistinguishable. If hydrocarbons were formed during cyclization and aromatization by competing reactions, they have different carbon isotopic compositions. Possibly this is the key to aromatics formation understanding.

The author thanks Ph. D. O. V. Valyaeva for help in isolating fractions for isotope studies.

The author is grateful to Dr.Sci. V.B. Polyakov (GEOKHI RAS, Moscow) for critical comments and useful edits.

References

1. Bigeleisen J., Mayer M. G. Calculation of equilibrium constants for isotope exchange reactions. J. Chem. Phys., 1947, 15, pp. 261—267.

2. Freeman K. H., Boreham R. E., Summons R. E. and Hayes J. M. The effect of aromatization on the isotopic compositions of hydrocarbons during early diagenesis. Org. Geochem., 1994, 21 (10—11), pp. 1037—1049. https://doi.org/10.1016/0146-6380(94)90067-1

3. Galimov E. M. Isotope organic geochemistry. Org. Geochem., 2006, 37, pp. 1200—1262. https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2006.04.009

4. Galimov, E. M. Carbon Isotopes in Oil and Gas Geology. Moscow: Nedra, NASA, p. 384. Translation, F-682, Washington, D. C., 1975.

5. Gilbert A., Yamada K. and Yoshida N. Exploration of intramolecular ^{13}C isotope distribution in long chain *n*-alkanes (C11–C31) using isotopic ^{13}C NMR. Org Geochem.,

2013, 62, pp. 56—61. https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2013.07.004

6. He Y., Bao H., Liu Y. Predicting equilibrium intramolecular isotope distribution within a large organic molecule by the cutoff calculation. Geochim. et Cosmochim. Acta, 2020, 269, pp. 292—302. https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.10.032

7. Le Métayer P., Grice K., Chow C. N., Caccetta L., Maslen E., Dawson D., and Fusetti L. The effect of origin and genetic processes of low molecular weight aromatic hydrocarbons in petroleum on their stable carbon isotopic compositions. Org. Geochem., 2014, 72, pp. 23—33. https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2014.04.008

8. Liao J., Lu H., Sheng G., Peng P., and Hsu C. S. Monoaromatic, diaromatic, triaromatic, and tetraaromatic hopanes in kukersite shale and their stable carbon isotopic composition. Energy Fuels, 2015, 29, pp. 3573—3583. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00106

9. Liu C., McGovern G. P., Liu P., Zhao H., Horita J. Position-specific carbon and hydrogen isotopic compositions of propane from natural gases with quantitative NMR. Chemical Geology, 2018, 491, pp. 14—26. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.05.011

10. Marynowski L., Smolarek J., Bechtel A., Philippe M., Kurkiewicz S., Simoneit B.R.T. Perylene as an indicator of conifer fossil wood degradation by wood-degrading fungi. Org. Geochem., 2013, 59, pp. 143—151. https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2013.04.006

11. Polyakov V. B., Horita J. Equilibrium carbon isotope fractionation factors of hydrocarbons: Semi-empirical force-field method. Chemical Geology 559, 2021, 119948. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2020.119948

12. Richards F. A. and Vaccaro R. F. The Cariaco Trench, an anaerobic basin in the Caribbean Sea. Deep-Sea Research, 1956, 8, pp. 214—228. DOI: 10.1016/0146-6313(56)90005-3

13. Schaeffer P., Bailly L., Motsch E., Adam P. The effects of diagenetic aromatization on the carbon and hydrogen isotopic composition of higher plant di- and triterpenoids: Evidence from buried wood. Organic Geochemistry 136, 2019, 103889. https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2019.06.010

14. Tissot, B. P., Welte, D. H., 1984. Petroleum Formation and Occurrence. Springer-Verlag, New York, 699 p.

15. Bushnev D.A., Burdelnaya N. S., Valyaeva O. V. *N-alkilbenzol i 1-n-alkilnaftalin sostava S_{21} v neftyakh: izotopnyy effekt pri tsiklizatsii/aromatizatsii?* (C_{21} *n*-alkylbenzene and 1-*n*-alklylnaphthalene in Oils: Isotope Effect during Cyclization/Aromatization?). Geochemistry International, 2020, 58 (1), pp. 61—65. DOI: 10.1134/S0016702920010036

16. Bushnev D. A. and Valyaeva O. V. *N-alkilbenzoly i 1-n-alkilnaftaliny v ryade neftey pozdnedevonskogo vozrasta Timano-Pechorskoy provintsii* (N-alkylbenzene and 1-*n*-alkylnaphthalene in series of Late Devonian oils of the Timan-Pechora province). Vestnik of Institute of geology Komi SC UB RAS, 2015, No. 10, pp. 17—20. DOI: 10.19110/2221-1381-2015-10-17-20

17. Valyaeva O. V., Ryabinkina N. N., Bushnev D. A. *Uglevodorody-biomarkery neftey Labaganskogo mestorozhdeniya Timano-Pechorskoy neftegazonosnoy provintsii* (Biomarker hydrocarbons of oils from the Labagan field of the Timan-Pechora oil and gas province). Georesursy (Georesources), 2020, 22 (1), pp. 46—54. DOI https://doi.org/10.18599/grs.2020.1.46-54

18. Galimov E. M. *Printsip additivnosti v izotopnoy termodinamike* (Principles of additivity in isotope thermodynamics). *Geokhimiya*, 1982, No. 6, pp. 767—783.

Received / Поступила в редакцию 09.06.2022



Арктический вектор геологических исследований
Arctic vector of geological research

УДК 553.982 DOI:10.19110/geov.2022.8.2

Физико-химические свойства трудноизвлекаемой нефти в Арктике

И. Г. Ященко

Институт химии нефти СО РАН, Томск, *sric@ipc.tsc.ru*

В статье обобщена информация о добыче трудноизвлекаемой нефти в различных арктических зонах — российской, скандинавской и североамериканской. Представлены различные оценки углеводородных запасов Арктики, среди которых российские занимают лидирующее положение. Для России Арктика стала одной из основных движущих сил роста нефтегазового комплекса на ближайшие десятилетия. На основе анализа информации из базы данных Института химии нефти консолидирована информация о развитии добычи трудноизвлекаемой нефти в Арктической зоне России, в частности в европейской и сибирской частях макрорегиона, о физико-химических свойствах трудноизвлекаемой нефти и пространственном распределении. Установлено, что тяжелые и вязкие нефти сибирской части Арктики характеризуются более низкими значениями вязкости, малыми концентрациями асфальтенов, серы и металлов по сравнению с аналогичными европейскими арктическими нефтями. Температура застывания находится в диапазоне отрицательных температур. Установленные отличия определяют особенности разработки, добычи и транспортировки тяжелых и вязких нефтей в условиях критически низких температур. Статья может быть актуальна для специалистов нефтегазовой отрасли, заинтересованных в арктических проектах.

Ключевые слова: *трудноизвлекаемая нефть Арктики, физико-химические свойства нефти, нефтегазоносные бассейны, месторождения, запасы, база данных.*

Physico-chemical properties of hard-to-recover oil in the Arctic

I. G. Yashchenko

Institute of Petroleum Chemistry SibB RAS, Tomsk

In the article, the author summarizes information about the extraction of hard-to-recover oil in various Arctic zones — Russian, Scandinavian and North American. Various estimates of the Arctic hydrocarbon reserves are presented, but the Russian Arctic occupies a leading position in terms of its reserves. The number of deposits in the Russian sector exceeds the number of deposits in the North American and Scandinavian sectors of the Arctic by 4 and 8 times, respectively. For Russia, the Arctic has become one of the main driving forces of the growth of the Russian oil and gas industry in the coming decades. The problems of stabilization and growth of the level of development of hard-to-recover oil in modern conditions of oil production are indicated. Based on the analysis of information from the database of the Institute of Petroleum Chemistry, consolidated information on the development of hard-to-recover oil production in the Arctic zone of Russia, in particular, in the European and Siberian parts of the macroregion, on the physico-chemical properties of hard-to-recover oil, conditions of occurrence and spatial distribution. It has been established that heavy and viscous oils of the Siberian part of the Arctic are characterized by lower viscosity values, low concentrations of asphaltenes, sulfur and metals compared to similar European Arctic oils. The solidification temperature is in the negative temperature range. The established differences determine the features of the development, production and transportation of heavy and viscous oils at critically low temperatures. The article may be of interest to companies in the oil and gas sector net monitor Arctic projects and prospects for their implementation.

Keywords: *hard-to-recover Arctic oil, physical and chemical oil characteristics, oil-bearing basin, deposits, reserves, database.*

Введение

Арктика как северная полярная область Земли включает северные окраины Евразии и Северной Америки, остров Гренландия, моря Северного Ледовитого океана с островами, а также прилегающие части Атлантического и Тихого океанов. В состав Арктической зоны России (АЗР) законодательно входят [1, 6, 9, 10, 19—21]:

– территории четырёх субъектов РФ — Мурманской области, Ненецкого, Чукотского, Ямало-Ненецкого автономных округов;

– 35 муниципальных образований ещё пяти субъектов РФ: Республики Карелии, Коми, Саха (Якутия), Красноярского края (включая 10 сельских поселений, кроме муниципальных образований), Архангельской области;

– земли, острова, внутренние моря и континентальный шельф [18, 25, 28, 29].

Арктическая зона России на сегодняшний момент за счет огромного ресурсного потенциала, влияния на все сферы жизни и деятельности в результате глобальных климатических изменений, геострате-

Для цитирования: Ященко И. Г. Физико-химические свойства трудноизвлекаемой нефти в Арктике // Вестник геонаук. 2022. 8(332). С. 8—24. DOI: 10.19110/geov.2022.8.2.

For citation: I. G. Yashchenko I. G. Physico-chemical properties of hard-to-recover oil in the Arctic. Vestnik of Geosciences, 2022, 8(332), pp. 8—24, doi: 10.19110/geov.2022.8.2.

гического, экономического, геополитического, оборонного, научного и социального положения заняла лидирующую позицию в списке государственных приоритетов. АЗР является большей частью всего Арктического региона Земли и занимает около 30 % территории России.

Однако в современных реалиях разработка углеводородов (УВ) в Российской Арктике сопряжена со множеством вызовов, как внешних, так и внутренних. К ним относятся глобальные климатические изменения, эпидемия короновируса, конфликтность арктических границ, функционирование Северного морского пути, экологическая устойчивость к нефтегазодобывающему производству, необходимость новых технологий добычи и транспорта УВ и др. В последнее время эти вызовы обострились и трансформировались, а также добавились новые — санкционная политика западных государств, эмбарго на поставки российской нефти и газа, уход иностранного капитала из арктических проектов, обострение нерешенных вопросов о границах континентального шельфа, увеличение военного присутствия в арктических государствах и др. Перечисленные факторы усложняют реализацию национальных проектов в АЗР, в том числе по разработке огромных запасов арктической трудноизвлекаемой нефти (ТИН) — стратегического резерва российской нефтедобычи.

Актуальность работы определяется недостаточной изученностью особенностей физико-химических показателей и условий залегания трудноизвлекаемых нефтей АЗР, что затрудняет оценку перспектив и определение направлений развития отечественного нефтегазодобывающего комплекса.

Цель работы — изучение пространственного распределения ТИН Арктики, особенностей физико-химических свойств трудноизвлекаемых нефтей как на планетарном, так и на региональном уровне, проведение сравнительного анализа свойств ТИН Арктической зоны России.

В работе использовались методы статистического анализа и классификации данных для исследования особенностей трудноизвлекаемых нефтей, методы геоинформационных систем для пространственного анализа данных о физико-химических характеристиках и условиях их залегания.

Общая характеристика запасов углеводородов Арктики

Интерес, проявляемый сегодня как арктическими (Россия, США, Канада, Норвегия и Дания от имени Гренландии), так и неарктическими государствами к освоению природных ресурсов Арктики, огромен [2, 3, 10, 13, 14, 51]. В минерально-сырьевой базе Арктики углеводороды являются главной в ресурсно-экономическом отношении группой полезных ископаемых [26, 28, 34, 40—44, 46].

В литературе в последнее время часто публикуются данные об углеводородном потенциале Арктики, которые значительно различаются между собой [17, 23, 27, 49].

Согласно оценкам Национального нефтяного совета США (National Petroleum Council), в Арктике находится более 25 % мировых неразведанных ресурсов нефти и газа [27, 38, 39]. Запасы нефти и газа в этом регионе составляют 191 млрд баррелей нефтяного эквивалента (далее — BOE), а ресурсы оцениваются в 525 млрд BOE, значительная часть углеводородов (УВ) Арктики приходится на арктические зоны России и США (табл. 1). Как видно из табл. 1, на шельфе арктических морей сосредоточено более 74 % углеводородного потенциала Арктики.

По данным Министерства природных ресурсов и экологии, запасы АЗР составляют [12, 27]:

– нефти — 7.3 млрд т (52 млрд BOE);

– природного газа — около 55 трлн м^3 (354 млрд BOE);

– конденсата — 2.7 млрд т (19 млрд BOE).

В статьях [23, 49] авторами приведены следующие цифры (по состоянию на 01.01.2018 г.): ресурсы газа — 205 трлн м^3, ресурсы нефти и конденсата — 42.9 млрд т. В работе [18] А. Новак заявил, что ресурсный потенциал Арктической зоны РФ, по данным Министерства энергетики на 18.02.2019 г., составляет более 35 млрд т нефти и 210 трлн м^3 газа.

По данным [13, 17] в табл. 2 приведена оценка перспектив нефтегазоносности территорий и акваторий Российской Арктики.

Как видно из приведенных материалов, оценки запасов разнятся, но ясно одно, что роль ресурсов УВ Российской Арктики в общем балансе топливно-энер-

Таблица 1. Ресурсы углеводородов в Арктике и их распределение по арктическим странам, млрд баррелей нефтяного эквивалента (Источник: National Petroleum Council, [27, 38, 39])

Table 1. Resources of Arctic hydrocarbons and their distribution by country, billion barrels of oil equivalent (Source: National Petroleum Council, [27, 38, 39])

	Нефть, млрд баррелей Oil, bbbl	Газ, млрд баррелей Gas, bbbl	Газовый конденсат, млрд баррелей Fas condensate, bbbl	Итого, млрд баррелей Total, bbbl	В том числе на шельфе, млрд баррелей Including on the shelf, bbbl	Доли стран по запасам УВ в Арктике, % Shares of countries by HC reserves in the Arctic, %
США / USA	34	60	7	101	55	19.2
Канада / Canada	15	19	2	36	29	6.8
Россия / Russia	36	251	29	316	235	60.1
Гренландия / (Дания) Greenland / (Denmark)	16	23	9	48	46	9.1
Норвегия / Norway	5	20		25	25	4.8
Итого / Total	106	373	47	526	390	100 %

Таблица 2. Распределение запасов углеводородов в Российской Арктике по данным [13, 17]
Table 2. Distribution of hydrocarbon reserves in the Russian Arctic according to [13, 17]

Территории и акватории Territories and aquatoria	Запасы газа, нефти и конденсата / Gas, oil and condensate reserves				
	Нефть, млрд т Oil, billion tons	Газ попутный, млрд м^3 Associated gas, billion m^3	Газ свободный, трлн м^3 Free gas, trillion m^3	Конденсат, млн т Condensate, million tons	Всего УВ, млрд т Total hydrocarbons, billion tons
Территории Territories	51.2	2876.0	94.6	1378.0	150.1
Акватории Aquatoria	19.4	2553.8	107.6	6325.2	135.7
Всего / Total	70.6	5429.8	202.2	7703.2	286.0

гетических ресурсов страны достаточно велика и в значительной степени обеспечивает будущее экономическое развитие страны.

Географические закономерности распределения запасов нефти Арктики

Исследование опирается на обширный информационно-статистический ресурс в области определения закономерностей изменений физико-химических свойств нефти мира, созданный на основе анализа российских и зарубежных источников, научных изданий, периодических материалов, — это база данных (БД) по физико-химическим свойствам нефти и газа Института химии нефти СО РАН [37]. База данных имеет свидетельства Государственного регистра баз данных и Роспатента (свидетельство № 2001620067) [47, 48]. Созданная с применением геоинформационных технологий БД функционирует почти три десятилетия и содержит более 37 тыс. образцов нефти и газа из 6 530 месторождений в 195 нефтегазоносных бассейнах на территории 98 стран всех континентов, из которых около 3 500 образцов относятся к нефтям Арктики.

В Арктической зоне на основе географических, геологических, экономических принципов выделяют три крупных сектора: североамериканский, скандинавский и российский [5, 9, 30], как это показано на рис. 1. Североамериканский сектор включает Аляску (США), северные регионы Канады (Юкон, северо-западные территории, Нунавут, Нунавик (часть Квебека) и Лабрадор) и Гренландию под управлением Дании. Скандинавский сектор представлен Фарерскими островами (Дания), Исландией, Норвегией (архипелаги Свальбард, Шпицберген и Ян-Майен, Нурланн, Тромс, Финнмарк), Швецией (Норрботтен и Вестерботтен), Финляндией (Лапландия, Северная Остроботния, Кайнуу) [5, 9, 30]. В российский сектор входят административно-территориальные образования, указанные выше.

В каждом секторе ведется крупная нефтедобыча, однако объем нефтегазового потенциала всей Арктики полностью не изучен и в мировом сообществе специалистов существуют различные оценки неразведанных арктических ресурсов [23]. В табл. 3 приведены данные о количестве открытых месторождений в каждом секторе Арктики по данным БД. Количество месторождений в российском секторе превышает количество месторождений в североамериканском и скандинавском секторах Арктики в 4 и 8 раз соответственно. Всего установлено 3 465 образцов из 1 038 месторождений 24 нефтегазоносных бассейнов (НГБ) Арктической зоны. Информация о количестве месторождений основана на сведениях из БД ИХН СО РАН [37].

Доли стран по запасам углеводородов в Арктике указаны в табл. 1. Информация из БД позволила установить 15 уникальных (запасы выше 300 млн т) месторождений, из них 11 месторождений (более 73 %) являются российскими из Западно-Сибирского (ЗСНГБ), Тимано-Печорского (ТПНГБ) и Баренцево-Карского нефтегазоносных бассейнов — это Пахтусовское в Баренцево-Карском бассейне, Уренгойское, Повховское, Русское, Северо-Комсомольское, Суторминское, Ванкорское, Самбургское, Восточно-Мессояхское в Западно-Сибирском бассейне, Северо-Долгинское и Южно-Хыльчуюское в Тимано-Печорском бассейне. Всего для российского сектора установлено 75 уникальных и крупных месторождений (почти 10 % от 770 месторождений, табл. 3). Больше всего арктических месторождений находится в ЗСНГБ — почти 52 % выборки всех арктических месторождений, около 15 % — в ТПНГБ, 3 % месторождений — в Енисейско-Анабарском бассейне, в сумме около 4 % арктических месторождений сосредоточено в следующих НГБ: Баренцево-Карском, Лено-Тунгусском, Притихоокеанском и Лено-Вилюйском.

Территория Арктической зоны России с границами нефтегазоносных бассейнов и месторождений представлена на рис. 2.

На рис. 3 по данным из БД представлены диаграммы распределения месторождений Арктической зоны России по категории запасов — крупных и уникальных, из которых видно, что наибольшее количество крупных (почти 72 %) и уникальных (почти 73 %) по запасам месторождений сосредоточено в Западно-Сибирском НГБ. Тимано-Печорский НГБ занимает следующую позицию в распределении — крупные месторождения составили более 23 %, уникальные — более 18 %.

На рис. 3 видно, что основные ресурсы углеводородов сосредоточены в европейской части АЗР и в северных районах Западной Сибири. В трех нефтегазоносных провинциях этого региона (Тимано-Печорской, Баренцево-Карской и Западно-Сибирской) сосредоточено 85 % всего потенциала АЗР [25].

Западно-Сибирский НГБ является уникальным по величине запасов нефти и газа среди НГБ земного шара. В недрах арктической части ЗСНГБ оцененные извлекаемые ресурсы нефти и природного газа составили 65 % ресурсов АЗР, четвертая часть этой величины прогнозируется в его акваториальной части. Открытые и разведанные запасы газа по промышленным катего-



Рис. 1. Положение североамериканского, скандинавского и российского секторов в Арктическом регионе

Fig. 1. The position of the North American, Scandinavian and Russian sectors in the Arctic region

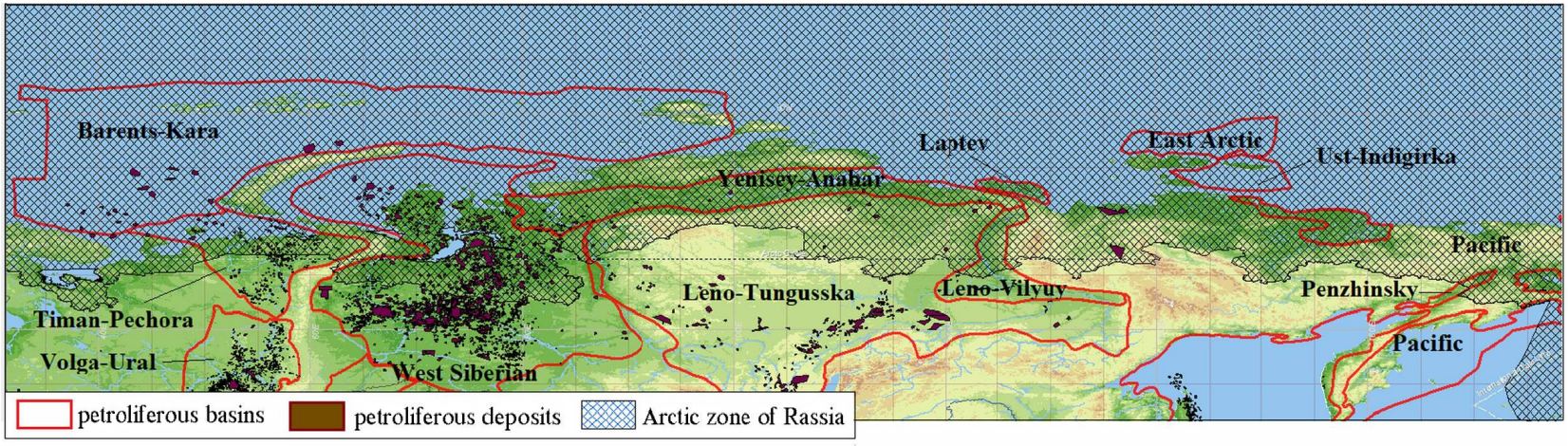


Рис. 2. Карта нефтегазоносных бассейнов в Российской арктической зоне

Fig. 2. Map of oil-bearing basins in the Arctic zone of Russia

Таблица 3. Распределение количества месторождений на территории Арктической зоны

Table 3. Distribution of the number of deposits on the territory of the Arctic zone

Арктическая зона Arctic Zone	Нефтегазоносные бассейны Oil-bearing basin	Количество месторождений УВ Number of hydrocarbon deposits
Североамериканский сектор North American sector	Арктический склон Аляски, Бофорта, Залив Кука, Западно-Канадский, Прилабрадорский, Сведруп Arctic slope of Alaska, Beaufort, Cook Inlet, Western Canadian, Labrador, Swedrup	178 (в том числе в акватории 89 месторождений / including 89 fields in the aquatorium)
Скандинавский сектор Scandinavian sector	Западно-Шотландский, Норвежскоморский, Хаттон, Центрально-Европейский, Шетландско-Фарерский West Scottish, Norwegian Sea, Hutton, Central European, Shetland-Faroese	90 (все в акватории / all in aquatorium)
Российский сектор Russian sector	Баренцево-Карский, Восточно-Арктический, Енисейско-Анабарский, Западно-Сибирский, Лаптевский, Лено-Вилюйский, Лено-Тунгусский, Пенжинский, Притихоокеанский, Тимано-Печорский, Усть-Индигирский, Южно-Чукотский Barents-Kara, East Arctic, Yenisei-Anabar, West Siberian, Laptev, Lena-Vilyuy, Lena-Tungusska, Penzhina, Pacific Ocean, Timan-Pechora, Ust-Indigirka, South Chukotka	770 (в том числе в акватории 71 месторождение / including 71 deposits in the aquatorium)

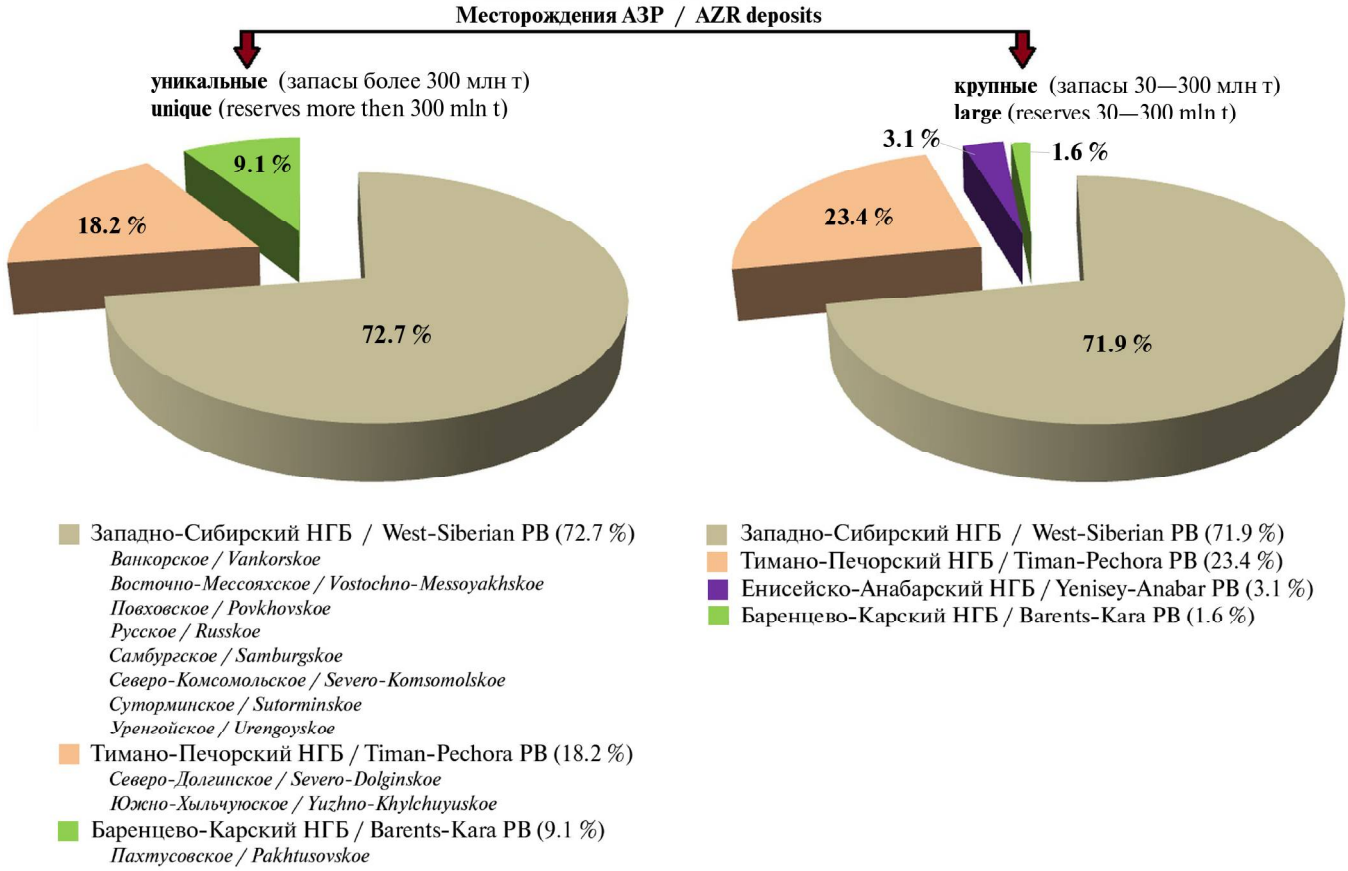


Рис. 3. Распределение крупных и уникальных по запасам арктических месторождений нефтегазоносных бассейнов Арктической зоны России

Fig. 3. Distribution of large and unique reserves of Arctic deposits of oil-bearing basins of the Arctic zone of Russia

риям составляют свыше 30 трлн м^3, нефти — более 2.5 млрд т, конденсата — свыше 900 млн т. Наибольшим потенциалом обладает Ямало-Ненецкий автономный округ. На него приходится примерно 43.5 % от начальных суммарных ресурсов Арктической зоны. На арктическом шельфе находится примерно 41 % нефтегазовых ресурсов региона [12]. Основную часть разведанных запасов нефти и газа промышленных категорий составляют неглубокозалегающие, высокоэффективные для разработки сеноманские залежи. Прогнозные же ресурсы в несколько раз превышают разведанные запасы, в их составе преобладают углеводороды глубокозалегающих (от 2 000 до 4 000 м) нижнемеловых и юрских горизонтов [25].

Баренцево-Карский НГБ расположен на шельфе — второй вслед за северным районом Западно-Сибирского НГБ по величине извлекаемых углеводородных ресурсов в Арктике. Это 32.4 млрд т условных УВ, причем свободный газ составляет более 87 % этой величины. Баренцево-Карский бассейн — это 13 % извлекаемых ресурсов углеводородов АЗР. Среди нефтегазоносных областей Баренцева моря наиболее богатой является Штокмановско-Лунинская — 38 % от общих ресурсов, на втором месте — Южно-Баренцевская нефтегазоносная область с 21 % общих ресурсов.

Тимано-Печорский НГБ расположен на территории Ненецкого автономного округа и в Республике Коми. Углеводородное сырье для экономики региона является главным полезным ископаемым, добыча которого определяет ее развитие. Этот НГБ в России является третьим после Западной Сибири и Урало-Поволжского региона по начальным суммарным ресурсам. Залежи приурочены к карбонатным породам верхнего карбона — нижней перми. Среди нефтегазоносных областей наиболее насыщенными углеводородами являются Печоро-Колвинская, Хорейверская и Северо-Предуральская. Извлекаемые ресурсы углеводородов ТПНГБ оцениваются как 6 % от ресурсов АЗР, в том числе в его сухопутной части — 8.4 млн т. На суше уже разведано около 43 % от начальных суммарных ресурсов углеводородов и только 5 % в пределах ее морского продолжения. По флюидному составу в недрах преобладает нефть с конденсатом — 76 %.

В Енисейско-Анабарском бассейне общие извлекаемые ресурсы оцениваются в 13.5 млрд т. Северные районы Красноярского края включают Енисей-Хатангскую, Анабаро-Хатангскую и Северо-Тунгусскую нефтегазоносные области с прогнозными ресурсами нефти и конденсата в 3.2 млрд т, а газа — 14.6 трлн м^3.

Наименее изученными остаются нефтегазоперспективные земли севера Сибирской платформы и всего восточного района АЗР. В недрах этих земель прогнозируется около 23 млрд т УВ, что составляет примерно 9 % от всех ресурсов, прогнозируемых в недрах АЗР [25]. В Чукотском АО нефть и газ считаются перспективным для разработки сырьем. Извлекаемые ресурсы углеводородов составляют по нефти 107.3 млн т, по газу — 328.2 млрд м. В пределах арктического шельфа Чукотки извлекаемые запасы УВ оцениваются в 3—10 млрд т топлива (условного).

Считается [12, 25], что в недрах арктических шельфов сосредоточено около 85 % начальных суммарных ресурсов всех морей России. Так, нефтегазоносность Карского моря в значительной степени определяется ресурсами УВ, сосредоточенными в экваториальном продолжении Западно-Сибирского НГБ, в частности Северо-Ямальской НГО. Здесь прогнозируется 90 % ресурсов всего Карского моря. В Карском море на глубинах до 3000 м залегает около 74 % ресурсов углеводородов. Море Лаптевых, Восточно-Сибирское и Чукотское моря изучены в меньшей степени.

В последнее время правительство России уделяет большое внимание развитию нефтегазовой системы макрорегиона, декларируя интенсификацию геологоразведки, увеличение мер поддержки и технологического оснащения месторождений ТИН.

Классификация трудноизвлекаемых нефтей

Наиболее обоснованный подход к определению понятия трудноизвлекаемых запасов был предложен Э. М. Халимовым в 1987 г., на его основе вместе с Н. Н. Лисовским [15] сформулированы основные принципы и критерии отнесения запасов нефти к трудноизвлекаемым. В результате обобщения этих критериев и с учетом предложений других специалистов получен перечень основных типов трудноизвлекаемых нефтей, согласно которому к трудноизвлекаемым можно относить нефти с перечисленными свойствами и условиями залегания:

– с аномальными физико-химическими свойствами (высокие вязкость и плотность, содержание парафинов, смол и асфальтенов);

– заключенные в водонефтяных и газонефтяных зонах;

– с высокой (более 500 м^3/т) или низкой (менее 200 м^3/т) газонасыщенностью либо при наличии в растворенном и/или свободном газе агрессивных компонентов (H_2S, CO_2) в количествах, требующих применения специального оборудования при бурении скважин и добыче нефти;

– залегающие на больших глубинах (более 4 500 м);

– с пластовой температурой 100 °С и выше либо ниже 20 °С (последнее условие обусловлено низкой разницей между пластовой температурой и температурой застывания парафина);

– с высокой степенью обводненности продукции (до 80 %);

– заключенные в слабопроницаемых (проницаемость менее 0.05 мкм^2) и низкопористых (пористость менее 5 %) коллекторах;

– залегающие на территории распространения многолетнемерзлых пород глубиной более 100 м.

Согласно [4, 35, 45, 50], к трудноизвлекаемым относятся запасы малоподвижных нефтей (в частности, с высокими вязкостью или плотностью и высоким содержанием твердых парафинов, смол и асфальтенов), нефтей с высокой (более 500 м^3/т) или низкой (менее 200 м^3/т) газонасыщенностью, с высоким содержанием металлов (ванадия и никеля), либо при наличии в растворенном и/или свободном газе агрессивных компонентов H_2S, CO_2 в таких количествах, при котором необходимо применение специального оборудования при бурении скважин и добыче нефти. Нефти с перечисленными свойствами будем называть нефтями с аномальными свойствами [11, 15, 22, 24, 31, 32].

Вторую группу трудноизвлекаемых нефтей, согласно [15, 32, 35, 45, 50], составляют нефти с сложными условиями залегания (из геологически сложно построенных пластов и залежей, водонефтяных и газонефтяных зон, слабопроницаемых и низкопористых коллекторов, из коллекторов с аномально высокой или аномально низкой пластовой температурой и др.), а также нефти на территории многолетней мерзлоты и на шельфах морей [11, 22, 24, 29, 31].

В связи с вышесказанным и ввиду сложных горно-геологических и геокриологических условий Арктики большая часть запасов нефти на континентах и в акваториях северных морей относится к трудноизвлекаемым [6, 40, 46, 47, 51], общая характеристика и классификация их представлена в БД ИХН СО РАН ([36, 37], табл. 4).

Таблица 4. Классификация трудноизвлекаемых нефтей и объемы информации в БД за 2021 г.
Table 4. Classification of unconventional oil and volumes of information in the database for 2021

Трудноизвлекаемые нефти / Unconventional oils		Объем выборки за 2021 г. Sampling for 2021
Нефти с аномальными свойствами Oils with anomalous features	Тяжелая (плотность более 0.88 г/см^3) Heavy (density over 0.88 g/cm^3)	9071
	Вязкая (вязкость более 35 мм^2/с при 20 °С) Viscous (viscosity over 35 mm^2/s at 20 °C)	5424
	Сернистая (содержание серы более 3 мас. %) Sulfurous (sulfur content more than 3 wt. %)	1514
	Смолистая (содержание смол более 13 мас. %) Resinous (resin content more than 13 wt. %)	2974
	Асфальтеновая (содержание асфальтенов более 10 мас. %) Asphaltene (asphaltene content more than 10 wt. %)	591
	Парафинистая (содержание парафинов более 6 мас. %) Paraffin (paraffin content more than 6 wt. %)	2871
	С высокой газонасыщенностью (более 500 м^3/т) With a high gas saturation (more than 500 m^3/t)	159
	С низкой газонасыщенностью (менее 200 м^3/т) With a low gas saturation (less than 200 m^3/t)	5774
	С высоким содержанием сероводорода (более 5 %) With a high content of hydrogen sulfide (more than 5 %)	146
	С высоким содержанием ванадия (более 0.003 мас. %) With a high content of vanadium (more than 0.003 wt. %)	824
	С высоким содержанием никеля (более 0,007 мас. %) With a high nickel content (more than 0.007 wt. %)	226
Нефти в сложных условиях залегания Oil in difficult occurrence conditions	Слабопроницаемые коллекторы (менее 0.05 мдм^2) Low permeable collectors (less than 0.05 mdm^2)	2572
	Коллекторы с низкой пористостью (менее 8 %) Reservoirs with low porosity (less than 8 %)	441
	Большие глубины залегания (более 4500 м) Great depths of occurrence (more than 4500 m)	477
	В прерывисто-сплошной криолитозоне (Россия) In discontinuous continuous cryolithozone (Russia)	3703
	В островной криолитозоне (Россия) In the island permafrost zone (Russia)	4369
	Пластовая температура выше 100 °С Reservoir temperature above 100 °C	1350
	Пластовая температура ниже 20 °С Reservoir temperature below 20 °C	571

Анализ физико-химических свойств арктических нефтей

Данные об изменении значений показателей физико-химических свойств арктических нефтей рассматриваемых секторов приведены в табл. 5. Статистический анализ данных табл. 5 выявил, что средние значения показателей значимо отличаются. Выявлены особенности изменения физико-химических свойств в разных секторах Арктической зоны. Нефти, приуроченные к территории североамериканского сектора, по сравнению с нефтями скандинавского и российского секторов являются самыми тяжелыми, содержат значительно больше серы, смол и асфальтенов (на порядок и более), но меньше парафинов (практически в 5 раз), отличаются меньшей газонасыщенностью. Нефти российского сектора относятся к классу нефтей со средней плотностью, но в то же время характеризуются высокой вязкостью при 20 °С (вязкость выше, чем в нефтях североамериканского сектора в 10 раз, скандинавского сектора — в 46 раз). Нефти скандинавского сектора являются наиболее качественными — обладают средней плотностью, маловязкие, с наименьшим содержанием серы, асфальтенов и металлов, но повышенным содержанием парафинов и нефтяного газа. Нефти всех рассматриваемых секторов Арктики отличаются относительно низким содержанием серы и смол. Как было указано выше, месторождения скандинавского сектора являются шельфовыми, выявленные свойства этих месторождений в дальнейшем могут быть использованы при прогнозировании свойства нефтей арктических акваторий в проектах освоения глубоководных морских нефтяных ресурсов.

Рассмотрим подробнее свойства ТИН российского сектора. Средние значения физико-химических характеристик ТИН сибирской и европейской частей АЗР представлены в табл. 6. Показано, что нефти в разных бассейнах имеют значительные различия по физико-химическим свойствам. Так, нефти в Лено-Тунгусском бассейне являются тяжелыми (с плотностью более 0.88 г/см^3), к нефти средней плотности относятся енисейско-анабарские и тимано-печорские нефти, к легким

Таблица 5. Физико-химические свойства нефтей Арктической зоны
Table 5. Physico-chemical properties of Arctic zone oils

Показатель / Indicator	Североамериканский сектор North American sector	Скандинавский сектор Scandinavian sector	Российский сектор Russian sector
Плотность, г/см^3 / Density, g/cm^3	0.8835	0.8505	0.8414
Вязкость при 20 °С, мм^2/с Viscosity at 20 °C, mm^2/s	31.27	8.19	378.10
Вязкость при 50 °С, мм^2/с Viscosity at 50 °C, mm^2/s	30.70	5.54	16.69
Содержание серы, мас. % Sulfur content, by wt. %	0.92	0.36	0.60
Содержание парафинов, мас. % Paraffins content, by wt. %	1.24	5.88	5.18
Содержание смол, мас. % Resin content, by wt. %	7.20	—	5.22
Содержание асфальтенов, мас. % Asphaltene content, by wt. %	10.63	0.48	1.71
Газосодержание, м^3/т Gas content, m^3/t	113.43	184.50	142.04
Содержание ванадия, мас. % Vanadium content, by wt. %	0.004	0.0002	0.004
Содержание никеля, мас. % Nickel content, by wt. %	0.001	0.0001	0.003

— нефти Баренцево-Карского, Западно-Сибирского и Притихоокеанского НГБ. По вязкости нефти Тимано-Печорского бассейна соответствуют сверхвязким нефтям, к высоковязким относятся нефти Енисейско-Анабарского бассейна, с повышенной вязкостью — нефти Западно-Сибирского бассейна, со средней вязкостью — нефти Лено-Тунгусского НГБ, а нефти Баренцово-Карского и Притихоокеанского бассейнов являются маловязкими. Положительной температурой застывания отличаются нефти Притихоокеанского и Тимано-Печорского НГБ. По содержанию серы арктические нефти Баренцево-Карского, Западно-Сибирского и Притихоокеанского бассейнов характеризуются как малосернистые (менее 0.5 мас. %), самое высокое содержание серы установлено в нефти Лено-Тунгусского бассейна (1.45 мас. %).

К высокопарафинистым нефтям (содержание более 6 мас. %) относятся нефти Притихоокеанского и Тимано-Печорского НГБ. Содержание смол и асфальтенов самое минимальное в нефти Западно-Сибирского бассейна, а самое максимальное — в нефти Лено-Тунгусского НГБ. В среднем арктические нефти Сибири по плотности не отличаются от европейских арктических нефтей, но наименее вязкие. Сибирские арктические нефти характеризуются более высоким содержанием смол, парафинов, асфальтенов, нефтяного газа, ванадия, углекислоты и повышенной коксуемостью. Самая качественная нефть находится в Баренцево-Карском нефтегазоносном бассейне.

Уникальные и крупные по своим запасам месторождения Арктики: Русское, Северо-Комсомольское, Новопортовское, Комсомольское, Вынгапуровское, Западно-Мессояхское, Тазовское в Западно-Сибирском НГБ, Наульское, Ярегское, Медынское-море, Приразломное, Сюрхаратинское, Торавейское в Тимано-Печорском НГБ, Оленекское в Лено-Тунгусском НГБ и др. — отличаются большими запасами тяжелых и вязких нефтей [50]. Особенность тяжелой нефти в том, что из нее можно получить низкотемпературные масла и дорожные битумы, которые весьма эффективны в критических условиях Арктики (рис. 4, [33]).

На рис. 5 приведены диаграммы распределения количества тяжелых и вязких нефтей в рассматриваемых секторах Арктики. Как видно на рис. 5, a и b, российский сектор занимает лидирующие позиции по количеству тяжелых и вязких нефтей, на североамериканский сектор приходится 18 % тяжелых нефтей Арктики и около 10 % вязких нефтей. В скандинавском секторе вязких нефтей не выявлено, доля тяжелых нефтей мала и составляет всего 2.3 %.

Данные об изменении показателей физико-химических свойств арктических тяжелых и вязких нефтей на территориях секторов приведены в табл. 7. Показано, что тяжелые и вязкие нефти, приуроченные к территории российского сектора, по сравнению с аналогичными нефтями североамериканского и скандинавского секторов являются самыми тяжелыми и вязкими, содержат значительно больше серы и парафинов (выше почти в 1.5—2 раза). Тяжелые нефти североамериканского сектора являются высокоасфальтеновыми (содержание асфальтенов выше в 3—10 раз). Тяжелые нефти скандинавского сектора наименее тяжелые и маловязкие (вязкие нефти отсутствуют, см. рис. 5), с низким содержанием серы и асфальтенов.

На рис. 6, a и b представлено количественное соотношение тяжелых и вязких нефтей между европейской и сибирской частями АЗР. Можно отметить, что распределение почти одинаково — больше половины всей выборки арктических российских как тяжелых (рис. 6, a), так и вязких (рис. 6, b) нефтей приходится на европейскую часть АЗР, количество тяжелых нефтей сибирской части АЗР составило более 41 %, вязких нефтей — 35 %.

Таблица 6. Физико-химические свойства нефтей сибирской и европейской частей АЗР (в скобках указаны пределы изменения показателей)

Table 6. Physico-chemical properties of oils of the Siberian and European parts of the AZR (limits of changes in indicators are indicated in parentheses)

Физико-химические показатели Physico-chemical indicators	Сибирская часть Арктики / Siberian part of the Arctic				Среднее значение Average value	Европейская часть Арктики European part of the Arctic		Среднее значение Average value
	Енисейско-Анабарский Yeniseisko-Anabarsky	Западно-Сибирский West Siberian	Лено-Тунгусский Leno-Tungussky	Притихо-океанский Pacific		Баренцево-Карский Barents-Kara	Тимано-Печорский Timan-Pechora	
Плотность, г/см^3 Density, g/cm^3	0.8567 (0.7459—0.9445)	0.8192 (0.6959—0.9539)	0.8847 (0.8340—1.00)	0.8175 (0.6740—0.8730)	0.8445	0.8123 (0.7921—0.8244)	0.8760 (0.6500—1.00)	0.8442
Вязкость при 20 °С, мм^2/с Viscosity at 20 °C, mm^2/s	101.85 (1.49—237.00)	38.06 (0.35—950.60)	31.08 (19.00—40.20)	2.62 (0.59—8.10)	43.40	1.40 (1.39—1.42)	999.07 (0.44—5 3837.00)	500.24
Температура застывания, °С Solidification temperature, °C	–27.67 ((–38)—(–20))	–25.76 ((–67)—21)	–58.00	23.60 (15.00—33.00)	–21.96	–54.00 ((–56)—(–48))	3.58 ((–60)—33)	–25.21
Содержание серы, мас. % Sulfur content, by wt. %	0.80 (0.001—3.42)	0.20 (0.001—2.43)	1.45 (0.60—4.90)	0.10 (0.04—0.16)	0.64	0.04 (0.035—0.043)	1.29 (0.01—3.91)	0.67
Содержание парафинов, мас. % Paraffins content, by wt. %	2.36 (0.06—10.6)	4.27 (0.02—25.72)	0.95 (0.30—2.00)	14.08 (0.25—28.00)	5.42	0.09 (0.07—1.02)	7.33 (0.10—43.60)	3.71
Содержание смол, мас. % Resin content, % by wt.	10.81 (0.16—35.00)	4.05 (0.01—20.00)	11.58 (3.00—32.40)	6.80 (0.11—23.60)	8.31	0.46 (0.33—0.58)	6.45 (0.02—25.84)	3.25
Содержание асфальтенов, мас. % Asphaltene content, by wt. %	5.20 (0.23—14.50)	0.62 (0.01—11.83)	5.58 (0.10—14.20)	2.38 (0.03—11.28)	3.45	0.05 (0.01—0.10)	3.02 (0.03—16.72)	1.54
Газосодержание, м^3/т Gas content, m^3/t	—	161.89 (22.00—1670.00)	—	67.18 (29.17—105.20)	114.54	—	105.17 (7.00—1325.00)	105.17
Коксуемость, мас. % Coking capacity, by wt. %	5.36 (1.87—7.10)	1.56 (0.18—3.90)	—	1.90	2.94	—	1.37 (0.14—3.08)	1.37
Содержание ванадия, мас. % Vanadium content, by wt. %	—	0.00034 (0.00001—0.0252)	0.0277 (0.025—0.030)	0.00001 (0.000002—0.00002)	0.01	0.00001	0.0051 (0.00002—0.0489)	0.0026
Содержание никеля, мас. % Nickel content, by wt. %	—	0.00020 (0.00001—0.001)	0.0066 (0.002—0.008)	0.00002 (0.000002—0.00002)	0.0023	—	0.0099 (0.00002—0.0160)	0.0099
Содержание углекислоты CO_2, мас. % Carbon dioxide content of CO_2, by wt. %	0.63 (0.01—1.50)	0.82 (0.01—21.71)	—	1.15 (0.03—1.67)	0.87	0.36 (0.27—0.45)	0.74 (0.05—3.50)	0.50
Содержание сероводорода H_2S, мас. % Hydrogen sulfide content H_2S, by wt. %	—	0.56 (0.13—0.68)	—	—	0.56	—	1.97 (0.001—13.00)	1.97

Таблица 7. Физико-химические свойства тяжелых и вязких нефтей Арктической зоны
Table 7. Physico-chemical properties of heavy and viscous oils of the Arctic zone

Показатель / Indicator	Североамериканский сектор North American sector	Скандинавский сектор Scandinavian sector	Российский сектор Russian sector
Плотность, г/см^3 Density, g/cm^3	0.9107	0.8955	0.9250
Вязкость при 20 °С, мм^2/с Viscosity at 20 °C, mm^2/s	37.68	8.19	621.40
Вязкость при 50 °С, мм^2/с Viscosity at 50 °C, mm^2/s	30.30	5.54	60.53
Содержание серы, мас. % Sulfur content, by wt. %	1.16	0.48	1.60
Содержание парафинов, мас. % Paraffins content, by wt. %	1.07	1.60	2.68
Содержание асфальтенов, мас. % Asphaltene content, by wt. %	12.85	1.00	3.57

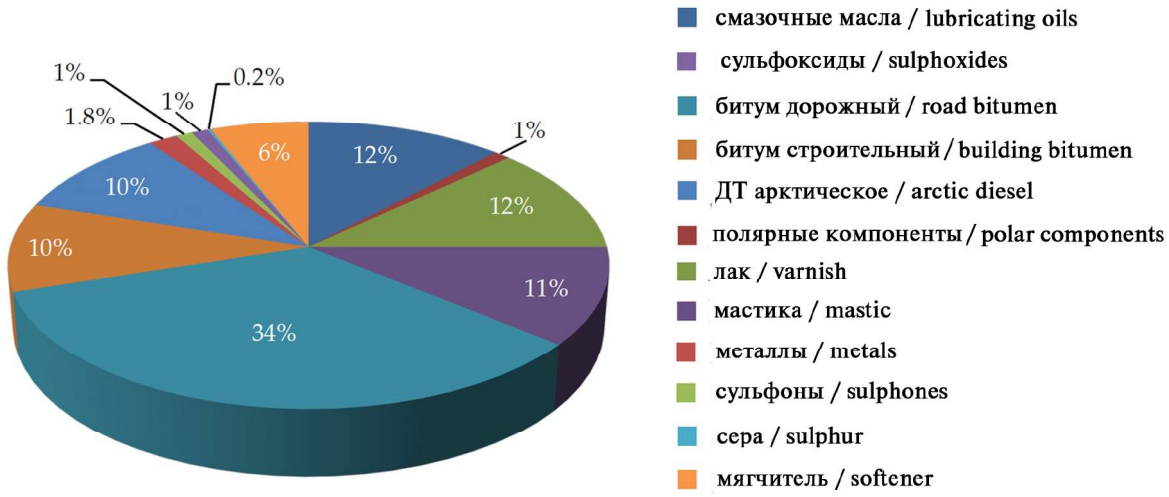


Рис. 4. Продукты переработки тяжелой нефти (%)
Fig. 4. Heavy oil refining products (%)

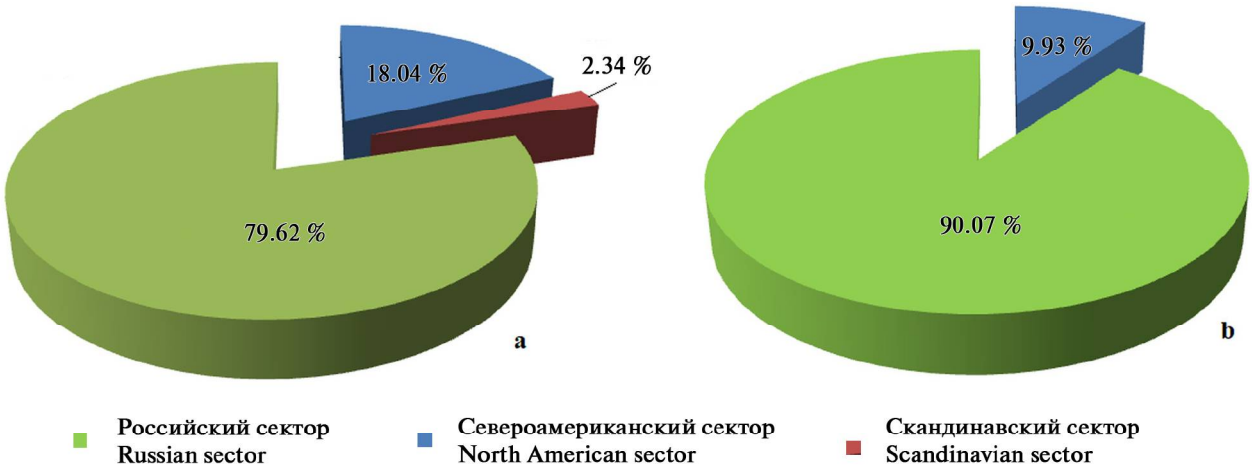


Рис. 5. Доли тяжелых (a) и вязких (b) нефтей в арктических секторах на основе информации БД
Fig. 5. Shares of heavy (a) and viscous (b) oils in the Arctic sectors based on database information

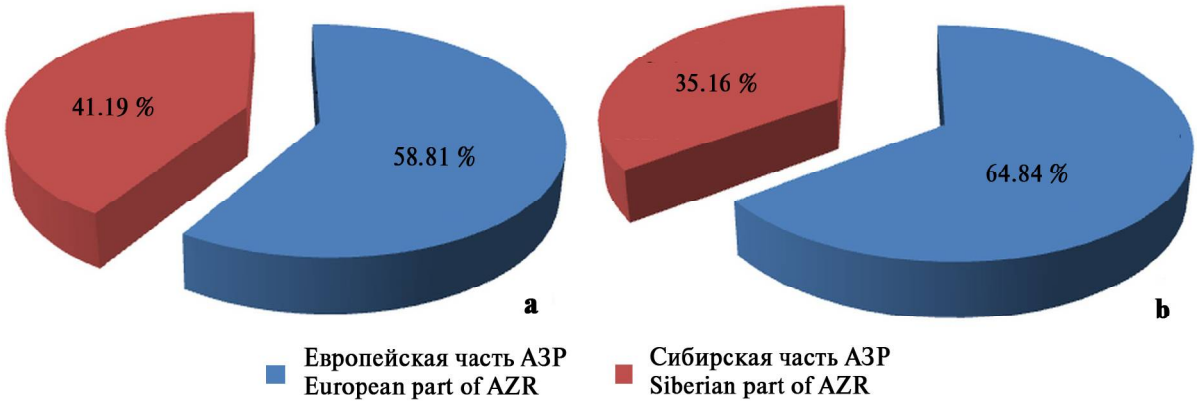


Рис. 6. Доли тяжелых (a) и вязких (b) нефтей в европейской и сибирской частях Арктической зоны России на основе информации БД

Fig. 6. Shares of heavy (a) and viscous (b) oils in the European and Siberian parts of the Arctic zone of Russia based on database information

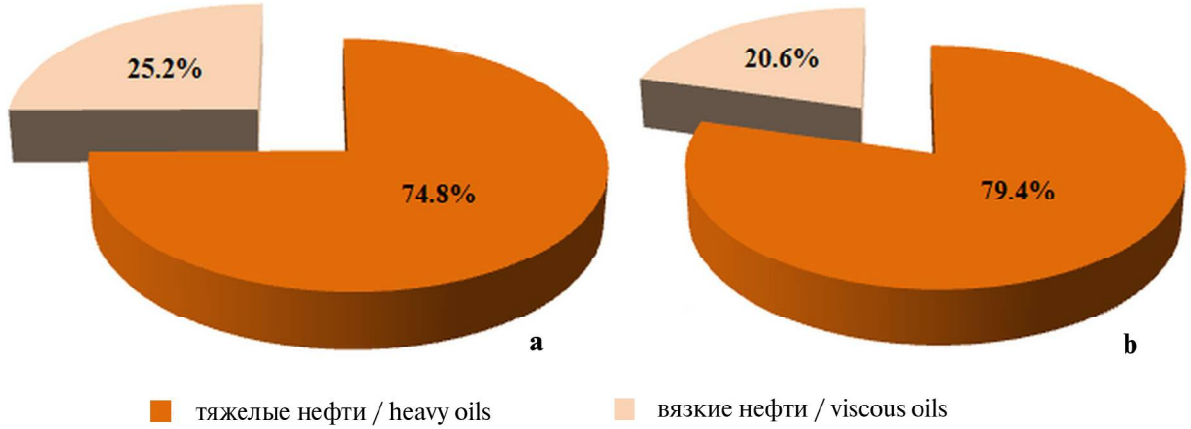


Рис. 7. Доли тяжелых и вязких нефтей в европейской (a) и сибирской (b) частях Арктической зоны России на основе информации БД

Fig. 7. Shares of heavy and viscous oils in the European (a) and Siberian (b) parts of the Arctic zone of Russia based on database information

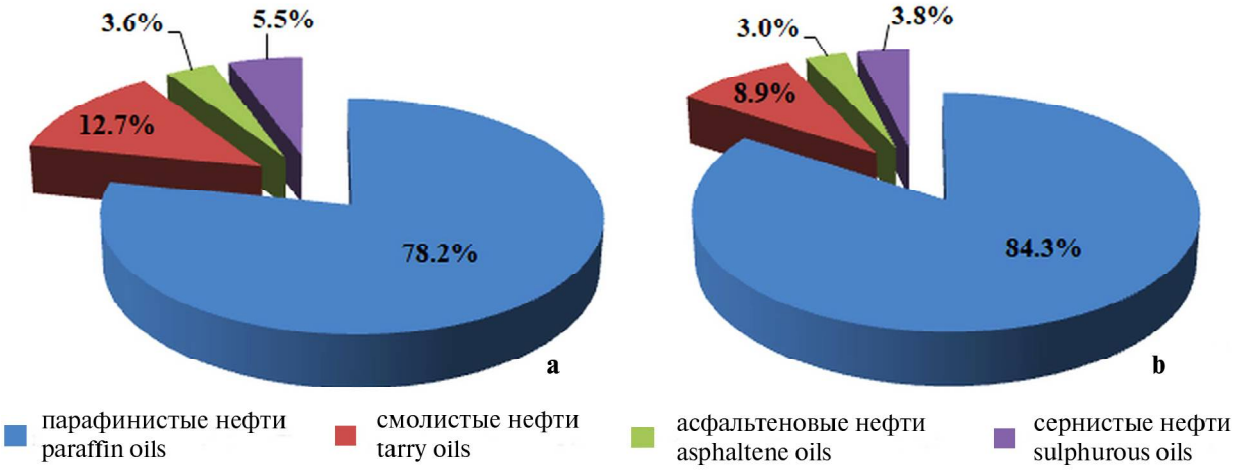


Рис. 8. Доли парафинистых, смолистых, асфальтеновых и сернистых нефтей в европейской (a) и сибирской (b) частях Арктической зоны России на основе информации БД

Fig. 8. Shares of paraffin, resinous, asphaltene and sulphurous oils in the European (a) and Siberian (b) parts of the Arctic zone of Russia based on database information

На рис. 7 и 8 представлено распределение ТИН с аномальными физическими и химическими свойствами (тяжелые, вязкие, парафинистые, смолистые, асфальтеновые и сернистые нефти) для европейской АЗР (рис. 7, a и 8, a) и сибирской АЗР (рис. 7, b и 8, b). Количество тяжелых нефтей в обеих частях АЗР составило 2/3 нефтей (рис. 7, a и b), в сибирской АЗР тяжелых нефтей чуть больше, а вязких нефтей на 5 % меньше, чем в европейской АЗР. Для европейской части АЗР установлена высокая доля парафинистых нефтей (78 %, рис. 8, a), почти 13 % составляют смолистые нефти, сернистые нефти — более 5 %, минимальное количество — это асфальтеновые нефти (3.6 %, рис. 8, a). Аналогично распределение ТИН по химическим свойствам в сибирской части АЗР (рис. 8, b), а именно наибольшее количество парафинистых нефтей (84 %), почти 9 % смолистых нефтей, от 3 до 4 % асфальтеновых и сернистых нефтей соответственно.

В табл. 8 приведена общая характеристика информации из БД о физико-химических свойствах тяжелых и вязких нефтей на территории АЗР. Сравнительный анализ показал, что более тяжелыми и вязкими являются нефти европейской части (рис. 6). Эти нефти обладают положительной температурой застывания, что характеризует ухудшение их реологических свойств. Содержание парафинов, асфальтенов, серы и металлов также более высокое по сравнению с нефтями сибирской части АЗР. Содержание смол и нефтяного газа существенных различий не имеет. Тяжелые и вязкие нефти сибирской части АЗР характеризуются более низкими значениями вязкости, самыми низкими концентрациями асфальтенов, серы и металлов. Температура застывания находится в диапазоне отрицательных значений.

Установлено, что для европейской части АЗР парафинистые нефти (по классификации ТИН содержание парафинов более 6 %) характеризуются более высокой концентрацией парафинов по сравнению с аналогичными нефтями сибирской АЗР (табл. 9), разница концентраций парафинов составила почти 19 %. Смолистые (содержание смол более 13 %), асфальтеновые (содержание асфальтенов более 10 %) и сернистые нефти (содержание серы более 3 %) сибирской части АЗР обладают наибольшими концентрациями смол, асфальтенов и серы примерно на 20—28 % по сравнению с европейскими соответствующими нефтями (табл. 9).

Установленные отличия определяют особенности разработки, добычи и транспортировки тяжелых и вязких, а также парафинистых, смолистых и сернистых нефтей в условиях критически низких арктических температур, что очень актуально для современной России.

Заключение

В статье проведен анализ нефтяных ресурсов Арктики. Представлено пространственное размещение месторождений и нефтегазоносных бассейнов арктических территорий, в частности Российской Арктики, где по своим запасам лидирующие позиции занимают Западно-Сибирский, Баренцево-Карский и Тимано-Печорский бассейны.

Таблица 8. Физико-химические свойства тяжелых и вязких нефтей европейской и сибирской частей АЗР
Table 8. Physico-chemical properties of heavy and viscous oils of the European and Siberian parts of AZR

Показатель / Indicator	Европейская часть Арктики European part of the Arctic		Сибирская часть Арктики Siberian part of the Arctic	
	Тяжелые нефти Heavy oil	Вязкие нефти Viscous oils	Тяжелые нефти Heavy oil	Вязкие нефти Viscous oils
Физические показатели / Physical indicators				
Плотность, г/см^3 Density, g/cm^3	0.9439	0.9065	0.9192	0.9231
Вязкость при 20 °С, мм^2/с Viscosity at 20 °C, mm^2/s	752.87	2548.38	396.87	268.11
Температура застывания, °С Solidification temperature, °C	5.70	10.56	–30.88	–29.41
Химических показатели / Chemical indicators				
Содержание парафинов, мас. % Paraffins content, % by wt.	2.82	6.07	1.55	2.84
Содержание смол, мас. % Resin content, % by wt.	10.70	8.89	10.15	10.00
Содержание асфальтенов, мас. % Asphaltene content, % by wt.	5.70	4.83	1.82	1.50
Содержание серы, мас. % Sulfur content, % by wt.	2.23	1.96	0.48	0.50
Газосодержание, м^3/т Gas content, m^3/t	31.03	66.74	38.21	—
Содержание ванадия, мас. % Vanadium content, % by wt.	0.0128	0.0030	0.0025	0.0006
Содержание никеля, мас. % Nickel content, % by wt.	0.0053	0.0032	0.0004	0.0004

Таблица 9. Содержание парафинов, смол, асфальтенов и серы в соответствующих ТИН в европейской и сибирской частях АЗР

Table 9. The content of paraffins, resins, asphaltenes and sulfur in the corresponding HRO in the European and Siberian parts of AZR

Регионы Арктической зоны России Regions of the Arctic zone of Russia	Содержание в нефти, мас. % / Oil content, by wt. %			
	Парафины в парафинистой нефти Paraffins in paraffin oil	Смолы в смолистой нефти Resins in resinous oil	Асфальтены в асфальтеновой нефти Asphaltenes in asphaltene oil	Сера в сернистой нефти Sulfur in sulfurous oil
Европейская часть Арктической зоны России European part of the Arctic zone of Russia	11.15	15.93	12.71	3.35
Сибирская часть Арктической зоны России Siberian part of the Arctic zone of Russia	9.39	20.63	15.96	4.66

Сравнительный анализ физико-химических свойств нефтей всей Арктики показал, что свойства нефтей шельфовых месторождений на примере месторождений скандинавского сектора Арктики существенно отличаются от остальных — нефти по плотности средние, мало- или средневязкие, с наименьшим содержанием серы, асфальтенов и металлов, но повышенным содержанием парафинов и нефтяного газа.

Проведен анализ распределения арктических нефтей с аномальными физико-химическими свойствами — тяжелых, вязких, парафинистых, смолистых, асфальтеновых и сернистых. Выявлено, что российский сектор занимает лидирующие позиции по количеству тяжелых и вязких нефтей, в североамериканском секторе находится 18 % тяжелых нефтей всей Арктики и около 10 % вязких нефтей. В скандинавском секторе вязких нефтей не выявлено, доля тяжелых нефтей мала и составляет всего 2.3 %.

Установлено, что в европейской части Российской Арктики сосредоточено больше половины всех тяжелых и вязких российских арктических нефтей (58.8 и 64.8 % соответственно), а также наибольшее количество смолистых, асфальтеновых и сернистых нефтей. В сибирской части находится больше всего парафинистых нефтей и минимальное количество сернистых нефтей.

Сравнительный анализ физико-химических свойств тяжелых и вязких нефтей всей Арктики показал, что тяжелые и вязкие нефти российского сектора являются самыми тяжелыми и вязкими, содержат значительно больше серы и парафинов (выше почти в 1.5—2 раза). Тяжелые нефти североамериканского сектора отличаются высоким содержанием асфальтенов, а тяжелые нефти скандинавского сектора легче всех остальных и маловязкие, с низким содержанием серы и асфальтенов. При сравнении свойств тяжелых и вязких нефтей на российской арктической территории установлено, что европейские арктические нефти являются в среднем наиболее тяжелыми, вязкими, содержание парафинов, асфальтенов, серы и металлов также более высокое по сравнению с сибирскими нефтями АЗР. Однако смолистые, асфальтеновые и сернистые нефти европейской АЗР обладают меньшим содержанием смол, асфальтенов и серы соответственно по сравнению с аналогичными нефтями сибирской территории, разница концентраций составляет в среднемот 20 до 30 %.

В целом установлено, что свойства арктических нефтей имеют существенные различия как на планетарном, так и региональном уровне, что требует внедрения новых методов и технологий для поиска, разведки, разработки, добычи, транспортировки и переработки углеводородного сырья арктических территорий. Проведенные в статье анализ и обобщение информации по трудноизвлекаемой арктической нефти полезны для определения перспектив нефтегазоносности шельфовых и континентальных территорий Арктики, оценки запасов арктических УВ и прогноза их качества.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР 121031500048-1).

Литература

1. *Алсуфьев А. В., Шнайдер А. Г.* Перспективы включения Лешуконского и Пинежского муниципальных районов Архангельской области в состав Арктической зоны Российской Федерации // Арктика: экология и экономика. 2016. № 3 (23). С. 58—66.

2. *Асхабов А. М., Бурцев И. Н., Кузнецов С. К., Тимонина Н. Н.* Арктический вектор геологических исследований: нефтегазовые и минерально-сырьевые ресурсы // Вестник Института геологии Коми НЦ Уро РАН. 2014. № 9. С. 3—10.

3. *Богоявленский В. И.* Поиск, разведка и разработка месторождений углеводородов в Циркумарктическом регионе // Арктика: экология и экономика. 2013. № 2 (10). С. 62—71.

4. *Бортников Н. С.* Стратегические минеральные ресурсы Российской Арктики и проблемы их освоения // Научно-технические проблемы освоения Арктики: Научная сессия общего собрания членов РАН 16 декабря 2014 г. Российская академия наук. М.: Наука, 2014. С. 40—47.

5. *Бортников Н. С., Лобанов К. В., Волков А. В., Галямов А. Л., Мурашов К. Ю.* Арктические ресурсы цветных и благородных металлов в глобальной перспективе // Арктика: экология и экономика. 2015. № 1 (17). С. 38—46.

6. *Брехунцов А. М., Петров Ю. В., Прыкова О. А.* Экологические аспекты развития природно-ресурсного потенциала Российской Арктики // Арктика: экология и

экономика. 2020. № 3 (39). С. 34—47. DOI: 10.25283/2223-4594-2020-3-34-47.

7. *Ветров В. А., Кузовкин В. В., Манзон Д. А.* Кислотность атмосферных осадков и атмосферные выпадения серы и азота в Арктической зоне Российской Федерации по данным мониторинга химического состава снежного покрова // Арктика: экология и экономика. 2014. № 3 (15). С. 46—51.

8. *Городецкий А. Е., Иванов В. В., Филин Б. Н.* Правовые и методические проблемы стратегического планирования развития арктических регионов России // Арктика: экология и экономика. 2014. № 4 (16). С. 4—13.

9. *Забанбарк А., Лобковский Л. И.* Геологическое строение и нефтегазоносность арктической части Северо-Американского континента // Арктика: экология и экономика. 2013. № 3 (11). С. 64—75.

10. *Зайков К. С., Калинина М. Р., Кондратов Н. А., Тамицкий А. М.* Стратегические приоритеты научных исследований России и зарубежных государств в Арктическом регионе // Арктика: экология и экономика. 2016. № 3 (23). С. 29—37.

11. *Ибраев В. И.* Прогнозирование напряженного состояния коллекторов и флюидоупоров нефтегазовых залежей в Западной Сибири. Тюмень: Тюменский дом печати, 2006. 208 с.

12. *Кобылкин Д. Н.* Ресурсы арктического шельфа — это наш стратегический запас // Энергетическая политика: Общественно-деловой научный журнал под руководством Министерства энергетики. 14.11.2019. URL: https://energypolicy.ru/resursy-arkticheskogo-shelfa-eto-nash/business/2019/22/14/ (дата обращения: 26.01.2022).

13. *Конторович А. Э.* Энергоресурсы Российского сектора Арктики, главные направления и методы их освоения // Научно-технические проблемы освоения Арктики: Научная сессия общего собрания членов РАН 16 декабря 2014 г. / Российская академия наук. Москва: Наука, 2014. С. 31—39.

14. *Лаверов Н. П., Богоявленский В.И., Богоявленский И. В.* Сейсморазведка и освоение морских месторождений нефти и газа Арктики и Западного полушария // Арктика: экология и экономика. 2011. № 3. С. 16—27.

15. *Лисовский Н. Н., Халимов Э. М.* О классификации трудноизвлекаемых запасов // Вестник ЦКР Роснедра. 2009. № 6. С. 33—35.

16. *Лукин Ю. Ф.* Арктические вызовы России // Россия: общество, политика, история. 2022. № 2 (2). С. 59—85.

17. *Нефтегазодобывающая* и нефтеперерабатывающая промышленность: тенденции и прогнозы / Рейтинговое агентство ООО «РИА Рейтинг» // Аналитический бюллетень Вып. 45, итоги 2021 года. 49 с.

18. *Новак А.* Арктика — инвестиции в будущее углеводородов // Нефтегазовая вертикаль. 2019. № 4. С. 10—11. URL: file:///C:/Users/yig/Downloads/Kolonka_Novak.pdf (дата обращения: 20.03.2022).

19. *О внесении* изменений в Указ Президента Российской Федерации от 2 мая 2014 г. № 296 «О сухопутных территориях Арктической зоны Российской Федерации» от 27 июня 2017 г. № 287: Указ Президента РФ. URL: http://static.kremlin.ru/media/acts/files/0001201706270043.pdf.

20. *О сухопутных* территориях Арктической зоны Российской Федерации от 2 мая 2014 г. № 296: Указ Президента РФ. URL: http://static.kremlin.ru/media/acts/files/0001201405050030.pdf.

21. *Присяжная А. А., Круглова С. А., Хрисанов В. Р., Снакин В. В.* Картографирование охраняемых на федеральном уровне видов растений в Арктической зоне Российской Федерации // Арктика: экология и экономика. 2018. № 4 (32). С. 43—54. DOI: 10.25283/2223-4594-2018-4-43-54.

22. *Прищепа О. М.* Состояние сырьевой базы и добычи трудноизвлекаемых запасов нефти в России // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2019. № 5(168). С. 14—20.

23. *Прищепа О. М., Меткин Д. М., Боровиков И. С.* Углеводородный потенциал Арктической зоны России и перспективы его освоения // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2019. № 3(166). С. 14—28.

24. *Пуртова И. П., Вариченко А. И., Шпуров И. В.* Трудноизвлекаемые запасы нефти. Терминология. Проблемы и состояние освоения в России // Наука и ТЭК. 2011. № 6. С. 21—26.

25. *Робинсон Б. В., Татаренко В. И.* Проблемы освоения углеводородных ресурсов Российской Арктики // Интерэкспо Гео-Сибирь. 2009. Т. 3. № 1. С. 108—114.

26. *Рудский В. В.* Экология и природопользование Российской Арктики: состояние. Проблемы, перспективы // Северный регион: наука, образование, культура. 2015. № 2. С. 187—198.

27. *Сафонова Т. Ю.* Перспективы российской нефтегазодобычи в Арктике: от обвала до развития // Креативная экономика. 2020. Том 14. № 10. С. 2569—2590. DOI: 10.18334/ce.14.10.111085.

28. *Ткачев Б. П.* Риски природопользования нефтегазодобывающих регионов Севера (Арктика) // Северный регион: наука, образование, культура. 2015. № 2. С. 210—215.

29. *«Трудная»* нефть: вызовы и перспективы. 2018: Аналитический доклад ЦСП «Платформа». URL: https://pltf.ru/2019/03/05/trudnaja-neft-vyzovy-i-perspektivy/ (дата обращения: 26.02.2022).

30. *Фаузер В. В., Смирнов А. В.* Мировая Арктика: природные ресурсы, расселение населения, экономика // Арктика: экология и экономика. 2018. № 3 (31). С. 6—22. DOI: 10.25283/2223-4594-2018-3-6-22.

31. *Халимов Э. М.* Геотехнологии разведки и разработки нефтяных месторождений. Избранные труды (1958—2000 гг.). М.: ИГиРГИ, 2001. 656 с.

32. *Халимов Э. М.* Концепция дифференцированной ставки налога на добычу полезных ископаемых // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 2004. № 11. С. 44—50.

33. *Хлюпин П. А., Хазиева Р. Т., Вахеди А.* Разработка новых электротехнологических систем и комплексов в добыче трудноизвлекаемых запасов нефти // Научные труды НИПИ Нефтегаз ГНКАР. 2021. № S. С. 125—137.

34. *Юдин С. С., Череповицын А. Е.* Концептуальные подходы обеспечения устойчивости промышленных нефтегазовых систем Арктики // Российский экономический интернет-журнал. 2021. № 4. URL: http://www.e-rej.ru/upload/iblock/e2b/e2b5ed53638f66f 692ec364b69af5a5b.pdf (дата обращения: 18.03.2022 г.).

35. *Якуцени С. П.* Распространенность углеводородного сырья, обогащенного тяжелыми элементами-примесями. Оценка экологических рисков. СПб.: Недра, 2005. 372 с.

36. *Ященко И. Г.* Глубокозалегающие трудноизвлекаемые нефти — закономерности размещения и физико-химические свойства // Вестник Института геологии Коми научного центра УрО РАН. 2014. № 11(239). С. 3—6.

37. *Ященко И. Г., Полищук Ю. М.* Трудноизвлекаемые нефти: физико-химические свойства и закономерности размещения / Под ред. А. А. Новикова. Томск: В-Спектр, 2014. 154 с.

38. *Arctic* potential: realizing the promise of US Arctic oil and gas resources. National Petroleum Council, 2019. 106 p. URL: https://www.npcarcticreport.org/ (дата обращения: 18.03.2022).

39. *Arctic* potential: realizing the promise of US Arctic oil and gas resources // Committee on Arctic Research Rex W. Tillerson, Chair. National Petroleum Council, 2015, 87 p. URL: https://www.npcarcticreport.org/pdf/AR-Executive_Summary-Final.pdf (дата обращения: 18.03.2022).

40. *Harsem O., Eide A., Heen K.* Factors influencing future oil and gas prospects in the Arctic // Energy Policy. 2011. vol. 39. No. 12. pp. 8037—8045. DOI: https://doi.org/10.1016/j.enpol.2011.09.058.

41. *Kaminskii V. D., Suprunenko O. I., Suslova V. V.* The continental shelf of the Russian Arctic region: the state of the art in the study and exploration of oil and gas resources // Russian Geology and Geophysics. 2011. vol. 52. No. 8. pp. 760—767. DOI: https://doi.org/10.1016/j.rgg.2011.07.001.

42. *Kaminsky V. D., Suprunenko O. I., Smirnov A. N.* Mineral Resources of the Russian Arctic Continental Margin and Prospects for Their Development // The Arctic: ecology and economy. 2014. No. 3 (15). С. 52—61.

43. *Kontorovich A. E., Epov M. I., Burshtein L. M., Kaminskii V. D., Kurchikov A. R., Malyshev N. A., Prischepa O. M., Safronov A. F., Stupakova A. V., Suprunenko O. I.* Geology and hydrocarbon resources of the continental shelf in Russian Arctic seas and the prospects of their development //Russian Geology and Geophysics. 2010. vol. 51. No. 1. pp. 3—11. DOI: https://doi.org/10.1016/j.rgg.2009.12.003.

44. *Laverov N. P., Bogoyavlensky V. I., Bogoyavlensky I. V.* Fundamental aspects of the rational development of oil and gas resources of the Arctic and Russian shelf: strategy, prospects and challenges // The Arctic: ecology and economy. 2016. No. 2 (22). pp. 4—13.

45. *Lukyanov E. E., Trenin Yu. A., Derevyagin A. A.* Reliability of Geological and Geophysical Information for Oil Reserves Evaluation // Electronic scientific journal «Oil and Gas Business». 2008. № 1. URL: http://www.ogbus.ru/authors/Lukyanov/Lukyanov_1.pdf (дата обращения: 26.02.2022).

46. *Piskarev A. L., Shkatov M. Yu.* Potential Oil-and-Gas Presence in the Sedimentary Basins of the Arctic Seas of Russia as Compared with the Largest Developed Basins of the World Ocean // Developments in Petroleum Science. 2012. vol. 58. pp. 197—276. DOI: 10.1016/B978-0-444-53784-3.00004-X.

47. *Polichtchouk Yu. M., Yaschenko I. G.* Statistical Analysis of Regional Variation in the Chemical Composition of Eurasian Crude Oils // Petroleum Chemistry. 2001. Vol. 41. No. 4. pp. 247—251. DOI: https://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00110-9.

48. *Polichtchouk Yu. M., Yashchenko I. G.* Possible Correlations between Crude Oil Chemical Composition and Reservoir Age // Journal of Petroleum Geology. 2006. Vol. 29. No. 2. pp. 189—194. DOI: https://doi.org/10.1111/j.1747-5457.2006.00189.x.

49. *Prischepa O. M., Nefedov Y. V., Ibatullin A. K.* Raw material source of hydrocarbons of the arctic zone of Russia // Periodico Tche Quimica, 2020. No. 17(36). pp. 506—526. DOI: 10.52571/PTQ.v17.n36.2020.521_Periodico36_pgs_506_526.pdf.

50. *Prischepa, O. M., Nefedov, Y. V., Kochneva, O. E.* Raw material base of hard-to-extract oil reserves of Russia // Periodico Tche Quimica, 2020. No. 17(34). pp. 915—924.

51. *Sidortsov R.* A perfect moment during imperfect times: Arctic energy research in a low-carbon era // Energy Research & Social Science. 2016. vol. 16. pp. 1—7. DOI: https://doi.org/10.1016/j.erss.2016.03.023.

References

1. Alsuf'ev A. V., Shnajder A. G. *Perspektivy vklyucheniya Leshukonskogo i Pinezhskogo municipal'nyh rajonov Arhangel'skoj oblasti v sostav Arkticheskoj zony Rossijskoj Federacii. Arktika: ekologiya i ekonomika* (Prospects for the inclusion of the Leshukonsky and Pinezhsky municipal districts of the Arkhangelsk region in the Arctic zone of the Russian Federation. Arctic: ecology and economy). 2016, No. 3 (23), pp. 58—66.

2. Askhabov A. M., Burtsev I. N., Kuznetsov S. K., Timonina N. N. *Arkticheskij vektor geologicheskih issledovanij: neftegazovye i mineralno-syrevye resursy* (Arctic vector of geological research: oil and gas and mineral resources). Vestnik of Institute of geology Komi SC UB RAS, 2014, No. 9, pp. 3—10.

3. Bogoyavlenskij V. I. *Poisk, razvedka i razrabotka mestorozhdenij uglevodorodov v Cirkumarkticheskom regione. Arktika: ekologiya i ekonomika* (Search, exploration and development of hydrocarbon deposits in the Circumarctic region. Arctic: ecology and economy). 2013, No. 2 (10), pp. 62—71.

4. Bortnikov N. S. *Strategicheskie mineralnye resursy Rossijskoj Arktiki i problemy ih osvoeniyaю Nauchno-tekhnicheskie problemy osvoeniya Arktiki: Nauchnaya sessiya obshchego sobraniya chlenov RAN 16 dekabrya 2014 g.* (Strategic mineral resources of the Russian Arctic and problems of their development. Scientific and technical problems of the development of the Arctic: Scientific session of the general meeting of members of the Russian Academy of Sciences December 16, 2014). Moscow: Nauka, 2014, pp. 40—47.

5. Bortnikov N. S., Lobanov K. V., Volkov A. V., Galyamov A. L., Murashov K. Yu. *Arkticheskie resursy cvetnyh i blagorodnyh metallov v globalnoj perspektive. Arktika: ekologiya i ekonomika* (Arctic resources of non-ferrous and noble metals in the global perspective. Arctic: ecology and economy). 2015, No. 1 (17), pp. 38—46.

6. Brekhuncov A. M., Petrov Yu. V., Prykova O. A. *Ekologicheskie aspekty razvitiya prirodno-resursnogo potenciala rossijskoj Arktiki. Arktika: ekologiya i ekonomika* (Ecological aspects of the development of the natural resource potential of the Russian Arctic. Arctic: ecology and economy). 2020, No. 3 (39), pp. 34—47. DOI: 10.25283/2223-4594-2020-3-34-47.

7. Vetrov V. A., Kuzovkin V. V., Manzon D. A. *Kislotnost atmosfernyh osadkov i atmosfernye vypadeniya sery i azota v Arkticheskoj zone Rossijskoj Federacii po dannym monitoringa himicheskogo sostava snezhnogo pokrova. Arktika: ekologiya i ekonomika* (Acidity of atmospheric precipitation and atmospheric deposition of sulfur and nitrogen in the Arctic zone of the Russian Federation according to monitoring of the chemical composition of the snow cover. Arctic: ecology and economy). 2014, No. 3 (15), pp. 46—51.

8. Gorodeckij A. E., Ivanov V. V., Filin B. N. *Pravovye i metodicheskie problemy strategicheskogo planirovaniya razvitiya arkticheskih regionov Rossii, Arktika: ekologiya i ekonomika* (Legal and methodological problems of strategic planning for the development of the Arctic regions of Russia. Arctic: ecology and economy). 2014, No. 4 (16), pp. 4—13.

9. Zabanbark A., Lobkovskij L. I. *Geologicheskoe stroenie i neftegazonosnost' arkticheskoj chasti Severo-Amerikanskogo kontinenta. Arktika: ekologiya i ekonomika* (Geological structure and oil and gas potential of the Arctic part of the North American continent. Arctic: ecology and economy). 2013, No. 3 (11), pp. 64—75.

10. Zajkov K. S., Kalinina M. R., Kondratov N. A., Tamickij A. M. *Strategicheskie prioritety nauchnyh issledovanij Rossii i zarubezhnyh gosudarstv v arkticheskom regione. Arktika: ekologiya i ekonomika* (Strategic priorities of scientific research in Russia and foreign countries in the Arctic region. Arctic: ecology and economy). 2016, No. 3 (23), pp. 29—37.

11. Ibraev V. I. *Prognozirovanie napryazhennogo sostoyaniya kollektorov i flyuidouporov neftegazovyh zalezhej v Zapadnoj Sibiri* (Prediction of the stress state of reservoirs and seals of oil and gas deposits in Western Siberia). Tyumen: Tyumen Publishing house, 2006, 208 p.

12. Kobylkin D. N. *Resursy arkticheskogo shelfa — eto nash strategicheskij zapas* (Resources of the Arctic shelf is our strategic reserve). Social and business scientific journal "Energy Policy" under the leadership of the Ministry of Energy. 14.11.2019. URL: https://energypolicy.ru/resursy-arkticheskogo-shelfa-eto-nash/business/2019/22/14/ (data of access: 26.01.2022).

13. Kontorovich A. E. *Energoresursy Rossijskogo sektora Arktiki, glavnye napravleniya i metody ih osvoeniya* (Energy resources of the Russian sector of the Arctic, main directions and methods of their development). Scientific and technical problems of the development of the Arctic: Scientific session of the general meeting of members of the Russian Academy of Sciences on December 16 Arctic vector of geological research: oil and gas and mineral resources. Russian Academy of Sciences. Moscow: Nauka, 2014, pp. 31—39.

14. Laverov N. P., Bogoyavlenskij V. I., Bogoyavlenskij I. V. *Sejsmorazvedka i osvoenie morskih mestorozhdenij nefti i gaza Arktiki i Zapadnogo polushariya. Arktika: ekologiya i ekonomika* (Seismic exploration and development of offshore oil and gas fields in the Arctic and the Western Hemisphere. Arctic: Ecology and Economics). 2011, No. 3, pp. 16—27.

15. Lisovskij N. N., Halimov E. M. *O klassifikacii trudnoizvlekaemyh zapasov* (On the classification of hard-to-recover reserves). Vestnik CKR Rosnedra, 2009, No. 6, pp. 33—35.

16. Lukin Yu. F. *Arkticheskie vyzovy Rossii. Rossiya: obshchestvo, politika, istoriya* (Arctic challenges of Russia. Russia: society, politics, history). 2022, No. 2 (2), pp. 59—85.

17. Neftegazodobyvayushchaya i neftepererabatyvayushchaya promyshlennost': tendencii i prognozy. Rejtingovoe agentstvo OOO «RIA Rejting» (Oil and gas producing and oil refining industry: trends and forecasts. Rating agency RIA Rating LLC). No. 45, 2021, 49 p.

18. Novak A. Arktika — investicii v budushchee uglevodorodov. Neftegazovaya vertikal (The Arctic - investment in the future of hydrocarbons. Oil and gas vertical). 2019, No. 4, pp. 10—11. URL: file://C:/Users/yig/Downloads/Kolonka_Novak.pdf (data of access: 20.03.2022).

19. O vnesenii izmenenij v Ukaz Prezidenta Rossijskoj Federacii ot 2 maya 2014 g. № 296 "O suhoputnyh territoriyah Arkticheskoj zony Rossijskoj Federacii" ot 27 iyunya 2017 g. № 287: Ukaz Prezidenta RF (On Amendments to Decree of the President of the Russian Federation of May 2, 2014 No. 296 "On the Land Territories of the Arctic Zone of the Russian Federation" of June 27, 2017 No. 287: Decree of the President of the Russian Federation). URL: http://static.kremlin.ru/media/acts/files/0001201706270043.pdf.

20. O suhoputnyh territoriyah Arkticheskoj zony Rossijskoj Federacii ot 2 maya 2014 g. № 296: Ukaz Prezidenta RF (On the land territories of the Arctic zone of the Russian Federation of May 2, 2014 No. 296: Decree of the President of the Russian Federation). URL: http://static.kremlin.ru/media/acts/files/0001201405050030.pdf.

21. Prisyazhnaya A. A., Kruglova S. A., Hrisanov V. R., Snakin V. V. *Kartografirovanie ohranyaemyh na federal'nom urovne vidov rastenij v Arkticheskoj zone Rossijskoj Federacii. Arktika: ekologiya i ekonomika* (Mapping of federally protected plant species in the Arctic zone of the Russian Federation. Arctic: ecology and economy). 2018, No. 4 (32), pp. 43—54. DOI: 10.25283/2223-4594-2018-4-43-54.

22. Prishchepa O. M. *Sostoyanie syr'evoj bazy i dobychi trudnoizvlekaemyh zapasov nefti v Rossii. Mineralnye resursy Rossii. Ekonomika i upravlenie* (The state of the raw material base and production of hard-to-recover oil reserves in Russia. Mineral Resources of Russia. Economics and Management). 2019, No. 5(168), pp. 14—20.

23. Prishchepa O. M., Metkin D. M., Borovikov I. S. *Uglevodorodnyj potencial Arkticheskoj zony Rossii i perspektivy ego osvoeniya. Mineralnye resursy Rossii. Ekonomika i upravlenie* (Hydrocarbon potential of the Arctic zone of Russia and prospects for its development. Mineral Resources of Russia. Economics and management). 2019, No. 3(166), pp. 14—28.

24. Purtova I. P., Varichenko A. I., Shpurov I. V. *Trudnoizvlekaemye zapasy nefti. Terminologiya. Problemy i sostoyanie osvoeniya v Rossii* (Hard-to-recover oil reserves. Terminology. Problems and state of development in Russia). Nauka i TEK, 2011, No. 6, pp. 21—26.

25. Robinson B. V., Tatarenko V. I. P*roblemy osvoeniya uglevodorodnyh resursov Rossijskoj Arktiki* (Problems of development of hydrocarbon resources in the Russian Arctic). Interekspo Geo-Sibir, 2009, V. 3, No. 1, pp. 108—114.

26. Rudskij V. V. *Ekologiya i prirodopol'zovanie rossijskoj Arktiki: sostoyanie. Problemy, perspektivy. Severnyj region: nauka, obrazovanie, kul'tura* (Ecology and nature management of the Russian Arctic: the state. Problems, prospects. Northern region: science, education, culture). 2015, No. 2, pp. 187—198.

27. Safonova T. Yu. *Perspektivy rossijskoj neftegazodobychi v Arktike: ot obvala do razvitiya. Kreativnaya ekonomika* (Prospects for Russian oil and gas production in the Arctic: from collapse to development. Creative Economy). 2020, V 14, No. 10, pp. 2569—2590. DOI: 10.18334/ce.14.10.111085.

28. Tkachev B. P. *Riski prirodopolzovaniya neftegazodobyvayushchih regionov Severa (Arktika). Severnyj region: nauka, obrazovanie, kultura* (Risks of nature management in oil and gas producing regions of the North (Arctic). Northern region: science, education, culture). 2015, No. 2, pp. 210—215.

29. «Trudnaya» neft': vyzovy i perspektivy. 2018: Analiticheskij doklad CSP «Platforma» ("Difficult" oil: challenges and prospects. 2018: Analytical report of the CSP "Platform"). URL: https://pltf.ru/2019/03/05/trudnaja-neft-vyzovy-i-perspektivy/ (data of access: 26.02.2022).

30. Fauzer V. V., Smirnov A. V. *Mirovaya Arktika: prirodnye resursy, rasselenie naseleniya, ekonomika. Arktika: ekologiya i ekonomika* (World Arctic: natural resources, population resettlement, economy. Arctic: ecology and economy). 2018, No. 3 (31), pp. 6—22. DOI: 10.25283/2223-4594-2018-3-6-22.

31. Halimov E. M. *Geotekhnologii razvedki i razrabotki neftyanyh mestorozhdenij. Izbrannye trudy (1958—2000 gg.)* (Geotechnologies of exploration and development of oil fields. Selected Writings (1958—2000)). Moscow: IGiRGI, 2001, 656 p.

32. Halimov E. M. *Koncepciya differencirovannoj stavki naloga na dobychu poleznyh iskopaemyh. Geologiya, geofizika i razrabotka neftyanyh i gazovyh mestorozhdenij* (The concept of a differentiated tax rate for the extraction of minerals. Geology, geophysics and development of oil and gas fields). 2004, No. 11, pp. 44—50.

33. Hlyupin P. A., Hazieva R. T., Vahedi A. *Razrabotka novyh elektrotekhnologicheskih sistem i kompleksov v dobyche trudnoizvlekaemyh zapasov nefti. Nauchnye trudy NIPI Neftegaz GNKAR* (Development of new electrotechnological systems and complexes in the extraction of hard-to-recover oil reserves. Scientific works of NIPI Neftegaz SOCAR). 2021, No. S, pp. 125—137.

34. Yudin S. S., Cherepovicyn A. E. *Konceptual'nye podhody obespecheniya ustojchivosti promyshlennyh neftegazovyh sistem Arktiki* (Conceptual approaches to ensuring the sustainability of industrial oil and gas systems in the Arctic). Russian Economic Internet Journal, 2021, No. 4. URL: http://www.e-rej.ru/upload/iblock/e2b/e2b5ed53638f66f692ec364b69af5a5b.pdf (data of access: 18.03.2022)

35. Yakuceni S. P. *Rasprostranennost uglevodorodnogo syrya, obogashchennogo tyazhelymi elementami-primesyami. Ocenka ekologicheskih riskov* (Prevalence of hydrocarbon raw materials enriched with heavy impurity elements. Assessment of environmental risks). St. Petersburg: Nedra, 2005, 372 p.

36. Yashchenko I. G. *Glubokozalegayushchie trudnoizvlekaemye nefti — zakonomernosti razmeshcheniya i fiziko-himicheskie svojstva* (Deep-seated hard-to-recover oils — location patterns and physical and chemical properties). Vestnik of Institute of geology Komi SC UB RAS, 2014, No. 11(239), pp. 3—6.

37. Yashchenko I. G., Polishchuk Yu. M. *Trudnoizvlekaemye nefti: fiziko-himicheskie svojstva i zakonomernosti razmeshcheniya* (Hard-to-recover oils: Physico-chemical features and location laws). Ed. A. A. Novikov. Tomsk: V-Spektr, 2014, 154 p.

38. Arctic potential: realizing the promise of u.s. Arctic oil and gas resources. National petroleum council, 2019, 106 p. Url: https://www.npcarcticreport.org/ (date of access: 18.03.2022).

39. Arctic potential: realizing the promise of US Arctic oil and gas resources. Committee on Arctic Research Rex W. Tillerson, Chair. National Petroleum Council, 2015, 87 p. URL: https://www.npcarcticreport.org/pdf/AR-Executive_Summary-Final.pdf (date of access: 18.03.2022).

40. Harsem O., Eide A., Heen K. Factors influencing future oil and gas prospects in the Arctic. Energy Policy, 2011, V. 39, No. 12. pp. 8037—8045. DOI: https://doi.org/10.1016/j.enpol.2011.09.058.

41. Kaminskii V. D., Suprunenko O. I., Suslova V. V. The continental shelf of the Russian Arctic region: the state of the art in the study and exploration of oil and gas resources. Russian Geology and Geophysics, 2011, V. 52, No. 8, pp. 760—767. DOI: https://doi.org/10.1016/j.rgg.2011.07.001.

42. Kaminsky V. D., Suprunenko O. I., Smirnov A. N. Mineral Resources of the Russian Arctic Continental Margin and Prospects for Their Development. The Arctic: ecology and economy. 2014, No. 3 (15), pp. 52—61.

43. Kontorovich A. E., Epov M. I., Burshtein L. M., Kaminskii V. D., Kurchikov A. R., Malyshev N. A., Prischepa O. M., Safronov A. F., Stupakova A. V., Suprunenko O. I. Geology and hydrocarbon resources of the continental shelf in Russian Arctic seas and the prospects of their development, Russian Geology and Geophysics, 2010, V. 51, No. 1, pp. 3—11. DOI: https://doi.org/10.1016/j.rgg.2009.12.003.

44. Laverov N. P., Bogoyavlensky V. I., Bogoyavlensky I. V. Fundamental aspects of the rational development of oil and gas resources of the Arctic and Russian shelf: strategy, prospects and challenges. The Arctic: ecology and economy, 2016, No. 2 (22), pp. 4—13.

45. Lukyanov E. E., Trenin Yu. A., Derevyagin A. A. Reliability of Geological and Geophysical Information for Oil Reserves Evaluation. Electronic scientific journal "Oil and Gas Business", 2008, No. 1. URL: http://www.ogbus.ru/authors/Lukyanov/Lukyanov_1.pdf (дата обращения: 26.02.2022).

46. Piskarev A. L., Shkatov M. Yu. Potential Oil-and-Gas Presence in the Sedimentary Basins of the Arctic Seas of Russia as Compared with the Largest Developed Basins of the World Ocean. Developments in Petroleum Science, 2012, V. 58, pp. 197—276. DOI: 10.1016/B978-0-444-53784-3.00004-X.

47. Polichtchouk Yu. M., Yaschenko I. G. Statistical Analysis of Regional Variation in the Chemical Composition of Eurasian Crude Oils. Petroleum Chemistry, 2001, V. 41, No. 4, pp. 247—251. DOI: https://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00110-9.

48. Polichtchouk Yu. M., Yashchenko I. G. Possible Correlations between Crude Oil Chemical Composition and Reservoir Age. Journal of Petroleum Geology, 2006, V. 29, No. 2, pp. 189—194. DOI: https://doi.org/10.1111/j.1747-5457.2006.00189.x.

49. Prischepa O. M., Nefedov Y. V., Ibatullin A. K. Raw material source of hydrocarbons of the arctic zone of Russia. Periodico Tche Quimica, 2020, No. 17(36), pp. 506—526. DOI: 10.52571/PTQ.v17.n36.2020.521_Periodico36_pgs_506_526.pdf.

50. Prischepa, O. M., Nefedov, Y. V., Kochneva, O. E. Raw material base of hard-to-extract oil reserves of Russia. Periodico Tche Quimica, 2020, No. 17(34), pp. 915—924.

51. Sidortsov R. A perfect moment during imperfect times: Arctic energy research in a low-carbon era. Energy Research & Social Science, 2016, V. 16, pp. 1—7. DOI: https://doi.org/10.1016/j.erss.2016.03.023.

Received / Поступила в редакцию 30.05.2022

УДК 550.47:577.112.3 DOI:10.19110/geov.2022.8.3

Изменение аминокислотного состава природных углеродистых веществ и некоторых синтетических аналогов в ряду карбонизации

С. Н. Шанина, Е. А. Голубев, О. Е. Амосова

ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар,
shanina@geo.komisc.ru, yevgenygolubev74@mail.ru, aoe130773@mail.ru

Исследован состав аминокислот в природных твердых битумах, графитах и некоторых синтезированных углеродистых веществах. Установлено, что с ростом температуры формирования природных углеродистых веществ происходит снижение содержания аминокислот. С ростом степени преобразованности в ряду карбонизации (дегидрогенизации) происходит постепенное увеличение содержания алифатических аминокислот, в основном за счет глицина, аланина и лейцина. Выявленные изменения аминокислотного состава природных углеродистых веществ связаны с генезисом исходного ОВ, а также с содержанием углеродистого вещества и его взаимодействием с минеральной составляющей.

Показано, что выделение доминирующих индивидуальных аминокислот без привлечения статистических методов не позволяет наглядно различать некоторые типы углеродистых веществ. При этом статистическими методами было выделено множество аминокислот, значимо разделяющих все изученные типы твердых природных битумов и графитов.

Ключевые слова: *природные твердые битумы, графиты, стеклоуглерод, сажа, аминокислоты, критерий Манна — Уитни, обобщенный дискриминантный анализ, деревья классификации.*

Alteration in amino acid composition of natural solid bitumens and some synthesized carbonaceous materials in the carbonization sequence

S. N. Shanina, Ye. A. Golubev, O. Ye. Amosova

Institute of Geology of Komi SC of RAS, Syktyvkar, Russia

Amino acids are important records of geochemical processes in sedimentary rocks. The knowledge about changing the composition of amino acids is important for our understanding of genetics of organic compounds in the geological records. In the presented work, compositions of amino acids in natural solid bitumens, graphites and some synthesized carbonaceous materials were investigated. We determined that the content of amino acids decreases with increasing temperature of the formation of natural carbonaceous substances. the content of aliphatic amino acids gradually increases with increasing degree of transformation in the carbonization (dehydrogenation) series, mainly due to glycine, alanine and leucine. The revealed changes in the amino acid composition of natural carbonaceous substances are associated with the genesis of the initial organic matter, as with as the content of carbonaceous matter and its interaction with the mineral component.

We showed that the selection of dominant individual amino acids without involvement of statistical methods did not allow distinguishing some types of natural carbonaceous materials. At the same time, lots of amino acids were identified by statistical methods, statistically significantly distinguishing all the studied types of solid natural bitumen and graphite.

Keywords: *natural solid bitumens; graphites; aminoacids; glassy carbon, carbon black Mann — Whitney U test; Generalized Dicriminant Analysis, Classification Trees Method.*

Введение

Твердые битумы широко распространены в природе и отличаются разнообразием химического состава и свойств. При этом их классификации в основном опираются на эмпирические вещественно-геолого-генетические характеристики, поскольку их структурные исследования затруднены атомарной и молекулярной разупорядоченностью [7, 21]. На сегодня исследователями активно используются несколько классификаций природных битумов [10, 27, 31, 33, 34]. Для диагностики углеродистого вещества в рамках этих классификаций используется совокупность признаков, включающих химические и физические свойства. Ключевую роль играет химический состав, прежде всего атомные соотношения C/O и C/H, характеризующие карбонизацию и дегидрогенизацию углеводородного вещества в ходе преобразования. Однако битумы с разными условиями залегания часто имеют сходные признаки, что затрудняет установление их генетического типа, а при средних и высоких стадиях преобразования генетические следы зачастую вообще стираются [12]. В связи с этим поиски дополнительных параметров, которые могут быть использованы как для понимания процессов образования битумов, так и для их диагностики, остаются актуальными.

В элементном составе природных твердых битумов постоянно присутствует азот, причем его содержания в подобных объектах иногда достигают нескольких процентов. Одними из важнейших азотсодержащих компонентов живого вещества и природных объ-

Для цитирования: Шанина С. Н., Голубев Е. А., Амосова О. Е. Изменение аминокислотного состава природных углеродистых веществ и некоторых синтетических аналогов в ряду карбонизации // Вестник геонаук. 2022. 8(332). С. 25—37. DOI: 10.19110/geov.2022.8.3.

For citation: Shanina S. N., Golubev Ye. A., Amosova O. Ye. Alteration in amino acid composition of natural solid bitumens and some synthesized carbonaceous materials in the carbonization sequence. Vestnik of Geosciences, 2022, 8(332), pp. 25—37, doi: 10.19110/geov.2022.8.3.

ектов являются аминокислоты (АК). Присутствие аминокислот установлено в органическом веществе многих осадочных отложений и горных пород. Их сохранение в подобных объектах связано со способностью АК входить в структуру органических веществ и образовывать устойчивые связи с минеральными компонентами. Исследования показывают, что некоторые аминокислоты могут сохраняться даже при температурах выше 300 °С [35], особенно если они входят в состав полимерных компонентов органического вещества или образуют устойчивые органоминеральные комплексы [22]. При этом термальное воздействие способствует не только распаду аминокислот (прежде всего имеющих сложное строение), но и их образованию за счет реакций вторичного синтеза [1, 17].

Ранее для твердых битумов не проводились детальные сравнительные исследования изменения аминокислотного состава в последовательности карбонизации (дегидрогенизации). Работы по этой тематике сводились к изучению высокоуглеродистых пород докембрийского возраста (шунгитов и графитов), а основной целью этих исследований являлось установление источника происхождения идентифицированных АК [22, 32]. В ходе изучения аминокислотного состава в геологических объектах нами накоплен аналитический материал для различных твердых углеродистых веществ (УВ) — от асфальтитов до шунгитов [1, 16, 17, 23]. Изучение аминокислотного состава асфальтитов, куритов [16] и шунгитов [17] показало, что аминокислоты в органических минералоидах могут быть как наследованы от исходного органического вещества, так и синтезированы в процессах разрушения и новообразования аминокислот.

Основными задачами данного исследования являлись:

– определение качественного и количественного состава аминокислот в природных твердых битумах и их синтетических аналогах и выделение в них доминирующих аминокислот;

– выявление возможного изменения аминокислотного состава с ростом степени преобразованности в ряду карбонизации и температур формирования твердых битумов, а также в зависимости от исходного источника органического вещества;

– проверка статистической значимости различий аминокислотного состава разных типов природных УВ с помощью критерия Манна — Уитни, метода «деревья классификации» и обобщенного дискриминантного анализа.

Объекты исследования

Объекты исследований — образцы из ряда карбонизации (дегидрогенизации) природных твердых битумов — асфальтиты, куриты, антраксолиты и шунгиты I разновидности, природные графиты, а также стеклоуглерод и технический углерод (сажа), которые являются структурными аналогами шунгитов и антраксолитов [29].

Образцы были разделены на группы в соответствии с их физико-химической диагностикой по классификации В. А. Успенского [10] и происхождением (табл. 1). В первую группу вошли жильные и вкрапленные асфальтиты Тимано-Печорской провинции (ТПП); во вторую — куриты ТПП; в третью — высшие антраксолиты Новой Земли и Казахстана; в четвертую — шунгиты I разновидности из Карелии; в пятую — угольные графиты Таймыра и Кольского полуострова, в шестую — образцы технического углерода (сажа) Сосногорского ГПЗ и в седьмую — синтезированный стеклоуглерод марки «СУ-2000».

Все рассмотренные асфальтиты и куриты генетически связаны с нефтями. Битумы Тимано-Печорского бассейна локализованы в эродированных сводовых поднятиях и образуют погребенные залежи под поверхностями размывов (Ижемское, Бадъельское, Войское месторождения) либо естественные выходы некрупных скоплений и проявлений битумов (Акимъельское и Нижнеомринское проявления). Данные по структуре, химическому и минералогическому составу асфальтитов и куритов ТПП приведены в работах [9, 17]. Температуры образования куритов более высокие, чем асфальтитов, и составляют 200—300 °С [5, 7, 15].

Проявления антраксолитов Новой Земли, сопряженные с сульфидным оруденением в доломитолитах и известняках среднего девона, связаны с различными типами высокотемпературной гидротермальной минерализации. Детальное описание строения и минерализации этих объектов приведено в работе [9]. Новоземельские антраксолиты относят к нафтидо-нафтоидам, в качестве источника их образования рассматриваются нефтяные углеводороды, которые находились в отложениях на пути мигрирующих гидротермальных растворов. Температуры образования антраксолитов оцениваются от ~300 °С для Павловского рудопроявления до ~350 °С за его пределами[1].

Антраксолиты золотосульфидного месторождения Бакырчик (Кызыловская зона, Восточный Казахстан) были сформированы в результате высокотемпературных гидротермальных процессов при температуре около 350 °С. Месторождение расположено в центральной части Зайсанской складчатой системы и приурочено к черносланцевой толще, в пределах которой углеродсодержащие осадочные и вулканогенно-осадочные породы подверглись динамическому и гидротермальному воздействию. Источником антраксолита послужило метаморфизованное органическое вещество сапропелевой природы [3, 8].

Условия образования шунгитов I разновидности разных проявлений Карелии существенно отличаются [11]. Шунгиты проявлений Шуньга и Чеболакша образовались в результате выжимания битумов при динамометаморфизме с заполнением межпластовых трещин. На проявлениях Максово и Зажогино образова-

[1] *Ильченко В. О.* Минералого-геохимические особенности и условия формирования полиметаллических руд Павловского месторождения: Арх. Новая Земля: Дис. … канд. геол.-мин. наук. СПб., 2004. 163 с.

[1] Ilchenko V. O. *Mineralogo-geohimicheskie osobennosti i usloviya formirovaniya polimetallicheskih rud Pavlovskogo mestorozhdeniya: Arh. Novaya Zemlya* (Mineralogical and geochemical features and conditions for the formation of polymetallic ores of the Pavlovskoye deposit: Arkh. Novaya Zemlya). D.Sc. thesis, St. Petersburg, 2004, 163 p.

Таблица 1. Характеристика образцов углеродистых веществ

Table 1. Brief characteristics of the samples

№ группы Group No.	№ обр. Sample No.	Название УВ HC Description	Местоположение и тип залегания УВ HC location and type of occurrence
1	1	асфальтит asphaltite	ТПП, Ижемское месторождение; обр. И-1, жильный TPP, Izhma deposit; sample I-1, veined
	2	«	ТПП, Ижемское месторождение; обр. Ш-19; жильный TPP, Izhma deposit; sample Sh-19; veined
	3	«	ТПП, Акимъельская площадь; обр. Ш-21; вкрапленный TPP, Akimyelskaya area; sample Sh-21; interspersed
	4	«	ТПП, р. Нижняя Омра; обр.СШ-33; вкрапленный TPP, r. Lower Omra; sample Sh-33; interspersed
	5	«	ТПП, р. Нижняя Омра; обр. СШ-61; вкрапленный TPP, r. Lower Omra; sample Sh-61; interspersed
	6	«	ТПП, р. Нижняя Омра; обр. СШ-6; вкрапленный TPP, r. Lower Omra; sample Sh-6; interspersed
	7	«	ТПП, р. Нижняя Омра; обр. СШ-34; вкрапленный TPP, r. Lower Omra; sample Sh-34; interspersed
	8	«	ТПП, р. Нижняя Омра; обр. СШ-46; вкрапленный TPP, r. Lower Omra; sample Sh-46; interspersed
	9	«	ТПП, р. Нижняя Омра; обр. СШ-53; вкрапленный TPP, r. Lower Omra; sample Sh-53; interspersed
2	10	керит kerite	ТПП, скв. Бадъель, обр. Ю-6; жильный TPP, well Badyel, sample Yu-6; veined
	11	тиокерит tiokerite	ТПП, скв. Бадъель, обр. Ю-7; жильный TPP, well Badyel, sample Yu-7; veined
	12	керит высший higher kerite	ТПП, Войское месторождение; обр. Г-28; жильный[a] TPP, Voyskoye deposit; sample G-28; residential[a]
3	13	антраксолит высший higher anthraxolite	Новая Земля, Павлово, доломитолиты за пределами рудопроявления; обр. А-9232; вкрапленный[b] Novaya Zemlya, Pavlovo, dolomitolites beyond the ore occurrence; sample A-9232; interspersed[b]
	14	«	Новая Земля, рудопроявление Перья; обр. ПР-1; вкрапленный[b] Novaya Zemlya, Perya ore occurrence; sample PR-1; interspersed[b]
	15	«	Новая Земля, рудопроявление Павлово; обр. А-5/1; вкрапленный[b] Novaya Zemlya, Pavlovo ore occurrence; sample A-5/1; interspersed[b]
	16	«	Новая Земля, рудопроявление Павлово, известняки за пределами рудопроявления; обр. А-5/2; вкрапленный[b] Novaya Zemlya, Pavlovo ore occurrence, limestones outside the ore occurrence; sample A-5/2; interspersed[b]
	17	«	Казахстан, месторождение Бакырчик; обр. ГС-1/1; вкрапленный Kazakhstan, Bakyrchik deposit; sample GS-1/1; interspersed
4	18	шунгит I shungite I	Карелия, месторождение Шуньга; обр. Г-6; жильный; на границе с вмещающей породой Karelia, Shunga deposit; sample G-6; veined; on the border with the host rock
	19	«	Карелия, месторождение Шуньга; обр. Г-27; жильный Karelia, Shunga deposit; sample G-27; veined
	20	«	Карелия, месторождение Нигозеро; обр. Г-2; вкрапленный Karelia, Nigozero deposit; sample G-2; interspersed
	21	«	Карелия, месторождение Максово; обр. Г-7; жильный Karelia, Maksovo deposit; sample G-7; veined
	22	«	Карелия, месторождение Зажогино; обр. Г-21; вкрапленный Karelia, the Zazhogino deposit; sample G-21; interspersed
	23	«	Карелия, месторождение Чеболакша (берег); обр. Г-18; жильный Karelia, Chebolaksha deposit (shore); sample G-18; veined
	24	«	Карелия, месторождение Чеболакша (из под воды); обр. Г-20; — жильный Karelia, Chebolaksha deposit (under water); sample G-20; veined

Продолжение таблицы 1
Table 1 continued

№ группы Group No.	№ обр. Sample No.	Описание УВ HC Description	Местоположение и тип залегания УВ HC location and type of occurrence
5	25	графит graphite	полуостров Таймыр, месторождение Сэрэген; обр. СР-2[c] Taimyr Peninsula, Seregen deposit; sample SR-2[c]
	26	«	полуостров Таймыр, месторождение Сэрэген; обр. СР-4[c] Taimyr Peninsula, Seregen deposit; sample SR-4[c]
	27	«	Кольский полуостров, проявление Петспакша; обр. М-1/2[c] Kola Peninsula, Petspaksha occurrence; sample M-1/2[c]
6	28	сажа soot	Сосногорский ГПЗ, обр. Ю-3; канальная Sosnogorsk GPP, sample Yu-3; canal
	29	«	Сосногорский ГПЗ, обр. Ю-4; печная Sosnogorsk GPP, sample Yu-4; oven
7	30	стеклоуглерод glass carbon	Новочеркасский ЭЗ, марка «СУ-2000», обр. Ст-1 Novocherkassk EP, brand SU-2000, sample St-1

Примечание. ТПП — Тимано-Печорская провинция; ГПЗ — газоперерабатывающий завод; ЭЗ — электродный завод. Образцы предоставлены: a — О. В. Мартиросян, b — В. О. Ильченко, c — Т. Г. Шумиловой.

Note. TPP — Timan-Pechora province; GPP — gas processing plant; EP — electrode plant. Samples provided by: a — O. V. Martirosyan, b — V. O. Ilchenko, c — T. G. Shumilova.

ние шунгитов связано с термальным возгоном на контакте с вулканической интрузией, причем шунгиты Зажогино были затем переотложены в кварц-хлорит-альбитовой жиле. Высокоуглеродистый шунгит проявления Нигозеро сформировался в результате высвобождения миграционного органического вещества из ловушек (трещин, полостей), вскрывавшихся после разрушения шунгитоносных пород, и его переотложения в составе терригенного материала [11]. В качестве исходного вещества шунгитового углерода Карелии чаще всего рассматриваются метаморфизованные сапропелевые водоросли [12]. Температуры формирования высокоуглеродистых шунгитов — от 330 °С для Шуньги до 550—600 °С для Максово и Зажогино [4, 11]. Причинами отсутствия полноценной графитизации шунгитов при довольно высоких температурах их образования являются недостаточное давление и влияние примесей [11]. В частности, полноценный рост графитовых кристаллитов мог быть остановлен на стадии наноразмерных стопок оксидированием краев графеновых сеток, что блокировало краевые углеродные атомы и препятствовало формированию больших по размеру фрагментов графеновых стопок и в дальнейшем графита [18]. Подтверждением этой гипотезы является относительно высокое содержание кислорода в шунгитах.

Изученные асфальтиты из гипергенной последовательности карбонизации (дегидрогенизации) образуются из нефти при гидротермальном нагреве и представляют собой нафтиды. Кериты и антраксолиты — представители метаморфической последовательности карбонизации (дегидрогенизации) с повышенным содержанием углерода в сравнении с асфальтитами. Изученные кериты являются нафтидами, а источник высших антраксолитов либо преобразованное нефтяное вещество (нафтидо-нафтоид), либо сапропелевое органическое вещество. При этом образование новоземельских высших антраксолитов происходило при сравнительно более низких температурах гидротерм, а карельских — при более высоких температурах зеленосланцевого метаморфизма и вулканических интрузий.

Графиты полуострова Таймыр образовались из углей в результате контактового метаморфизма, минимальная температура формирования графитовой фазы — 550 °С[2] [19]. Графит проявления Петспакша (Кольский п-ов, Лапландский пояс) сформирован на стадии раннепротерозойского метаморфизма и имеет метасоматический генезис [2]. Предполагается, что источником углерода в метасоматитах частично являлось первичное органическое вещество пород, при решающем вкладе глубинного высококислотного флюида. Температуры формирования пород в Лапландском поясе составляют около 600 °С при давлении 450—550 МПа.

Методика получения технического углерода на Сосногорском ГПЗ и его структурно-вещественные характеристики подробно описаны [6]. При канальном методе получения технического углерода термическое разложение природного газа происходит при температуре около 800—900 °С, при печном методе газовоздушная смесь разогревается до 1200—1250 °С.

Стеклоуглерод марки СУ-2000 получен путем карбонизации сетчатых полимеров — отверждения, пиролиза и высокотемпературной обработки при температуре 2000 °С [14]. Сетчатые полимеры представляют собой термореактивные смолы на основе фурилового спирта, который является производным фурфурола, получаемого при кислотно-термической обработке различных сельскохозяйственных отходов и древесины.

[2] *Вялов В. И.* Петрология антрацитов и угольных графитов: Дис. … докт. геол-мин. наук. Ростов н/Д, 1999. 307 с.
[2] Vyalov V. I. *Petrologiya antracitov i ugolnyh grafitov* (Petrology of anthracites and coal graphites), D. Sc. thesis, Rostov-on-Don, 1999, 307 p.

Методы исследования

Идентификация и определение содержания аминокислот в образцах выполнены на газовом хроматографе GC-17A (Shimadzu, капиллярная колонка Chirasil-L-Val). Для извлечения аминокислот из образцов применяли кислотный гидролиз в 6М HCl при 105 °С в течение 12 часов. Выделенные из гидролизата аминокислоты очищали от примесей и переводили в N-пентафторпропионовые изопропиловые эфиры соответствующих аминокислот. Определялись содержания D- и L-форм 14 аминокислот (аланин — Ala, валин — Val, глицин — Gly, изолейцин — Ile, лейцин — Leu, аспарагиновая кислота — Asp, глутаминовая кислота — Glu, треонин — Thr, серин — Ser, фенилаланин — Phe, тирозин — Tyr, пролин — Pro, лизин — Lys, метионин — Met). Подробно методика изложена в работе [17].

Статистическая обработка данных проведена с использованием программы Statistica 6.0. Статистический анализ проводился по абсолютным содержаниям 14 аминокислот. Использовался заданный уровень значимости 0.05. Критериями Краскела — Уоллиса и Манна — Уитни показаны различия природных углеродистых веществ по аминокислотному составу. Для выявления информативных аминокислот и построения по ним модели классификации природных углеродистых веществ были использованы непараметрические методы — обобщенный дискриминантный анализ (ОДА) и деревья классификации. Использование непараметрических статистических критериев и методов анализа данных обусловлено малыми объёмами выборок образцов разных групп природных углеродистых веществ. Статистический анализ был применен только для пяти природных групп углеродистых веществ. Стеклоуглерод и технический углерод были исключены из анализа ввиду недостаточного количества образцов.

Результаты и их обсуждение

Качественный и количественный состав аминокислот

Наибольший разброс в содержании аминокислот установлен для асфальтитов (табл. 2). Причем в асфальтитах, вкрапленных в известняках, содержания аминокислот на порядок выше (0.21—0.88 мг/г образца), чем в образцах, заполняющих пустоты и трещины (0.04—0.06 мг/г). В керитах и антраксолитах содержания аминокислот меняются в пределах от 0.02 до 0.10 мг/г; в шунгитах I разновидности, графитах и стеклоуглероде они чуть меньше и составляют 0.02—0.07 мг/г. Наиболее низкие содержания аминокислот установлены в техническом углероде (менее 0.01 мг/г).

Ранее на примере шунгитов I разновидности было показано, что с ростом температуры формирования шунгитового вещества происходит снижение содержания аминокислот, что свидетельствует о разрушении АК под действием высоких температур [17]. Так, для образцов месторождений Максово и Чеболакша, на углеродное вещество которых температурное воздействие достигало 500—600 °С, характерны самые низкие содержания аминокислот среди всех изученных шунгитов I разновидности.

В асфальтитах среди индивидуальных аминокислот повышенные содержания установлены для серина, глицина, глутаминовой кислоты и аланина. В керитах доминируют серин, глицин, глутаминовая кислота и фенилаланин. Образец тиокерита отличается появлением метионина — аминокислоты, содержащей серу.

В высших антраксолитах и шунгитах I разновидности более половины аминокислотного состава приходится на аминокислоты с алифатическими группами (глицин, аланин и лейцин), причем основная доля этих АК — новообразованные [17]. Также повышенные содержания АК характерны для серина и глутаминовой кислоты. Среди шунгитов I разновидности наиболее «специфический» состав АК установлен для переотложенного антраксолита месторождения Нигозеро, где преобладают аминокислоты с алифатическими и кислыми группами, резко увеличивается содержание пролина (до 10 %).

Ранее было показано, что основная часть АК в шунгитах образована при трансформации исходных аминокислот, а также за счет синтеза из газообразных продуктов в условиях повышенных температур формирования пород. В меньшей степени на аминокислотный состав повлияла контаминация шунгитового вещества с современными микроорганизмами. И только несколько аминокислот преимущественно простого строения, вероятно, унаследованы от исходного органического вещества шунгитовых пород [17].

В угольных графитах, как и в стеклоуглероде, доля алифатических аминокислот продолжает расти. От природных твердых битумов графиты и стеклоуглерод отличаются отсутствием или крайне низкими содержаниями АК с кислыми группами (аспарагиновая, глутаминовая кислоты) и высокой долей гидроксильных аминокислот (серин). Среди аминокислот доминируют глицин, аланин, лейцин и серин. Скорее всего, такой состав АК связан не только с высокими температурами образования этих соединений, но и с отличным от природных битумов первичным источником ОВ, основную долю которого составляло гумусовое вещество. Несмотря на то, что стеклоуглерод был получен в ходе химического синтеза, исходным материалом для него также служило растительное вещество, что, возможно, и объясняет присутствие в нем большого спектра аминокислот.

В техническом углероде было обнаружено только три аминокислоты: глицин, аланин и лейцин. Все они относятся к самым простым алифатическим аминокислотам и, вероятно, являются побочными продуктами, образующимися при термическом разложении природного газа.

В образцах установлено преобладание L-форм аминокислот (табл. 2), что подтверждает данные ранее проведенных исследований [17, 22, 32]. При этом показано, что преобладание L-форм аминокислот в высокопреобразованных природных объектах не является доказательством загрязнения образца современными микроорганизмами и что степень рацемизации аминокислот в природных объектах в значительной степени зависит от окружающей обстановки, в которой сохранялись аминокислоты [22]. Существуют экспериментальные работы, которые подтверждают отсутствие процессов рацемизации аминокислот при их взаимодействии с минеральной поверхностью [24, 25]. Кроме того, L-аминокислоты более склонны к по-

Таблица 2. Геохимическая характеристика изученных образцов
Table 2. The content of amino acids in the studied substances

№ группы Group No.	№ образца Sample No.	Содержание, % Content, %		D/L АК	Содержание, мк/г образца / Content, mk/g of sample														∑АК, мг/г ∑АА, mg/g
		C	N		Ala	Val	Gly	Ile	Leu	Asp	Glu	Thr	Ser	Phe	Tyr	Pro	Lys	Met	
1	1	76.3	0.9	—	5.2	2.4	9.5	0.1	1.6	1.4	2.6	н.о.	5.8	0.9	2.2	3.1	0.6	н.о.	0.035
	2	81.0	1.0	0.017	5.6	1.8	10.3	н.о.	4.5	3.3	6.9	н.о.	9.7	2.6	3.2	3.2	0.3	н.о.	0.051
	3	84.2	0.8	0.047	41.5	28.1	82.8	21.5	69.7	63.3	104	24.0	23.1	24.8	5.3	52.3	1.4	н.о.	0.541
	4	61.9	0.5	0.025	74.7	51.7	86.7	н.о.	58.7	60.2	71.0	1.3	43.7	41.0	6.9	47.3	4.8	3.3	0.551
	5	54.7	0.8	0.017	19.9	19.0	43.0	н.о.	19.2	19.1	22.7	н.о.	31.6	15.4	3.9	13.4	9.5	н.о.	0.216
	6	54.6	0.4	0.026	56.1	61.6	88.2	н.о.	58.1	93.3	76.1	н.о.	39.5	50.8	11.2	49.8	5.5	н.о.	0.590
	7	61.7	0.5	0.019	94.6	98.5	141	н.о.	90.3	98.7	122	0.4	75.9	107	10.3	59.8	6.4	н.о.	0.905
	8	60.3	0.6	0.037	90.6	32.3	88.8	12.1	58.2	123	109	39.9	65.4	28.9	24.0	49.0	25.9	н.о.	0.747
	9	74.0	0.4	0.027	27.7	8.2	39.2	4.5	15.1	28.9	25.9	13.0	47.4	9.3	н.о.	10.0	н.о.	н.о.	0.229
2	10	51.1	0.7	0.014	2.0	1.8	4.6	н.о.	2.5	2.1	6.2	0.1	3.8	2.6	0.8	2.1	0.1	н.о.	0.028
	11	45.3	0.5	0.017	1.3	1.1	3.9	0.3	1.8	1.3	3.3	0.1	2.8	3.2	1.3	1.3	0.8	0.7	0.023
	12	86.1	2.2	—	8.9	2.6	19.6	н.о.	3.7	7.3	12.8	н.о.	23.6	6.3	1.8	4.6	5.0	н.о.	0.096
3	13	92.5	2.1	0.006	3.3	1.4	8.2	н.о.	3.8	2.5	4.5	н.о.	5.9	1.0	н.о.	2.1	0.2	н.о.	0.032
	14	93.7	1.9	0.008	3.9	2.8	14.6	н.о.	10.1	9.4	24.6	0.2	10.5	1.3	0.8	4.4	0.3	0.7	0.083
	15	89.3	2.6	0.015	3.4	0.1	7.5	н.о.	3.4	2.7	5.0	0.2	6.0	0.7	1.0	2.5	0.3	н.о.	0.032
	16	91.2	2.3	0.015	7.4	1.8	8.7	н.о.	11.7	2.5	7.6	0.2	5.6	2.1	1.2	3.3	1.2	0.7	0.054
	17	85.3	2.7	0.007	4.2	0.1	9.2	н.о.	4.1	1.6	3.2	0.3	н.о.	1.4	0.5	1.9	0.4	0.8	0.028
4	18	90,5	1.8	—	3.8	2.2	10.4	1.6	5.6	2.2	2.3	1.5	15.2	1.3	н.о.	1.6	н.о.	н.о.	0.047
	19	90.3	2	—	3.1	1.1	6.7	н.о.	1.7	2.3	3.1	н.о.	6.7	0.7	н.о.	1.5	н.о.	н.о.	0.036
	20	89.3	2.1	0.006	8.6	2.9	11.7	1.6	5.1	6.0	8.6	3.0	7.4	0.6	0.6	6.4	1.5	н.о.	0.064
	21	96.4	0.6	—	3.4	1.7	5.8	0.6	1.6	0.8	1.5	н.о.	8.2	0.6	0.2	0.5	0.4	н.о.	0.023
	22	91.5	1.7	—	8.4	2.1	12.2	2.3	7.0	3.8	6.0	2.1	10.0	1.8	н.о.	5.2	н.о.	н.о.	0.060
	23	94.2	1.2	—	3.2	1.1	7.8	0.5	3.5	1.5	4.6	0.3	3.4	0.9	н.о.	2.4	н.о.	н.о.	0.029
	24	93.5	1.4	—	2.9	1.0	6.6	0.1	2.0	0.9	3.5	1.4	2.3	0.6	н.о.	1.9	н.о.	н.о.	0.025
5	25	98.2	0.5	0.052	2.1	1.9	5.0	0.5	3.7	0.2	н.о.	0.4	7.9	1.7	н.о.	0.4	0.1	н.о.	0.023
	26	98.6	0.5	0.067	12.4	3.0	16.7	0.3	11.0	0.3	0	0.9	20.5	5.4	н.о.	0.2	1.6	н.о.	0.072
	27	97.3	0.4	—	5.5	1.4	6.2	0.7	4.3	н.о.	н.о.	0.5	8.8	2.1	0.9	0.9	2.5	н.о.	0.033
6	28	94.2	не опр.	—	2.7	н.о.	4.6	н.о.	0.6	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.007
	29	93.5	не опр.	—	6.2	н.о.	6.0	н.о.	0.8	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.009
7	30	99.1	0.2	—	2.5	2.1	8.3	7.0	6.0	0.2	н.о.	0.9	15.3	1.4	0.5	1.3	0.2	н.о.	0.045

Примечание. «н. о.» — аминокислота не обнаружена, ∑АК — общее содержание аминокислот, D — формы отсутствуют, «не опр.» — не определялось.
Note. «н. о.» — amino acid not found, ∑АА — total content of amino acids, D — forms absent, «не опр.» — not defined.

лимеризации на поверхности минералов, в том числе на силикатах, чем D-формы [26, 36].

Таким образом, результаты исследования аминокислотного состава ожидаемо показали резкое отличие природных битумов и графита от технического углерода. С ростом температуры формирования углеродистых веществ растет содержание алифатических аминокислот, в основном за счет глицина, аланина и лейцина. Различия в составе аминокислот рассмотренных углеродистых веществ зависят прежде всего от соотношения в образцах углеродистого вещества и минеральной составляющей. Хорошо заметно, что в УВ с высокой долей углерода, образованных при температурах около 350 °С и выше, уменьшаются содержания кислых аминокислот при росте количества гидроксильных. Можно предположить, что на состав АК углеродистых веществ оказывает влияние и исходный состав органического вещества. Так, в шунгитах I разновидности, сформированных за счет сапропелевого ОВ, доля кислых аминокислот значительно выше, чем в веществах с гумусовым исходным материалом (угольные графиты).

Однако только по доминирующим аминокислотам невозможно наглядно отличить асфальтиты от керитов, высшие антраксолиты от шунгитов, а природные графиты от синтетического стеклоуглерода. В связи с этим нами была проведена оценка различий аминокислотного состава углеродистых веществ методами статистического анализа.

Статистический анализ аминокислотного состава

Критерии Краскела — Уоллиса и Манна — Уитни

Критерием Краскела — Уоллиса выявлены статистически значимые ($p < 0.05$) различия между пятью группами природных углеродистых веществ по содержаниям аминокислот Ala ($H = 13.61$, $p = 0.009$), Val ($H = 13.62$, $p = 0.009$), Gly ($H = 13.19$, $p = 0.010$), Leu ($H = 10.63$, $p = 0.031$), Asp (15.78, $p = 0.003$), Glu ($H = 15.66$, $p = 0.004$), Ser ($H = 11.92$, $p = 0.018$), Phe ($H = 17.67$, $p = 0.001$), Tyr ($H = 16.52$, $p = 0.002$), Pro ($H = 16.95$, $p = 0.002$), Lys ($H = 9.64$, $p = 0.047$). Попарные сравнения пяти групп критерием Манна — Уитни с новым, пересчитанным критическим уровнем значимости 0.0051 показали, что ни одна аминокислота не различает попарно все исследуемые группы природных углеродистых веществ (табл. 3). Однако статистически значимые различия ($p < 0.0051$) выявлены между асфальтитами и антраксолитами — по Ala, Val, Gly; между асфальтитами и шунгитами — по Ala, Val, Gly, Glu, Phe, Tyr, Pro. Попарное сравнение, выполненное для каждой группы природных углеродистых веществ с остальными четырьмя группами с новым, пересчитанным критическим уровнем значимости 0.0127, выявило следующие различия в содержаниях аминокислот. Асфальтиты статистически значимо отличаются от антраксолитов (по Ala, Val, Gly, Ser, Phe, Tyr, Pro), шунгитов (по Ala, Val, Gly, Asp, Glu, Ser, Phe, Tyr, Pro, Lys), угольных графитов (по Asp, Glu, Pro) и не имеют значимых отличий от керитов при попарном сравнении. Кериты не отличаются статистически значимо от других групп природных углеродистых веществ по аминокислотному составу на основании результатов их попарного сравнения с другими группами. Антраксолиты, шунгиты, угольные графиты имеют различия с асфальтитами, каждый по своему набору аминокислот (перечислены выше), при этом антраксолиты и шунгиты отличаются между собой по содержанию изолейцина. Тем не менее при парном сравнении все группы, за исключением пары «кериты — угольные графиты», имеют статистически значимые различия (для уровня значимости 0.05). Согласно достигнутым значениям двухстороннего уровня значимости эти две группы не имеют различий ни по одной аминокислоте, хотя для одностороннего p значимые различия есть по содержаниям нескольких аминокислот. Возможно, это связано с малым количеством образцов в выборках этих групп.

Обобщенный дискриминантный анализ

В данной работе применен обобщенный дискриминантный анализ (ОДА), поскольку исходные требования использования классического дискриминантного анализа, в частности требование нормального распределения [13], для аминокислот не выполняются.

С помощью ОДА установлено, что все изученные нами пять групп УВ различаются по аминокислотному составу. Наилучшая модель дискриминации природных углеродсодержащих материалов была получена методом «пошаговый с исключением», проведенным по абсолютным содержаниям (мг/г) 10 аминокислот Val, Gly, Ile, Leu, Asp, Glu, Ser, Phe, Tyr, Pro и их парным взаимодействиям, взятым в качестве исходных дискриминантных переменных. Во множество предикторов модели дискриминации вошли Gly, Ile, Leu, Phe, Tyr, Pro, Val*Gly, Val*Ile, Gly*Ile, Gly*Leu, Ile*Leu, Val*Asp, Gly*Asp, Leu*Asp, Val*Glu, Leu*Glu, Asp*Glu, Asp*Ser, Phe*Tyr. По ним дискриминация между группами природных углеродсодержащих материалов высоко статистически значима (статистика лямбда Уилкса = 2.45E-7 при уровне значимости p = 6.1E-15). Выявлено, что Gly, Ile, Val*Gly являются самыми сильными идентификаторами принадлежности образцов к асфальтитам. Аминокислота Phe является единственным определяющим признаком отнесения к керитам. Leu, Val*Asp, Val*Glu — наиболее информативные признаки принадлежности к шунгитам. Для угольных графитов определяющее значение имеют взаимодействия пар аминокислот Ile*Leu и Asp*Glu. Первостепенное влияние на принадлежность образцов к асфальтитам, шунгитам и угольным графитам имеет аминокислота Tyr. Взаимодействия пар аминокислот Leu*Glu и Phe*Tyr наиболее информативны для шунгитов и угольных графитов. При этом ни одна из аминокислот и ни одно их парное произведение не являются определяющими признаками в установлении принадлежности образцов к антраксолитам.

Согласно Хи-квадрат-критерию для удалённых корней, первые три канонических корня (дискриминантные функции) статистически значимы. Это позволяет уменьшить размерность пространства исходных данных с 14 определяемых аминокислот до 3 статистически значимых канонических корня с максимальным сохранением информации о различии-сходстве образцов разных типов углеродсодержащих веществ.

На рисунке 1, а фигуративными точками показано геометрическое расположение групп углеродистых

Таблица 3. Результаты расчета критерия Манна — Уитни для сравнения содержаний аминокислот в образцах разных групп природных УВ

Table 3. Results of Mann — Whitney test calculation for comparison of contents of amino acids in the samples of various natural HC groups

Амино-кислота Amino acid	Сравниваемые группы природных УВ / Compared groups of natural HC																	
	1 (n_1 = 9) и/and 2 (n_2 = 3)		1 (n_1 = 9) и/and 3 (n_2 = 5)		1 (n_1 = 9) и/and 4 (n_2 = 7)		1 (n_1 = 9) и/and 5 (n_2 = 3)		2 (n_1 = 3) и/and 3 (n_2 = 5)		2 (n_1 = 3) и/and 4 (n_2 = 7)		3 (n_1 = 5) и/and 4 (n_2 = 7)		3 (n_1 = 5) и/and 5 (n_2 = 3)		4 (n_1 = 7) и/and 5 (n_2 = 3)	
	U	p	U	p	U	p	U	p	U	p	U	p	U	p	U	p	U	p
Ala	2.0	0.036	2.0	0.004	4.0	0.0021	3.0	0.064	5.0	0.571	7.0	0.517	14.00	0.639	6.0	0.786	9.0	0.833
Val	2.5	0.036	2.5	0.004	4.0	0.002	3.0	0.064	5.5	0.571	8.5	0.666	13.0	0.530	3.5	0.250	7.0	0.517
Gly	2.0	0.036	2.0	0.004	6.0	0.005	2.0	0.036	5.0	0.571	7.0	0.517	13.0	0.530	5.0	0.571	8.0	0.667
Ile	11.0	0.727	12.5	0.190	25.0	0.536	9.0	0.482	5.0	0.571	3.0	0.117	2.5	0.010	0.0	0.036	8.0	0.667
Leu	3.0	0.064	7.0	0.042	10.0	0.023	4.0	0.100	1.0	0.071	9.0	0.833	10.0	0.268	1.0	0.071	6.0	0.383
Asp	3.0	0.064	6.0	0.029	7.0	0.008	0.0	0.009	5.0	0.571	9.0	0.833	10.0	0.268	0.0	0.036	0.0	0.017
Glu	4.0	0.100	8.0	0.060	6.0	0.005	0.0	0.009	7.0	1.000	5.0	0.267	10.0	0.268	0.0	0.036	0.0	0.017
Thr	10.0	0.600	18.0	0.606	31.0	1.000	12.0	0.864	2.5	0.143	5.0	0.267	9.0	0.202	0.0	0.036	9.0	0.833
Ser	3.0	0.064	4.0	0.012	7.0	0.008	4.0	0.100	7.0	1.000	10.0	1.000	12.0	0.432	2.0	0.143	5.0	0.267
Phe	5.5	0.145	4.0	0.012	2.5	0.0007	4.0	0.100	0.0	0.036	0.0	0.017	8.5	0.149	1.5	0.071	1.0	0.033
Tyr	3.0	0.064	4.5	0.012	4.5	0.002	2.0	0.036	2.5	0.143	0.0	0.017	5.5	0.048	4.0	0.393	9.0	0.833
Pro	2.0	0.036	4.0	0.012	4.0	0.002	0.0	0.009	6.5	0.786	10.0	1.000	13.0	0.530	0.0	0.036	1.0	0.033
Lys	9.0	0.482	9.0	0.083	8.5	0.012	9.0	0.482	6.0	0.786	3.0	0.117	8.0	0.149	5.0	0.571	2.0	0.067
Met	11.0	0.727	13.0	0.240	28.0	0.758	12.0	0.864	5.0	0.571	7.0	0.517	7.0	0.106	3.0	0.250	10.5	1.000*

Примечание. 1 — асфальтиты, 2 — кериты, 3 — антраксолиты, 4 — шунгиты, 5 — угольные графиты, n_1, n_2 — количество образцов каждой группы; U — значение критерия Манна — Уитни; p — двухсторонний точный достигнутый уровень значимости. * — приведено значение одностороннего достигнутого уровня значимости *p*.

Note. 1 — asphaltites, 2 — kerites, 3 — anthraxolites, 4 — shungites, 5 — coal graphites, n_1, n_2 — the number of samples of each group; U — value of the Mann — Whitney test; p — two-sided exact level of significance achieved. * — the value of the one-sided achieved significance level *p* is given.

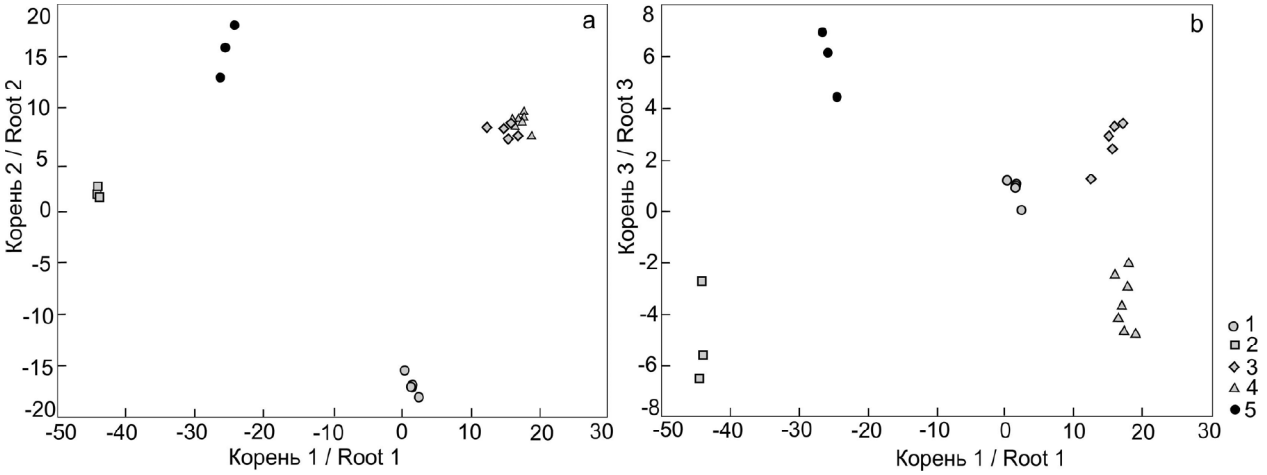


Рис. 1. Расположение образцов на плоскости, задаваемой — дискриминантными функциями — (каноническими корнями) 1 и 2 (a) и 1 и 3 (b). 1 — асфальтиты, 2 — кериты, 3 — антраксолиты, 4 — шунгиты, 5 — угольные графиты

Fig. 1. Location of the samples on the planes defined by the discriminant functions: 1 and 2 (a) and 1 and 3 (b). 1 — asphaltite, 2 — kerite, 3 — anthraxolite, 4 — shungite, 5 — coal graphite

веществ относительно друг друга на координатной плоскости канонических корней (дискриминантных функций) 1 и 2. Видно, что образцы различных групп четко отделяются друг от друга. Обе дискриминантные функции вносят свой вклад в различение групп углеродсодержащих материалов. ДФ1 в наибольшей степени влияет на классификацию керитов, ДФ2 — асфальтитов. Однако обе эти функции не различают чётко антраксолиты и шунгиты. Их хорошо разделяет дискриминантная функция 3 (рис. 1, b). Наибольший вклад ДФ3 вносит в классификацию угольных графитов. Однако на ДФ 3 приходится всего лишь 2 % всей дискриминирующей мощности, тогда как на ДФ1 и ДФ2 — 71 и 27 % соответственно. И хотя полученная модель дискриминации показала 100 % правильную классификацию образцов и апостериорные вероятности принадлежности образцов своей группе (с равными априорными вероятностями) высоки — от 0.999998 до 1.0, тем не менее оценки квадратов расстояний Махаланобиса указали на сходство между антраксолитами и шунгитами: между этими группами самое маленькое расстояние и оно не является статистически значимым ($F = 1.45$, $p = 0.392$). Однако, согласно критерию Манна — Уитни, антраксолиты статистически значимо отличаются от шунгитов (при их парном сравнении) по содержаниям двух аминокислот — Tyr и Ile: в антраксолитах содержания Tyr выше и отсутствует Ile. Расстояния Махаланобиса между остальными парами групп образцов заметно больше, и они статистически значимы. Наиболее сильно по ним отличаются кериты от антраксолитов и шунгитов.

Поскольку построенная модель дискриминации недостаточно хорошо разделяет образцы антраксолитов и шунгитов, то для них была построена своя модель дискриминации. Она была получена методом «пошаговый с исключением» с входными данными по 13 аминокислотам (без Met) и их парным взаимодействиям. В результате в модель дискриминации вошли предикторы Gly, Ile, Tyr, Gly*Tyr. По ним дискриминация между шунгитами и антраксолитами статистически значима (статистика лямбда Уилкса = 0.084 при уровне значимости $p = 0.0005$). Наибольший вклад в единственную дискриминантную функцию вносит произведение пар аминокислот Gly*Tyr. Расстояние Махаланобиса статистически значимо ($F = 19.125$, $p = 0.0007$). Апостериорные вероятности (с равными априорными вероятностями) варьируют от 0.9996 до 1.0. На рис. 2 фигуративными точками показано геометрическое расположение образцов антраксолитов и шунгитов относительно друг друга на оси дискриминантной функции. Видно, что образцы этих двух типов четко отделяются друг от друга.

Можно заметить, что не все аминокислоты, имеющие максимальные концентрации, вошли во множество информативных аминокислот, выделенное обобщенным дискриминантным анализом. Таким образом, ОДА позволяет выявлять множество аминокислот, по совокупности которых статистически значимо различаются образцы различных групп УВ.

Деревья классификации

Для выявления информативных аминокислот и построения по ним модели классификации углеродистых веществ был использован ещё один непараметрический метод — *деревья классификации* [32]. Построенное дерево классификации (рис. 3) показало 100 % правильную классификацию образцов по содер-



Рис. 2. Расположение образцов антраксолитов и шунгитов относительно друг друга на оси дискриминантной функции (канонического корня). Обозначения см. на рис. 1

Fig. 2. Location of anthraxolites and shungites relative to each other on the axis of the discriminant function. See legend in Fig. 1

жаниям аминокислот. Наиболее информативными аминокислотами, по которым построено дерево классификации, являются Tyr, Phe, Ile, Glu, Leu. Каждая из них статистически значимо ($p < 0.05$) различает некоторые пары типов углеродистых веществ согласно критерию Манна — Уитни (табл. 3), и все они входят в модель дискриминации, полученную обобщенным дискриминантным анализом.

Возможность использования классификации по аминокислотному составу природных углеродистых веществ была проверена на образце высшего керита (Ижемский район), который не был использован при статистической обработке данных. Обе модели классификации, полученные методами *деревья классификации* и ОДА, тоже отнесли этот образец к керитам.

Отметим, что полученные результаты демонстрируют возможности статистических методов для использования аминокислот в дискриминационных моделях углеродистых веществ. Однако в связи с малыми объемами выборок групп природных углеродистых веществ полученные числовые оценки классификационных признаков не являются достаточно устойчивыми и не могут рассматриваться как базовые при классификации новых образцов.

Заключение

Физико-химические процессы формирования природных твердых битумов, графитов и их синтетических аналогов не только определяют структурные и вещественные особенности углеродистых веществ, но и оказывают влияние на их аминокислотный состав.

Установлено, что с ростом температуры формирования природных углеродистых веществ происходит снижение содержания аминокислот. Исследования показали значительные отличия аминокислотного состава природных битумов от технического углерода. С ростом степени преобразованности в ряду карбонизации (дегидрогенизации) происходит постепенное увеличение содержания алифатических аминокислот, в основном за счет глицина, аланина и лейцина. Выявленные изменения аминокислотного состава природных углеродистых веществ связаны с генезисом исходного ОВ, а также с соотношением в них долей углеродистого вещества и минеральной составляющей. В УВ, сформированных за счет сапропелевого ОВ, доля кислых аминокислот значительно выше, чем в веществах с преимущественно гумусовым исходным материалом.

Примененные статистические методы показали, что отдельные типы твердых битумов, выделенные в соответствии с классификацией В. А. Успенского, отличаются также и по содержаниям аминокислот. Критерием Манна — Уитни выявлены различия по составу аминокислот (Ala, Val, Gly, Ile, Asp, Glu, Ser, Phe, Tyr, Pro, Lys) между некоторыми группами природных углеродистых веществ при попарных сравнениях каждой группы с остальными. Применение многомерных методов классификации — *деревьев классификации* и обобщенного дискриминантного анализа — позволило выявить информативные аминокислоты и построить по ним модели дискриминации. Несмотря на абсолютно разные подходы построения моделей дискриминации этими двумя методами, информативные аминокислоты (Leu, Glu, Phe, Tyr, Ile), выявленные методом *деревья классификации*, являются частью множества информативных аминокислот (Val, Gly, Ile, Leu, Asp, Glu, Ser, Phe, Tyr, Pro), определенных ОДА, и обе полученные модели чётко разделяют все группы углеродистых веществ. Поэтому анализ аминокислотного состава может быть использован в качестве дополнения к основным физико-химическим методам классификации природных углеродсодержащих материалов, особенно природных битумов, а также для уточнения классификации образцов, которые трудно диагностировать традиционными методами.

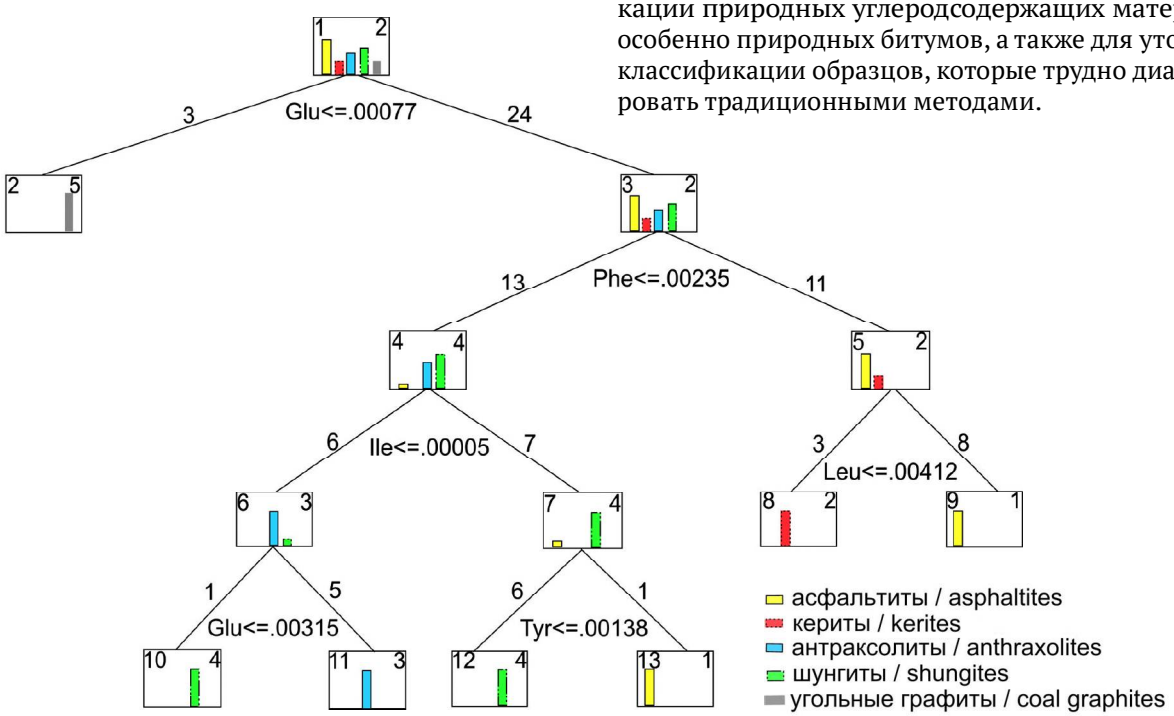


Рис. 3. Граф дерева классификации образцов углеродистых веществ по составу 14 аминокислот (априорные вероятности равные)

Fig. 3. The graph of classification tree of carbonaceous substances on composition of 14 amino acids (a priori probabilities equal)

Литература

1. *Анищенко Л. А., Шанина С. Н.* Аминокислоты в природных объектах Тимано-Печорского бассейна // Происхождение биосферы и коэволюция минерального и биологического миров / Под ред. Н. П. Юшкина и др. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2007. С. 95—116.

2. *Астафьев Б. Ю., Войнова О. А., Лохов К. И., Матуков Д. И., Прасолов Э. М., Прилепский Э. Б., Богомолов Е. С.* Возраст и генезис раннедокембрийской графитовой минерализации Лапландского пояса (Кольский полуостров) // Отечественная геология. 2006. № 4. С. 75—82.

3. *Глебашев С. Г., Игнатьев С. В., Ковязин А. Н.* Формирование и размещение шунгитовых пород Кызыловской зоны (Восточный Казахстан) // Советская геология. 1989. № 1. С. 33—42.

4. *Голубев Е. А., Филиппов В. Н.* Микроминеральные фазы в высокоуглеродистых шунгитах Карелии // Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества / Под ред. Н. П. Юшкина, А. М. Асхабова, В. И. Ракина. СПб.: Наука, 2005. С. 337—353.

5. *Клубов Б. А.* Принципиальная модель образования твердых битумов // Конденсированное некристаллическое состояние вещества земной коры / Под ред. Н. П. Юшкина. СПб.: Наука, 1995. С. 77—83.

6. *Ковалева О. В.* Технический углерод Сосногорского ГПЗ // Вестник ИГ Коми НЦ, 2010. № 4. С. 19—22.

7. *Мартиросян О. В.* Факторы и механизмы структурной эволюции органических минералов и минералоидов. Екатеринбург: УрО РАН, 2012. 241 с.

8. *Марченко Л. Г., Шиповалов Ю. В., Ищенко В. В.* Метасоматические критерии оценки перспектив оруденения в терригенно-углеродистых формациях // Тр. Ин-та геологии и геофизики СОАН СССР. 1982. Т. 505. С. 78—80.

9. *Силаев В. И., Ильченко В. О., Лютоев В. П., Филиппов В. Н., Голубев Е. А., Ковалева О. В.* Аутигенная псевдоминерализация в антраксолите // Проблемы геологии и минералогии / Под ред. А. М. Пыстина. Сыктывкар: Геопринт, 2006. С. 283—314.

10. *Успенский В. А., Радченко О. А., Глебовская Е. А.* Основы генетической классификации битумов // Труды ВНИГРИ. 1964. Т. 230. 266 с.

11. *Филиппов М. М.* Шунгитоносные породы Онежской структуры. Петрозаводск: Изд-во Карельского НЦ РАН, 2002. 280 с.

12. *Филиппов М. М., Черевко Н. К., Голубев Е. А.* Высшие антраксолиты // Записки РМО. 2006. Т. 135. № 6. С. 55—62.

13. *Халафян А. А.* STATISTICA 6. Математическая статистика с элементами теории вероятностей для медиков и биологов. М.: Бином, 2010. 496 с.

14. *Чеканова В. Д., Фиалков А. С.* Стеклоуглерод. Получение, свойства, применение // Успехи химии. 1971. Т. 40. № 5. С. 777—805.

15. *Черевко Н. К.* Твердые битумы Европейского Северо-Востока России. Екатеринбург: УрО РАН, 1999. 100 с.

16. *Шанина С. Н., Бушнев Д. А.* Изотопный состав углерода аминокислот твердых битумов // ДАН. 2014. Т. 456. № 5. С. 586—590. DOI: 10.7868/S0869565214170265

17. *Шанина С. Н., Голубев Е. А.* Аминокислоты в шунгитах Карелии // Геохимия. 2010. Т. 48. № 9. С. 972—987. DOI: 10.1134/S0016702910090053

18. *Шека Е. Ф., Голубев Е. А.* О техническом графене — восстановленном оксиде графена — и его природном аналоге — шунгите // ЖТФ. 2016. Т. 86. № 7, С. 74—80.

19. *Шумилова Т. Г.* Минералогия самородного углерода. Екатеринбург: Наука, 2003. 315 с.

20. *Щербакова Е. П., Шанина С. Н., Мороз Т. Н., Маляренок М. Н., Садыков С. А.* Аминокислоты в горелых отвалах Челябинского угольного бассейна. Миасс: ИМин УрО РАН, 2007. 53 с.

21. *Юшкин Н. П.* Конденсированное некристаллическое состояние вещества литосферы // Конденсированное некристаллическое состояние вещества земной коры / Под ред. Н. П. Юшкина. СПб.: Наука. 1995. С. 4—14.

22. *Akiyama M., Shimoyama A., and Onnamperuma C.* Amino acids from the Late Precambrian Thule Group, Greenland // Origins of Life and Evolution of the Biosphere, 1982. No. 12. Pp. 215—227.

23. *Amosova O. Ye., Golubev Ye. A., Shanina S. N.* Discriminant analysys of amino acid composition of natural carbonaceous substances // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2016. No. 11, Pp. 46—53. DOI: 10.19110/2221-1381-2016-11-46-53

24. *Barbier B., Henin O., Boillo F., Chabin A., Chapu D. and Brack A.* Exposure of amino acids and derivatives in the Earth orbit // Planetary and Space Science, 2002. V. 50. P. 353—359. DOI: 10.1016/S0032-0633(02)00010-7

25. *Bujdak J., and Rode B. M.* Silica, aluminia and clay catalyzed peptide bond formation: enhanced efficienty of aluminia // Origins of Life and Evolution of the Biosphere, 1999. V. 29. P. 451—461.

26. *Jackson T. A.* Preferential polymerization and adsorption of L-optical isomers of amino acids relative to D-optical isomers on kaolinite templates // Chemistry Geology, 1971. No. 7. P. 295—306.

27. *Cornelius C. D.* Classification of natural bitumens: a physical and chemical approach // Exploration for heavy crude oil and natural bitumen (Eds. Mayer R.F.). 1984. P.165—170.

28. *Endo K., Walton D., Reyment R. A., Curry G. B.* Fossil intra-crystalline biomolecules of brachiopod shells: diagenesis and preserved geo-biological information // Organic Geochemistry, 1995. V. 23. No. 7. P. 661—673.

29. *Golubev Ye. A., Isaenko S. I., Prikhodko A. S., Borgardt N. I., Suvorova E. I.* Raman spectroscopic study of natural nanostructured carbon materials: shungite vs. anthraxolite // European Journal of Mineralogy, 2016. V. 28. No. 3. P. 545—554. DOI:10.1127/ejm/2016/0028-2537

30. *How* to predict Membership, Classification trees. URL: http://www.statsoft.com/Textbook/Classification-Trees (accessed: 05.03.2018); Деревья классификации. URL: http://www.statlab.kubsu.ru/sites/project_bank/ trees.pdf (дата обращения: 29.03.2018)

31. *Hunt J. M.* Characterization of bitumens and coals // AAPG Bull., 1978.V. 62. No. 2. P. 301—303.

32. *Kvenvolden, K. A., Peterson, E, and Pollock, G. E.* Optical configuration of amino acids in Precambrian Fig Tree Chert // Nature, 1969. V. 221. P. 141—143.

33. *Meyer R. F., De Witt W.* Definition and World Resources of Natural Bitumens // U. S. Geol. Survey Bull., 1990. No. 1. P. 1—14.

34. *Mossman D. J., Thomson-Rizer C. L.* Toward a working nomenclature and classification of organic matter in Precambrian and Phanerozoic sedimentary rocks // Precambrian Res., 1993, V. 61. P. 171—179.

35. *Takano Y., Horiuch T., Marumo K., Nakashima M., Urabe T., and Kobayashi K.* Vertical distribution of amino acids and chiral ratios in deep sea hydrothermal sub-vents of the Suiyo Seamount, Izu-Bonin Arc, Pacific Ocean // Organic geochem-

istry, 2004. V. 35. P. 1105—1120. DOI:10.1016/j.orggeochem.2004.06.007

36. *Theng K. G.* Complexes of clay minerals with amino acids and peptides // Chemi. Erde, 1974. V. 33. P. 125—144.

Reference

1. Anishchenko L. A., Shanina S. N. *Aminokisloty v prirodnyh obyektah Timano-Pechorskogo bassejna. Proisk-hozhdenie biosfery i koevolyuciya mineralnogo i biologicheskogo mirov* (Amino acids in natural objects of the Timan-Pechora basin. Origin of the biosphere and co-evolution of the mineral and biological worlds) Eds. Yushkin N. P. et al. Syktyvkar: IG Komi SC UB RAS, 2007, pp. 95—116.

2. Astafyev B. Yu., Voynova O. A., Lokhov K. I., Matukov D. I., Prasolov E. M., Prilepsky E. B., Bogomolov E. S. *Vozrast i genezis rannedokembrijskoj grafitovoj mineralizacii Laplandskogo poyasa (Kolskij poluostrov)* (Age and genesis of the Early Precambrian graphite mineralization of the Lapland belts (Kola Peninsula)). Otechestvennaya geologiya, 2006, No. 4, pp. 75—82.

3. Glebashev S. G., Ignatyev S. V., Kovyazin A. N. *Formirovanie i razmeshchenie shungitovyh porod Kyzylovskoj zony (Vostochnyj Kazahstan)* (Formation and location of shungite rocks in the Kyzylov zone (East Kazakhstan)). Sovetskaya geologiya, 1989, No. 1, pp. 33—42.

4. Golubev E.A., Filippov V. N. *Mikromineralnye fazy v vysokouglerodistyh shungitah Karelii. Nanomineralogiya. Ultra- i mikrodispersnoe sostoyanie mineralnogo veshchestva* (Micromineral phases in high-carbon shungites of Karelia. Nanomineralogy. Ultra- and microdisperse state of mineral matter). Eds. Yushkin N. P., Askhabov A. M., Rakin V. I.). St. Petersburg: Nauka, 2005, pp. 337—353.

5. Klubov B. A. *Principialnaya model obrazovaniya tverdyh bitumov. Kondensirovannoe nekristallicheskoe sostoyanie veshchestva zemnoj kory* (Principal model for the formation of solid bitumens. Condensed noncrystalline state of the Earth's crust matter). Ed. Yushkin N. P., St. Petersburg: Nauka, 1995, pp. 77—83.

6. Kovaleva O. V. *Tekhnichesky uglerod Sosnogorskogo GPZ* (Carbon black from the Sosnogorsk GPP). Vestnik IG Komi SC UB RAS, 2010, No. 4, pp. 19—22.

7. Martirosyan O. V. *Faktory i mekhanizmy strukturnoj evolyucii organicheskih mineralov i mineraloidov* (Factors and mechanisms of structural evolution of organic minerals and mineraloids). Ekaterinburg: UB RAS, 2012, 241 p.

8. Marchenko L. G., Shipovalov Yu. V., Ishchenko V. V. *Metasomaticheskie kriterii ocenki perspektiv orudeneniya v terrigenno-uglerodistyh formaciyah* (Metasomatic criteria of assessment of prospects of ore content in terrigenous carboniferous formations). Proceedings of Institute of geology and geophysics SB AS USSR, 1982, V. 505, pp. 78—80.

9. Silaev V. I., Ilchenko V. O., Lyutoev V. P., Filippov V. N., Golubev E. A., Kovaleva O. V. *Autigennaya psevdomineralizaciya v antraksolite. Problemy geologii i mineralogii* (Authigenic pseudomineralization in anthraxolite. Problems of Geology and Mineralogy). Ed. Pystin A. M., Syktyvkar: Geoprint, 2006, pp. 283—314.

10. Uspensky V. A., Radchenko O. A., Glebovskaya E. A. *Osnovy geneticheskoj klassifikacii bitumov* (Fundamentals of the genetic classification of bitumen). Proceedings of VNIGRI, 1964, V. 230, 266 p.

11. Filippov M. M. *Shungitonosnye porody Onezhskoj struktury* (Shungite-bearing rocks of the Onega structure). Petrozavodsk: Karelia SC RAS, 2002, 280 p.

12. Filippov M. M., Cherevko N. K., Golubev E. A. *Vysshie antraksolity* (Higher anthraxolites). Proceedings of RMS, 2006, V. 135, No. 6, pp. 55—62.

13. Halafyan A. A. *STATISTICA 6. Matematicheskaya statistika s elementami teorii veroyatnostej dlya medikov i biologov* (STATISTICA 6. Mathematical statistics with elements of probability theory for physicians and biologists). Moscow: Binom, 2010, 496 p.

14. Chekanova V. D., Fialkov A. S. *Steklouglerod. Poluchenie, svojstva, primenenie* (Glassy Carbon. Obtaining, properties, application). Uspekhi himii (Chemistry advances), 1971, V. 40, No. 5, pp. 777—805.

15. Cherevko N. K. *Tverdye bitumy evropejskogo severo-vostoka Rossii* (Solid bitumens of the European North-East of Russia). Ekaterinburg: UB RAS, 1999, 100 p.

16. Shanina S. N., Bushnev D. A. *Izotopnyj sostav ugleroda aminokislot tverdyh bitumov* (Carbon isotopic composition of amino acids in solid bitumens), Doklady Earth Sciences, 2014, V. 456, No. 5, pp. 586—590.

17. Shanina S. N., Golubev E. A. *Aminokisloty v shungitah Karelii* (Amino acids in shungites of Karelia). Geohimiya, 2010, V. 48, No. 9, pp. 972—987.

18. Sheka E. F., Golubev E. A. O *tekhnicheskom grafene — vosstanovlennom okside grafena — i ego prirodnom analoge — shungite* (On technical graphene — reduced graphene oxide — and its natural analogue — shungite). Technical Physics Journal, 2016, V. 86, No. 7, pp. 74—80.

19. Shumilova T. G. *Mineralogiya samorodnogo ugleroda* (Mineralogy of native carbon). Ekaterinburg: Nauka, 2003, 315 p.

20. Shcherbakova E. P., Shanina S. N., Moroz T. N., Malyarenok M. N., Sadykov S. A. *Aminokisloty v gorelyh otvalah Chelyabinskogo ugolnogo bassejna* (Amino acids in burnt dumps of the Chelyabinsk coal basin). Miass: IMin UB RAS, 2007, 53 p.

21. Yushkin N. P. *Kondensirovannoe nekristallicheskoe sostoyanie veshchestva litosfery* (Condensed non-crystalline state of the matter of the lithosphere). *Kondensirovannoe nekristallicheskoe sostoyanie veshchestva zemnoj kory* (Condensed non-crystalline state of the matter of the earth's crust). Ed. Yushkin N. P., St. Petersburg: Nauka, 1995, pp. 4—14.

22. Akiyama M., Shimoyama A. and Onnamperuma C. Amino acids from the Late Precambrian Thule Group, Greenland. Origins of Life and Evolution of the Biosphere, 1982, No. 12, pp. 215—227.

23. Amosova O. Ye., Golubev Ye. A., Shanina S. N. Discriminant analysis of amino acid composition of natural carbonaceous substances. Vestnik of Institute of geology Komi SC UB RAS, 2016, No. 11, pp. 46—53.

24. Barbier B., Henin O., Boillo F., Chabin A., Chapu D. and Brack A. Exposure of amino acids and derivatives in the Earth orbit. Planetary and Space Science, 2002, V. 50, pp. 353—359.

25. Bujdak J., and Rode,B. M. Silica, aluminia and clay catalyzed peptide bond formation: enhanced efficienty of aluminia. Origins of Life and Evolution of the Biosphere, 1999, V. 29, pp. 451—461.

26. Jackson T. A. Preferential polymerization and adsorption of L-optical isomers of amino acids relative to D-optical isomers on kaolinite templates. Chemistry Geology, 1971, No. 7, pp. 295—306.

27. Cornelius C. D. Classification of natural bitumens: a physical and chemical approach. Exploration for heavy crude oil and natural bitumen. Ed. Mayer R. F., 1984, pp.165—170.

28. Endo K., Walton D., Reyment R. A., Curry G. B. Fossil intra-crystalline biomolecules of brachiopod shells: diagenesis

and preserved geo-biological information. Organic Geochemistry, 1995, V. 23, No. 7, pp. 661—673.

29. Golubev Ye. A., Isaenko S. I., Prikhodko A. S., Borgardt N. I., Suvorova E. I. Raman spectroscopic study of natural nanostructured carbon materials: shungite vs. anthraxolite. European Journal of Mineralogy, 2016, V. 28, No. 3, pp. 545—554.

30. How to predict Membership, Classification trees. URL: http://www.statsoft.com/Textbook/Classification-Trees (accessed: 05.03.2018); Derevya klassificatsii (Classification trees). URL: http://www.statlab.kubsu.ru/sites/project_bank/ trees.pdf (accessed: 29.03.2018)

31. Hunt J. M. Characterization of bitumens and coals. AAPG Bull., 1978, V. 62, No. 2, pp. 301—303.

32. Kvenvolden K. A., Peterson E, and Pollock G. E. Optical configuration of amino acids in Precambrian Fig Tree Chert. Nature, 1969, V. 221, pp. 141—143.

33. Meyer R. F., De Witt W. Definition and World Resources of Natural Bitumens. U. S. Geol. Survey Bull., 1990, No. 1, pp. 1—14.

34. Mossman D. J., Thomson-Rizer C. L. Toward a working nomenclature and classification of organic matter in Precambrian and Phanerozoic sedimentary rocks. Precambrian Res., 1993, V. 61, pp. 171—179.

35. Takano Y., Horiuch T., Marumo K., Nakashima M., Urabe T. and Kobayashi K. Vertical distribution of amino acids and chiral ratios in deep sea hydrothermal sub-vents of the Suiyo Seamount, Izu-Bonin Arc, Pacific Ocean. Organic geochemistry, 2004, V. 35, pp. 1105—1120.

36. Theng K. G., Complexes of clay minerals with amino acids and peptides. Chemi. Erde, 1974, V. 33, pp. 125—144.

Received / Поступила в редакцию 20.06.2022

УДК 56.074.6(004.9) DOI:10.19110/geov.2022.8.4

Численное моделирование первичной биопродуктивности пелагических экосистем палеозоя

А. В. Журавлев

Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *micropalaeontology@gmail.com*

Рассмотрен подход к реконструкции продуктивности пелагических экосистем, основанный на численном моделировании фракционирования изотопов углерода. При моделировании использованы данные о содержании углекислоты в атмосфере, температуре воды, а также об изотопном составе углерода карбонатов и конодонтовых элементов. Предложенная модель опробована на материале из верхнего девона — нижнего карбона Северного Приуралья (разрезы карбонатной платформы и склона внутришельфовой впадины). Данная модель позволяет реконструировать продуктивность палеозойских пелагических экосистем и ее динамику по ограниченному набору исходных данных. При этом результаты моделирования представляются скорее качественными, чем количественными. Корректность модели проконтролирована результатами определения изотопного состава органического вещества.

Ключевые слова: *палеозой, палеоэкология, моделирование, конодонты.*

Numerical modelling of primary bioproductivity of the Palaeozoic pelagic ecosystems

A. V. Zhuravlev

Institute of geology FRC Komi SC UrB RAS, Syktyvkar

The article considers an approach to the reconstruction of the bioproductivity of Palaeozoic pelagic ecosystems based on the numeric modelling of the carbon isotope fractionation. The model uses information on the carbon dioxide content in atmosphere, water temperature, and carbon isotopic composition of carbonates and conodont elements. The developed model is tested on the material from the Upper Devonian — Lower Carboniferous of the northern Cis-Urals (successions of carbonate platform and slope of intrashelf depression). It allows reconstructing of the primary productivity of the Palaeozoic pelagic ecosystems and their dynamics on the basis of limited data. The results of the modelling are considered as rather qualitative than quantitative. The carbon isotope composition of total organic carbon was used for controlling the quality of the model.

Keywords: *Palaeozoic, palaeoecology, modelling, conodonts.*

Реконструкция параметров палеозойских пелагических экосистем сталкивается с рядом трудностей, обусловленных низким тафономическим потенциалом большинства обитателей толщи воды и их существенными таксономическими и экологическими отличиями от современных организмов. Например, в палеозое практически неизвестны аналоги современного карбонатного фито- и зоопланктона, за исключением некоторых «однокамерных» фораминифер и тонкораковинных остракод, для которых предполагается планктонный образ жизни. Бентосные палеозойские экосистемы реконструируются с большей достоверностью благодаря обилию скелетных организмов с высоким тафономическим потенциалом. Наиболее полные реконструкции возможны для сообществ органогенных построек, в которых благодаря минимальному переотложению остатков сидячего бентоса ориктоценозы могут приблизительно соответствовать биоценозам.

Обычно в палеоэкологии решается обратная задача — по сохранившимся признакам (таксономический состав организмов, особенности их захоронения и биохимии; состав, текстурно-структурные особенности и геохимическая характеристика отложений) восстанавливают параметры экосистемы. Это возможно с некоторыми ограничениями в случае бентосных сообществ с субавтохтонным захоронением органических остатков. Когда признаков недостаточно, как в случае с палеозойскими экосистемами толщи воды, строгое решение обратной задачи невозможно. Поэтому в данном случае целесообразно использование численного моделирования в рамках решения прямой задачи. Оно заключается в подборе параметров экосистем, сочетания которых наиболее точно соответствуют наблюдаемым значениям признаков.

Для моделирования современных океанических экосистем существует модель PISCES (ocean-ecosystem model), в которой в качестве параметров используются содержания двух функциональных групп фитопланктона (нанофитопланктон и диатомовые водоросли), мезо- и микрозоопланктона, двух размерных классов детрита, карбоната кальция, растворенных органического и неорганического углерода (DIC), нитратов и фосфатов, кремнекислоты и железа [3]. Большая часть этих параметров недоступна для древних экосистем, поскольку не сохраняется или плохо сохраняется в ископаемом состоянии. По этой причине данную модель нельзя напрямую использовать в палеоэкологии. Для

Для цитирования: Журавлев А. В. Численное моделирование первичной биопродуктивности пелагических экосистем палеозоя // Вестник геонаук. 2022. 8(332). С. 38–43. DOI: 10.19110/geov.2022.8.4.

For citation: Zhuravlev A. V. Numerical modelling of primary bioproductivity of the Palaeozoic pelagic ecosystems. Vestnik of Geosciences, 2022, 8(332), pp. 38–43, doi: 10.19110/geov.2022.8.4.

палеозойских экосистем толщи воды доступны только косвенные параметры, например изотопный состав углерода и кислорода карбонатов и углерода пелагических организмов.

Цель данной работы состоит в моделировании факторов, определявших локальные вариации изотопного состава углерода конодонтовых элементов и осадочных карбонатов. Эти факторы могут быть связаны как с глобальными, так и с региональными/местными параметрами гидросферы и экосистем толщи воды [12].

Для разработки и апробации предложенной модели преимущественно был использован материал из верхнего девона — нижнего карбона севера Приуралья. В связи с современными изменениями климата, которые связывают с увеличением углекислоты в атмосфере, актуальны реконструкции древних кратковременных климатических вариаций и их влияние на морские экосистемы. Поздний девон — ранний карбон как время нестабильного состояния климата при переходе от парникового типа к ледниковому и эпоха многочисленных биотических кризисов различного ранга представляется интересным для ретроспективного моделирования. Кроме того, в позднем девоне — раннем карбоне были широко распространены высокоуглеродистые осадочные образования (доманикоиды), генезис которых связывают, в частности, с повышенной биопродуктивностью пелагических экосистем (см., например, [9]). Доманикоиды различного возраста рассматриваются в качестве потенциальных нефтегазоматеринских толщ, поэтому уточнение связи этих образований с первичной биопродуктивностью представляет практический интерес для решения задач нефтегазовой геологии.

Описание модели

Теоретическую основу моделирования составляет базовая модель фракционирования изотопов углерода в пелагической экосистеме [7, 8]. Для уточнения модели использованы материалы по закономерностям фракционирования изотопов углерода в трофических цепях [4] при формировании растворенного неорганического углерода [11] и при образовании карбонатов [10] (рис. 1).

В качестве исходных данных выступает следующая информация, привязанная к конкретному образцу: стратиграфическая позиция (конодонтовая зона); изотопный состав углерода конодонтового элемента (‰, PDB); изотопный состав неорганического углерода вмещающей породы (‰, PDB); изотопный состав кислорода вмещающей породы (‰, SMOW); предполагаемый интервал вариаций содержания углекислого газа в атмосфере (ppm), связанный со стратиграфической позицией (по [6]); предполагаемая величина фракционирования изотопов углерода при фотосинтезе морским фитопланктоном (‰); предполагаемый локальный изотопный состав кислорода воды (‰, SMOW).

Алгоритм моделирования состоит в подборе параметров (содержание углекислоты, эффективная скорость роста фитопланктона), обеспечивающих наиболее точное совпадение расчетных значений изотопного состава углерода конодонтов с наблюдаемыми [13] (рис. 2). Результатом являются реконструированные для каждого образца интервалы значений эффективной скорости роста фитопланктона, изотопного состава углерода фитопланктона и содержания углекислоты в воде. Последний параметр выбирается в интервале наиболее вероятных значений по Фостер и др. [6].

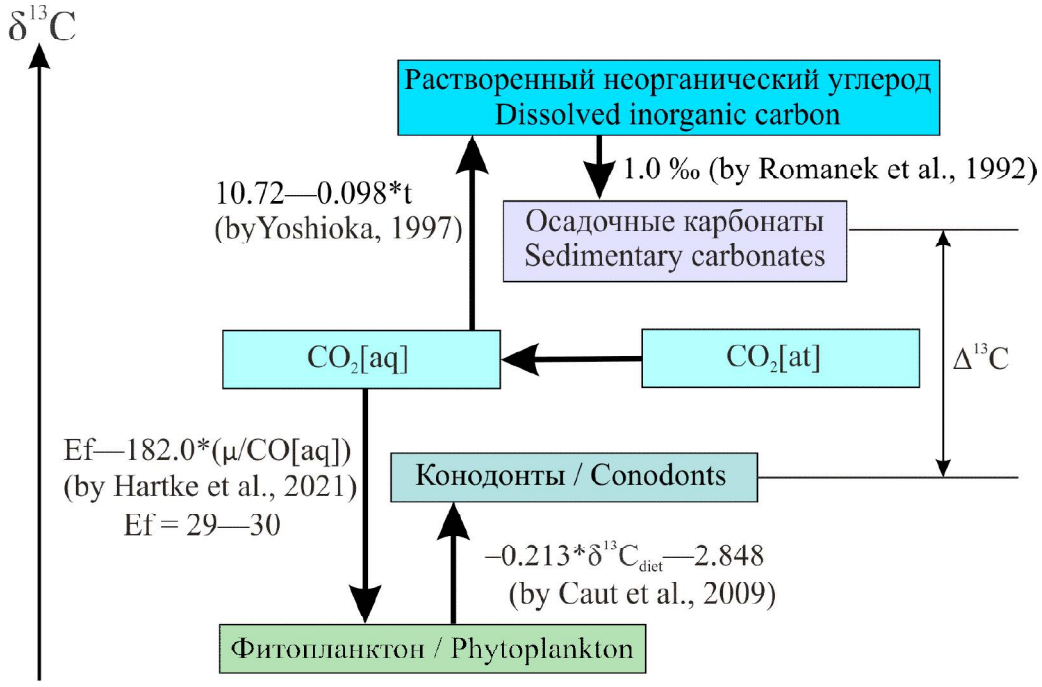


Рис. 1. Схема фракционирования изотопов углерода в морском бассейне. Условные обозначения: CO_2[at] — содержание углекислоты в атмосфере; CO_2[aq] — содержание углекислоты в воде; t — температура воды в фотической зоне; μ — эффективная скорость роста фитопланктона; $\Delta^{13}C$ — разность изотопного состава углерода карбонатов и конодонтовых элементов

Fig. 1. Carbon isotope fractionation in a sea basin. Legend: CO_2[at] — carbon dioxide content in the atmosphere; CO_2[aq] — carbon dioxide content in the sea water; t — sea water temperature in the photic zone; μ — effective growth rate of phytoplankton; $\Delta^{13}C$ — decoupling carbon isotopic composition of carbonates and conodont elements

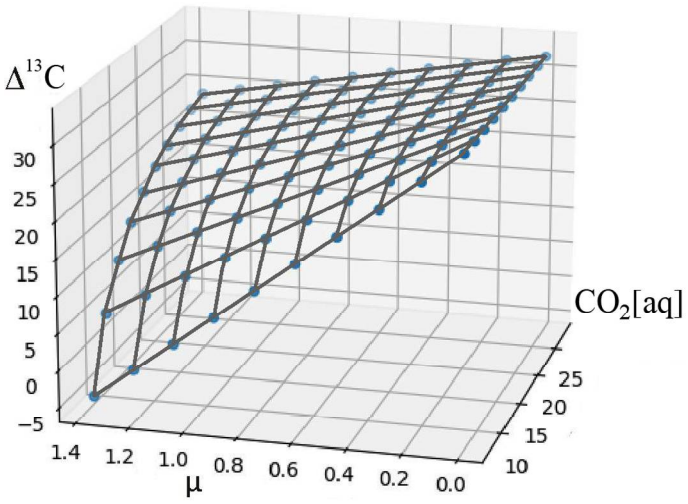


Рис. 2. Зависимость степени фракционирования изотопов углерода в морском бассейне ($\Delta^{13}C$ — разность изотопного состава карбонатов и консументов низкого уровня) от основных контролирующих факторов (CO_2[aq] — содержание углекислоты в воде; μ — ффективная скорость роста фитопланктона)

Fig. 2. Dependence of the fractionation of carbon isotopes ($\Delta^{13}C$ — decoupling carbon isotope composition of carbonates and low-level consuments) in a sea basin on the main controlling factors (CO_2[aq] — carbon dioxide content in the sea water; μ — effective growth rate of phytoplankton)

Модель реализована в виде программного модуля на языке Python 3.9 с подключенными библиотеками numpy, Matplotlib, math. Программный модуль с тестовыми массивами исходных данных и руководством пользователя доступен в репозитории GitHub (https://github.com/avz777/C-isotope-model). Структура файла исходных данных описана в файле Readme.md в том же репозитории.

Апробация модели

Модель опробована на материале из среднего франа гряды Чернышева (руч. Пымвашор, [9]) (рис. 3), пограничного интервала девонской и каменноугольной систем и нижнего серпухова Печоро-Кожвинского поднятия [1, 2] и юга гряды Чернышева (р. Вангыр и р. Изъяю), а также верхнего фамена — нижнего турне Верхнепечорской впадины (р. Подчерем). Данные из этих разрезов характеризуют широкий фациальный

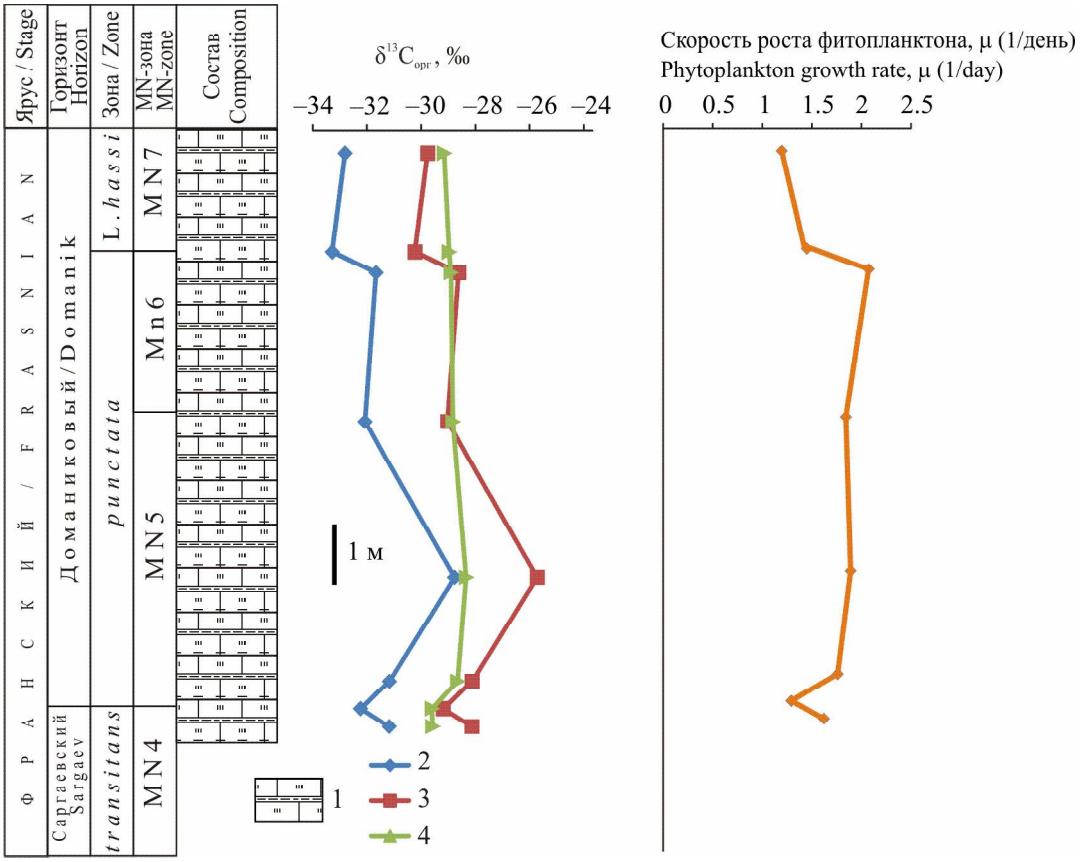


Рис. 3. Сопоставление результатов моделирования изотопного состава фитопланктона ($\delta^{13}C_{ph}$), измеренных значений $\delta^{13}C_{opr}$ и реконструированной эффективной скорости роста фитопланктона (μ) для разреза среднефранского подъяруса (доманиковый горизонт) на р. Пымвашор. Расчленение разреза и изотопные данные по [9]. 1 — чередование известняков и аргиллитов; 2 — минимальные значения $\delta^{13}C_{ph}$; 3 — максимальные значения $\delta^{13}C_{ph}$; 4 — измеренные значения $\delta^{13}C_{opr}$

Fig. 3. Modelled carbon isotope composition of phytoplankton ($\delta^{13}C_{ph}$), measured values of the $\delta^{13}C_{opr}$, and reconstructed effective phytoplankton growth rate (μ) in the middle Frasnian (Domanik Regional Stage) sequence in the Pymvashor River section. Stratigraphy and isotopic data are from [9]. 1 — alternation of limestones and shales; 2 — minimal values of the $\delta^{13}C_{ph}$; 3 — maximal values of the $\delta^{13}C_{ph}$; 4 — measured values of the $\delta^{13}C_{opr}$

диапазон: от мелководной карбонатной платформы (разрезы Печоро-Кожвинского поднятия) до относительного глубоководья склона внутришельфовых впадин (разрезы на р. Пымвашор, Вангыр и Подчерем и нижнесерпуховский интервал в разрезе на р. Изъяю). В разрезах склоновых фаций преимущественно использовались образцы, отобранные из гемипелагических прослоев карбонатов, чтобы избежать влияния аллохтонного материала (как карбонатов, так и конодонтов) на результат моделирования.

Полный набор изотопных данных получен для 158 образцов (таблица с исходными данными и их интерпретацией доступна по ссылке http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.2.17585.04961). Значения изотопного соотношения углерода конодонтов охватывают интервал от –31.5 до –21.3 ‰, а вмещающих карбонатов — от –2.9 до 6.2 ‰.

Промежуточным результатом моделирования выступает изотопный состав фитопланктона. Реконструкция этого параметра может быть проконтролирована определениями изотопного состава рассеянного органического вещества в породе, которые в гемипелагических отложениях до некоторой степени отражают изотопный состав фито- и зоопланктона. Подобный контроль осуществлен на материале из разреза среднефранского подъяруса (верхний девон) на р. Пымвашор [9]. Данные по этому разрезу показывают некоторое сходство вариаций измеренных и модельных значений (рис. 3), однако корреляция статистически незначима ($R^2 = 0.28$). Различия, особенно существенные в верхней части разреза, могут быть обусловлены как частичной деградацией рассеянного органического вещества [9], так и значительной долей зоопланктона с более тяжелым изотопным составом углерода. Кроме того, результаты, полученные для доманикоидов среднего франа севера поднятия Чернышева (разрез на р. Пымвашор), показывают, что накопление органического вещества происходило вследствие не только благоприятных тафономических условий (аноксия в фотической зоне) [9], но и высокой первичной биопродуктивности (средняя эффективная скорость роста фитопланктона 1.0—2.5 1/день).

Оценка средней эффективной скорости роста фитопланктона для раннего турне (фаза sulcata) восточной части Печорского палеобассейна по материалам из разрезов на р. Каменке (юг Печора-Кожвинского поднятия), Вангыр (юг поднятия Чернышева) и в нижнем течении р. Подчерем (север Верхнепечорской впадины) показала градиент от условно «олиготрофных» до «эвтрофных» условий (скорость роста фитопланктона от 0.5 до 0.9 1/день). При этом большая биопродуктивность реконструирована для мелководной прибрежной зоны (разрез на р. Каменке), а наименьшая — в пределах глубоководного шельфа (разрезы на р. Вангыр и в нижнем течении р. Подчерем) (рис. 4). Для раннего серпухова (фаза Lochriea ziegleri) фациальный градиент скоростей роста фитопланктона очень низкий: в мелководной зоне (разрез на р. Каменке, юг Печора-Кожвинского поднятия) реконструирована скорость роста фитопланктона от 0.4 до 0.5 1/день, а в депрессионных отложениях этого же возраста (разрез на р. Изъяю) — около 0.3 1/день. В целом эти результаты хорошо согласуются с общими закономерностями распределения первичной биопродуктивности в морских бассейнах [5]. Однако надо учитывать, что используемые для моделирования исходные данные (изотопный

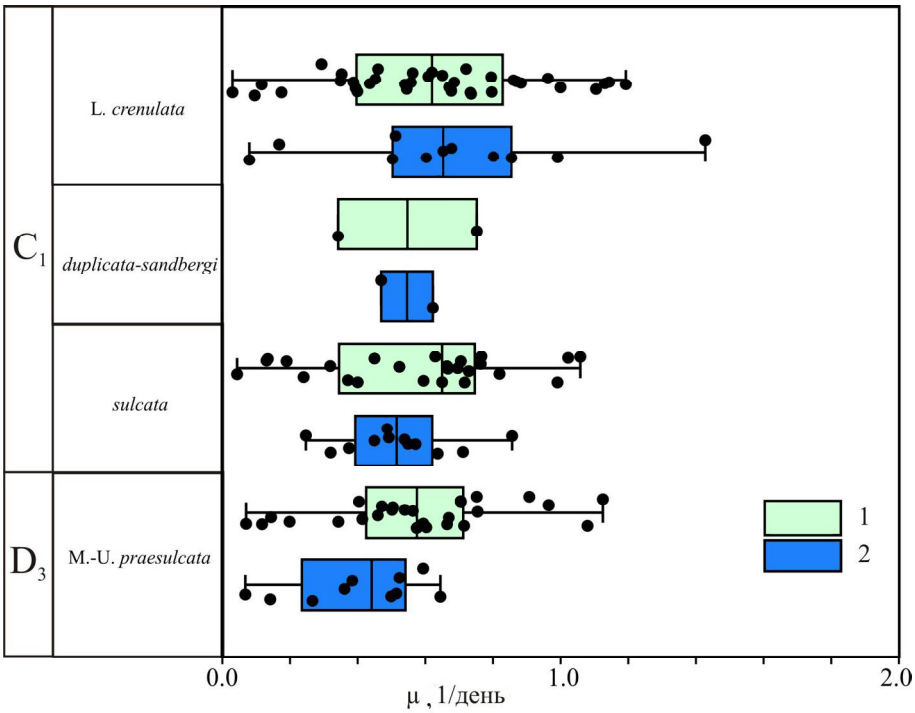


Рис. 4. Стратиграфическое и фациальное распределение реконструированных значений эффективной скорости роста фитопланктона (μ) в терминальном фамене — турне Североуральского бассейна: 1 — мелководные фации; 2 — глубоководные фации

Fig. 4. Stratigraphic and environmental distribution of the reconstructed values of the effective phytoplankton growth rate (μ) in the terminal Famennian — Tournaisian of the North Uralian palaeobasin: 1 — shallow-water facies; 2 — deep-water facies

состав углерода и кислорода) подвержены значительным вторичным изменениям в процессах диагенеза и катагенеза, что снижает надежность получаемых результатов. Кроме того, в глубоководных фациях с широким развитием кальцитурбидитов качество исходных данных существенно снижает значительное содержание аллохтонных компонентов в составе как отложений, так и конодонтовых ассоциаций. Для получения более достоверного результата необходимо использовать образцы из интервалов разреза, сложенных гемипелагическими карбонатами. Неоднозначна также оценка содержания углекислоты в атмосфере для палеозоя [6], которая существенно влияет на результат моделирования. По указанным причинам получаемые эффективные скорости роста фитопланктона следует рассматривать лишь как качественные характеристики. Их можно использовать для реконструкции причин углеродных изотопных аномалий, сравнительной оценки биопродуктивности в различных частях палеобассейна и в различное время, а также выяснения соотношения тафономических и экологических факторов в формировании насыщенных органическим веществом отложений. Прямое же сопоставление полученных числовых данных с современными (измеренными) эффективными скоростями роста фитопланктона представляется некорректным.

Заключение

Предложенная модель позволяет реконструировать продуктивность палеозойских пелагических экосистем и ее динамику по ограниченному набору исходных данных (изотопный состав кислорода и углерода карбонатов и углерода конодонтовых элементов). При этом результаты моделирования представляются скорее качественными, чем количественными.

Автор благодарен рецензентам за конструктивные замечания, способствовавшие улучшению работы, а И. В. Смолевой (ИГ ФИЦ Коми НЦ) — за неоценимую помощь при проведении изотопно-геохимических исследований. Изотопные исследования проведены в ЦКП «Геонаука», Сыктывкар. Работа выполнена в рамках госзадания по теме 1021062311460-9-1.5.3.

Литература

1. *Вевель Я. А., Груздев Д. А., Журавлев А. В.* Фораминиферы и конодонты мелководных отложений раннесерпуховского возраста в разрезе на р. Каменка (юг Печоро-Кожвинского мегавала) // Сыктывкарский палеонтологический сборник. 2017. 8. С. 14—23.

2. *Журавлев А. В., Смолева И. В.* Предварительные результаты изучения изотопного состава углерода конодонтовых элементов на рубеже девонского и каменноугольного периодов (разрезы р. Каменка, Печорская карбонатная платформа) // Литосфера. 2020. 20(6). С. 829—841. DOI: 10.24930/1681-9004-2020-20-6-829-841

3. *Aumont O., and Bopp L.* Globalizing results from ocean in situ iron fertilization studies // Global Biogeochemical Cycles. 2006. 20. GB2017. DOI: 10.1029/2005GB002591

4. *Caut S., Angulo E., and Courchamp F.* Variation in discrimination factors ($\delta^{15}N$ and $\delta^{13}C$): the effect of diet isotopic values and applications for diet reconstruction // Journal of Applied Ecology. 2009. 46. P. 443—453. DOI:10.1111/j.1365-2664.2009.01620.x

5. *Chen B., Zheng L., Huang B., Song S., and Liu H.* Seasonal and spatial comparisons of phytoplankton growth and mortality rates due to microzooplankton grazing in the northern South China Sea // Biogeosciences. 2013. 10. P. 2775—2785. DOI:10.5194/bg-10-2775-2013

6. *Foster G., Royer D. and Lunt D.* Future climate forcing potentially without precedent in the last 420 million years // Nature Communications. 2017. 8. 14845. DOI: 10.1038/ncomms14845

7. *Hartke E. R., Bradley D., Cramer B. D., Calner M., Melchin M. J., Barnett B. A., Oborny S. C., Bancroft A. M.* Decoupling $\delta^{13}C_{carb}$ and $\delta^{13}C_{org}$ at the onset of the Ireviken Carbon Isotope Excursion: $\Delta^{13}C$ and organic carbon burial (f_{org}) during a Silurian oceanic anoxic event // Global and Planetary Change. 2021. 196. 103373. DOI: 10.1016/j.gloplacha.2020.103373

8. *Hayes J. M., Strauss H., Kaufman A. J.* The abundance of ^{13}C in marine organic matter and isotopic fractionation in the global biogeochemical cycle of carbon during the past 800 Ma // Chemical Geology. 1999. 161. P. 103—125. DOI: 10.1016/S0009-2541(99)00083-2

9. *Kotik I. S., Zhuravlev A. V., Maydl T. V., Bushnev D. A., Smoleva I. V.* Early-Middle Frasnian (Late Devonian) carbon isotope Event in the Timan-Pechora Basin (Chernyshev Swell, Pymvashor River section, North Cis-Urals, Russia) // Geologica Acta. 2021. 19.3. P. 1—17. DOI: 10.1344/GeologicaActa2021.19.3

10. *Romanek C. S., Grossman, E. L., Morse, J .W.* Carbon isotopic fractionation in synthetic aragonite and calcite: Effects of temperature and precipitation rate // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1992. 56. 1. P. 419—430. DOI: 10.1016/0016-7037(92)90142-6

11. *Yoshioka T.* Phytoplanktonic carbon isotope fractionation: equations accounting for CO_2-concentrating mechanisms // Journal of plankton research. 1997. 19. 10. P. 1455—1476.

12. *Zhuravlev A. V.* Middle-Late Paleozoic conodont ecogeochemistry: an overview // Vestnik of Geosciences. 2021. 3. P. 31—34. DOI: 10.19110/geov.2021.3.5

13. *Zhuravlev A. V.* Numerical modelling of the local variations in Palaeozoic pelagic ecosystems based on C-isotope composition of conodont elements // 2022 Pander Society Fifth International Conodont Symposium (ICOS5). Program and abstracts. Eds: Yan Chen; Haishui Jiang; Xulong Lai. 2022. P. 33—34.

References

1. Vevel' Ya. A., Gruzdev D. A., Zhuravlev A. V. *Foraminifery i konodonty melkovodnyh otlozhenij ranneserpuhovskogo vozrasta v razreze na r. Kamenka (yug Pechoro-Kozhvinskogo megavala)* (Foraminifers and conodonts of shallow-water sediments of the Early Serpukhov age in the section on the river. Kamenka (south of the Pechoro-Kozhvin megaswell)). Syktyvkar paleontological collected book, 2017, 8, pp. 14—23.

2. Zhuravlev A. V., Smoleva I. V. *Predvaritelnyye rezultaty izucheniya izotopnogo sostava ugleroda konodontovykh elementov na rubezhe devonskogo i kamennougolnogo periodov (razrezy r. Kamenka, Pechorskaya karbonatnaya platforma)* (Preliminary results of studying the carbon isotope composition of conodont elements at the border of Devonian and Carboniferous periods (Kamenka river sections, Pechora carbonate platform)).

Lithosphere (Russia), 2020, 20(6), pp. 829—841. DOI: 10.24930/1681-9004-2020-20-6-829-841

3. Aumont O., and Bopp L. Globalizing results from ocean in situ iron fertilization studies. Global Biogeochemical Cycles, 2006, 20, GB2017. DOI: 10.1029/2005GB002591

4. Caut S., Angulo E., and Courchamp F. Variation in discrimination factors ($\delta^{15}N$ and $\delta^{13}C$): the effect of diet isotopic values and applications for diet reconstruction. Journal of Applied Ecology, 2009, 46, pp. 443—453. DOI: 10.1111/j.1365-2664.2009.01620.x

5. Chen B., Zheng L., Huang B., Song S., and Liu H. Seasonal and spatial comparisons of phytoplankton growth and mortality rates due to microzooplankton grazing in the northern South China Sea. Biogeosciences, 2013, 10, pp. 2775—2785. DOI:10.5194/bg-10-2775-2013

6. Foster G., Royer D. and Lunt D. Future climate forcing potentially without precedent in the last 420 million years. Nature Communications, 2017, 8, 14845. DOI: 10.1038/ncomms14845

7. Hartke E. R., Bradley D., Cramer B. D., Calner M., Melchin M. J., Barnett B. A., Oborny S. C., Bancroft A. M. Decoupling $\delta^{13}C_{carb}$ and $\delta^{13}C_{org}$ at the onset of the Ireviken Carbon Isotope Excursion: $\Delta^{13}C$ and organic carbon burial (f_{org}) during a Silurian oceanic anoxic event. Global and Planetary Change, 2021, 196, 103373. DOI: 10.1016/j.gloplacha.2020.103373

8. Hayes J. M., Strauss H., Kaufman A. J. 1999. The abundance of ^{13}C in marine organic matter and isotopic fractionation in the global biogeochemical cycle of carbon during the past 800 Ma // Chemical Geology. 1999. 161. P. 103—125. DOI: 10.1016/S0009-2541(99)00083-2

9. Kotik I. S., Zhuravlev A. V., Maydl T. V., Bushnev D. A., Smoleva I. V. Early-Middle Frasnian (Late Devonian) carbon isotope Event in the Timan-Pechora Basin (Chernyshev Swell, Pymvashor River section, North Cis-Urals, Russia). Geologica Acta, 2021, 19.3, pp. 1—17. DOI: 10.1344/GeologicaActa2021.19.3

10. Romanek C. S., Grossman, E. L., Morse, J .W. Carbon isotopic fractionation in synthetic aragonite and calcite: Effects of temperature and precipitation rate. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1992, 56, 1, pp. 419—430. DOI: 10.1016/0016-7037(92)90142-6

11. Yoshioka T. Phytoplanktonic carbon isotope fractionation: equations accounting for CO_2-concentrating mechanisms. Journal of plankton research, 1997, 19, 10, pp. 1455—1476.

12. Zhuravlev A. V. Middle-Late Paleozoic conodont ecogeochemistry: an overview. Vestnik of Geosciences, 2021, 3, pp. 31—34. DOI: 10.19110/geov.2021.3.5

13. Zhuravlev A. V. Numerical modelling of the local variations in Palaeozoic pelagic ecosystems based on C-isotope composition of conodont elements. 2022 Pander Society Fifth International Conodont Symposium (ICOS5). Program and abstracts. Eds: Yan Chen; Haishui Jiang; Xulong Lai, 2022, pp. 33—34.

Received / Поступила в редакцию 26.04.2022

Краткое сообщение • Short communication

УДК 550.34.06(470.13)
DOI:10.19110/geov.2022.8.5

Сейсмическое событие 6 января 2022 г. на территории Республики Коми

Н. Н. Носкова[1], Н. В. Ваганова[2]

[1]Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *noskova@geo.komisc.ru*
[2]ФГБУН ФИЦКИА УрО РАН, Архангельск; *nvag@yandex.ru*

Представлена инструментальная обработка сейсмического события 6 января 2022 г., t_0 = 10:02:08.9 (UTC), M_L = 2.6, произошедшего на территории Республики Коми. Применение критериев идентификации землетрясений и взрывов показало, что событие является техногенным. Эпицентр расположен в непосредственной близости к Среднетиманскому бокситовому руднику. Добыча руды на карьерах осуществляется открытым способом с использованием взрывных работ. Сейсмическое событие 6 января 2022 г. классифицируется нами как взрыв и пополнит атлас записей и базу данных промышленных взрывов.

Ключевые слова: *сейсмическая станция, сейсмограмма, эпицентр, взрыв, Республика Коми, Тиман, бокситовый рудник.*

Seismic event on January 6, 2022 on the territory of the Komi Republic

N. N. Noskova[1], N. V. Vaganova[2]

[1]Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar
[2]FECIAR UrB RAS, Arkhangelsk

The instrumental processing of the seismic event on January 6, 2022 t_0 = 10:02:08.9 (UTC), M_L = 2.6, which occurred on the territory of the Komi Republic, is presented. The application of the criteria for identifying earthquakes and explosions showed that the event was an induced earthquake. The epicenter was located in close proximity to the Middle-Timan bauxite mine. Ore mining in quarries was carried out in an open way, where, among other things, blasting was used. We classified the seismic event of January 6, 2022 as an explosion. It will be added to the database of industrial explosions and the atlas of explosion records.

Keywords: *seismic station, seismogram, epicenter, explosion, Komi Republic, Timan, bauxite mine.*

Введение

Расширение и развитие сейсмических сетей на севере и северо-востоке европейской части России позволяет выполнять сейсмический мониторинг арктических и приарктических территорий страны, в частности Архангельской области и Республики Коми. Сейсмологические наблюдения этих районов осуществляются преимущественно Архангельской сейсмической сетью (код сети AH, https://doi.org/10.7914/SN/AH) и станциями ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН. Сейсмичность представлена как тектоническими землетрясениями [7], так и техногенными событиями, причем доля событий, связанных с разработкой различных месторождений, промышленными взрывами на карьерах и подземных рудниках, очень велика. В этой связи проблема идентификации и разделения событий по происхождению стоит весьма остро. Одним из направлений дифференциации регистрируемых событий является формирование базы данных промышленных взрывов и атласа эталонных записей взрывов, где волновые формы и параметры взрывов могут отличаться из-за множества факторов, например способа взрывания, количества заряда, объема взрываемой массы, плотности взрываемой породы и т. д. Представленная работа является еще одним вкладом в пополнение такой базы данных. Особую актуальность она приобретает и в связи с тем, что рассматриваемая территория характеризуется слабой и редкой сейсмичностью, поэтому каждое сейсмическое событие является отдельным объектом исследований.

Исходные данные и методы обработки

Сейсмическими станциями «Лешуконское» (LSH) и «Среднее Шипицыно» (SHIP) Архангельской сейсмической сети 6 января 2022 г. было зарегистрировано региональное сейсмическое событие (рис. 1). Для более уверенного определения гипоцентра добавлены сейсмограммы с вступлением S-фазы станций «Амдерма» (AMDE1) Архангельской сейсмической сети и «Пожег» (PZG) ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН. Расположение сейсмостанций относительно эпицентра показано на рис. 2 и является благоприятным для лоцирования. Эпицентральные расстояния по 4 станциям составили от 2.4 (LSH) до 6.7° (AMDE1), максимальная азимутальная брешь GAP = 115°.

Определение параметров гипоцентра по исходным цифровым записям производилось в программе *LOS* [1] методом минимизации невязок, с использованием скоростной модели для Восточно-Европейской

Для цитирования: Носкова Н. Н., Ваганова Н. В. Сейсмическое событие 6 января 2022 г. на территории Республики Коми // Вестник геонаук. 2022. 8(332). С. 44–47. DOI: 10.19110/geov.2022.8.5.

For citation: Noskova N. N., Vaganova N. V. Seismic event on January 6, 2022 on the territory of the Komi Republic. Vestnik of Geosciences, 2022, 8(332), pp. 44–47, doi: 10.19110/geov.2022.8.5.

платформы [8], дополненной глубокими слоями модели *AK*-135 [6]. Определение значений локальной магнитуды M_L (*MWA*) выполнялось в программе WSG [4], где заложен способ расчета, основанный на осредненной по Северной Евразии калибровочной функции [2].

Обсуждение и результаты

В результате инструментальной обработки получены следующие параметры сейсмического события 6 января 2022 г.: координаты 64.3593N, 51.2313E, время в очаге t_0 = 10:02:08.9 (UTC), глубина h = 0 км,

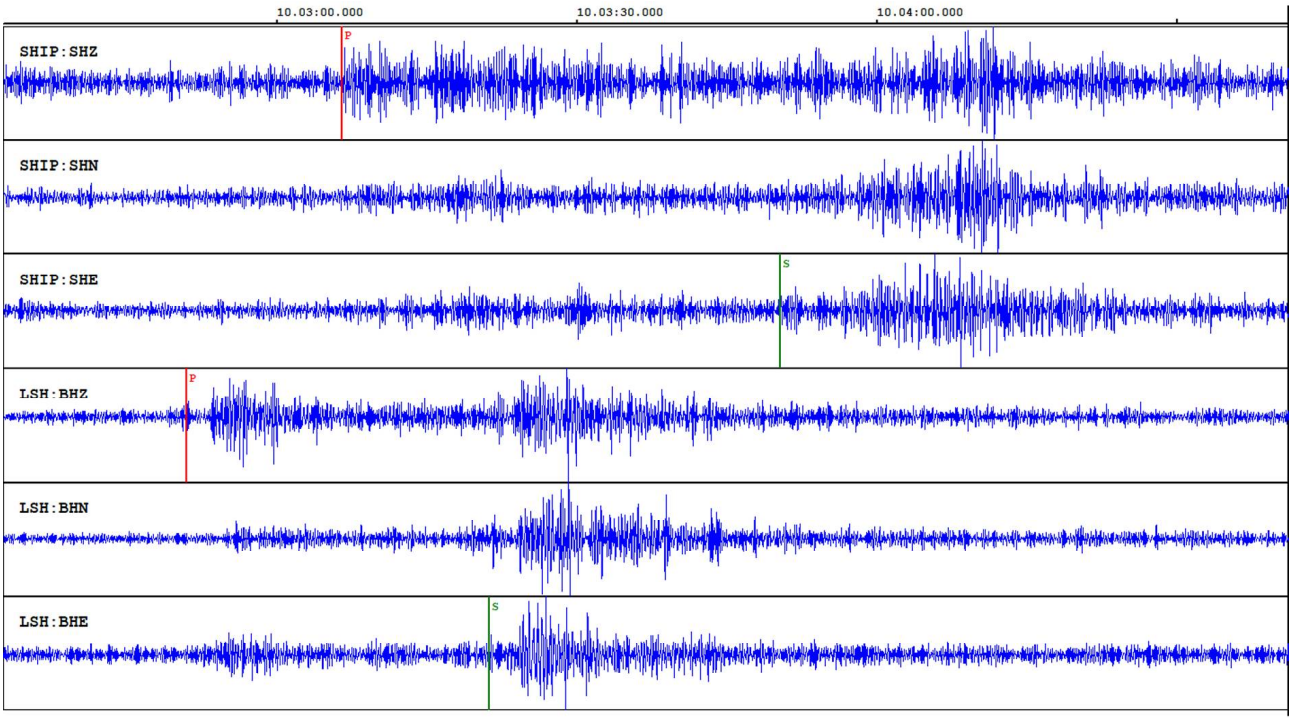


Рис. 1. Трехкомпонентные цифровые записи сейсмического события 06.01.2022 г. сейсмических станций «Среднее Шипицыно» и «Лешуконское». Фильтрация в полосе 2—8 Гц

Fig. 1. Three-component digital records of the 06.01.2022 seismic event at the seismic stations Sredneye Shipitsyno and Leshukonskoye. Filter 2—8 Hz

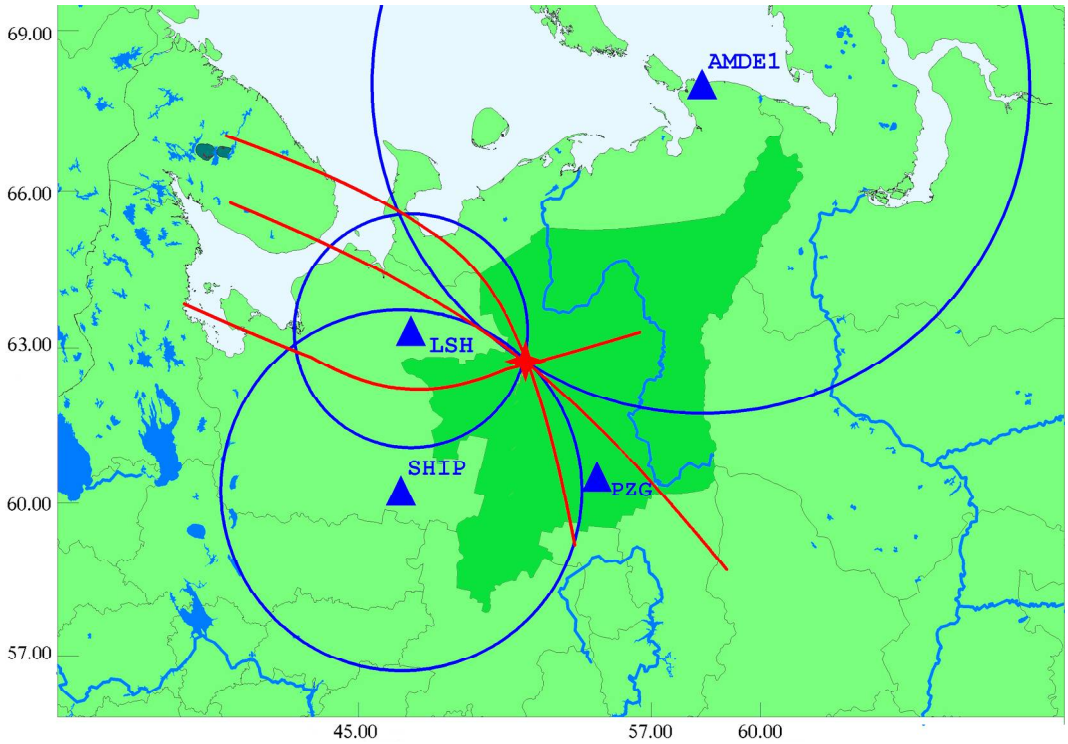


Рис. 2. Положение эпицентра 6 января 2022 г. и зарегистрировавших его сейсмических станций. Звезда — эпицентр события, треугольник — сейсмическая станция и её код

Fig. 2. The epicenter on January 6, 2022 and the seismic stations that registered it. The star is the epicenter of the event, the triangle is the seismic station and its code



Рис. 3. Бокситовый карьер № 4 Вежаю-Ворыквинского месторождения, Средний Тиман. *Фото А. Шмаковой*

Fig. 3. Bauxite quarry No. 4 of the Vezhayu-Vorykva deposit, Middle Timan. *Photo by A. Shmakova*

энергетический класс по Т. Г. Раутиан K_p = 8.0, локальная магнитуда M_L = 2.6, эллипс ошибок Az_{Major} = 140°, R_{minor} = 5.7 км, R_{major} = 6.8 км. По нашим расчетам, сейсмическое событие произошло на западе Республики Коми (рис. 2), в междуречье рр. Ворыквы и Вежаю, в 6 км северо-восточнее Среднетиманского бокситового рудника.

Положения рассчитанного нами эпицентра в непосредственной близости к руднику уже достаточно для отнесения этого события в разряд техногенных. Но мы решили применить критерии различения взрывов и землетрясений на сейсмических записях ближайшей станции «Лешуконское» в программах PSRatio и Spec, разработанные в Коф ФИЦ ЕГС РАН к. ф.-м. н. В. Э. Асмингом [3] для определения природы сейсмического события.

Отношение амплитуд объемных волн P и S составляет 0.37, что свидетельствует в пользу техногенного происхождения. Анализировались также спектральные свойства события. В программе *Spec* оценивался характер изменения спектра во времени. Значения параметра a выше 0.5 с высокой степенью достоверности свидетельствует об искусственном происхождении сейсмического события. Для события 6 января значение параметра a = 0.5 имеет пограничное значение, поэтому в данном случае решающим критерием является горнодобывающая деятельность в рассматриваемом районе республики, где расположен Среднетиманский бокситовый рудник. Добыча бокситов на карьерах осуществляется открытым способом, для разбиения рудного тела используются взрывные работы. Таким образом, сейсмическое событие 6 января 2022 г. нами классифицируется как взрыв.

Вежаю-Ворыквинское, Верхнещугорское и Восточное месторождения образуют вместе Ворыквинскую группу месторождений боксита, расположенную на Среднем Тимане, в юго-восточной части Четласского выступа. Основная часть Среднетиманского бокситорудного района в составе этих трех месторождений располагается на стыке трех административных районов республики: Усть-Цилемского, Княжпогостского и Удорского. Добыча на Среднетиманском бокситовом руднике ведется на двух месторождениях — Вежаю-Ворыквинском и Верхнещугорском.

В апреле 2021 г. подразделение «РУСАЛ» «Боксит Тимана» приступило к разработке крупного бокситового карьера № 4 (рис. 3), расположенного к востоку от основного производства. Он входит в контур Вежаю-Ворыквинского месторождения, запасы участка превышают 14 млн т бокситов, и он станет самым крупным карьером в пределах Среднетиманской группы бокситовых месторождений [5]. 6 января 2022 г. был зарегистрирован горный взрыв при разработке карьера № 4, т. к. эпицентр сейсмического события расположен в непосредственной близости от него (рис. 4) и факт проведения взрывных работ подтвержден сотрудниками предприятия.

Комплексное изучение записей сейсмических событий из действующих карьеров, рудников, в которых



Рис. 4. Местоположение эпицентра сейсмического события 6 января 2022 г. и Среднетиманского бокситового рудника

Fig. 4. Position of the epicenter on January 6, 2022 and the Middle-Timan bauxite mine

производятся промышленные взрывы, дает возможность сейсмологам с большей точностью производить идентификацию регистрируемых событий, разрабатывать и совершенствовать методики распознавания, составлять качественные каталоги землетрясений, что в конечном счете существенным образом влияет на точность оценок сейсмической опасности территории севера европейской части России. В Республике Коми сейсмические наблюдения осуществляются станциями ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН «Сыктывкар» и «Пожег», расположенными соответственно в г. Сыктывкаре и с. Пожег Усть-Куломского района. Этого недостаточно для региона с горнодобывающей деятельностью. Для сейсмического мониторинга и решения важных сейсмологических задач, в частности проблемы идентификации сейсмических событий, необходимо расширять сейсмическую сеть.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 1021062211107-6-1.5.6 и частично № 122011300389-8.

Литература

1. *Асминг В. Э., Федоров А. В., Прокудина А. В.* Программа для интерактивной обработки сейсмических и инфразвуковых записей LOS // Российский сейсмологический журнал. 2021. Т. 3. № 1. С. 27—40. DOI: https://doi.org/10.35540/2686-7907.2021.1.02

2. *Габсатарова И. П.* Внедрение в рутинную практику подразделений Геофизической службы РАН процедуры вычисления локальной магнитуды // Современные методы обработки и интерпретации сейсмологических данных. Обнинск: ГС РАН, 2006. С. 49—53.

3. *Годзиковская А. А., Асминг В. Э., Виноградов Ю. А.* Ретроспективный анализ первичных материалов о сейсмических событиях, зарегистрированных на Кольском полуострове и прилегающих территориях в XX веке. М.: Ваш полиграфический партнер, 2010. 130 с.

4. *Красилов С. А., Коломиец М. В., Акимов А. П.* Организация процесса обработки цифровых сейсмических данных с использованием программного комплекса WSG // Современные методы обработки и интерпретации сейсмологических данных: Материалы международной сейсмологической школы, посвященной 100-летию открытия сейсмических станций «Пулково» и «Екатеринбург». Обнинск: ГС РАН, 2006. С. 77—83.

5. *Пресс-релиз* РУСАЛ ввел в эксплуатацию новый карьер на руднике в Коми с запасами более 14 млн т бокситов. URL:https://rusal.ru/press-center/press-releases/rusal-vvel-v-ekspluatatsiyu-novyy-karer-na-rudnike-v-komi-s-zapasami-bolee-14-mln-tonn-boksitov/ (дата обращения 01.08.2022).

6. *Kennett B. L. N., Engdahl E. R., and Buland R.* Constraints on seismic velocities in the Earth from travel times // Geophysical Journal International, 1995, No. 122, pp. 108—124.

7. *Morozov A. N., Vaganova N. V., Konechnaya Y. V., Zueva I. A., Asming V. E., Noskova N. N, Sharov N. V., Assinovskaya B. A., Panas N. N., Evtyugina Z. A.* Recent seismicity in northern European Russia // Journal of Seismology. 2020. Vol. 24. Is. 1. P. 37—53. doi:10.1007/s10950-019-09883-6.

8. *Schueller W., Morozov I. B., and Smithson S. B.* Crustal and uppermost mantle velocity structure of northern Eurasia along the profile Quartz // Bulletin of the Seismological Society of America, 1997, No. 87, pp. 414—426.

References

1. Asming, V. E., Fedorov A. V., Prokudina A. V. (2021). *Programma dlia interaktivnoi obrabotki seismicheskikh i infrazvukovykh zapisei LOS* (LOS program for interactive seismic and infrasonic data processing). *Rossiiskii seismologicheskii zhurnal* (Russian Journal of Seismology), 2021, 3(1), pp. 27—40. DOI: https://doi.org/10.35540/2686-7907.2021.1.02

2. Gabsatarova I. P. *Vnedrenie v rutinnuyu praktiku podrazdelenij Geofizicheskoj sluzhby RAN procedury vychisleniya lokalnoj magnitudy* (The Introduction of the procedures for calculating local magnitude into the routine practice of geophysical survey departments of the RAS). Modern methods of processing and interpretation of seismological data. Materials from International seismological school dedicated to 100-annivesary foundation of seismic stations "Pulkovo" and "Ekaterinburg". Obninsk: GS RAS, 2006, pp. 49—53.

3. Godzikovskaya A. A., Asming V. E., and Vinogradov Yu. A. *Retrospektivnyi analiz pervichnykh materialov o seismicheskikh sobytiyakh, zaregistrirovannykh na Kolskom poluostrove i prilegayushchikh territoriyakh v XX veke* (Retrospective analysis of primary data about seismic events recorded in the Lopa Peninsula and neighboring territories in XX century), Vinogradov A.N, Ed., Moscow: Vashpoligraficheskii partner, 2010, 141 p.

4. Krasilov S. A., Kolomiecz M. V., Akimov A. P. *Organizaciya processa obrabotki cifrovykh sejsmicheskikh dannykh s ispolzovaniem programmnogo kompleksa WSG* (Management of seismic digital data processing using software complex WSG Modern methods of processing and interpretation of seismological data. Materials from International seismological school dedicated to 100-annivesary foundation of seismic stations "Pulkovo" and "Ekaterinburg", Ed. by A. A. Malovichko, Obninsk: GS RAS, 2006, pp. 77—83.

5. Press release: RUSAL put into operation a new quarry at the mine in Komi with reserves of more than 14 million tons of bauxite URL: https://rusal.ru/press-center/press-releases/rusal-vvel-v-ekspluatatsiyu-novyy-karer-na-rudnike-v-komi-s-zapasami-bolee-14-mln-tonn-boksitov/ (Accessed 08/01/2022)

6. Kennett B. L. N., Engdahl E. R., and Buland R. Constraints on seismic velocities in the Earth from travel times. Geophysical Journal International, 1995, No. 122, pp. 108—124.

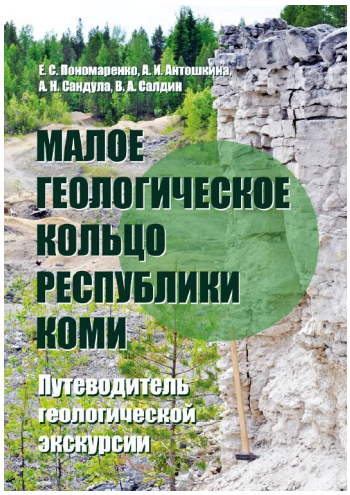
7. Morozov A. N., Vaganova N. V., Konechnaya Y. V., Zueva I. A., Asming V. E., Noskova N. N, Sharov N. V., Assinovskaya B. A., Panas N. N., Evtyugina Z. A. Recent seismicity in northern European Russia. Journal of Seismology, 2020, V. 24, 1, pp. 37—53. doi:10.1007/s10950-019-09883-6.

8. Schueller W., Morozov I. B., and Smithson S. B. Crustal and uppermost mantle velocity structure of northern Eurasia along the profile Quartz. Bulletin of the Seismological Society of America, 1997, No. 87, pp. 414—426.

Received / Поступила в редакцию 25.07.2022

Хроника, события, факты. История науки • Chronicle, events, facts. History of Science

Новые издания • New publications



УДК 470.13 (551.72+551.73)

Пономаренко Е. С., Антошкина А. И., Сандула А. Н., Салдин В. А. **Малое геологическое кольцо Республики Коми. Путеводитель геологической экскурсии.** Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2021. 60 с.

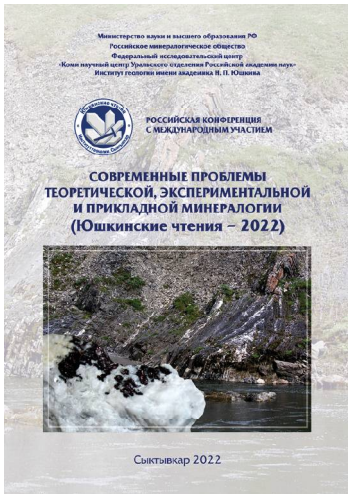
Издание представляет собой путеводитель геологической экскурсии, где даны общие сведения о строении ухтинской антиклинали и возвышенности Джеджим-Парма. В путеводителе содержатся краткие описания верхнерифейских и верхнедевонских рифогенных образований, верхнедокембрийских и среднедевонских терригенных и средневерхнедевонских карбонатных отложений, нижнепермской толщи ооидных доломитов, а также разрезов кремнисто-глинисто-карбонатных пород доманика в стратотипической местности. Кроме того, демонстрируется объект разработки верхнеижемских высококачественных асфальтитов.

Издание предназначено для литологов, стратиграфов, палеонтологов и других специалистов, а также для интересующихся геологией и историей этого края.

Ponomarenko E. S., Antoshkina A. I., Sandula A. N., Salin V. A. **Small geological ring of the Komi Republic. Geological excursion guide.** Syktyvkar: IG Komi SC UB RAS, 2021, 60 p.

The publication is a guidebook for a geological excursion, which provides general information about the Ukhta anticline structure and the Dzhedzhim-Parma upland. The guide contains brief descriptions of the Upper Riphean and Upper Devonian reefal structures, the Upper Precambrian and Middle Devonian terrigenous and Middle-Upper Devonian carbonate deposits, the Lower Permian ooid dolomite sequence, s well as sections of siliceous-argillaceous-carbonate rocks of the Domanik region. In addition, an object for the Verkhneizhemskikh high-quality asphaltites development is demonstrates.

The publication is intended for lithologists, stratigraphers, paleontologists and other specialists, as well as for people interested in the geology and history of this region.



УДК 548

Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения — 2022): Материалы российской конференции с международным участием. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2022. 256 с.

В сборнике представлены материалы российской конференции с международным участием «Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии» (Юшкинские чтения — 2022). Рассматриваются фундаментальные проблемы генетической минералогии и кристаллографии, наноминералогии и биоминералогии. Широко представлены материалы по актуальным вопросам рационального использования минерального сырья и экспериментального моделирования процессов минералообразования. Большое внимание уделено минералогии месторождений полезных ископаемых. Сборник представляет интерес для минералогов и специалистов естественно-научного профиля.

Modern Problems of Theoretical, Experimental and Applied Mineralogy (Yushkin Readings — 2022): Proceedings of Russian conference with international participation. Syktyvkar, IG FRC Komi SC UB RAS, 2022, 256 p.

The volume contains Proceedings of Russian conference with international participation «Modern problems of theoretical, experimental and applied mineralogy» (Yushkin Readings — 2022). The fundamental problems of genetic mineralogy and crystallography, nanomineralogy and biomineralogy are considered. Data on actual problems of rational usage of mineral raw materials and experimental modeling of mineral formation processes are widely presented. Much attention is paid to mineralogy of mineral deposits. The volume is of great interest of mineralogists and specialists in the field of natural science.

Редакторы издательства:
О. В. Габова, К. В. Ордин (английский)

Компьютерная верстка
Т. В. Хазовой

Свид. о рег. средства массовой информации ПИ № ФС77-75435 от 19.04.2019, выданное Роскомнадзором. Отпечатано: 30.09.2022. Формат бумаги 60 × 84 1/8. Печать RISO. Усл. п. л. 6,5. Тираж 140. Заказ 1188. Учредитель: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук» (ФИЦ Коми НЦ УрО РАН).
Редакция, издательство, типография: издательско-информационный отдел Института геологии имени академика Н. П. Юшкина Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук» (ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН).

Адрес: 167982, Республика Коми, Сыктывкар, Первомайская, 54. *Тел.:* (8212) 24-51-60. *Эл. почта:* vestnik@geo.komisc.ru
На обложке использованы фото А. Антошкиной, К. Попвасева, И. Астаховой, А. Журавлева, Н. Воробьева