

УДК 550.4

АНОКСИЯ ДОМАНИКОВОГО БАССЕЙНА ТИМАНО-ПЕЧОРСКОГО РЕГИОНА

© 2016 г. Д. А. Бушнев, Н. С. Бурдельная, Е. С. Пономаренко, Т. А. Зубова (Кирюхина)

Институт геологии Коми научного центра УрО РАН

167982 Сыктывкар, ул. Первомайская, 54; E-mail: boushnev@geo.komisc.ru

Поступила в редакцию 27.10.2014 г.

В работе представлены результаты изучения изотопного состава углерода производных арилкаротиноидов, в том числе изорениератена, содержащихся в битумоиде доманиковых пород из разреза по р. Чуть. В них установлено присутствие аномально тяжелого углерода, что обусловлено образованием этих соединений из зеленых серных бактерий семейства *Chlorobiaceae*, использующих специфический процесс фиксации углерода – в виде HCO_3^- в восстановительном цикле трикарбоновых кислот. Факт сероводородного заражения фотического слоя вод доманикового бассейна подтвержден совокупностью данных, а аноксичность шельфовых впадин среднефранского времени Тимано-Печорского бассейна комплексом литологических наблюдений, в частности, это тонкой слоистостью ряда пород и замором фауны.

DOI: 10.7868/S0024497X16040029

Аноксические события геологического прошлого представляют интерес в связи с интерпретацией обстановок накопления углеродистых толщ, с которыми их связывают [Jenkyns, 2010]. Причины возникновения аноксических условий различны. Это высокая биопродуктивность поверхностных вод в зонах апвеллинга, или в обстановках со стратифицированной водной толщью, например, в бассейнах с термо- или галоклином [Demaison, Moog, 1980]. Аноксия¹ в наддонных водах и особенно в осадке способствует сохранности органического вещества благодаря его консервации в результате раннедиагенетического осернения липидов [Sinninghe Damsté et al., 1989] и углеводов [Van Dongen et al., 2003].

Доманиковые отложения среднего франа широко распространены к западу от Урала в виде полосы шириной от 200 до 700 км [Кирюхина и др., 2013б]. Изучению этих битуминозных отложений посвящено значительное количество исследований [Максимова, 1970; Беляева и др., 1998; Баженова и др., 2008; Бушнев, 2002, 2009; Бушнев, Бурдельная, 2013; Кирюхина и др., 2013б; Афанасьева и др., 2005]. Известно, что в стратотипических разрезах Ухтинского района по рр. Чуть и Доманик наиболее широко распространены породы с содержанием углерода 4–8%, в отдельных прослоях оно превышает 16% [Бушнев, 2009]. Существование аноксических условий в доманиковом бассейне ставится некоторыми авторами под сомнение [Кирюхина и др., 2013б]. При этом анок-

сия, вероятно, синхронных отложений зоны *Punctata* Польши считается доказанной [Bond et al., 2004]. Целью данного исследования является подтверждение существования аноксических обстановок при формировании доманиковых отложений на современном уровне, что должно стать основой для палеофациальных и палеогидрологических реконструкций.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для детального изучения алифатической и ароматической фракций битумоида исследуемых проб осуществляли предварительное фракционирование хлороформенного битумоида А (ХБА) методом колоночной хроматографии. Насыщенная фракция исследовалась методами газожидкостной хроматографии (ГЖХ) и хромато-масс-спектрометрии (ХМС), а ароматическая – методом ХМС.

Газовая хроматография – изотопная масс-спектрометрия (GC-IRMS) выполнялась на изотопном масс-спектрометре Delta V Advantage (Thermo Fisher), сопряженным с газовым хроматографом Trace GC Ultra через окислительный реактор и систему переключения потоков GC IsoLink. Для хроматографического разделения использовалась колонка DB-5 длиной 30 м, шириной 0.25 мм; толщина слоя неподвижной фазы составляла 0.25 мкм, ее температура программировалась от 100°C до 300°C со скоростью 5°C/мин. Выдержка при начальной и конечной температуре составляла 1 и 19 мин. Давление газа носителя программировалось для обеспечения

¹ Под аноксией мы понимаем не только отсутствие кислорода, но и наличие сероводорода.



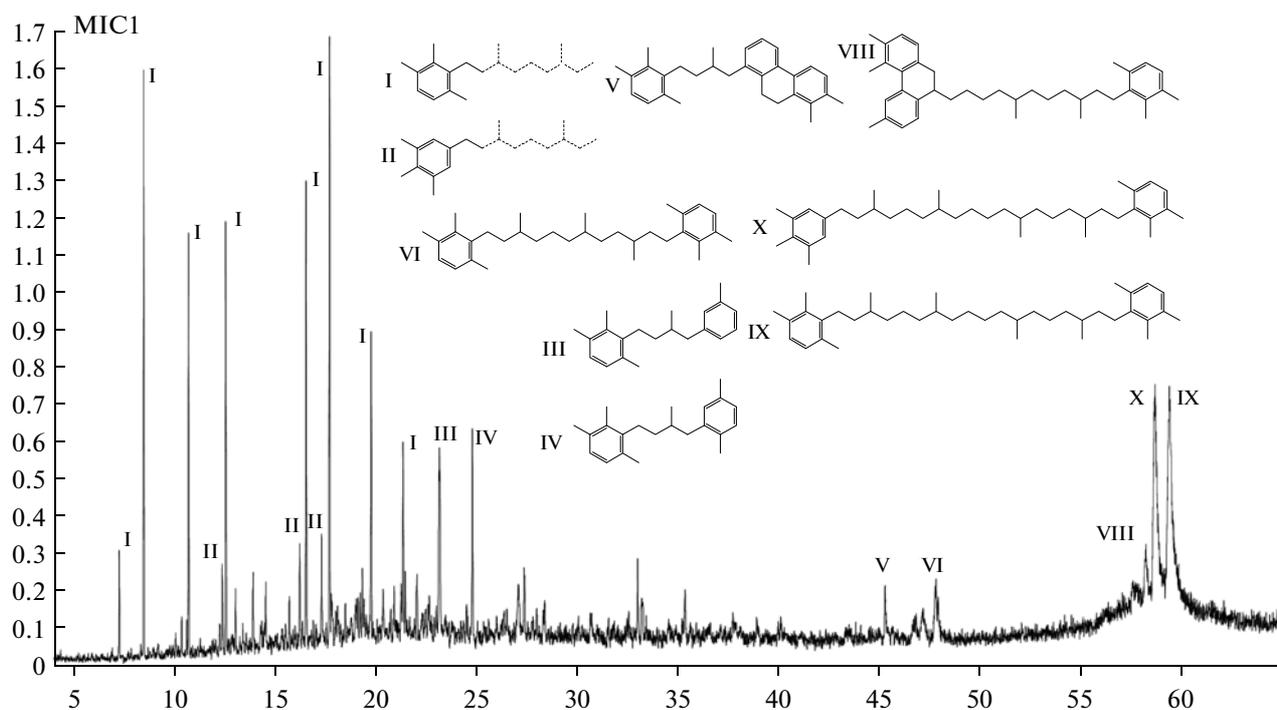


Рис. 1. Масс-хроматограмма ароматической фракции битумоида пород, отобранных по р. Чуть. I–IX – производные изорениератена, в т.ч. X – компонент “X”, по [Hartgers et al., 1994] и XI – изорениератан.

его скорости 1.5 мл/мин. Измерения изотопного состава углерода алканов проводились относительно углерода CO_2 (лабораторный стандарт). Для контроля правильности изотопных измерений периодически проводился анализ 3-метил-6,6-дидейтериотрикозана (лабораторный стандарт).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зеленые серные бактерии: среда обитания, метаболизм, изотопия углерода

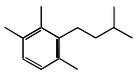
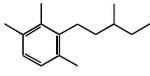
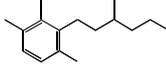
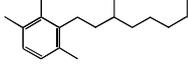
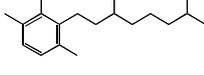
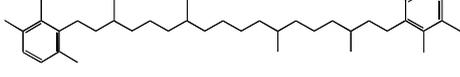
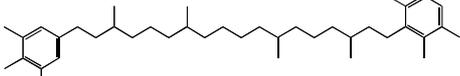
В сероводородных обстановках морских бассейнов происходит гибель всех организмов, кроме специфических анаэробных бактерий, в частности, пурпурных серобактерий, зеленых серобактерий и несерных пурпурных бактерий [Кондратьева, 1972]. Основным принципом разделения среды обитания данных бактерий является чувствительность к свету и наличие сероводорода. Наиболее чувствительны к свету зеленые серобактерии семейства *Chlorobiaceae* [Overmann et al., 1992]. Среди этих бактерий выделяются коричнево-окрашенные и зелено-окрашенные виды. Виды, окрашенные в коричневый цвет, способны обитать на более значительных глубинах, чем окрашенные в зеленый цвет [Overmann et al., 1992], что определяется специфическим набором светособирающих каротиноидов, а именно изорениератеном и β -изорениератеном [De Wit, Caumette, 1999]. В работе анализируются только эти их разновидности. В настоящее время данные ви-

ды бактерий присутствуют в фотической части аноксической зоны Черного моря на глубине 80 м, где интенсивность солнечной радиации менее 0.0005% от поверхностной [Overmann et al., 1992]. Важной особенностью метаболизма зеленых серных бактерий семейства *Chlorobiaceae* является использование ими при фиксации углерода обращенного (восстановительного) цикла трикарбоновых кислот, что приводит к утяжелению изотопного состава их арилкаротиноидов [Van der Meer et al., 1998].

Состав производных арилкаротиноидов доманиковых отложений

ХМС анализ ароматических фракций битумоидов пород, отобранных по р. Чуть свидетельствует о присутствии в их составе широкого спектра производных арилкаротиноидов (рис. 1). В исследованных пробах доманика на масс-хроматограмме ароматической фракции битумоида присутствуют два пика соединений с молекулярным ионом с m/z 546. Для этих проб также характерно наличие двух серий моноароматических производных арилкаротиноидов состава C_{13} – C_{22} (I и II) [Бушнева, 2002]. Один из алкилкаротиноидов идентифицирован нами как X, по [Hartgers et al., 1993]. Для масс-спектра этого арилкаротиноида (X), согласно [Hartgers et al., 1993], характерна большая величина отношения 134/133 фрагментарных ионов по сравнению с этой вели-

Изотопный состав углерода производных арилкаротиноидов битумоида доманиковых пород из разрезов по рр. Чуть, Шарью ($\delta^{13}\text{C}$, ‰)

Структура	Местоположение и № образца	Чуть 3-14-2	Чуть 2-34	Шарью Ш-38-39 [Кирюхина и др., 2013а]	Шарью Ш-40-41 [Кирюхина и др., 2013а]
		-16.7	-17.7	-19.0	-20.2
		-17.3	-16.0	-17.1	-18.5
		-15.7	-15.6	-16.4	-17.8
		-17.8	-22.0	—	—
		-17.6	-15.6	—	—
		-14.1	-13.6	—	—
		-15.8	-13.6	—	—

Примечание. Прочерк — нет данных.

чиной в изорениератане — симметричном арилкаротиноиде (XI). Вообще присутствие в ароматической фракции битумоидов двух арилкаротиноидов (X и изорениератана) — явление не редкое [Hartgers et al., 1993]. Ранее было проведено сравнение масс-спектров арилкаротиноидов из битумоида юрских сланцев Кашпирского месторождения. В одном и том же образце в масс-спектре, полученном на приборе Shimadzu QP5050A, доминировал 134 ион, а на приборе Finigan DSQ — 133 [Бушнев, Бурдельная, 2008]. В составе ароматической фракции битумоида доманика нами также идентифицирован ряд компонентов, формирование которых происходило за счет более сложных процессов, чем разрыв изопреноидной цепи производных арилкаротиноидов (см. рис. 1, III–VIII) [Koortmans et al., 1996]. Исследования изотопного состава углерода индивидуальных углеводородов — производных арилкаротиноидов — показало, что для них характерно обогащение тяжелым изотопом углерода по сравнению с обычными липидами планктона (таблица). Для компонентов, идентифицированных нами как изорениератан и X, значения $\delta^{13}\text{C}$ составляют 13.6–15.8‰, а для короткоцепочечных

производных — 15.6–22.0‰. Это является признаком происхождения указанной группы соединений битумоида из биомассы бактерий семейства *Chlorobiaceae* и косвенно подтверждает правильность их идентификации. В битумоиде доманикового сланца (р. Шарью, гряда Чернышева) углерод низкомолекулярных моноароматических производных арилкаротиноидов на 10–12‰ тяжелее, чем углерод *n*-алканов или нафталинов [Кирюхина и др., 2013а]. Анализ алифатических фракций битумоида образцов Ч-3-14-2 и Ч-2-34 методом GC-IRMS показал, что значения $\delta^{13}\text{C}$ *n*-алканов состава C_{15} – C_{21} составляют здесь -30.6...–31.2‰, а для углерода изопреноидных алканов состава C_{18} – C_{20} характерен интервал $\delta^{13}\text{C}$ -31.1...–31.8‰. То есть разница между изотопным составом углерода арилкаротиноидов и алифатических компонентов, генетически связанных с водорослевым материалом, значительна и превышает 10–12‰ $\delta^{13}\text{C}$.

Литологические особенности пород доманика

Для уточнения обстановок осадконакопления в доманиковом бассейне был исследован ряд

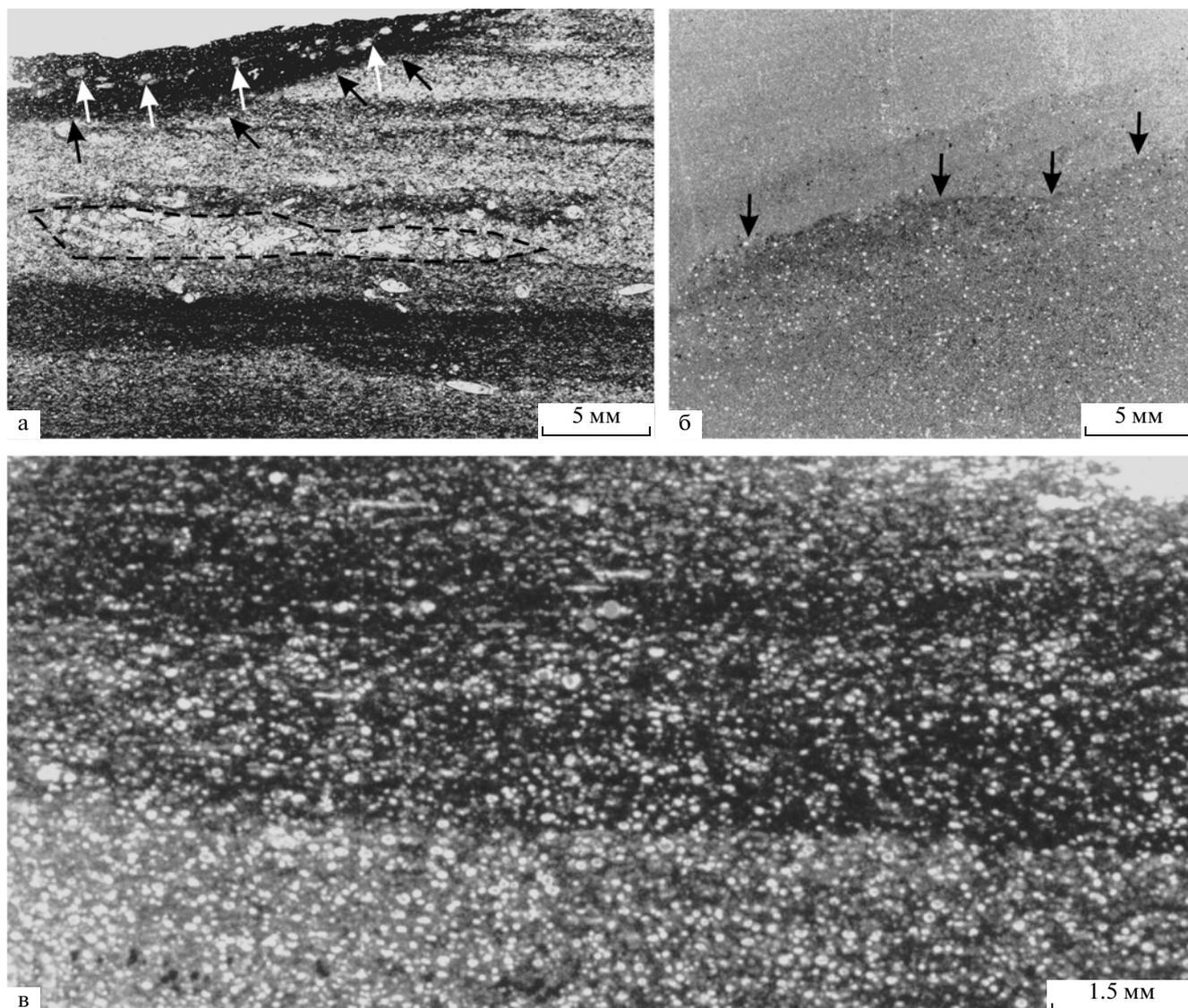


Рис. 2. Фотографии шлифов доманиковых пород из разреза по р. Чуть.

а – обр. Ч2/20-1. Неравномерное чередование глинистых и тентакулитовых известняков; черными стрелками показана субгальватная эрозионная поверхность, срезающая нормальную слоистость; белыми – скопления ориентированных тентакулитов в отложениях р. Чуть; б – обр. Ч2/29. Известняк глинистый с равномерно распространенными раковинками радиолярий по эрозионной поверхности (стрелки) перекрывается пеллоидными известняками; в – обр. Ч2/27. Глинисто-известковый сланец с многочисленными раковинками радиолярий.

шлифов пород из разрезов по рр. Чуть и Доманик. Характер слоистости пород и распределение в них ископаемых остатков свидетельствуют о том, что гидродинамический режим в среднефранском бассейне был спокойным, ярко выраженные течения отсутствовали (рис. 2). Слоистость пород обусловлена наличием в них прослоев органических остатков, и разным их содержанием. Характерными фаунистическими остатками являются тентакулиты, слагающие тонкие прослои и линзы [Flügel, 2004]. Отсутствие ориентировки скелетов тентакулитов на поверхностях напластования (см. рис. 2а) также свидетельствуют о сла-

бом влиянии придонных течений. Наличие массовых скоплений этих организмов в породах доманика, в отличие от остальных типов пород может быть связано с их периодическими заморами. Разные размеры скелетных остатков тентакулитов могут быть обусловлены как присутствием различных видов, так и одновременной гибелью взрослых и ювенильных форм. Для решения этих вопросов необходимы специальные палеонтологические исследования. Основная часть пород доманика характеризуется тонкой слоистостью и отсутствием признаков биотурбации, что свидетельствует о неблагоприятных для ихнофауны

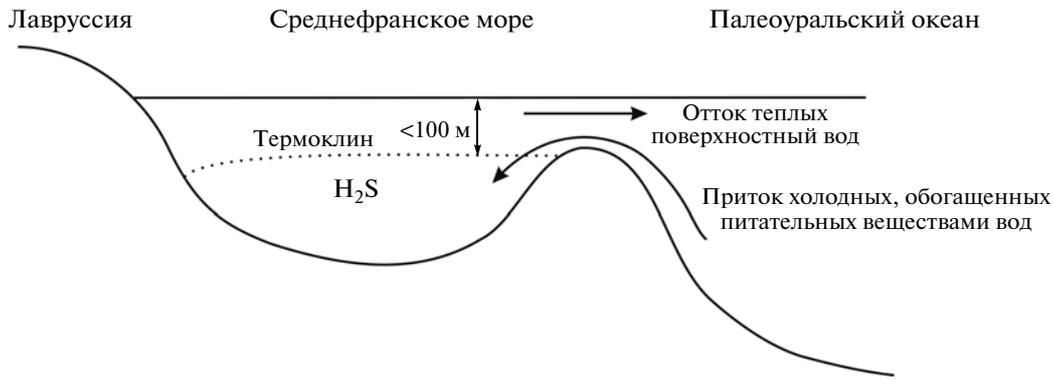


Рис. 3. Предполагаемая схема циркуляции вод в доманиковом палеобассейне, на основе, предложенной для Американских бассейнов схемы [Algeo et al., 2007].

условиях в бассейне седиментации. В сланцах вся фауна представлена в основном радиоляриями, редкие экземпляры тентакулитов распределены относительно равномерно по породе, что может отражать естественную их гибель (см. рис. 2в). По данным [Афанасьева, Амон, 2012], слои с обилием радиолярий соответствуют периодам резкого возрастания биопродуктивности. После естественной гибели организмов осевшее на дно органическое вещество окисляется за счет жизнедеятельности аэробных бактерий. При большом количестве органического вещества сероводород не успевает окисляться и накапливается в придонном слое водной толщи [Афанасьева, Амон, 2012].

В изученном разрезе присутствуют редкие прослои пелоидных известняков, образованных, вероятно, за счет сноса карбонатного материала с мелководных участков бассейна, вероятно, временными потоками (см. рис. 2б). Их нижняя граница обычно четкая и неровная, и что, по всей видимости, отражает подводную эрозию нелитифицированных придонных отложений. В этих прослоях содержание органического углерода самое низкое. О субаквальной эрозии донных осадков на отдельных этапах развития осадочного бассейна также свидетельствует наличие прослоев тентакулитовых глинистых известняков (с ориентированными остатками тентакулитов), косо пересекающих тонко слоистые доманикоидные известняки (см. рис. 2а). Эти специфические, нехарактерные для доманика типы пород достаточно редки и отражают эпизоды развития бассейна, когда придонные воды были аэрируемые.

Палеогеография доманикового бассейна

Согласно палеогеографическим реконструкциям [Golonka, 2000; Ron Blakey, 2014], среднефранские отложения Тимана и Приуралья формировались в приэкваториальных водах в условиях тропического климата. Хорошо известным современным бассейном тех же широт, с устойчи-

выми аноксическими условиями наддонных вод является впадина Кариако на шельфе Венесуэлы [Werne et al., 2000]. Причинами аноксии этой впадины является наличие апвеллинга, а также термоклина, препятствующего смешению холодных придонных и поверхностных вод шельфа. Граница впадины Кариако и окружающего шельфа (т.е. граница максимально возможного подъема растворенного сероводорода к поверхности) проходит на глубине 250–350 м. Именно этим обусловлено отсутствие в осадках впадины производных изорениератена [Aucard et al., 2003; Wakeham et al., 2012]. Максимальная глубина, на которой существуют фототрофные бактерии семейства *Chlorobiaceae*, составляет 80–100 м от поверхности [Repeta et al., 1989]. Поэтому впадины доманикового эпиконтинентального моря были окружены поднятиями, где развивались органогенные постройки типа микробных холмов [Антошкина, 2013] с небольшими глубинами, вероятно, менее 80–100 м. Вопрос о глубине самих доманиковых впадин на среднефранском шельфе Уральского океана остается открытым. По данным [Беляева и др., 1998], доманиковые отложения накапливались в глубоководных участках шельфа. Например, накопление доманикоидов в Мичаю-Пашнинском палеопротубе и в Восточно-Вуктыльской палеодепрессиях происходило на глубинах 250 и 300 м соответственно. По данным изучавшей фауну доманикового горизонта С.В. Максимовой [1970], глубина доманикового бассейна составляла около 100 м. Очевидно, что для многолетнего существования термоклина необходима значительная глубина либо постоянный приток холодных вод. Предполагается, что такой приток происходил при формировании позднедевонских черных сланцев Северной Америки [Algeo et al., 2007]. Кроме того, вероятно, существовала поверхностное противотечение, которое выносило нагретые воды в открытое море. На рис. 3 приведена палеогеографическая схема [Algeo et al., 2007], адаптированная нами для исследуемой территории. На

этой схеме отражены палеогеографические особенности, по крайней мере, Тимано-Печорского региона [Никонов и др., 2000; Афанасьева и др., 2000]. Полученные нами данные о глубинах доманикового бассейна, периодически возникающей аноксии фотического слоя вод, спокойном режиме седиментации не противоречат представленной схеме. Однако, применительно к доманиковому Тимано-Печорскому бассейну и Волго-Уральской области она нуждается в дополнительной проверке и рассматривается нами как гипотеза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В битумоиде доманиковых пород Тимано-Печорского региона обнаружены обогащенные тяжелым изотопом углерода ($\delta^{13}\text{C} - 14-22\%$) производные арилкаротиноидов. Это является свидетельством, по крайней мере, периодического возникновения аноксических условий в фотическом слое вод палеобассейна. Сероводород в доманиковом море распространялся от дна до глубин, не превышающих 80–100 м, характерных для зоны обитания зеленых серных бактерий семейства *Chlorobiaceae*. При этом, согласно литологическим данным, формирование осадка шло в спокойной гидродинамической обстановке на глубинах, не превышавших первые сотни метров. Выдвинуто предположение о возможной аналогичности палеогидрологических обстановок доманикового моря и морей западного побережья Лавруссии.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН (проекты № 12-У-5-1027 и № 12-М-5-2047).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Антошкина А.И.* Позднедевонские рифовые экосистемы: специфика сообществ и биогенных структур (на примере Тимано-Североуральского региона). Проблемы эволюции биосферы / Под ред. С.В. Рожнова // Серия "Геобиологические процессы в прошлом". М.: ПИН РАН, 2013. С. 190–205.
- Афанасьева М.С., Амон Э.О.* Биостратиграфия и палеобиогеография радиоларий девона России. М.: ПИН РАН, 2012. 280 с.
- Афанасьева М.С., Амон Э.О., Чувашов Б.И.* Экология и биогеография радиоларий: новый взгляд на проблему. Часть 2. Абиотические факторы, палеобиогеография радиоларий и морские палеоландшафтные обстановки в геологическом прошлом // Литосфера. 2005. № 4. С. 87–117.
- Баженова Т.К., Шиманский В.К., Васильева В.Ф. и др.* Органическая геохимия Тимано-Печорского бассейна. СПб.: ВНИГРИ, 2008. 164 с.
- Беляева Н.В., Корзун А.Л., Петрова Л.В.* Модель седиментации франско-турнейских отложений на северо-востоке Европейской платформы (в связи с формированием рифовых резервуаров). СПб.: Наука, 1998. 154 с.
- Бушнев Д.А.* Органическое вещество Ухтинского доманика // ДАН. 2009. Т. 426. № 4. С. 516–519.
- Бушнев Д.А.* Особенности состава биомаркеров битумоида и продуктов пиролиза керогена отложений верхнего девона Печорского бассейна // Нефтехимия. 2002. Т. 42. № 5. С. 325–339.
- Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С.* Моделирование процесса нефтеобразования углеродистым сланцем доманика // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 3. С. 163–170.
- Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С.* Органическое вещество и условия накопления кашпирских горючих сланцев // Геохимия. 2008. № 10. С. 1037–1050.
- Кирюхина Т.А., Бурдельная Н.С., Бушнев Д.А.* Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента // Информационные материалы 22-й научной конференции. Сыктывкар: Геопринт, 2013а. С. 68.
- Кирюхина Т.А., Фадеева Н.П., Ступакова А.В. и др.* Доманиковые отложения Тимано-Печорского и Волго-Уральского бассейнов // Геология нефти и газа. 2013б. № 3. С. 76–87.
- Кондратьева Е.Н.* Фотосинтезирующие бактерии и бактериальный фотосинтез. М.: Изд-во МГУ, 1972. 76 с.
- Максимова С.В.* Эколого-фациальные особенности и условия образования доманика. М.: Наука, 1970. 84 с.
- Никонов Н.И., Богацкий В.И., Мартынов А.В. и др.* Тимано-Печорский седиментационный бассейн. Атлас геологических карт (литолого-фациальных, структурных и палеогеологических). Ухта: Тимано-Печорский научно-исследовательский центр, 2000. 63 с.
- Algeo T.J., Lyons T.W., Blakey R.C., Over D.J.* Hydrographic conditions of the Devonian-Carboniferous North American Seaway inferred from sedimentary Mo-TOC relationships // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. 2007. V. 256. P. 204–230.
- Aycard M., Derenne S., Largeau C. et al.* Formation pathways of proto-kerogens in Holocene sediments of the upwelling influenced Cariaco Trench, Venezuela // Org. Geochemistry. 2003. V. 34. P. 701–718.
- Blakey R.* Late Devonian (370 Ma). 2014; https://www2.nau.edu/rcb7/340_Miss_2globes.jpg
- Bond D., Wignall P.B., Racki G.* Extent and duration of marine anoxia during the Frasnian–Famennian (Late Devonian) mass extinction in Poland, Germany, Austria and France // Geol. Mag. 2004. V. 141(№ 2). P. 173–193.
- De Wit R., Caumette P.* An overview of the brown-coloured isorenieratene-containing green sulphur bacteria (*Chlorobiaceae*) // Microbial biogeochemistry. 1999. P. 908–910.
- Demaison G.J., Moor G.T.* Anoxic environmental and oil source bed genesis // Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol. 1980. V. 64. P. 1179–1209.
- Flügel E.* Microfacies of carbonate rocks: analysis, interpretation and application. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2004. 976 p.
- Golonka J.* Cambrian-neogen: plate tectonic maps. Wyd 1. Krakowb Wydawn: Uniwersytetu Jagiellonskiego, 2000. 125 s. 36 plates.
- Hartgers W.A., Sinninghe Damsté J.S., Requejo A.G. et al.* A molecular and carbon isotopic study towards the origin and diagenetic carotenoids // Org. Geochem. 1994. V. 22. № 3–5. P. 703–725.

- Jenkyns H.C.* Geochemistry of oceanic anoxic events // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. 2010. V. 11. № 3. doi: 10.1029/2009GC002788.
- Koopmans M.P., Köster J., Van Kaam-Peters H.M.E. et al.* Diagenetic and catagenetic products of isorenieratene: Molecular indicators for photic zone anoxia // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1996. V. 60. P. 4467–4496.
- Overmann J., Cypionka H., Pfennig N.* An extremely low-light-adapted phototrophic sulfur bacterium from the Black Sea // *Limnol. Oceanogr.* 1992. V. 37. № 1. P. 150–155.
- Repeta D.J., Simpson D.J., Jorgenson B.B., Jannasch H.W.* Evidence for anoxygenic photosynthesis from the distribution of bacteriochlorophylls in the Black Sea // *Nature*. 1989. V. 342. P. 69–72.
- Sinninghe Damsté J.S., Rijpstra W.I.C., Kock-van Dalen A.C. et al.* Quenching of labile functionalised lipids by inorganic sulphur species: Evidence for the formation of sedimentary organic sulphur compounds at the early stages of diagenesis // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1989. V. 53. P. 1343–1355.
- Van der Meer M.T.J., Schouten S., Sinninghe Damsté J.S.* The effect of the reversed tricarboxylic acid cycle on the ¹³C contents of bacterial lipids // *Org. Geochem.* 1998. V. 27. P. 371–397.
- Van Dongen B.E., Schouten S., Baas M. et al.* An experimental study of the low-temperature sulfurization of carbohydrates // *Org. Geochem.* 2003. V. 34. P. 1129–1144.
- Wakeham S.G., Turich C., Schubotz F. et al.* Biomarkers, chemistry and microbiology show chemoautotrophy in a multilayer chemocline in the Cariaco Basin // *Deep-Sea Res. I*. 2012. V. 63. P. 133–156.
- Werne J.P., Hollander D.J., Behrens A. et al.* Timing of early diagenetic sulfurization of organic matter: A precursor-product relationship in Holocene sediments of the anoxic Cariaco Basin, Venezuela // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 2000. V. 64. № 10. P. 1741–1751.