

ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО ВЕРХНЕДЕВОНСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ГРЯДЫ ЧЕРНЫШЕВА

© 2017 г. Д. А. Бушнев*, Н. С. Бурдельная**, А. В. Журавлев***

*Институт геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН
167982 Сыктывкар, ул. Первомайская, 54*

**e-mail: boushnev@geo.komisc.ru*

***e-mail: burdelnaya@geo.komisc.ru*

****e-mail: micropalaeontology@gmail.com*

Поступила в редакцию 13.04.2016 г.

Принята к печати 19.09.2016 г.

Впервые представлена детальная характеристика органического вещества верхнедевонских отложений из разреза р. Шарью (гряда Чернышева, Северное Приуралье). Исследованы горючие сланцы из отложений среднего, среднего-верхнего доманика и углеродистые сланцы верхнего франа. Исследования состава углеводородных биомаркеров показали близость состава органического вещества отложений к ОВ доманиковых отложений Ухтинского района. Выявлена неоднородность органического вещества доманика исследуемого разреза. Состав биомаркеров, а также изотопный состав углерода битумоида, его фракций и керогена сланцев среднего, среднего-верхнего доманика и позднего франа различен, что связано с изменениями обстановок осадконакопления.

Ключевые слова: доманик, гряда Чернышева, биомаркеры, изотопный состав углерода

DOI: 10.7868/S0016752517060024

ВВЕДЕНИЕ

Доманиковые отложения гряды Чернышева давно известны своими хорошими нефтематеринскими свойствами (Чернов, 1960). Считается (Баженова и др., 2008), что катагенез отложений здесь достаточно высок и как минимум соответствует середине главной фазы нефтеобразования (ГФН) (нефтяного окна, $МК_{2-3}$). В этом их отличие от доманиковых отложений Ухтинского района, где органическое вещество (ОВ) характеризуется более низкой степенью зрелости (Бушнев, 2002; Бушнев, Бурдельная, 2015). Несмотря на детальную изученность геохимии ОВ доманика (Неручев и др., 1986, Бушнев, 2002, 2009; Баженова и др., 2008, Гордадзе, 2002; Бушнев, Бурдельная, 2015) в настоящее время отсутствует связанная концепция, объясняющая накопление ОВ на обширной территории Тимано-Печорского и Волго-Уральского бассейнов в позднедевонское время.

Целью настоящей работы являлось изучение состава ископаемого органического вещества гряды Чернышева (разрез р. Шарью) на молекулярном и изотопном уровнях для выяснения условий его накопления в осадках, определения возможной изменчивости обстановок осадкона-

копления в позднем девоне, а также уточнения нефтепроизводящих свойств исследуемых толщ.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Методики выполнения определений содержания органического углерода (C_{org}), хлороформного битумоида А (ХБА), разделения битумоида на фракции, анализ полученных фракций методами газовой хроматографии, пиролитической газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии, были опубликованы ранее (Бушнев, 2002; Бушнев, Бурдельная, 2015).

Элементный анализ керогена проведен в Институте биологии Коми НЦ УрО РАН Е.А. Тумановой с использованием элементного анализатора EA 1110 (CHNS-O) CE Instruments.

Пиролиз по методу Rock-Eval выполнен с использованием прибора Rock-Eval 6 Turbo в лаборатории геохимии пластовых нефтей ОАО «ТомскНИПИнефть» Р.С. Кашаповым.

Исследования изотопного состава углерода (ISU) керогена, нефракционированного битумоида и его фракций производились с использованием масс-спектрометра Delta V Advantage (Thermo), сопряженного с элементным анализатором Flash EA. Оператор И.В. Смолева.

Геохимическая характеристика исследованных пород

Показатель	Образец, возраст					
	Ш-16	Ш-24	Ш-38-39	Ш-40-41	fr ₃ - 2	fr ₃ - 3
	D ₃ dm ₂	D ₃ dm ₂	D ₃ dm ₂₋₃	D ₃ dm ₂₋₃	D ₃ fr ₃	D ₃ fr ₃
Битуминология						
C _{орг} , %	34.3	33.4	32.8	12.0	2.3	2.9
ХБА, %	2.57	2.71	2.17	0.88	0.132	0.146
β ^{ХБ} , %	7.5	8.1	6.6	7.3	5.7	5.0
Пиролиз Rock-Eval						
S1	7.80	7.93	5.52	1.88	0.44	0.18
S2	182.11	146.76	185.44	84.86	14.41	11.61
T _{max}	411	416	420	429	428	437
HI	498	484	547	552	437	332
OI	33	35	15	18	34	56
PI	0.04	0.05	0.03	0.02	0.03	0.02
Элементный состав керогена						
H/C	1.12	1.16	1.17	1.10	1.09	1.09
O/C	0.11	0.10	0.09	0.09	0.12	0.14
Изотопный состав углерода, δ ¹³ C, ‰						
Кероген	-29.2	-29.0	-28.0	-27.7	-29.9	-30.0
Битумоид	-29.7	-28.4	-27.8	-28.2	-30.4	-30.6
Асфальтены	-29.2	-28.5	-27.5	-27.8	-29.9	-30.0
Смолы	-29.7	-29.0	-28.0	-28.1	-30.2	-30.5
Аром. УВ	-29.9	-29.4	-28.3	-28.7	-30.7	-30.9
Алиф. УВ	-30.6	-30.1	-28.9	-29.0	-30.2	-30.4
Состав углеводородов – биомаркеров						
Pr/Ph	1.74	1.71	0.87	0.99	4.28	3.73
2*C ₁₇ /C ₁₆ + C ₁₈	1.10	1.09	1.03	1.05	1.19	1.21
Pr + Ph/C ₁₇ C ₁₈	1.99	1.72	0.82	0.76	3.17	2.77
22S/22S + R C ₃₁	0.49	0.51	0.56	0.57	0.49	0.49
20S/20S + R C ₂₉	0.20	0.31	0.49	0.51	0.14	0.15
βα, % C ₃₀	24.57	23.34	8.38	9.29	21.48	23.17
αββ/αββ + ααα, C ₂₉	0.22	0.22	0.51	0.51	0.22	0.20
Стераны/гопаны	0.49	0.28	0.08	0.12	0.92	0.84
ααα 20R C ₂₇ : C ₂₈ : C ₂₉	27 : 14 : 59	29 : 14 : 57	36 : 15 : 50	28 : 13 : 59	27 : 16 : 58	25 : 15 : 60

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фактический материал

Отбор проб доманикового горизонта проводился на обнажении по правому берегу в среднем течении р. Шарью (обн. 64). Отложения представлены известняками кремнистыми, в различной степени глинистыми, тонкодетритово-пелитоморфными, серыми до светло-серых, полого волнистослойчатыми, с тонкими прослоями черных аргиллитов (горючих сланцев) (датированы по конодонтам *Polygnathus uchtensis* Ovnatanova et Kuzmin, *Palmatolepis punctata* (Hinde), *Ancyrog-nathus bifurcatus* (Ulrich et Bassler), *Palmatolepis*

domanicensis Ovnatanova среднедоманиковым временем), переходящими вверх по разрезу в черные известковистые аргиллиты (горючие сланцы) с градационными карбонатными прослоями. Изученные породы представлены горючими сланцами, в минеральной части которых содержатся карбонаты, глинистые минералы, и, как это характерно для доманика (Максимова, 1970), свободный кремнезем. Содержание C_{орг} в породах высокое. Для пород сланцевого облика C_{орг} варьирует от 4.8 до 34.3% (таблица), при этом доля сланцев в разрезе достигает 15–40% мощности. В углеродистых сланцах велико и содержание растворимого ОВ, выход ХБА изменяется от 0.27 до 2.8%.

Углеродистые сланцы позднефранского возраста отобраны из обнажения по левому берегу реки Шарью (обн. 62). Верхнефранский разрез представлен здесь переслаиванием углеродистых сланцев, известняков в разной мере насыщенных глинистым материалом и известковых конкреций, слагающих многочисленные пласты.

Пиролиз Rock-Eval

Данные пиролиза *Rock-Eval* позволили установить высокий генерационный потенциал пород доманика (таблица). Так, показатель S2 составляет здесь 85–182 мг УВ/г породы, а значения водородного индекса, изменяющиеся от 484 до 552 мг УВ/г $S_{орг}$, свидетельствуют о присутствии керогена II типа, имеющего возможность реализации своего нефтематеринского потенциала в сравнительно мягких катагенетических условиях. Данные пиролиза для верхнефранских отложений свидетельствуют о снижении в них нефтематеринского потенциала до 12–14 мг УВ/г породы, при меньшем, чем в породах доманика значениях водородного индекса. Значения величины T_{max} варьируют в породах разреза от 411 до 437°C.

Н-алканы и изопrenoиды

Распределение ациклических углеводородов в битумоиде пород среднего (D_3dm_2) и средне-верхнего (D_3dm_{2-3}) доманика разреза заметно отличается (рис. 1, таблица). В алифатической фракции битумоида пород из средне-верхнего доманика содержится больше, по сравнению с битумоидом среднего доманика, изопреноидных углеводородов по отношению к *n*-алканам. Так, содержание пристана здесь почти в два раза превосходит содержание *n*- C_{17} , а в битумоиде из сланца D_3dm_2 пристана меньше, чем близкоэлюирующегося *n*-алкана. Соотношение Pr/Ph в битумоиде D_3dm_2 почти достигает 2, а в D_3dm_{2-3} около 1 или ниже. Распределение нормальных алканов во всех изученных фракциях одинаковое. Оно мономодальное с максимумом в районе *n*- C_{15} – C_{17} , что вообще характерно для доманиковых отложений (Бушнев, 2002, Баженова и др., 2008). Концентрации высокомолекулярных *n*-алканов невелики, в области *n*- $C_{26}+$ преимущественно наблюдаются пики полициклических углеводородов. Распределение ациклических углеводородов в битумоиде верхнефранских сланцев отлично от битумоида горючих сланцев доманикового разреза. Для верхнефранских образцов оказалось характерным резкое доминирование пристана. Здесь его концентрация превосходит концентрацию фитана более чем в 3.5 раза (рис. 1). При этом распределение *n*-алканов сохраняет преемственность с битумоидами нижележащей части разреза.

Полициклические биомаркеры

Состав полициклических углеводородов рядов стерана и гопана отражает, как известно (Waples, Machihara, 1991; Peters, Moldowan, 1993), состав исходного ОВ, специфику геохимических обстановок формирования осадка, катагенез отложений. Считается (Waples, Machihara, 1991, Петров, 1984), что состав исходной биоты находит свое отражение в распределении регулярных стерановых углеводородов состава C_{27} – C_{29} . Распределение стерановых углеводородов близко во всех изученных частях разреза. В наибольших концентрациях содержатся углеводороды состава C_{29} , меньше C_{27} , а для C_{28} характерны наименьшие концентрации (таблица, рис. 2). Такое распределение, пусть с несколько меньшей в среднем долей C_{29} , стерановых углеводородов достаточно характерно для доманиковых отложений Притиманья и отложений доманикового горизонта, вскрытых скважинами в северной части Печорского бассейна (Бушнев, 2002; Бушнев, Бурдельная, 2015; Баженова и др., 2008). На масс-фрагментограмме по 191 иону образца Ш-16 (D_3dm_2) присутствует пик гаммацера, его наличие может указывать на засоленность придонных вод бассейна (Peters et al., 2005). В битумоиде из пород D_3dm_2 разреза доминируют биологические $\alpha\alpha\alpha$ 20R диастереомеры. Геостераны с конфигурацией $\alpha\beta\beta$ 20R и 20S в битумоиде присутствуют, но их концентрация далека от равновесной. Кроме того, для алифатической фракции битумоида незрелых пород оказалось характерно присутствие в составе стеранов соэлюирующегося с $\alpha\beta\beta$ 20R и 20S диастереомерами углеводорода $\beta\alpha\alpha$ 20R конфигурации. В его спектре интенсивность иона с m/z 151 > 149 и 217 > 218. Такой же пик наблюдался и в битумоиде пород из разреза р. Чуть (неопубликованные данные). Алифатическая фракция битумоидов пород D_3dm_{2-3} является по распределению диастереомеров регулярных стеранов вполне типичной для зрелого ОВ и нефтей. Здесь концентрации геостеранов с конфигурацией $\alpha\beta\beta$ 20R и 20S достаточно велики, а кроме того присутствуют заметные концентрации диастеранов. Распределение пентациклических УВ ряда гопана подтверждает сделанные выводы о неодинаковой зрелости ОВ в различных частях доманикового интервала (табл., рис. 3). Наиболее контрастная разница наблюдается в содержании углеводородов с конфигурацией моретанов, их концентрация существенно выше в битумоидах D_3dm_2 . Соотношение $22S/22S + R$ достигло равновесия только в образцах D_3dm_{2-3} , в среднем доманике и верхнем фране оно ниже (0.5).

Анализ данных, полученных по методу *Rock-Eval* и составу биомаркеров, позволил установить некоторые противоречия в показателях зрелости ОВ. Если для доманикового интервала раз-

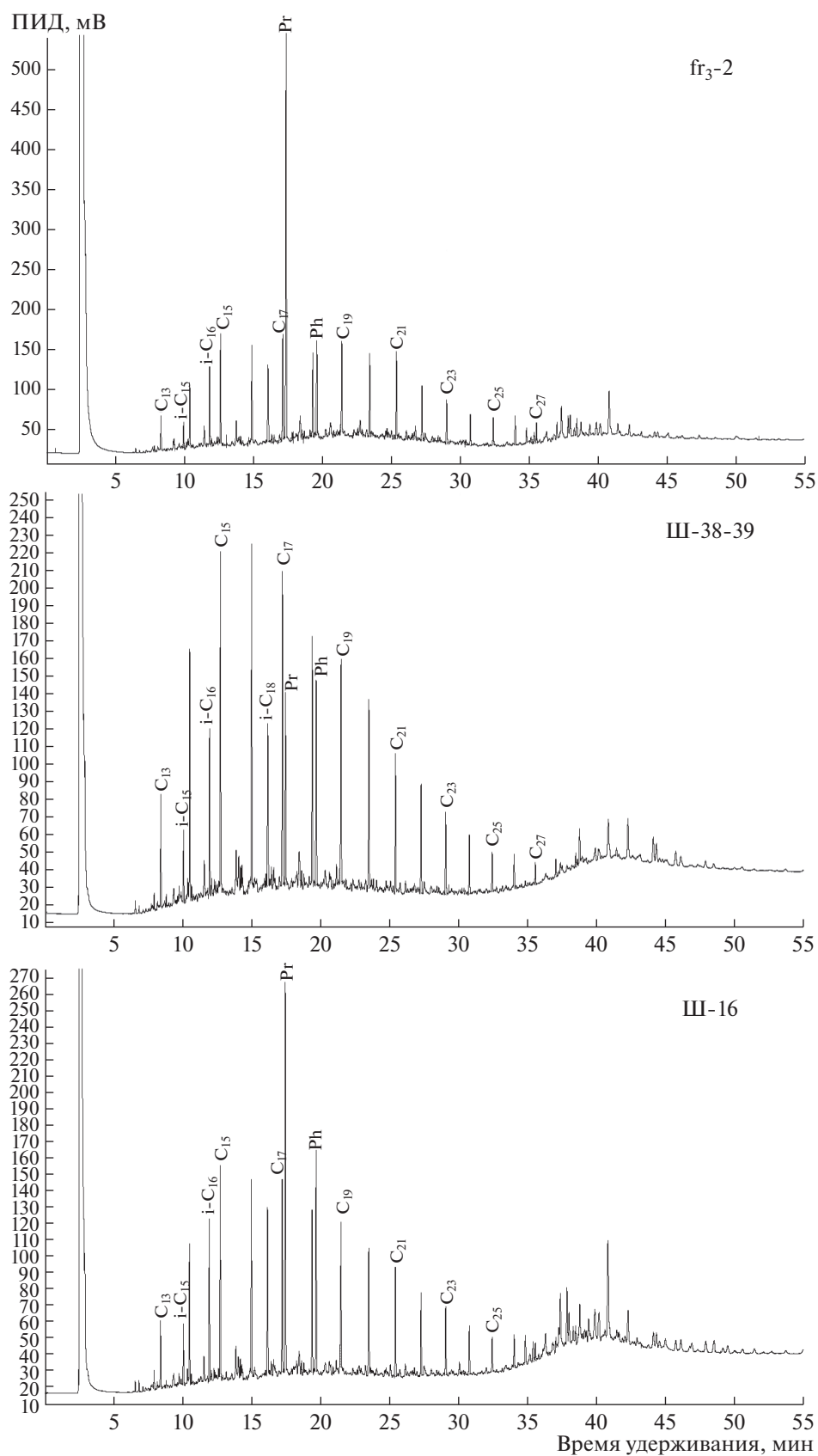


Рис. 1. Хроматограммы алифатических фракций битумоида разреза р. Шарью. *n*-алканы и изопреноиды.

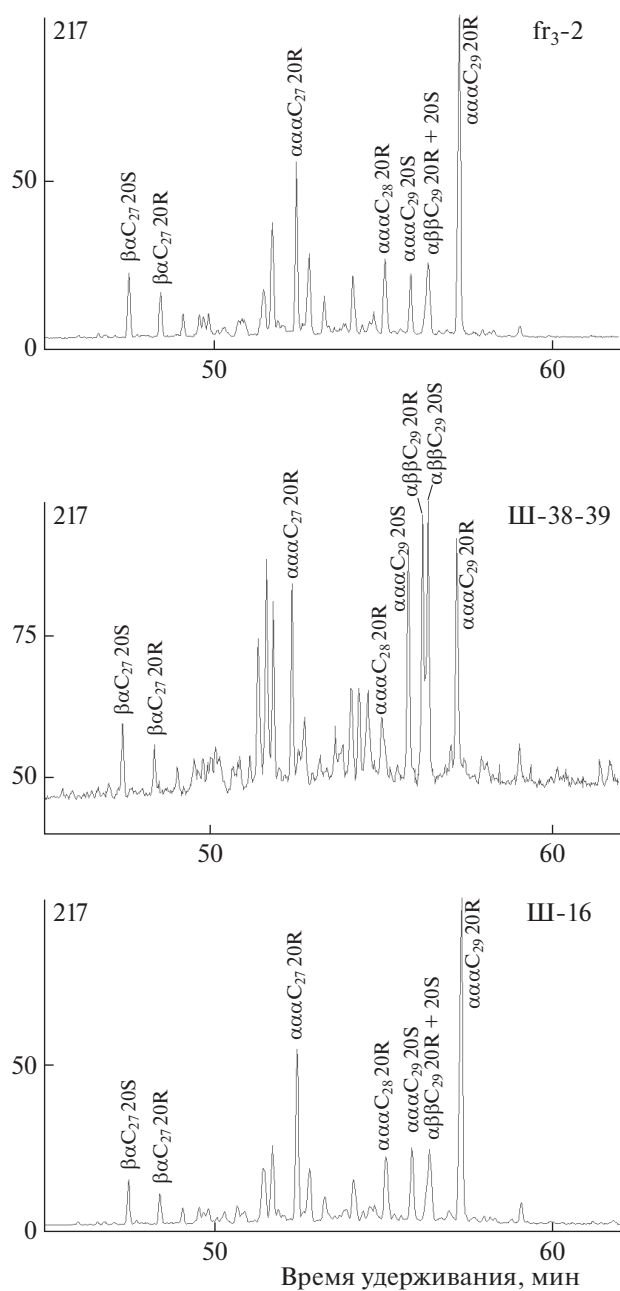


Рис. 2. Масс-хроматограммы алифатической фракции битумоида, построенные по фрагментарному иону с m/z 217. Стерановые углеводороды.

реза значение показателя $T_{\max}$ в целом изменяется однонаправленно с показателями зрелости, рассчитанными по полициклическим биомаркерам, то верхнефранская часть разреза демонстрирует несоответствие. Здесь значения $T_{\max}$ даже выше, чем в самых зрелых образцах из среднефранского интервала, при этом биомаркерные коэффициенты свидетельствуют о невысоком катагенезе ОВ. По индексам окраски конодонтов (ИОК = 1–1.5) степень катагенеза ОВ среднего доманика и верхне-

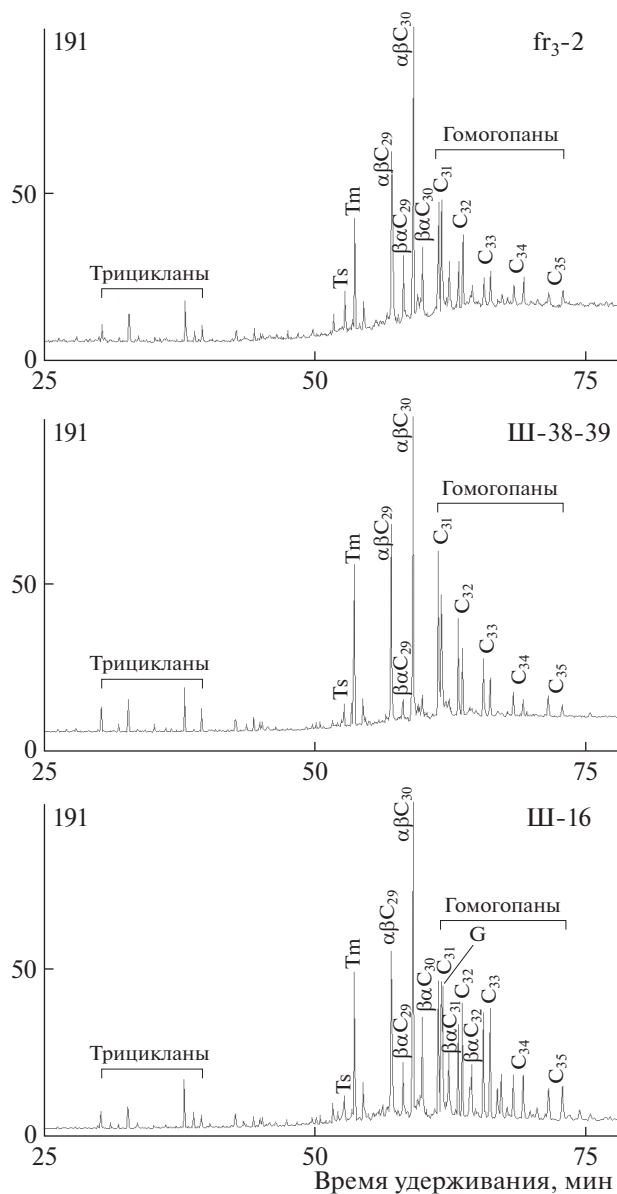


Рис. 3. Масс-хроматограммы алифатической фракции битумоида, построенные по фрагментарному иону с m/z 191. Терпановые углеводороды. G – гаммацеран.

го франа ПК₃, что полностью отвечает данным по биомаркерам, а для отложений среднего-позднего доманика ИОК не определен вследствие окрашивания конодонтовых элементов битумоидом.

Компоненты ароматической фракции битумоида

Ароматическая фракция битумоидов пород также содержит важные для интерпретации обстановок осадконакопления компоненты. Производные арилкаротиноидов присутствуют во всех изученных пробах. Построение масс-фрагментограмм по сумме 133 + 134 ионов (рис. 4), да-

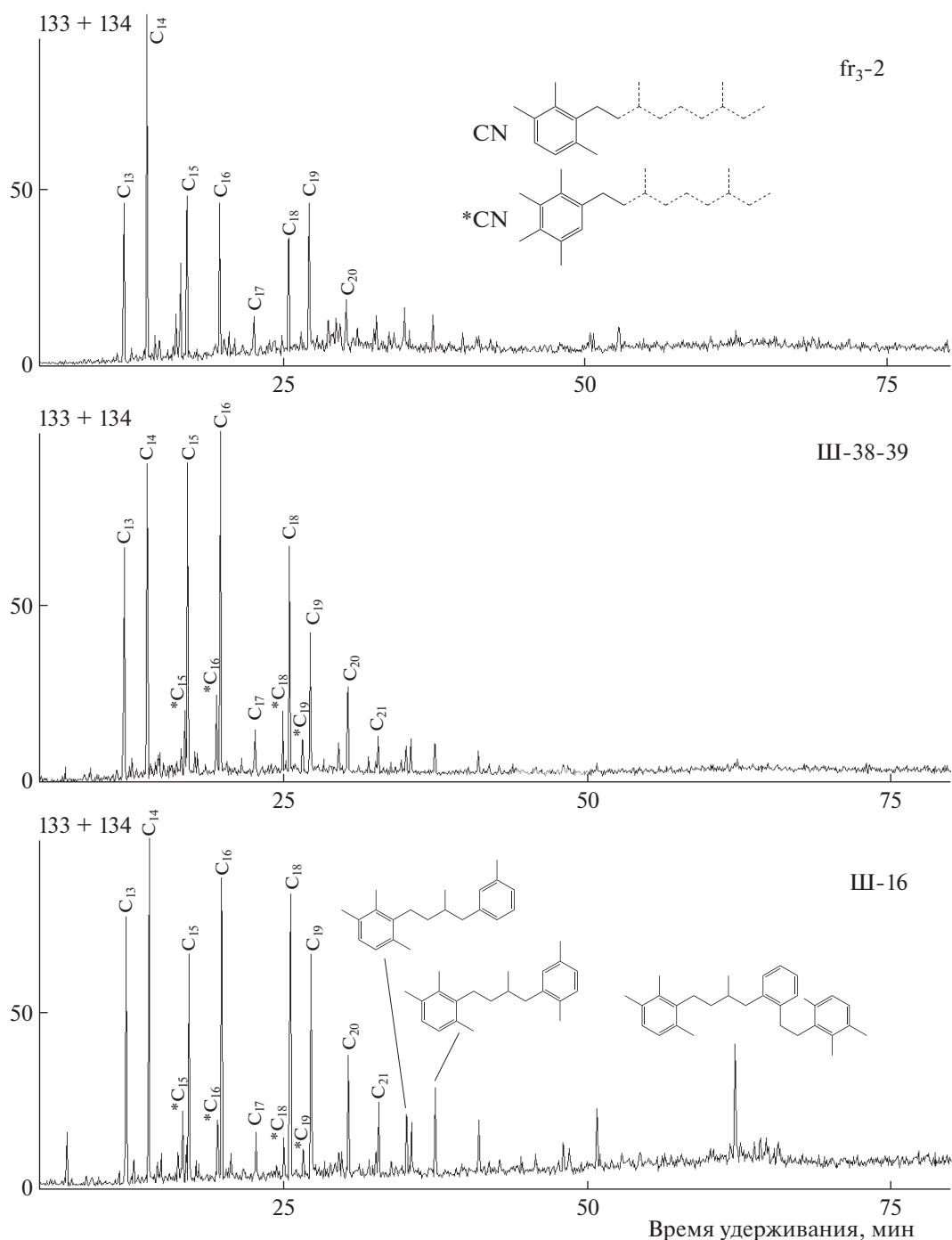


Рис. 4. Масс-хроматограммы по сумме 133 и 134 ионов ароматических фракций битумоида. Распределение производные изорениератена.

ло возможность установить присутствие основной серии, вероятно отвечающей производным изорениератена и второй, отвечающей производным изомерного изорениратену арилкаротиноиду. Изорениератен является биомаркером зеленых серных бактерий рода *Chlorobiaceae*, которые обитают в фотическом слое вод палеобассейна при

наличии в нем растворенного сероводорода (Summons and Powell, 1986, 1987, Sinninghe Damste et al., 1993, 1995). Таким образом, аноксические условия были одним из факторов, определявших процесс накопления органического углерода доманиковых отложений гряды Чернышева. Для образца Ш-38-39 (D₃dm₂₋₃) было проведено

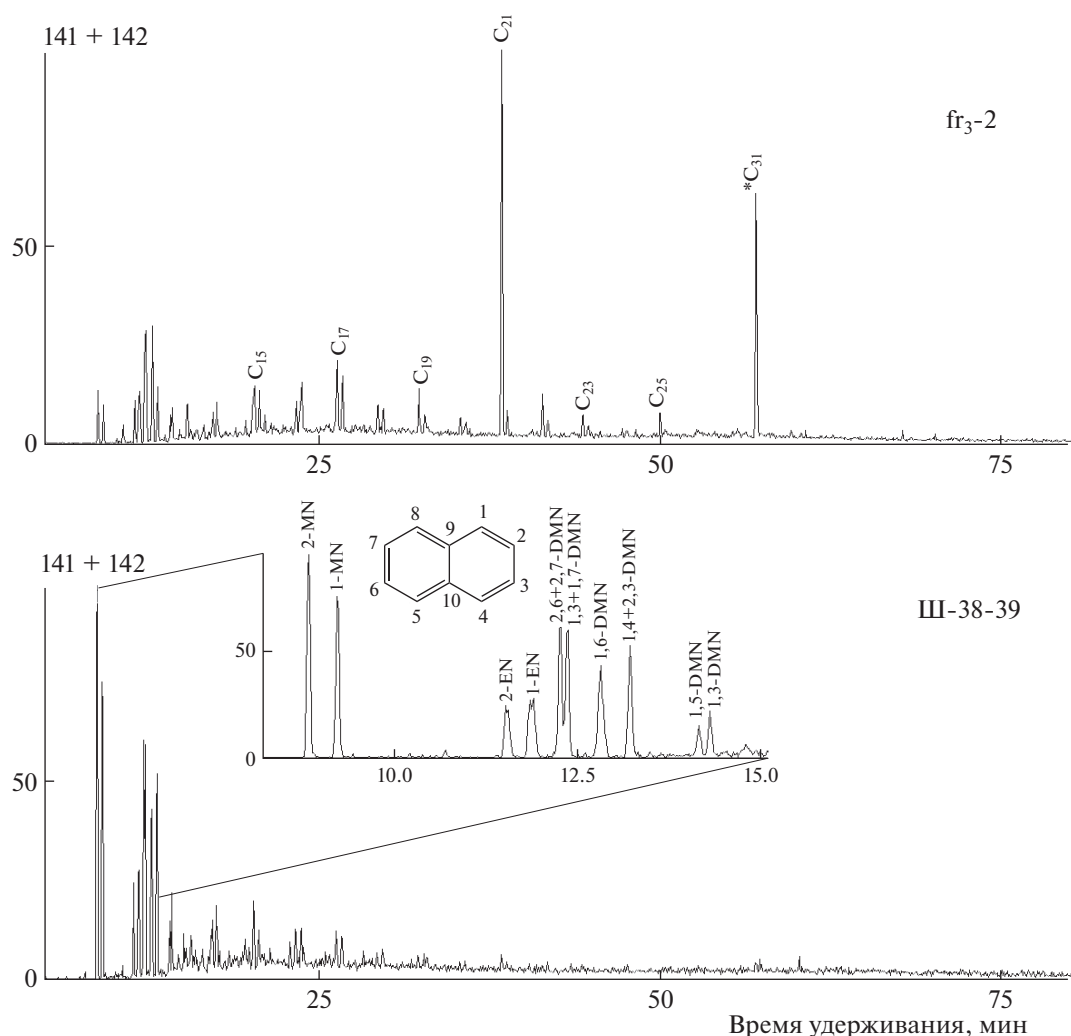


Рис. 5. Масс-хроматограммы ароматической фракции битумоида, построенные по сумме 141 и 142 ионов. Производные нафталина. C_{15} – C_{25} – 1-*n*-алкилнафталины, * C_{31} 1,11-ди-(2, 2'-нафталенил)ундекан (?), m/z : 142(100), 141(45), 408(10).

исследование изотопного состава углерода индивидуальных углеводородов – производных изорениератена (Кириухина и др., 2013). Установлено, что их углерод тяжелее на 10–15‰ по сравнению с углеродом *n*-алканов и нафталинов того же битумоида. Это является важным подтверждением связи производных изорениератена и зеленых серных бактерий рода *Chlorobiaceae*, использующих для фиксации углерода обращенный цикл трикарбоновых кислот (van der Meer et al., 1998).

Алкилнафталины с различными алкильными заместителями являются обычными компонентами битумоида пород и нефтей. При этом в распределении алкилнафталинов наибольшие концентрации чаще всего характерны для C_{11} – C_{25} алкилнафталинов, а концентрации высших алкилнафталинов обычно не столь велики. Однако в ряде случаев в нефтях отмечается повышенное содержание отдельных гомологов 1-*n*-алкилнафталинов (Ост-

роухов, 2009; Бушнев, Валяева, 2015). В ряде нефтей из отложений позднего девона Тимано-Печорской провинции зафиксировано присутствие гомологического ряда 1-*n*-алкилнафталинов с четким доминированием гомолога состава C_{21} (Бушнев, Валяева, 2015). Анализ ароматической фракции битумоида пород среднего и верхнего доманика показал наличие моно-, ди- и триалкилзамещенных нафталинов, в то время как в составе битумоида верхнего франа присутствует ряд 1-*n*-алкилнафталина состава C_{11} – C_{25} с резким преобладанием гомолога состава C_{21} (1-ундецилнафталина) (рис. 5).

Состав керогена

Изучение состава керогена методом элементного анализа показало, что отношение Н/С не отличается для зрелого и незрелого фрагментов раз-

реза доманика, но при переходе от незрелого к зрелому ОВ фиксируется некоторое снижение отношения О/С (таблица). Кероген из верхнефранских сланцев несколько обеднен водородом и более насыщен кислородом по сравнению с керогеном доманика. Представление о составе молекулярных фрагментов керогена может быть получено при изучении его методом пиролитической газовой хроматографии (Бушнев, 2011). Основными компонентами, присутствующими в составе пиролизата являются ряды *n*-алкенов-1 и *n*-алканов, циклические и разветвленные углеводороды, ароматические соединения — производные бензола, гетероароматические — производные тиафена (рис. 6). Соотношения между группами компонентов пиролизата и отдельными соединениями несут важнейшую информацию о геохимических обстановках формирования ископаемого ОВ (Бушнев, 2010). На пирограммах всех образцов присутствует пик 1,2,3,4-тетраметилбензола возможного продукта термической деградации производных изорениератена — арилкаротиноида зеленых серных бактерий, но его содержание в продуктах пиролиза различно. Кероген зрелых пород с различным содержанием S_{org} дает при пиролизе различный относительный выход 1,2,3,4-тетраметилбензола, что является косвенным признаком неодинакового вклада зеленых серных бактерий в исходную биопroduкцию.

Анализ значений тиафенового индекса и отношения 2-метилтиафен/толуол, отвечающих за обогащенность керогена органически связанной серой, позволил выявить интересную особенность. При пиролизе керогена среднего-верхнего доманика, ОВ которого характеризуется более высокой степенью зрелости, выделяются более высокие концентрации сернистых соединений по сравнению с керогеном среднего доманика. При этом содержания S_{org} в исследуемых пробах сравнимы, и достаточно велики. Известно, что катагенез сернистого керогена ведет к преимущественной потере серосодержащих структур керогена (Tomic et al., 1995; Бушнев и др., 2004), следовательно, более высокое содержание S_{org} в более зрелом керогене среднего-верхнего доманика является признаком изначально еще более высокой его обогащенности органически связанной серой.

Изотопия углерода керогена и битумоида

Изотопный состав углерода (ИСУ) керогена среднего и среднего-верхнего доманика значительно отличается, для керогена среднего-верхнего доманика характерно большее содержание ^{13}C . $\delta^{13}C$ (разница между величинами $\delta^{13}C$) составляет в среднем 1.2‰ (табл., рис. 7). Для битумоидов пород картина соотношений изотопного состава углерода между частями разреза более сложная. Углерод битумоида пород среднего до-

маника изотопно легче углерода битумоидов более зрелого среднего-верхнего доманика. Обратимся к недавно полученным результатам, касающимся изменения изотопного состава углерода органического вещества Ухтинского доманика при его искусственном созревании в автоклаве в присутствии воды. Показано (Бушнев и др., 2012), что ИСУ керогена Ухтинского доманика значимо не меняется при нагреве в автоклаве при температурах от 250 до 325°C. Процесс искусственного созревания, сопровождавшийся преобразованием в термобитумоид более чем 50% исходного ОВ, не привел к изменениям $\delta^{13}C$ керогена более 0.3‰. Ранее опубликованные другими авторами результаты также свидетельствуют о стабильности ИСУ керогена при природном катагенезе (Богородская и др., 2005), и лабораторных экспериментах по искусственному созреванию (Shimmelmann et al., 2001). Таким образом, различия ИСУ ОВ зрелой и незрелой частей разреза доманика значимы и обусловлены генетическими причинами. В геохимических исследованиях широко применяется анализ распределения изотопов углерода по фракциям битумоида (Galimov, 2006). Для всех изученных образцов доманика оказалось характерным облегчение изотопного состава углерода при переходе от асфальтенов к смолам (F3), затем ароматическим (F5) и насыщенным (F4) углеводородам. Углерод алифатических углеводородов верхнефранского битумоида в отличие от УВ фракции битумоида доманика изотопно тяжелее фракции ароматических углеводородов, что резко их дифференцирует (рис. 7).

Обстановки осадконакопления

Анализ разрезов среднего и верхнего франа на р. Шарью позволяет восстановить условия формирования изученных отложений. Средняя часть доманикового горизонта представлена известняками кремнистыми, в различной степени глинистыми, тонкодетрито-пелитоморфными, серыми до светло-серых, полого волнистослойчатыми, с тонкими прослоями черных аргиллитов, сформировавшимися в относительно глубоководной части карбонатной платформы. Позднеманиковая трансгрессия, активное формирование внутришельфовой депрессии на территории современной Косью-Роговской впадины, а также рост органогенных построек края шельфа привели к установлению в рассматриваемом районе глубоководного закрытого шельфа с вялой вертикальной циркуляцией. Такие условия обусловили накопление черных известковистых аргиллитов с прослоями карбонатных турбидитов. Обстановка края внутришельфовой депрессии существовала на рассматриваемой территории до конца франа — начала фамена. Постепенное увеличение карбонатности отложений, отмечаемое уже в верх-

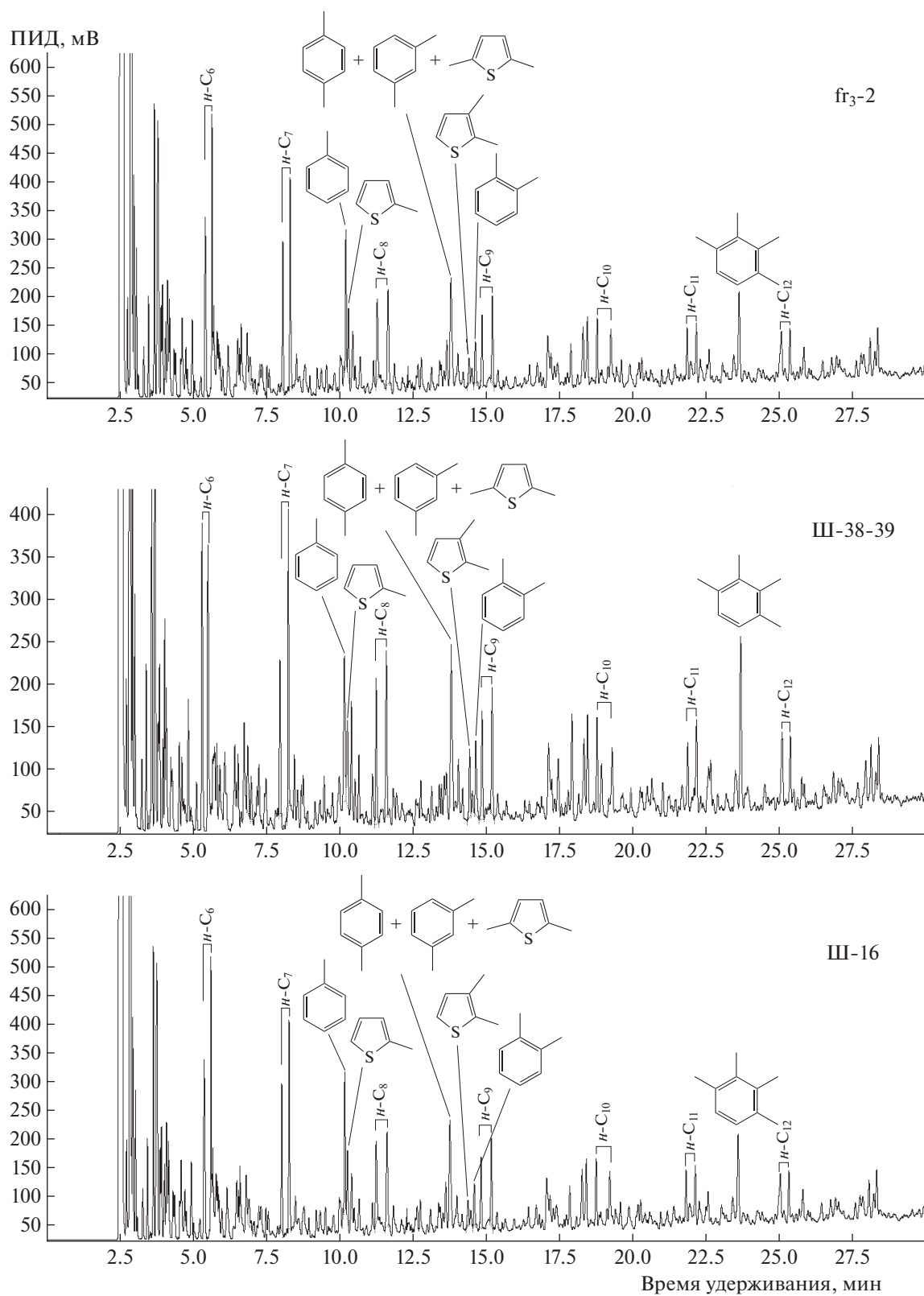


Рис. 6. Пиролитические хроматограммы керогена, выделенного из углеродистых пород разреза р. Шарью. Пары пиков n -C_(число) — n -алкен-1 и n -алкан с указанным числом атомов углерода.

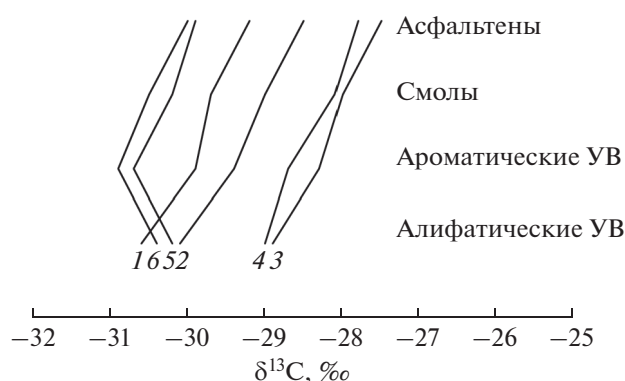


Рис. 7. Изотопные профили фракций битумоида. 1–6 – образцы. 1 – Ш-16, 2 – Ш-24, 3 – Ш-38-39, 4 – Ш-40-41, 5 – fr₃-2, 6 – fr₃-3.

нефранской части разреза, вероятно, отвечает постепенному заполнению внутришельфовой впадины глинисто-карбонатным материалом, мобилизуемым на ее бортах и располагавшейся западнее карбонатной платформы. Размыв отмелей края шельфа в позднефранское время снизил изолированность внутришельфовой депрессии и, вероятно, активизировал вертикальную циркуляцию в бассейне (Журавлев, 2012). Таким образом, условия формирования среднедоманиковых и верхнефранских отложений достаточно близки и характеризуются, в отличие от верхнедоманиковых, меньшими глубинами и, вероятно, более активной вертикальной циркуляцией.

Понятно, что аноксические условия в доманиковом бассейне возникали периодически, что проявляется в разрезе появлением слоев горючих сланцев. Анализ ароматических фракций битумоидов, выделенных из пород разреза р. Чуть (Ухтинский район), также показал наличие производных изорениератена, маркирующих аноксические условия седиментации. Палеогеографические построения (Golanka, 2000) свидетельствуют о субширотной ориентации доманикового бассейна между берегом Балтии и островной дуги Палеоурала. Доманиковое время исследуемой территории характеризовалось развитием рифовых построек по палеоподнятиям древнего океана (Беляева и др., 1998). Вполне можно представить формирование аноksии фотического слоя вод палеобассейна в локальных впадинах на шельфе при благоприятном сочетании тектонических и гидродинамических факторов. В качестве некоего актуального объекта, где происходит формирование углеродистых осадков в условиях аноksии впадин шельфа можно назвать Cariaco Trench на шельфе Венесуэлы (Deuser, 1973), здесь на глубинах 150–500 м снижение температуры вод и их солености приводит к формированию застойного режима существующего уже тысячелетия. При-

чиной проявления высокой биологической продуктивности вод палеобассейна могут в этом случае являться апвеллинговые явления, характерные в настоящее время для венесуэльского шельфа, которые обусловлены так называемыми циркумэкваториальными течениями (Aucard et al., 2003).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Доманиковые отложения гряды Чернышева, вскрытые в разрезе по р. Шарью, содержат высокие концентрации органического углерода, и обладают высоким нефтематеринским потенциалом. Результаты геохимических исследований позволяют предполагать наличие катагенетического несогласия внутри доманиковой толщи, которое может являться следствием сдвига, приведшего к совмещению в современном разрезе участков толщи с различной геологической историей. Исследования состава биомаркеров битумоида показали, что состав исходного ОВ в целом был схож, при этом условия накопления прослоев, содержащих максимальные концентрации органического углерода в среднем и среднем-верхнем доманике отличается. На это указывают разные значения ИСУ керогена, битумоида и его фракций, изменчивость отношений Pr/Ph и стераны/гопаны, различия в содержании органически связанной серы в керогене, а также значений HI и OI по данным пиролиза Rock-Eval. Состав ОВ доманиковых отложений р. Шарью демонстрирует известное сходство с составом ОВ доманика Ухтинского района, что проявляется в близком распределении биомаркеров битумоида Ш-38/39 и биомаркеров битумоида из разреза р. Чуть (Бушнев, Бурдельная, 2015).

Различия в составе углеводов биомаркеров среднего и среднего-верхнего доманика, ИСУ керогена, битумоида и его фракций позволяют говорить о естественной изменчивости состава нефтей, продуцируемых ОВ доманика, возможности суперпозиции геохимических признаков, наблюдающихся в разрезе доманика по р. Шарью в продуцируемом данными нефтематеринскими отложениями флюиде. В рамках настоящего исследования нами впервые, в пределах Печорского бассейна, обнаружена нефтематеринская порода позднего франа, в составе ароматической фракции битумоида которой зафиксирован экстремальный по концентрации пик *n*-алкилнафталина состава C₂₁, который до этого отмечался только в ряде нефтей позднедевонского комплекса. Эта находка является возможным ключом к пониманию генезиса данных нефтей.

ГХ, ХМС и изотопные исследования выполнены в ЦКП “Геонаука”. Исследования элементного состава выполнены в ЦКП “Хроматография”.

Авторы признательны д.г.-м.н. И.В. Гончарову за возможность выполнения пиролиза Rock-Eval.

Работа выполнена при частичной поддержке проектов УрО РАН: 15-8-5-42 и 15-11-5-29.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Баженова Т.К., Шиманский В.К., Васильева В.Ф., Шапиро А.И., Яковлева (Гембицкая) Л.А., Климова Л.И. (2008) Органическая геохимия Тимано-Печорского бассейна. СПб.: ВНИГРИ, 164 с.
- Беляева Н.В., Корзун А.Л., Петрова Л.В. (1998) Модель седиментации франско-турнейских отложений на северо-востоке Европейской платформы (в связи с формированием рифовых резервуаров). СПб.: Наука, 154 с.
- Богородская Л.И., Конторович А.Э., Ларичев А.И. (2005) Кероген. Методы изучения, геохимическая интерпретация. Новосибирск, Изд-во СО РАН, филиал "Гео", 254 с.
- Бушнев Д.А. (2011) Низкомолекулярные продукты пиролиза керогена *Известия Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук* **2**(6), 53-57.
- Бушнев Д.А. (2009) Органическое вещество Ухтинского доманика *Докл. Академии Наук* **426**(4), 516-519.
- Бушнев Д.А. (2002) Особенности состава биомаркеров битумоида и продуктов пиролиза керогена отложений верхнего девона Печорского бассейна *Нефтехимия* **42**(5), 325-339.
- Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С. (2015) Нефти и органическое вещество позднедевонских отложений Тимано-Печорского бассейна, сопоставление по молекулярным и изотопным данным *Нефтехимия* **55**(5), 375-382.
- Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Смолева И.В. (2012) Фракционирование изотопов углерода при искусственном созревании органического вещества горючих сланцев в автоклаве в присутствии воды *Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН* **209**(5), 15-18.
- Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Шанина С.Н., Макарова Е.С. (2004) Генерация углеводородных и гетероатомных соединений высокосернистым горючим сланцем в процессе водного пиролиза *Нефтехимия* **44**(6), 1-13.
- Бушнев Д.А., Валяева О.В. (2015) Н-алкилбензолы и 1-н-алкилнафталины в ряде нефтей позднедевонского возраста Тимано-Печорской провинции *Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН* **10**, 17-20.
- Бушнев Д.А., Лыжов С.В. (2002) Органическая геохимия юрских отложений Сысольского сланцевого района (Республика Коми) *Геохимия* (2), 220-227.
- Гордадзе Г.Н. (2002) Термолиз органического вещества в нефтегазопроисводческой геохимии. М.: ИГиРГИ, 336 с.
- Журавлев А.В. (2012) Седиментационная модель области сочленения Елецкой и Лемвинской формационных зон Приполярье Урала в пограничном девонско-каменноугольном интервале *Нефтегазовая геология. Теория и практика*. **7**(4), http://www.ngtp.ru/rub/2/59_2012.pdf.
- Максимова С.В. (1970) *Эколого-фациальные особенности и условия образования доманика*. М.: Наука, 84 с.
- Нефтегазообразование в отложениях доманикового типа/ Неручев С.Г., Рогозина Е.А., Парпарова Г.М., Зеличенко И.А. и др. (1986). Л.: "Недра", 247 с.
- Остроухов С.Б. (2009) К вопросу о происхождении н-алкилбензола состава C₂₁ в нефтях // "Химия нефти и газа" — Материалы VII Международной конференции. Томск: Издательство Института оптики атмосферы СО РАН, 189-190.
- Петров Ал.А. (1991) Геохимическое значение стеранов // Научно-прикладные аспекты геохимии нефти и газа. М., С. 20.
- Чернов Г.А. (1960) Структура и перспективы нефтегазоносности Тимано-пайхойской провинции *Тр. Коми филиала Академии наук СССР*, 80-95.
- Aycard M., Derenne S., Largeau C., Mongenot T., Tribouillard N., Baudin F. (2003) Formation pathways of proto-kero-gens in Holocene sediments of the upwelling influenced Cariaco Trench, Venezuela *Org. Geochem.* **34**, 701-718.
- Deuser W.G. (1973) Cariaco Trench: Oxidation of Organic Matter and Residence Time of Anoxic Water *Nature* **242**, 601-603.
- Galimov E.M. (2006) Isotope organic geochemistry *Org. Geochem.* **37**, 1200-1262.
- Golonka J. (2000) Cambrian-neogen: plate tectonic maps — Wyd 1. Krakow Wydawn. Uniwersytetu Jagiellonskiego, 125 s. [36 plates].
- Hoefs M.J.L., van Heemst J.D.H., Gelin F., Koopmans M.P., van Kaam-Peters H.M.E., Schouten S., de Leeuw J.W., Sinninghe Damste J.S. (1995) Alternative biological sources for 1,2,3,4-tetramethylbenzene in flash pyrolysates of kerogen *Org. Geochem.* **23**, 975-979.
- Orr W.L. (1986) Kerogen/asphaltene/sulfur relationships in sulfur-rich Monterey oils // In: Leythausen D., Rullkotter J. (Eds). *Advances in Organic Geochem. 1985*. Pergamon Press, Oxford (*Org. Geochem.* **10**, 499-516).
- Peters K.E., Moldowan J.M. (1993) *The biomarker guide. Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments*. Prentice-Hall, Inc. New Jersey. 345 p.
- Schimmelmann A., Boudou J.-P., Lewan M.D., Wintsch R.P. (2001) Experimental controls on D/H and ¹³C/¹²C ratios of kerogen, bitumen and oil during hydrous pyrolysis *Org. Geochem.* **32**, 1009-1018.
- Sinninghe Damste J.S., Koopmans M.P., Koster J., van Kaam-Peters H.M.E., Kenig F., Schouten S., de Leeuw J.W. (1995) Molecular palaeontological evidence for photic zone anoxia in past depositional environments. Palaeoenvironment and Source rock occurrence *Organic Geochemistry: developments and applications to energy, climate, environment and human history. Selected papers from the 17th International Meeting on organic geochemistry. Donostia — San Sebastian*, 55-57.
- Sinninghe Damsté J.S., Wakeham S.G., Kohnen M.E.L., Hayes J.M. and Leeuw J.W. (1993) A 6000-year sedimentary molecular record of chemocline excursion in the Black Sea *Nature* **362**, 827-829.

- Summons R.E., Powell T.G. (1986) *Chlorobiaceae* in Palaeozoic seas revealed by biological markers, isotopes and geology *Nature* **319**, 763-765.
- Summons R.E., Powell T.G. (1987) Identification of aryl isoprenoids in source rocks and crude oils: biological markers for the green sulphur bacteria *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 557-566.
- Tomic J., Behar F., Vandenbroucke M., Tang Y. (1995) Artificial maturation of Monterey kerogen (Type II-S) in a closed system and comparison with Type II kerogen: implications on the fate of sulfur *Org. Geochem.* **23**(7). 647-660.
- Van de Meent D. Brown S.C., Philp R.P. (1980) Pyrolysis-high resolution gas chromatography and pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry of kerogens and kerogen precursors *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 999-1013.
- Van der Meer M.T.J., Schouten S., Sinninghe Damsté J.S. (1998) The effect of the reversed tricarboxylic acid cycle on the ^{13}C contents of bacterial lipids *Organic Geochem.* **27**, 371-397.
- Van Dongen B.E., Schouten S., Baas M., Geenevasen J.A.J., Sinninghe Damsté J.S. (2003) An experimental study of the low-temperature sulfurization of carbohydrates *Org. Geochem.* **34**, 1129-1144.
- Van Kaam-Peters H.M.E., Schouten S., Koster J., Sinninghe Damsté J.S. (1998) Controls on the molecular and carbon isotopic composition of organic matter deposited in a Kimmeridgian euxinic shelf sea: Evidence for preservation of carbohydrates through sulfurisation *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 3259-3284.
- Waples D.W., Machihara T. (1991) Biomarkers for geologist – a practical guide to the application of steranes and triterpanes in petroleum geology. *AAPG methods and exploration*, № 9, 91 p.