

DOI: https://doi.org/10.17353/2070-5379/37_2018

УДК 550.4:551.734.5(470.1)

Бурдельная Н.С., Бушнев Д.А., Плотцын А.Н., Груздев Д.А.ФАНО Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук (ИГ Коми НЦ УрО РАН), Сыктывкар, Россия, burdelnaya@geo.komisc.ru

ОРГАНИЧЕСКАЯ ГЕОХИМИЯ ФРАНСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ СЕВЕРНОЙ ЧАСТИ ГРЯДЫ ЧЕРНЫШЕВА (ТИМАНО-ПЕЧОРСКИЙ БАССЕЙН)

Впервые приводятся данные по геохимии органического вещества отложений разреза на руч. Дэршор, северной части гряды Чернышёва. Литологически исследуемая часть разреза представлена кремнисто-глинисто-карбонатными отложениями с переслаиванием тонкоплитчатых темно-серых до черных битуминозных известняков. Биостратиграфические данные соответствуют верхней части саргаевского – низам доманикового горизонтов франского яруса. Распределение насыщенных и ароматических углеводородных биомаркеров, изотопный состав углерода керогена, битумоида и его фракций характерны для органического вещества доманиковых отложений Тимано-Печорского нефтегазоносного бассейна. Данные индексов окраски конодонтов, а также ряд геохимических параметров указывают на градацию середины мезокатагенеза (главная фаза нефтеобразования). Изученные отложения обладают значительным генерационным потенциалом, характерным для доманиковых пород Тимано-Печорского нефтегазоносного бассейна на данных градациях катагенеза.

Ключевые слова: органическое вещество, доманиковые отложения, мезокатагенез, гряда Чернышёва, Тимано-Печорский нефтегазоносный бассейн.

Введение

Наиболее представительные разрезы верхнедевонских отложений на севере гряды Чернышева выходят на дневную поверхность в бассейне р. Адзъва по ее левым притокам, непосредственно в пределах западного крыла Нельнявожской антиклинали (Тальбейский блок) [Тимонин, 1975]. Одним из наиболее полных разрезов франского яруса является разрез на ручье Дэршор.

Наиболее ранние сведения о геологическом строении бассейна р. Адзъва относятся к началу XX в. и связаны с именами А.В. Журавского, Д.Д. Руднева, Н.А. Кулика и других. Исследованиями отложений верхнего девона по притокам р. Адзъва занимались в 1929 г. А.А. Чернов и 1952 г. Г.А. Чернов. Ими в разрезе франского яруса по ручьям Дэршор (ранее Изрузьшор) и Пымвашор впервые описаны битуминозные известняки, которые Г.А. Черновым на основании определений брахиопод отнесены к нижней части франского яруса (согласно неопубликованным данным: отчет 1953 г.). Позднее А.И. Першиной отложения франского яруса на руч. Дэршор расчленены на саргаевский, доманиковый, мендымский, аскынский и барминский горизонты [Першина, 1962]. В 1986 г. В.С. Цыганко

проведено детальное изучение и послойное опробование этого разреза, в том числе на конодонты. Детальные исследования конодонтов пограничных средне-верхнедевонских отложений на руч. Дэршор проводились А.Б. Юдиной [Юдина, 1995]. Миоспоры из этих отложений изучались О.П. Тельновой [Тельнова, 2000]. Позднее В.С. Цыганко представил комплексную стратиграфическую характеристику этих отложений [Цыганко, 2011].

Различная степень катагенетической преобразованности органического вещества (ОВ) вдоль гряды Чернышёва свидетельствует о неравномерном погружении отложений. Так, изученные ранее верхнедевонские отложения в южной части гряды (разрез на р. Изъяэль) содержат ОВ высоких градаций катагенеза (конец МК₄), в значительной степени реализовавших свой генерационный потенциал [Бушнев и др., 2017б], в то время как в центральной части гряды Чернышёва (разрез по р. Шарью) сосредоточены породы, содержащие ОВ, находящееся на градации МК₁ и обладающее высоким углеводородным потенциалом [Бушнев, Бурдельная, Журавлёв, 2017]. В данной работе представлен материал по органической геохимии франских отложений разреза на руч. Дэршор с целью уточнения геохимических обстановок осадконакопления на данной территории, генерационного потенциала осадочных толщ и катагенетической изменчивости ОВ в пределах северной части гряды Чёрнышёва.

Материал и методы

Для характеристики ОВ отложений были отобраны четыре представительные пробы кремнисто-известковистых аргиллитов. В образцах было определено содержание органического углерода в породе ($C_{орг}$), получены данные по Rock-Eval пиролизу, выделен хлороформный битумоид А (ХБА). Полученный битумоид был разделен методом колоночной хроматографии на более узкие фракции (асфальтены, полярную, насыщенную и ароматическую фракции). Для всех фракций был определён изотопный состав углерода (ИСУ). Анализ углеводородных фракций (насыщенной и ароматической) осуществлялся методами газовой хроматографии (ГХ) и хромато-масс-спектрометрии (ХМС). Детальное описание химико-аналитических исследований приведено в опубликованной работе [Бушнев, Бурдельная, Смолева, 2012]; ГХ, ХМС, GC-IRMS исследования выполнены в ЦКП «Геонаука».

Литология и биостратиграфия

Исследуемая часть разреза на руч. Дэршор, вскрывающаяся в обнажении 2 (рис. 1), характеризуется карбонатно-глинистыми отложениями кедзыдшорской свиты и глинисто-кремнисто-карбонатными отложениями воротской свиты [Юдина, 1995; Цыганко, 2011],

которые подстилаются доломитами, предположительно, ложковского яруса нижнего девона [Цыганко и др., 1989]. Граница между кедзыдшорской и воротской свитами в разрезе приблизительно совпадает или незначительно выше границы между живетским и франским ярусами [Юдина, 1995]. Нижняя граница франского яруса установлена по появлению в комплексе конодонтов вида *Ancyrodella rotundiloba* (Bryant), в соответствии с принятым в рамках концепции GSSP глобальным лимитотипом границы [Klapper, Feist, House, 1987]. Франская же часть разреза, согласно последним обобщенным данным [Цыганко, 2011], состоит из саргаевского-доманикового нерасчлененных горизонтов (мощность отложений около 37 м) и мендымского (видимая мощность около 8,5 м). Геохимическое и палеонтологическое опробование производилось непосредственно из саргаевско-доманиковой части разреза.

Литологически эта часть разреза характеризуется кремнисто-глинисто-карбонатным составом отложений, которые представлены переслаиванием тонкоплитчатых темно-серых до черных битуминозных известняков, нередко биокластовых с аргиллитами и их в различной степени углеродисто-известковистыми и кремнисто-известковистыми разностями (далее сланцы) [Цыганко, 2011].

Для подтверждения данных о возрасте части разреза на руч. Дэршор, из которой проводилось геохимическое опробование, растворено несколько образцов карбонатных пород (точки МП на рис. 1Г). Дезинтеграция карбонатных пород, с целью выделения скелетных остатков микрофауны, прежде всего конодонтов, проводилась по стандартной методике в 7-10% растворе уксусной кислоты [Иванов, 1990]. Из пробы МП1 выделен комплекс конодонтов, состоящий из следующих таксонов: *Ancyrodella* sp., *Icriodus alternatus* Branson et Mehl, *Polygnathus webbi* Srauffer и *Polygnathus pseudoxylus* Kononova, Alekseev, Barskov et Reimers. Проба МП2 содержит более представительный комплекс: *Ancyrodella* aff. *gigas* Youngquist, *Ancyrodella rotundiloba* (Bryant), *Icriodus symmetricus* Branson et Mehl, *Klapperina ovalis* (Ziegler et Klapper), *Ligonodina* sp., *Polygnathus* cf. *webbi* Srauffer и *Polygnathus* cf. *xylus* Stauffer. Совместное нахождение вышеперечисленных таксонов из двух проб характерно для интервала зон *transitans* – *punctata* стандартной зональной шкалы по конодонтам [Ziegler, Sandberg, 1990], которые по своему стратиграфическому объему сопоставимы с верхами саргаевского – низами доманикового горизонтов франского яруса. Индексы окраски конодонтов (ИОК) характеризуются значением 3, следовательно, согласно данным G.L. Jones, вмещающие породы подверглись термальному воздействию, при котором средняя температура составляла 160°C [Jones, 1992]. Полученные значения ИОК отвечают градации МК²₂ [Журавлев, 2017].

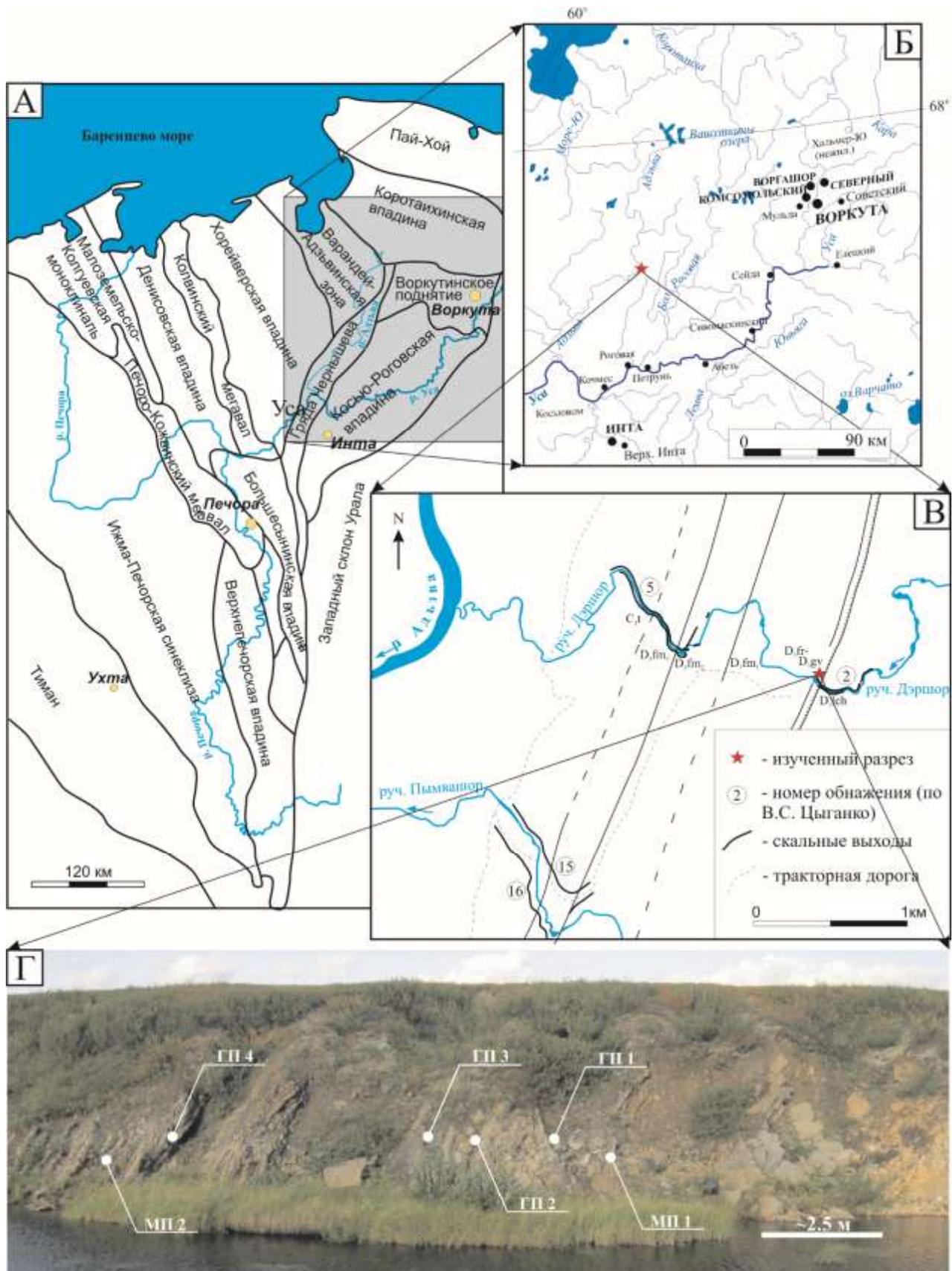


Рис. 1. Схема расположения разреза

А – схема структурного районирования Тимано-Печорской провинции; Б – схема расположения разреза на руч. Дэршиор; В – геологическая схема верхнего течения руч. Дэршиор (нумерация обнажений по В.С. Цыганко (2011)); фотопанорама франской части разреза на руч. Дэршиор (МП – микропалеонтологические пробы; ГП – геохимические пробы).

Органическая геохимия

Содержание $C_{орг}$, битуминологические данные и Rock-Eval пиролиз

Основные геохимические параметры, полученные по четырём исследуемым пробам (точки ГП на рис. 1Г), представлены в табл. 1. Максимальная температура (T_{max}), отвечающая максимальной генерации углеводородных компонентов, равна значениям 439–442 °С, что соответствует главной фазе нефтеобразования (ГФН). Значения $C_{орг}$ варьируют от 2,7 до 3,5%, значения водородного индекса (НИ) изменяются в узком интервале – от 282 до 323 мг УВ/г ТОС. Учитывая высокие показатели НИ для доманиковых пород, зафиксированных на начальной подстадии мезокатагенеза (разрезы по рр. Чуть, Шарью [Бушнев, 2009; Бушнев, Бурдельная, Журавлев, 2017]), можно заключить, что для проб из разреза по р. Дэршор более низкие значения водородного индекса (НИ) могут свидетельствовать о значительной генерации углеводородных компонентов (см. табл. 1).

Таблица 1

Геохимическая характеристика исследованных пород

Показатель	Образец			
	ГП1	ГП2	ГП3	ГП4
Возраст	D _{3sr} -dm	D _{3sr} -dm	D _{3sr} -dm	D _{3sr} -dm
Литология	Кремнисто-глинистый карбонатный сланец	Кремнисто-глинистый карбонатный сланец	Кремнисто-глинистый карбонатный сланец	Кремнисто-глинистый карбонатный сланец
$C_{орг}$, %	3,48	3,12	2,67	3,37
ХБА, %	0,30	0,29	0,25	0,27
$\beta_{ХБ}$, %	8,6	9,3	9,4	8,0
S ₂ , мг УВ/г породы	8,69	9,35	8,97	12,7
T_{max} , °С	439	439	442	441
НИ, мг УВ/г $C_{орг}$	286	282	313	323
кероген $\delta^{13}C$, ‰	-28,5	-28,7	-29,4	-29,3
битумоид $\delta^{13}C$, ‰	-29,4	-29,5	-30,3	-30,3
асфальтены $\delta^{13}C$, ‰	-28,9	-29,2	-29,9	-29,8
смолы $\delta^{13}C$, ‰	-29,2	-29,2	-30,0	-29,9
аром. УВ $\delta^{13}C$, ‰	-29,4	-29,5	-30,1	-30,3
алиф. УВ $\delta^{13}C$, ‰	-29,9	-30,0	-30,9	-30,6
Pr/Ph	2,25	2,23	2,17	2,29
$2 \cdot C_{17}/C_{16}+C_{18}$	1,08	1,13	1,01	0,97
Pr+Ph/ $C_{17}+C_{18}$	1,61	1,59	1,85	3,21
Ts/Tm	2,31	2,43	3,52	2,58
22S/22S+R C_{31}	0,56	0,56	0,54	0,56
$\beta\alpha$, % C ₃₀	10,5	9,3	9,3	9,4
$\alpha\beta/\alpha\beta+\alpha\alpha$, C ₂₉	0,51	0,54	0,51	0,48
стераны/гопаны	0,28	0,42	0,33	0,28
$\alpha\beta\beta$ 20R $C_{27}:C_{28}:C_{29}$	40:18:42	43:16:41	41:15:44	40:17:43

Содержание ХБА составляет 0,25–0,3%, значения битумоидного коэффициента $\beta_{ХБ}$, являющегося важной характеристикой количественного содержания битумоида в ОБ осадочных пород, находятся в пределах 8,0–9,5, что указывает на существенный переход в растворимую часть ОБ.

*Распределение *n*- и изо-алканов*

Распределение нормальных и изопреноидных алканов, представляющих основные компоненты насыщенной фракции, практически ничем не отличается от их распределения в битумоидах типичных доманиковых пород [Бушнев, 2002, 2009; Органическая геохимия..., 2008; Кирюхина и др., 2015]. Так, мономодальное распределение включает *n*-алканы состава C_{12} – C_{30} с максимумом в *n*- C_{15} – C_{17} и *изопреноиды* – C_{16} , C_{18} , C_{19} (пристан, Pr) и C_{20} (фитан, Ph) и отвечает ОБ, сформировавшемуся за счёт морского планктона (рис. 2).

В исследуемых битумоидах отмечается повышенное содержание изопреноидных углеводородов (УВ) относительно *n*-алканов. Так, например, отношение суммы Pr и Ph к сумме близ элюирующихся *n*-алканов ($C_{17}+C_{18}$) значительно больше 1. В одной из представленных проб значение этого отношения в 2 раза выше, чем для других проб. Такое повышенное содержание ациклических изопреноидных алканов наблюдалось ранее для алифатической фракции битумоида пород из средне-верхнего доманика (D_{3dm2-3}), отобранных из разреза по р. Шарью [Бушнев, Бурдельная, Журавлёв, 2017]. Рассчитанные соотношения концентраций Pr/Ph находятся в интервале 2,09–2,29.

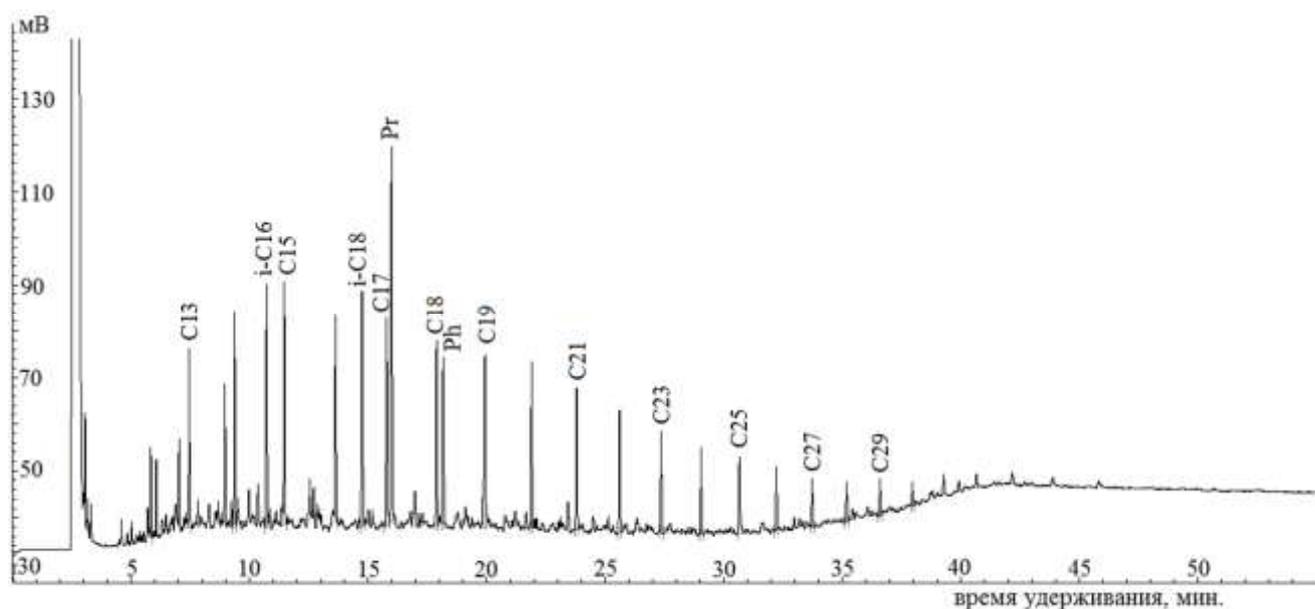


Рис. 2. Распределение *n*- и изо-алканов в насыщенной фракции битумоида, выделенного из породы разреза на руч. Дэршор

Полициклические биомаркеры

Анализ полициклических биомаркеров позволяет с высокой степенью вероятности оценить вклад исходных биопродуцентов, условия формирования и термическую зрелость ОБ, а также даёт возможность проведения генетических корреляций [Петров, 1984; Waples, Machihara, 1991; Peters, Walters, Moldowan, 2005].

В составе насыщенных полициклических УВ исследованных битумоидов зафиксированы стерановые и терпановые УВ-биомаркеры (рис. 3). На масс-фрагментограмме стерановых УВ, построенной по иону с $m/z = 218$, основными компонентами являются регулярные стераны состава C_{27} – C_{29} с $\alpha\beta\beta$ конфигурацией, при этом наблюдается столь незначительное доминирование 24-этилхолестана (C_{29}) относительно холестана (C_{27}), что можно рассматривать его значение как близкое к C_{27} (см. табл. 1).

Наименьшие концентрации характерны для стерана состава C_{28} или 24-метилхолестана. Стоит отметить, что в ранее исследованных битумоидах доманиковых отложений северной части Тимано-Печорского осадочного бассейна наблюдалось исключительное превалирование C_{29} стерана [Бушнев, 2002; Органическая геохимия..., 2008; Бушнев, Бурдельная, 2015]. Так, средние значения соотношения $C_{27}:C_{28}:C_{29}$ $\alpha\beta\beta$ стеранов для битумоидов из выборки доманиковых пород разной катагенетической зрелости ОБ составило 35:18:47 [Бушнев и др., 2015]. Ещё одной отличительной особенностью состава стерановых УВ в битумоидах отложений по р. Дэршор является наличие повышенного содержания перегруппированных (структурно изменённых) стеранов или диастеранов, хорошо различимых на масс-фрагментограмме, построенной по 217 иону (см. рис. 3). В масс-спектрах диастеранов также наблюдаются интенсивные пики ионов с $m/z = 259$ и 189, связанные с отрывом алкильной цепи в первом случае и потере 2-х метильных заместителей образующейся в ходе распада пергидрофенантроновой структуры во втором. Считается, что диастераны образуются в диагенезе при кислотной перегруппировке Δ^4 и Δ^5 -стеренов, протекающей с участием глинистых минералов [Петров, 1984; van Kaam-Peters et al., 1998]. Для самой перегруппировки требуется незначительное количество глинистых минералов и баланс между реакцией гидрирования данных соединений, приводящей к 5a и 5b-стеранам и их перегруппировкой в значительной степени зависит от исходных условий осадконакопления [van Kaam-Peters et al., 1998].

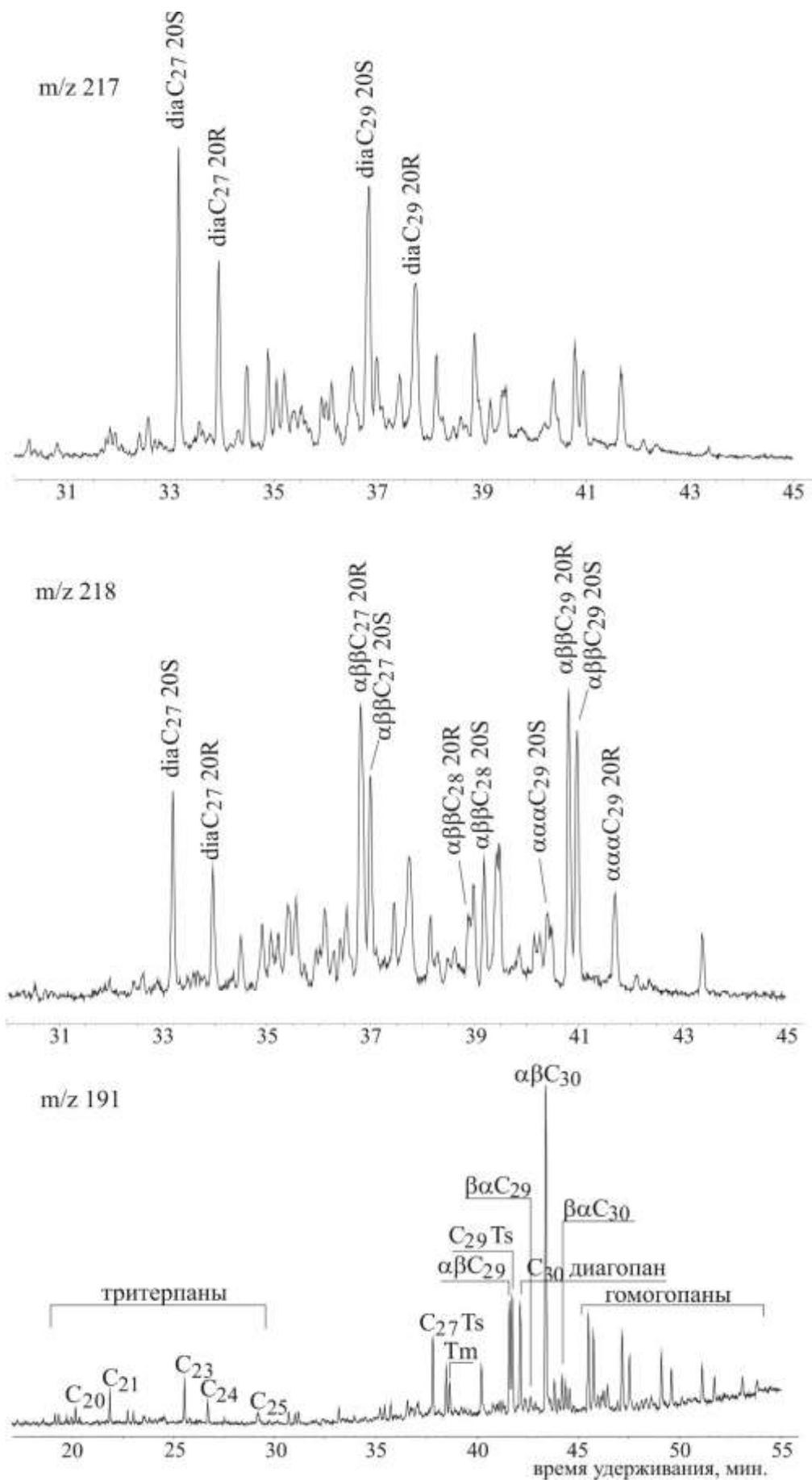


Рис. 3. Масс-фрагментограммы полициклических биомаркеров, построенные по 217, 218 (стераны) и 191 (гопаны) ионам

На примере тоарских посидониевых сланцев из юго-западной Германии, отложений Кимериджской Глинистой формации из южной Англии и отложений формации Allgäu (Австрия) авторами работы [Van Kaam-Peters et al., 1998] установлено, что отношение диастераны/стераны слабо коррелирует с содержанием глинистых минералов, представленных каолинитом, иллитом и смесью смектит-иллитом, но строго зависит от соотношения глинистых минералов и содержания ОВ (рассматривался параметр ТОС, полученный по методу Rock-Eval пиролиза). То есть при высоких значениях отношения глина/ТОС содержание диастеранов, выраженное через соотношения диахолестан/холестан и $20S+20R$ $\beta\alpha$ -диахолестан/ 5α -холестан, прямо пропорционально возрастает, и в итоге не зависит от содержания глинистых минералов. Таким образом, положительная корреляция между отношением глина/ТОС и диастерановым отношением будет выше, если в раннем диагенезе перегруппировка происходит быстрее, чем восстановление Δ^4 и Δ^5 стеренов, а также если в позднем диагенезе реакция восстановления $\Delta^{13(17)}$ -диастеренов (промежуточных продуктов реакции) будет протекать быстрее их ароматизации/деградации [Van Kaam-Peters et al., 1998]. В насыщенной фракции битумоидов, выделенных из пород из р. Дэршор, диастераны элюируются в виде дуплетов 10α , 13β , 17α (или $\beta\alpha$) $20S$ и $20R$ состава C_{27} и $\beta\alpha$ -диастеран $20S$ и $20R$ состава C_{29} и их содержание значительно превышает содержание регулярных стеранов. Ранее диастераны зафиксированы в составе низкокзрелого битумоида верхнего и верхнего-среднего доманика из р. Шарью [Бушнев, Бурдельная, Журавлёв, 2017]. В более зрелом ОВ соотношение диастеранов относительно регулярных стеранов зависит от его катагенетической преобразованности [Waples, Machihara, 1991].

Одним из важных показателей термической зрелости ОВ является соотношение $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ C_{29} стеранов, то есть геостерана к сумме гео- и биостерана [Peters, Walters, Moldowan, 2005]. Значения данного соотношения приближаются к равновесной величине и соответствуют 0,48–0,54. Соотнесение полученных значений по стеранам с отражательной способностью витринита позволило получить $R_o = 0,75–0,8$, что характерно для ОВ, зафиксированного в ГФН [Петрология органического вещества..., 1987].

Характер распределения гопанов практически идентичен их распределению в ранее изученных доманиковых отложениях Тимано-Печорского осадочного бассейна [Бушнев, 2002, 2009; Органическая геохимия..., 2008; Бушнев, Бурдельная, 2013, 2015]. Трициклические терпаны представлены составом $C_{19}–C_{20}$, их концентрации незначительны. В наибольшей концентрации присутствуют гопаны ($C_{27}–C_{30}$) и гомогопаны ($C_{31}–C_{35}$). Значения T_s/T_m , отвечающие за зрелость ОВ, колеблются от 2,3 до 3,5. Более высокие значения данного показателя зафиксированы для ОВ из скв. Ижемская-1, где катагенез соответствует границе

градаций МК₂/МК₃ [Бушнев, Бурдельная, 2015], в то время как в остальных исследованных ранее доманиковых отложениях северной части ТПБ, где градации катагенеза ОВ не превышают МК₁- начало МК₂, отношение Ts/Tm имеют низкие значения [Бушнев, Бурдельная, 2015]. Содержание моретана, определяемое по гопану состава C₃₀ не превышает 10%, для менее зрелого ОВ доманика его концентрация значительно выше. Расчёт соотношения 22S/(22R + 22S) для C₃₁ гомогопана показал, что для данных образцов оно достигло равновесия и составило 0.54 – 0.56. Отношение стераны/гопаны невысокое, что указывает на существенную бактериальную переработку исходного ОВ.

Среди пентациклических биомаркеров гопанового ряда в составе алифатической фракции битумоидов авторами идентифицированы гопаны с перегруппированной структурой – 17 α (H)-15 α -метил-27-норгопан (I) и 18 α (H)-17 α -метил-28,30-диноргопан (II), ранее обнаруженные J.M. Moldowan (1991 г.) в составе ряда нефтей и осадках (см. рис. 3). Для краткости он предложил называть данные соединения 17 α (H)-диагопан и 18 α (H)-30-норнеогпан или «29Ts» соответственно. Предполагается, что их образование происходит на стадии раннего диагенеза и связано с перегруппировкой исходных гопанов, также как и в случае диастеранов, под воздействием глинистых катализаторов. Изотопные данные, полученные для Ts, Tm, 29 Ts и 17 α (H)C₃₀ диагопана, показали близкие значения $\delta^{13}C$ (-27-28‰), что подтверждает их образование из общего предшественника [Moldowan et al., 1991]. Авторами многих работ отмечается связь содержания диагопанов с термической зрелостью ОВ [Mrkic et al., 2011; Ким, Родченко, 2016; Yang, Liu, Feng, 2016]. Анализ представительной коллекции битумоидов юрско-нижнемеловых аргиллитов, отобранных из скважин западной части Енисей-Хатаганского прогиба, показал четкую зависимость значений отношения диагопан C₃₀/гопан C₃₀ от отношения Ts/Tm и T_{max} [Ким, Родченко, 2016]. Стоит отметить, что существенный рост значений данного отношения наблюдается при значениях Ts/Tm выше 2 и параметре T_{max} от 445°C, то есть с середины ГФН (или градации МК₂²). Получается, что до ГФН этот параметр совершенно не информативен.

Состав ароматической фракции хлороформного битумоида А

Среди основных ароматических компонентов битумоида выделяются моно-, ди- и тризамещенные нафталины и фенантрены, причём построение масс-фрагментограммы по m/z = 220 иону показало нетипичное для ОВ распределение тризамещённых фенантронов, но закономерное для ОВ доманиковых пород ТПБ (рис. 4). Так, доминирующим среди изомеров триметилзамещённых фенантронов оказался 1, 7, 8-триметилфенантрен, который элюируется самым последним. Если до ГФН его содержание максимально, то с ростом термической зрелости ОВ происходит «сглаживание» его концентрации с концентрацией его изомеров.

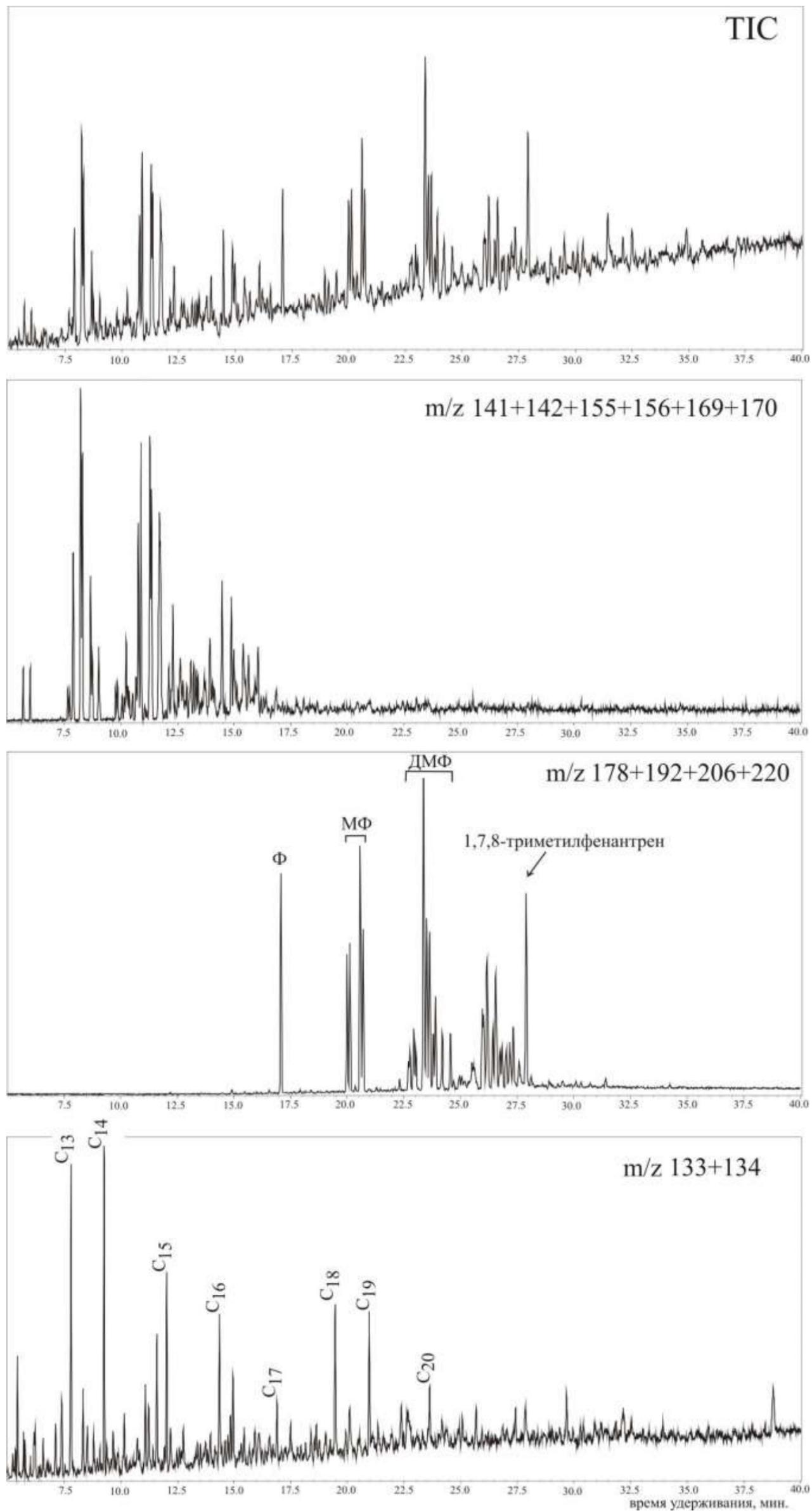


Рис. 4. Масс-хроматограмма по общему ионному току (ТIC) ароматической фракции образца ГП2, а также масс-фрагментогаммы, построенные по сумме ионов 141+142+155+156+169+170 для метил-, диметил-, этилпроизводных нафталина, 178+192+206+220 для фенантрена (Ф) и его метил- (МФ), диметил- (ДФ) и триметилпроизводных, 133+134 для производных изорениератена

В составе ароматической фракции в незначительных концентрациях были идентифицированы триметилалкилбензолы – производные изорениератена, синтезируемого зелёными серными бактериями рода *Chlorobiaceae*, обитавшими в фотической зоне палеобассейна, вследствие чего являющихся маркером сероводородного заражения палеобассейна [Summons, Powell, 1986; Sinninghe Damste et al., 1993]. Ранее данные соединения, представленные гомологическим рядом 1,2,5-триметилалкилбензола (производные изорениератена), а также чётко идентифицируемой серией 1,2,3-триметилалкилбензолов (производные палеорениератена), обнаружены в ОВ пород Ухтинского вала (разрез по рр. Чуть, Доманик, Лыя-Ёль) [Бушнев, 2002, 2009], горючих сланцах из разреза по р. Шарью (гряда Чернышева) [Бушнев, Бурдельная, Журавлёв, 2017] и следовых количествах в ОВ из скв. Командиршорская-1 [Бушнев и др., 2017а]. Таким образом, ареал распространения доманиковых отложений в пределах ТПБ позволяет говорить о массовом накоплении ОВ в условиях аноксии в фотическом слое бассейна седиментации. Но катагенетическая преобразованность, особенно на поздних градациях мезокатагенеза (МК₃-МК₄) затушёвывает «наглядные признаки» аноксических событий [Бушнев, 2002]. Тем не менее, с ростом термической зрелости ОВ возрастает содержание сернистых соединений, представленных бензо- и алкилдибензотиофенами. В составе ароматической фракции битумоидов пород из разреза руч. Дэршор их содержание существенно выше относительно триметилалкилбензолов и алкилзамещенных нафталинов, для ОВ пород из скв. Командиршорская-1, где зрелость соответствует градации МК₄, дибензотиофены и нафтобензотиофены рассматриваются как основные компоненты фракции [Бушнев и др., 2017а].

Из числа ароматических биомаркеров также присутствуют секогопаны, бензогопаны и триароматические стераны, но в минимальных концентрациях (рис. 5).

Изотопный состав углерода

Изотопный состав углерода, определенный для керогена, ХБА и отдельных его фракций, незначительно варьирует в пределах исследуемой выборки. Для керогена значения $\delta^{13}\text{C}$ изменяются от -28,5 до -29,4‰, значения $\delta^{13}\text{C}$ для исходного битумоида и продуктов его фракционирования (асфальтенов, смол, алифатических и ароматических УВ) принципиально не отличаются, лишь алифатическая фракция характеризуется наличием более изотопно лёгкого углерода (см. табл. 1), что является закономерным для узких фракций битумоида, выделенных из ряда доманиковых отложений ТПБ [Бушнев, Бурдельная, 2015]. В целом, углерод битумоида оказывается изотопно легче, чем углерод керогена.

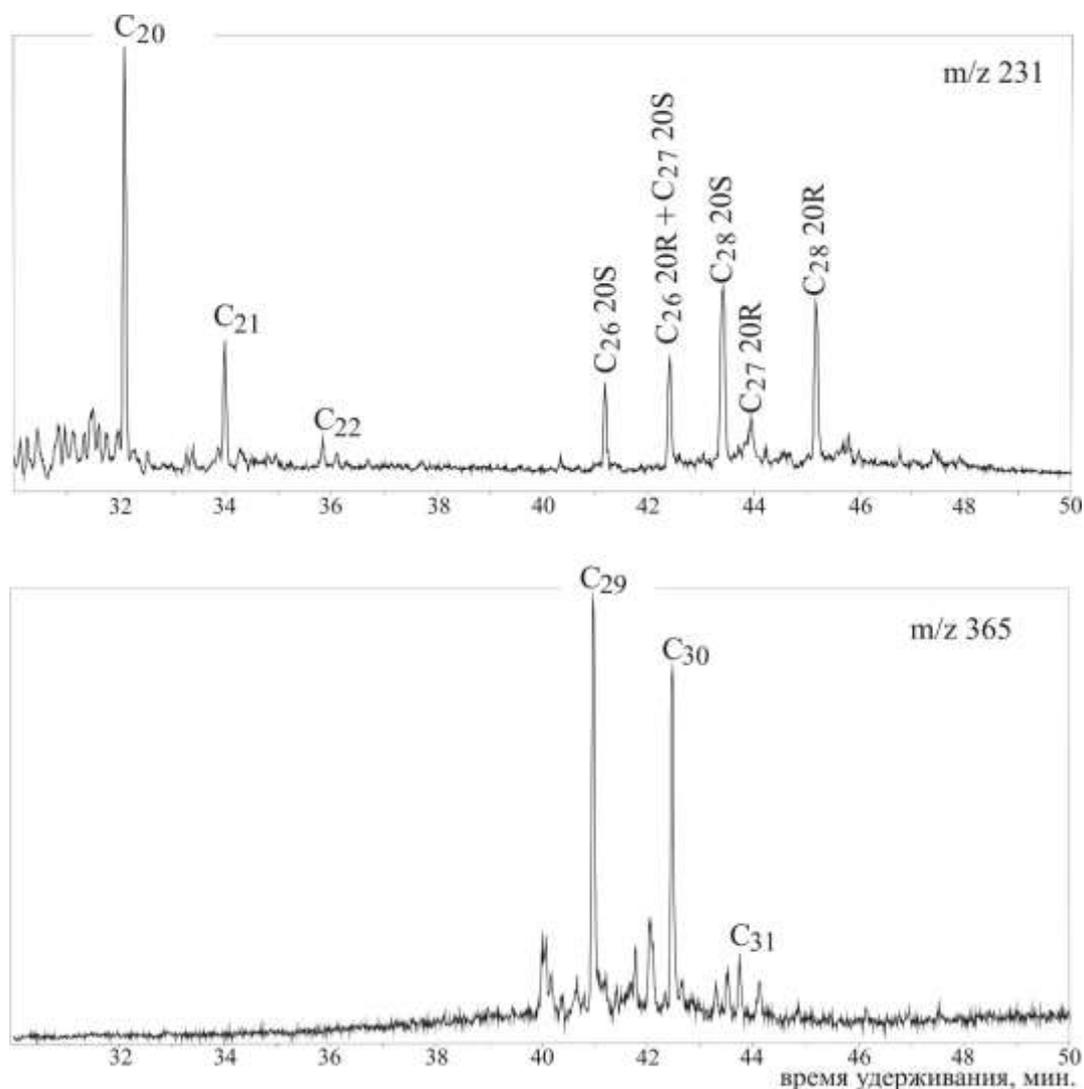


Рис. 5. Масс-фрагментограммы, построенные по 231 иону, характерному для триароматических стеранов и 365 иону для секогопанов

Заключение

По совокупности полученных данных можно заключить, что отложения разреза Дэршор соответствуют интервалу зон *transitans* – *punctata* или сопоставимы с верхами саргаевского – низами доманикового горизонтов франского яруса. Данные индексов окраски конодонтов, а также ряд геохимических параметров указывают на градацию катагенеза, соответствующую МК₂. Состав полициклических биомаркеров (стеранов и гопанов) отражает повышенную зрелость ОВ, соответствующую интервалу ГФН. Остаточный углеводородный потенциал свидетельствует о не до конца растратченном ОВ доманиковых отложений [Бушнев и др., 2017а]. Состав ОВ аргиллитов типичен для доманиковых отложений ТПБ.

Несмотря на повышенное содержание перегруппированных стеранов и гопанов в углеводородной фракции ХБА исследуемых отложений в целом его ОВ характеризуется однородным распределением *n*- и *изо*-алканов, регулярных стеранов, а также ароматических компонентов и достаточно близко к составу ОВ доманиковых отложений других ранее

изученных разрезов ТПБ, упомянутые изменения в соотношении *n*- и *изо*-алканов могут свидетельствовать о вариациях в составе исходного ОБ [Органическая геохимия..., 2008]. Повышенное содержание диастеранов, характерное для ОБ пород из разреза Дэршор возможно является результатом дифференцирования соотношения содержания ОБ и глинистых минералов и его более высокой катагенетической зрелости относительно ранее исследованных верхнедевонских пород ТПБ, что также подтверждается наличием перегруппированных гопанов в составе углеводородной фракции битумоида.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП Геонаука по теме НИР «Геология, условия формирования и нефтегазоносность осадочных комплексов северо-востока Европейской части России, органическая геохимия нефтей и доманикитов» ГР № АААА-А17-117121270033-6.

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

Литература

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. Нефти и органическое вещество позднедевонских отложений Тимано-Печорского бассейна, сопоставление по молекулярным и изотопным данным // Нефтехимия. – 2015. – Т.55. – № 5. – С. 375–382.

Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Журавлев А.В. Органическое вещество верхнедевонских отложений гряды Чернышева // Геохимия. – 2017. – № 6. – С. 527–528. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0016702917060027>

Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Смолева И.В. Фракционирование изотопов углерода при искусственном созревании органического вещества горючих сланцев в автоклаве в присутствии воды // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. – 2012. – № 5 (209). – С. 15–18.

Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Шадрин А.Н., Деревесникова А.А. Доманиковые отложения Денисовского прогиба по результатам исследования керн скважины Командиршор-12 // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. – 2017а. – № 7 (271). – С. 12–20. DOI: <https://doi.org/10.19110/2221-1381-2017-7-12-20>

Бушнев Д.А., Плотцын А.Н., Груздев Д.А., Бурдельная Н.С. Органическое вещество фаменских отложений южной части гряды Чернышева (разрез на р. Изъяель) // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2017б. – Т. 12. – № 3. – http://www.ngtp.ru/rub/1/26_2017.pdf. DOI: https://doi.org/10.17353/2070-5379/26_2017

Журавлев А.В. Оценка степени термального катагенеза палеозойских отложений севера Пай-Хойского паравтохтона по индексам окраски конодонтов // Литосфера. – 2017. – № 1. –

С. 44–52.

Иванов К.С. Современные методики выделения конодонтов (обзор) // Проблемы современной микропалеонтологии. - Л.: Наука, 1990. - С. 149–156.

Ким Н.С., Родченко А.П. Гопановые углеводороды в битумоидах мезозойских отложений западной части Енисей-Хатаганского регионального прогиба // Геология и геофизика. – 2016. – Т. 57. – № 4. – С. 758–770.

Кирюхина Т.А., Большакова М.А., Ступакова А.В., Коробова Н.И., Пронина Н.В. Сауткин Р.С., Сулова А.А., Мальцев В.В., Сливко И.Э., Лужбина М.С., Санникова И.А., Пушкарева Д.А., Чупахина В.В., Завьялова А.П. Литолого-геохимическая характеристика доманиковых отложений Тимано-Печорского бассейна // Георесурсы. – 2015. – № 2 (61). – С.87–100. DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.61.2.8>

Органическая геохимия Тимано-Печорского бассейна / Т.К. Баженова, В.К. Шиманский, В.Ф. Васильева, А.И. Шапиро, Л.А. Яковлева (Гембицкая), Л.И. Климова. – СПб.: ВНИГРИ, 2008. – 164 с.

Першина А.И. Силурийские и девонские отложения гряды Чернышева. - Л.: Изд-во АН СССР, 1962. – 122 с.

Петров Ал.А. Углеводороды нефти. - М.: Наука, 1984. – 264 с.

Петрология органического вещества в геологии горючих ископаемых / И.И. Аммосов, В.И. Горшков, Н.П. Гречишников, И.В. Ерёмин, В.К. Прянишников, Ю.В. Степанов. – М.: Наука, 1987. – 334 с.

Тельнова О.П. Палинологическая характеристика франских отложений на ручье Дэршор (гряда Чернышева) // Сыктывкарский палеонтологический сборник. Труды Института геологии Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар, 2000. – № 4. – Вып. 102. – С. 63–68.

Тимонин Н.И. Тектоника гряды Чернышева (Северное Приуралье). - Л.: Изд-во «Наука», 1975. – 130 с.

Цыганко В.С. Девон западного склона севера Урала и Пай-Хоя (стратиграфия, принципы расчленения, корреляция). - Екатеринбург: УрО РАН, 2011. – 356 с.

Цыганко В.С., Безносова Т.М., Салдин В.А., Талимаа В.Н. Пограничные отложения силура и девона на севере гряды Чернышева (материалы изучения опорного разреза на ручье Дэршор) // Биостратиграфия фанерозоя Тимано-Печорской провинции. Труды Института геологии Коми науч. Центра УрО АН СССР. - Сыктывкар, 1989. – Вып. 86. – С. 21-31.

Юдина А.Б. Конодонты франского яруса северной части гряды Чернышева // Экостратиграфия и ископаемые сообщества палеозоя и мезозоя Европейского Северо-Востока. Труды Института геологии Коми науч. Центра УрО РАН. - Сыктывкар, 1995. – Вып. 86. – С.31-40.

Jones G.L. Irish Carboniferous conodonts record maturation levels and the influence of tectonism, igneous activity and mineralization // Terra Nova. – 1992. – V. 4. – № 4. – P. 238 – 244.

Klapper G., Feist R., House M.R. Decision on the Boundary Stratotype for the Middle / Upper Devonian Series Boundary // Episodes. – 1987. – V. 10. – № 2. – P. 97–101.

Moldowan J.M., Fago F.J., Carlson R.M.K., Young D.C., van Duyne G., Clardy J., Schoell M., Pillinger C.T., Watt D.S. Rearranged hopanes in sediments and petroleum // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1991. – V. 55. – P. 3333–3353.

Mrkic S., Stojanovic K., Kostic A., Nytoft H.P., Sajnovic A. Organic geochemistry of Miocene source rocks from the Banat Depression (SE Pannonian Basin, Serbia) // Org. Geochem. – 2011. – V.42. – P. 655–677.

Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. The biomarker guide. Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. Second Edition. Cambridge University press. – 2005. – V. 1. – 472 p.

Sinninghe Damsté J.S., Wakeham S.G., Kohlen M.E.L., Hayes J.M. and Leeuw J.W. A 6000-year sedimentary molecular record of chemocline excursion in the Black Sea // Nature. – 1993. - V.362. – P. 827–829.

Summons R.E., Powell T.G. Chlorobiaceae in Palaeozoic seas revealed by biological markers,

isotopes and geology // Nature. – 1986. – Vol. 319. – P. 763–765.

Van Kaam-Peters H.M.E., Köster J., van der Gaast S.J., Dekker M., de Leeuw J.W., Sinninghe Damste J.S. The effect of clay minerals on diasteranes/sterane ratios // *Geochemica et Cosmohimica Acta*. – 1998. – V. 62. – № 17. – P. 2923–2929.

Waples D.W., Machihara T. Biomarkers for geologist - a practical guide to the application of steranes and triterpanes in petroleum geology. *AAPG methods and exploration*. – 1991. – № 9. – 91p.

Yang W., Liu G., Feng Y. Geochemical significance of 17 α (H)-diahopane and its application in oil-source correlation of Yanchang formation in Longdong area, Ordos basin, China // *Marine and Petroleum Geology*. – 2016. – V. 71. – P. 238–249.

Ziegler W., Sandberg C. The Late Devonian Standart Conodont Zonation // *Cour. Forsch.-Inst. Senckenberg*. – 1990. – № 121. – 115 p.

Burdelnaya N.S., Bushnev D.A., Plotitzyn A.N., Gruzdev D.A.
IG Komi SC UB RAS, Syktyvkar, Russia, burdelnaya@geo.komisc.ru

ORGANIC GEOCHEMISTRY OF THE FRASNIAN SECTIONS OF THE NORTHERN CHERNYSHEV RIDGE AREA (TIMAN-PECHORA BASIN)

For the first time, data are presented on the geochemistry of organic matter belonging to the Darshor stream section (northern part of the Chernyshev Ridge). Lithologically studied section is represented by siliceous-clay-carbonate rocks with interbedding of fine-grained dark gray to black bituminous limestone. The biostratigraphical data correspond to the upper part of the Sargayev - the lower reaches of the Domanik level of the Frasnian age. The distribution of saturated and aromatic hydrocarbon biomarkers, the isotopic composition of carbon kerogen, bitumoid and its fractions are characteristic for the organic matter of the Domanik Formation of the Timan-Pechora petroleum bearing basin.

The data of the conodonts color indexes as well as a number of geochemical parameters indicate the degree of the middle mesocatagenesis ("oil window"). The studied deposits have a significant generation potential characteristic for the Domanik rocks - Timan-Pechora petroleum basin at these stage of catagenesis.

Keywords: organic matter, Domanik Formation, mesocatagenesis, Chernyshev Ridge, Timan-Pechora petroleum bearing basin.

References

Bushnev D.A. *Osobennosti sostava biomarkerov bitumoida i produktov piroliza kerogena otlozheniy verkhnego devona Pechorskogo basseynam* [The composition of biomarkers in bitumen and pyrolysis products of kerogen from the Pechora-Basin Upper Devonian deposits]. *Neftekhimiya*, 2002, no. 5, p. 291–305.

Bushnev D.A. *Organicheskoe veshchestvo Ukhtinskogo domanika*. [Organic Matter of the Ukhta Domanik]. *Doklady Earth Sciences*, 2009, vol.426, no. 4, p. 677–680.

Bushnev D.A., Burdel'naya N.S. *Modelirovanie protsessa nefteobrazovaniya uglerodistym slantsem domanika* [Modeling of Oil Generation by Domanik Carbonaceous Shale]. *Neftekhimiya*, 2013, vol. 53, no. 3, p. 163–170.

Bushnev D.A., Burdelnaya N.S. *Nefti i organicheskoe veshchestvo pozdne-devonskikh otlozheniy Timano-Pechorskogo basseyna, sopostavlenie po molekulyarnym i izotopnym dannym* [Crude Oils and Organic Matter of Late Devonian Deposits of the Timan-Pechora Basin: Comparison by Molecular and Isotopic Data]. *Neftekhimiya*, 2015, vol. 55, no. 5, p. 375–382.

Bushnev D.A., Burdel'naya N.S., Shadrin A.N., Derevesnikova A.A. *Domanikovye otlozheniya Denisovskogo progiba po rezul'tatam issledovaniya kerna skvazhiny Komandirshor-12* [The Domanik deposits of the Denisovsky downfold according to the core data of the Kkomandirshor-12 well]. *Vestnik IG Komi SC UB RAS*, 2017a, no. 7 (271), p. 12–20. DOI: <https://doi.org/10.19110/2221-1381-2017-7-12-20>

Bushnev D.A., Burdel'naya N.S., Smoleva I.V. *Fraktsionirovanie izotopov ugleroda pri iskusstvennom sozrevanii organicheskogo veshchestva goryuchikh slantsev v avtoklave v prisutstvii vody* [Carbon isotopes fractionation of oil shale organic matter under artificial maturation in an autoclave in the presence of water]. *Vestnik IG Komi NTs UrO RAN*, 2012, no. 5 (209), p. 15–18.

Bushnev D.A., Burdel'naya N.S., Zhuravlev A.V. *Organicheskoe veshchestvo verkhne-devonskikh otlozheniy gryady Chernysheva* [Organic Matter in Upper Devonian Deposits of the Chernyshev Ridge] *Geokhimiya*, 2017, vol. 55, issue 6, p. 527-528. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0016702917060027>

Bushnev D.A., Plotitsyn A.N., Gruzdev D.A., Burdel'naya N.S. *Organicheskoe veshchestvo famenskikh otlozheniy yuzhnoy chasti gryady Chernysheva (razrez na r. Iz'yayol')* [Famennian organic matter of the southern part of the Chernyshev Ridge (Iz'yayol River section)]. *Neftegazovaya Geologiya. Teoriya I Praktika*, 2017b, vol. 12, no. 3, available at:

http://www.ngtp.ru/rub/1/26_2017.pdf. DOI: https://doi.org/10.17353/2070-5379/26_2017

Ivanov K.S. *Sovremennye metodiki vydeleniya konodontov (obzor)* [Modern methods for isolating conodonts (review)]. Problemy sovremennoy mikropaleontologii. Leningrad: Nauka, 1990, p. 149–156.

Jones G.L. Irish Carboniferous conodonts record maturation levels and the influence of tectonism, igneous activity and mineralization. *Terra Nova*, 1992, vol. 4, no. 4, p. 238–244.

Kim N.S., Rodchenko A.P. Hopane hydrocarbons in bitumens of Mesozoic deposits of the western Yenisei-Khatanga regional trough. *Russian Geology and Geophysics*, 2016, vol. 57, no. 4, p. 597–607.

Kiryukhina T.A., Bol'shakova M.A., Stupakova A.V., Korobova N.I., Pronina N.V., Sautkin R.S., Suslova A.A., Mal'tsev V.V., Slivko I.E., Luzhbina M.C., Sannikova I.A., Pushkareva D.A., Chupakhina V.V., Zav'yalova A.P. *Litologo-geokhimicheskaya kharakteristika domanikovykh otlozheniy Timano-Pechorskogo basseyna* [Lithological and geochemical characteristics of Domanik deposits of Timan-Pechora Basin]. *Georesursy*, 2015, no. 2(61), p. 87–100. DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.61.2.8>

Klapper G., Feist R., House M.R. Decision on the Boundary Stratotype for the Middle / Upper Devonian Series Boundary. *Episodes*, 1987, vol. 10, no. 2, p. 97–101.

Moldowan J.M., Fago F.J., Carlson R.M.K., Young D.C., van Duyne G., Clardy J., Schoell M., Pillinger C.T., Watt D.S. Rearranged hopanes in sediments and petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, vol. 55, p. 3333–3353.

Mrkic S., Stojanovic K., Kostic A., Nytoft H.P., Sajnovic A. Organic geochemistry of Miocene source rocks from the Banat Depression (SE Pannonian Basin, Serbia). *Org. Geochem*, 2011, vol. 42, p. 655–677.

Organicheskaya geokhimiya Timano-Pechorskogo basseyna [Organic Geochemistry of the Timan-Pechora Basin]. T.K. Bazhenova, V.K. Shimanskiy, V.F. Vasil'eva, A.I. Shapiro, L.A. Yakovleva (Gembitskaya), L.I. Klimova. St. Petersburg: VNIGRI, 2008, 164 p.

Pershina A.I. *Siluriyskie i devonskie otlozheniya gryady Chernysheva* [Silurian and Devonian deposits of the Chernyshev Ridge]. Leningrad: Izd-vo AN SSSR, 1962, 122 p.

Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. The biomarker guide. Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. Second Edition. Cambridge University press, 2005, vol. 1, 472 p.

Petrologiya organicheskogo veshchestva v geologii goryuchih iskopaemyh [Petrology of organic matter in the geology of combustible minerals]. I.I. Ammosov, V.I. Gorshkov, N.P. Grechishnikov, I.V. Eremin, V.K. Pryanishnikov, Yu.V. Stepanov, 1987, Moscow: Nauka, 334 p.

Petrov A.I. *Uglevodorody nefti* [Hydrocarbons of oil]. Moscow: Nauka, 1984, 264 p.

Sinninghe Damsté J.S., Wakeham S.G., Kohlen M.E.L., Hayes J.M. and Leeuw J.W. A 6000-year sedimentary molecular record of chemocline excursion in the Black Sea. *Nature*, 1993, vol. 362, p. 827–829.

Summons R.E., Powell T.G. Chlorobiaceae in Palaeozoic seas revealed by biological markers, isotopes and geology. *Nature*, 1986, vol. 319, p. 763–765.

Tel'nova O.P. *Palinologicheskaya kharakteristika franskiy otlozheniy na ruch'e Dehrshor (gryada Chernysheva)* [Palynological characteristics of the Frasnian sedimentary rocks on the Dershor stream (Chernyshev ridge)]. Syktyvkarskiy paleontologicheskij sbornik. Trudy Instituta geologii Komi NC UrO RAN. Syktyvkar, 2000, no. 4, issue 102, p. 63–68.

Timonin N.I. *Tektonika gryady Chernysheva (Severnoe Priural'e)* [Tectonics of the Chernyshev Ridge (Northern Urals)]. Leningrad: Izd-vo «Nauka», 1975, 130 p.

Tsyganko V.S. *Devon zapadnogo sklona severa Urala i Pay-Khoya (stratigrafiya, printsipy raschleneniya, korrelyatsiya)* [The Devonian of the western slope of the north of the Urals and Pay-Khoy (stratigraphy, principles of sequential stratigraphy, correlation)]. Ekaterinburg: UrO RAN, 2011, 356 p.

Tsyganko V.S., Beznosova T.M., Saldin V.A., Talimaa V.N. *Pogranichnye otlozheniya silura i devona na severe gryady Chernysheva (materialy izucheniya opornogo razreza na ruch'e Dehrshor)*

[The boundary deposits of the Silurian and Devonian in the north of the Chernyshev ridge (materials of the study of the reference section on the Dersshore stream)]. Biostratigrafiya fanerozoya Timano-Pechorskoj provincii. Trudy Instituta geologii Komi nauch. Centra UrO AN SSSR. Syktyvkar, 1989, no. 86, p. 21-31.

Van Kaam-Peters H.M.E., Köster J., van der Gaast S.J., Dekker M., de Leeuw J.W., Sinninghe Damste J.S. The effect of clay minerals on diasteranes/sterane ratios. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 1998, vol. 62, no 17, p. 2923–2929.

Waples D.W., Machihara T. Biomarkers for geologist - a practical guide to the application of steranes and triterpanes in petroleum geology. *AAPG methods and exploration*, 1991, no 9, 91 p.

Yang W., Liu G., Feng Y. Geochemical significance of 17 α (H)-diahopane and its application in oil-source correlation of Yanchang formation in Longdong area, Ordos basin, China. *Marine and Petroleum Geology*, 2016. vol. 71, p. 238–249.

Yudina A.B. *Konodonty franskogo yarusa severnoj chasti gryady Chernysheva* [Conodonts of the Frasnian stage of the northern part of the Chernyshev ridge]. *Ehkostratigrafiya i iskopaemye soobshchestvopaleozoya i mezozoya Evropejskogo Severo-Vostoka*. Trudy Instituta geologii Komi nauch. Centra UrO RAN. Syktyvkar, 1995, no. 86, p. 31–40.

Zhuravlev A.V. *Otsenka stepeni termal'nogo katageneza paleozoyskikh otlozheniy severa Pay-Khoyskogo paravtokhtona po indeksam okraski konodontov* [Estimation of Palaeozoic rocks thermal maturity of Northern Pay-Khoy parautochthone on the basis of conodont color alternation indexes]. *Litosfera*, 2017, no. 1, p. 44–52.

Ziegler W., Sandberg C. The Late Devonian Standart Conodont Zonation. *Cour. Forsch.-Inst. Senckenberg*, 1990, no 121, 115 p.

© Бурдельная Н.С., Бушнев Д.А., Плотичын А.Н., Груздев Д.А., 2018