

DOI: https://doi.org/10.17353/2070-5379/2_2019

УДК 550.42:552.578:551.736(470.1)

Котик О.С., Шанина С.Н.

ФГБУ науки Институт геологии им. акад. Н.П. Юшкина Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук (ИГ Коми НЦ УрО РАН), Сыктывкар, Россия, olya.procko@gmail.com, shanina@geo.komisc.ru

ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО ОСАДКОВ И ПОРОД НИЗКИХ СТАДИЙ ЛИТИФИКАЦИИ ТИМАНО-ПЕЧОРСКОГО НЕФТЕГАЗОНОСНОГО БАСЕЙНА (УГЛЕПЕТРОГРАФИЯ, БИТУМОИДЫ, АМИНОКИСЛОТЫ)

Рассматриваются геохимические и углепетрографические исследования малопреобразованного органического вещества на территории Тимано-Печорского бассейна с точки зрения его генезиса и начального преобразования. Проведено изучение состава органического вещества, углеводородного потенциала, алифатической фракции битумоидов и аминокислот различных объектов (илов, торфов, горючих сланцев, аржиллитов и углей). Показаны основные закономерности изменения составляющих исходного органического вещества непреобразованных осадков, малозрелых углей и горючих сланцев.

Ключевые слова: органическое вещество, углепетрография, битумоиды, аминокислоты, низкая стадия литификации пород, Тимано-Печорский бассейн.

Введение

Тимано-Печорский нефтегазоносный бассейн (ТПБ) благодаря широкому катагенетическому и стратиграфическому диапазонам отложений является уникальной территорией для изучения ископаемого органического вещества (ОВ), в том числе и малопреобразованного. На территории ТПБ имеются скопления торфа, бурых и каменных углей, горючих сланцев и пр. Для прослеживания эволюционных изменений исходного ОВ необходимо изучение различных его составляющих - керогена, углеводородных (УВ) фракций, белковых соединений и прочих. В связи с этим в данной работе основное внимание уделено породам и осадкам, не претерпевшим температурного воздействия, то есть содержащим мало- или непреобразованное ОВ. Ключевая информация о составе ОВ и уровне его преобразованности составляется благодаря широко используемым в настоящее время методам органической геохимии (ГЖХ, ХМСС, пиролиз, ИКС). К сожалению, крайне редко используются углепетрографические данные [Астахов, 2014; Котик, Котик, Каргиева, 2017; Пронина, Лужбина, Макаров, 2017], которые дают информацию о наборе компонентов, типе ОВ, условиях его формирования и, что немаловажно, о перераспределении битумоидов и преобразовании ОВ в породе. Еще одним из малоиспользуемых методов является изучение аминокислотного состава. Аминокислоты (АК) представляют собой основные элементы всех

живых организмов, доля их участия в образовании ископаемого ОВ достаточно велика в связи с чем, они довольно часто обнаруживаются в геологических объектах [Abelson, 1963; Дегенс, 1967; Дроздова, 1977]. Однако из-за сложности интерпретации геохимии АК в природных геологических процессах изучение этих компонентов в геологических объектах проводится довольно редко. Между тем исследования АК в осадочных образованиях представляют интерес для ряда областей геохимии, в том числе для изучения генезиса горючих ископаемых, восстановления геохимической истории той или иной породы и оценке первичного насыщения АК различных типов исходного ОВ и изменения состава АК в зависимости от соотношения микрокомпонентов ОВ. Тем более что АК могут выступать в качестве индикаторов геохимических процессов изменения исходного вещества. Комплексные исследования малообразованного ОВ различных по генезису осадков и пород позволяют охарактеризовать особенности захоронения и изменения свойств исходного ОВ, что важно для установления эволюционных изменений ОВ при последующей катагенетической трансформации. Кроме того, эти исследования позволят дополнительно оценить нефтегазоматеринские свойства ОВ рассматриваемых толщ ТПБ.

Объекты и методы исследования

Для исследования геохимических процессов поверхностной, неглубокой (низкотемпературной) зоны изучен широкий спектр малообразованных объектов ТПБ, характеризующих зоны диагенеза, протокатагенеза и начального мезокатагенеза: четвертичные осадки – торфы верховые (р. Мезень) и низовые (р. Сысола); озерные черные глины (р. М. Хойла); юрские отложения – горючие сланцы и аргиллиты (р. Айюва, Удорский район); пермские отложения – бурые угли (рр. Неча, Кожим и Адзьва); девонские отложения – горючие сланцы и аргиллиты (рр. Ухта и Чуть, руч. Доманик).

Изученная коллекция характеризует различные типы исходного ОВ: от чисто сапропелевого до гумусового с промежуточными (смешанными) разностями. Характеристика образцов приводится в табл. 1 и 2. Пробы отбирались из обнажений и скважин. На основании элементного состава керогена и величины отражательной способности витринита материал исследования располагается в следующем порядке последовательного стадийного преобразования ОВ:

стадия диагенеза – четвертичные осадки (озерные черные глины район р. М. Хойла Полярного Урала, торфы районов рр. Мезени и Сысолы) ($H/C_{ат} = 0,8-1,3$);

Таблица 1

Типы органического вещества изученных объектов Тимано-Печорского осадочного бассейна, их геохимическая и углепетрографическая характеристика

Объект / Параметр	Исходный материал	Тип ОВ	НН, мг УВ /гC _{орг}	Градации литогенеза (R _о , %)	Элементный состав, %					Н/C _{ар}	О/C _{ар}	Углепетрография
					С	Н	N	S	O			
Прибрежно-морской ил, Финский залив	водная морская растительность, частицы почвы (гумусовый материал)	Сапропелево-гумусовый	–	Диогенез	42,01	5,92	3,80	1,01	47,26	1,69	0,84	Много гумусовых остатков
Верховой торф, р. Мезень	древесные растения	Гумусовый	40	Диогенез	54,06	4,41	1,60	0,10	39,82	0,98	0,55	–
Низинный торф, р. Сысола	древесные и кустарниковые растения, хвощи, водоросли	Гумусово-сапропелевый	180	Диогенез	59,20	5,00	3,20	0,30	32,30	1,01	0,41	–
Черная четвертичная глина, р. Хойла	водная растительность, планктон, частицы почвы (гумусовый материал)	Сапропелево-гумусовый	427	Диогенез	59,20	7,60	-	-	33,20	1,54	0,42	АОВ, гумусовый детрит
Аргиллит, J, р. Айюва	водная морская растительность, планктон, остатки тканей наземной растительности	Сапропелево-гумусовый	526-595	ПК	66,65	6,96	1,88	11,29	13,22	1,25	0,15	Lt - cal (АОВ), al, sp, ld, Vt - ct, It - f, id
Аргиллит, J, р. Айюва					66,31	6,86	1,82	9,16	15,85	1,24	0,18	
Горючий сланец, J, р. Айюва	водная морская растительность, планктон, остатки тканей наземной растительности	Сапропелево-гумусовый	519-596	ПК	66,52	7,07	2,09	10,91	13,41	1,27	0,15	Lt - cal(АОВ), sp, al, ld Vt - ct, It - id
Горючий сланец, J, р. Айюва					64,57	7,49	1,50	13,38	13,06	1,39	0,15	
Горючий сланец, D ₃ dm, р. Ухта,	водная морская растительность, остатки организмов	Сапропелевый	496-650	МК ₁	70,14	7,34	2,01	4,58	15,93	1,25	0,17	Lt - cal(АОВ), sp, ld, int
Горючий сланец, D ₃ dm, р. Чуть					72,14	7,78	1,95	4,56	13,57	1,29	0,14	
Горючий сланец, D ₃ dm, руч. Доманик		Сапропелевый	481-600	МК ₁	80	4,9	3,82	-	-	0,74	-	Lt - cal(АОВ), sp, ld, int, Bit
Уголь, P ₁ , р. Кожым	древесные и кустарниковые растения, хвощи (остатки покровных тканей)	Гумусовый	22-100	ПК ₃ -МК ₁ (0,4-0,5)	69,07	4,32	2,05	0,91	23,65	0,75	0,26	Vt - ct, t, g, It - f, sf, ma, id
Уголь, P ₁ , р. Кожым	древесные и кустарниковые растения, хвощи, водоросли (остатки покровных тканей)	Гумусово-сапропелевый	118-400	ПК ₃ -МК ₁ (0,4-0,5)	67,30	4,69	2,21	1,50	24,29	0,84	0,27	Vt - ct, g, It - f, id, Lt - al, k, sp, ld
Уголь, P ₂ , р. Адзьва	древесные и кустарниковые растения, хвощи (остатки покровных тканей)	Гумусовый	200-250	ПК ₃ -МК ₁ (0,45-0,5)	71,23	4,87	2,09	1,07	20,74	0,82	0,22	Vt - ct, g, It - f, id, Lt - r, k, sp, ld
Уголь, P ₂ , р. Неча	древесные и кустарниковые растения	Гумусовый	30-55	ПК ₃ (0,45)	68,38	4,01	1,80	0,25	25,56	0,70	0,28	Vt - ct, g, It - f, id, fg, sec
Уголь, P ₂ , р. Неча					68,28	4,85	1,52	0,77	24,58	0,85	0,27	
Уголь, P ₂ , р. Неча	древесные и кустарниковые растения, хвощи (остатки покровных тканей)	Гумусовый	115-130	ПК ₃ (0,45)	67,35	4,44	1,49	0,40	26,31	0,79	0,29	Vt - ct, t, g, It - f, sf, id, sec, Lt - r, k, sp, sub, ld
Уголь, P ₂ , р. Неча					70,92	5,10	1,38	0,44	22,16	0,86	0,23	

Примечание. АОВ – аморфное вещество, Vt (витринит) – ct (колотелинит), t (телинит), g (гелинит), vd (випродетринит) It (инертинит) – f (фюзинит), sf (семифюзинит), ma (макринит), id (инертдетринит), sec (секретинит), Lt (липтинит) – al (альгинит), cal (колальгинит), r (резинит), k (кутинит), sp (споринит), sub (суберинит), ld (липдетринит), int (интракlastы, зоокlastы), Bit (битуминозное вещество), «-» - не определялось.

Таблица 2

Геохимические параметры битумоидов рассматриваемых пород и осадков

Коэффициенты / объекты	C _{орг} , %	ХБА, %	Групповой состав n-алканов, отн. %,			Коэффициенты, отношения											
			C ₁₅ -C ₁₈	C ₁₉ -C ₂₄	C ₂₅ -C ₃₅	$\sum i - \sum n$	Pr/Ph	K _i	Pr/C ₁₇	Ph/C ₁₈	K _{нч} C ₁₇	K _{нч} C ₂₉	CPI ₁	CPI ₂	$\frac{\sum C_{16-22}}{\sum C_{23-30}}$	K _{нч} C ₂₅ -C ₃₁	C ₁₇ /C ₂₅
Соврем. осадок, Фин. залив	21,83	1,67	24,91	18,10	56,99	0,03	0,78	0,26	0,14	0,85	1,43	18,54	12,05	1,41	0,35	13,31	0,43
Верховой торф р. Мезень	4,6	0,021	1,96	22,71	75,33	0,01	1,10	0,62	0,58	0,66	1,32	6,33	5,01	3,43	0,15	5,89	0,05
Низинный торф р. Сысола	22,93	2,4	7,35	22,62	70,03	0,01		0,12	0,22	0,00	1,47	8,91	8,75	1,61	0,20	11,52	0,21
р. Айюва, 17 (3), слой 5	33,94	0,633	31,29	45,07	23,65	0,34	0,34	1,28	0,56	2,27	1,79	1,97	1,73	1,03	2,06	2,10	2,70
р. Айюва, 17 (3), обр.7	27	0,308	38,40	40,17	21,43	0,38	0,42	1,27	0,56	2,72	2,25	3,15	1,95	1,14	2,01	2,26	3,22
р. Айюва, 17 (3), обр. 8-1	2,05	0,028	36,32	35,31	28,37	0,18	0,81	0,66	0,44	1,12	1,71	2,90	2,30	1,08	1,46	2,94	1,68
р. Айюва, 22, обр. 22-2	18,9	0,2	26,76	41,65	31,59	0,41	0,44	1,79	1,04	2,61	1,53	1,07	1,30	0,97	1,83	1,30	2,26
р. Айюва, 31, слой 5	8,01	0,2	33,57	30,87	35,56	0,33	0,84	1,45	1,06	2,09	1,48	3,04	2,56	1,08	1,30	1,23	1,67
р. Айюва, 31, обр. 11	16,3	0,153	38,84	37,23	23,92	0,48	0,57	1,74	1,02	2,91	1,67	2,85	1,83	1,09	2,16	2,37	2,86
р.Ухта-1-Ух	21,2	0,254	53,19	36,31	10,50	0,38	1,30	1,23	1,08	1,49	1,17	0,00	0,94	1,02	3,58	0,99	4,19
р. Чуть, н/15, 30/5	29,5	0,056	75,43	20,05	4,52	0,59	0,93	2,21	1,61	3,39	1,12	0,00	0,93	1,75	6,75	0,80	9,81
р. Кожим, 5/17/1	0,52	0,005	24,16	29,11	46,74	0,13	0,49	0,72	0,41	1,13	1,22	1,34	1,19	0,91	0,93	1,24	1,33
р. Кожим, 5/17/0	1,47	0,011	23,16	31,19	45,65	0,28	0,79	1,74	1,37	2,23	1,27	1,77	1,43	1,07	0,83	1,50	0,96
р. Кожим, 5/19	27,8	0,125	25,45	40,77	33,78	0,33	4,75	1,68	2,81	0,58	1,04	2,65	1,82	1,25	1,00	2,24	0,65
р. Кожим, 5-413	21,66	0,025	24,53	38,21	37,26	0,30	4,80	2,04	3,00	0,81	1,09	2,41	1,72	2,40	1,10	2,15	1,00
р. Кожим, 5-372	36,43	0,075	18,31	36,69	45,00	0,28	6,90	2,08	3,69	0,52	1,06	1,99	1,66	1,12	0,75	1,83	0,49
р. Кожим, 5-452	1,45	0,006	34,30	43,73	21,97	0,13	1,14	0,55	0,50	0,62	1,21	0,47	1,03	1,02	1,75	1,10	1,24
р. Кожим, 5-326-2	57,43	0,450	28,60	38,33	33,07	0,14	3,88	0,61	0,95	0,25	1,15	1,69	1,90	1,64	1,27	2,01	0,91
р. Адзъва, обр. 26	40,59	0,23	25,44	31,92	42,64	0,21	6,25	1,11	1,77	0,33	1,19	3,21	2,94	1,19	0,67	3,77	0,51
р. Адзъва, обр.27 (ЗБ)	56,9	0,66	19,20	35,97	44,83	0,20	5,99	1,50	2,72	0,41	0,96	0,71	2,52	0,97	0,72	2,80	0,53
р. Неча, 408-14	42,39	0,261	1,85	37,32	60,83	0,01	1,04	0,30	0,45	0,23	0,97	3,30	4,79	2,17	0,18	0,57	0,04
р. Неча, 408-42	27,84	0,134	6,56	45,45	47,99	0,01	1,14	0,21	0,22	0,20	1,11	2,75	3,88	2,32	0,27	0,54	0,17
р. Неча, 408-52	52,35	0,277	3,37	34,82	61,81	0,01	1,55	0,46	0,60	0,34	1,06	3,58	5,89	2,08	0,17	0,67	0,09
р. Неча, 408-54	48,74	0,276	3,54	40,42	56,04	0,01	1,81	0,36	0,49	0,25	1,03	4,95	5,96	4,09	0,23	0,60	0,07

Примечание. $K_i = Pr + Ph/n - C_{17} + n - C_{18}$; $CPI_1 = 2 * (C_{23} + C_{25} + C_{27} + C_{29}) / (C_{22} + 2 * (C_{24} + C_{26} + C_{28}) + C_{30})$; $CPI_2 = 2 * (C_{21} / (C_{20} + C_{22}))$; $K_{нч}C_{25}-C_{31} - 1/2 * (((C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31}) / (C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30})) + (C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31}) / (C_{26} + C_{28} + C_{20} + C_{32}))$; $K_{нч}C_{17} - 2 * C_{17} / (C_{16} + C_{18})$; $K_{нч}C_{29} - 2 * C_{29} / (C_{28} + C_{30})$.

подстадия протокатагенеза и градации ПК₁₋₂ – горючие сланцы и аргиллиты юрских отложений Айювинского и Удорского районов ($H/C_{ат} = 1,2-1,3$; $O/C_{ат} = 0,15$); бурые угли верхнепермских отложений Неченского ($R_o = 0,45\%$, $H/C_{ат} = 0,7-0,78$; $O/C_{ат} = 0,25-0,24$) и Верхнеадзъвинского ($R_o = 0,45-0,5\%$, $H/C_{ат} = 0,7-0,78$) месторождений;

градации ПК₃–МК₁ – бурые угли нижнепермских отложений р. Кожим ($R_o = 0,4-0,5\%$, $H/C_{ат} = 0,7-0,78$; $O/C_{ат} = 0,20$);

градация МК₁ – девонские горючие сланцы и аргиллиты рр. Ухта, Чуть и руч. Доманик ($R_o = 0,5\%$, $H/C_{ат} = 1,23$; $O/C_{ат} = 0,09$).

Кроме того, для сравнения привлекались данные по составу ОВ морских сапропелевых илов (Финский залив, прибрежная часть), а также данные по исследованию АК в бактериях, фито- и зоопланктоне, высшей растительности [Cowie, Hedges, 1992].

Углететрографические компоненты ОВ горючих сланцев, аргиллитов и углей исследовались в аншлифах, аншлифах-брикетах и тонких шлифах. Изучение шлифов проводилось в проходящем свете при увеличении $\times 120-500$, аншлифов и аншлифов-брикетов в отраженном свете при увеличении $\times 50-200$. Дополнительно проводилось исследование в ультрафиолетовом свете (УФС) шлифов и аншлифов при увеличении $\times 20-50$. Углететрографические исследования проводились в Институте геологии Коми НЦ УрО РАН (г. Сыктывкар) и на кафедре геологии и геохимии горючих ископаемых геологического факультета МГУ (г. Москва).

Для определения содержания органического углерода ($C_{орг}$) использовался экспресс-анализатор на углерод АН-7529. Выделение хлороформного битумоида (ХБА) проводилось методом горячей экстракции хлороформом в аппарате Сокслета. Анализ нормальных и изопреноидных алканов насыщенной фракции битумоидов выполнен методом газовой хроматографии на хроматографе Кристалл-2000М (капиллярная колонка DB-5, 30 м \times 0,32 мм \times 0,25 мкм). Охарактеризованный комплекс методов выполнялся на базе ЦКП «Геонаука» в Институте геологии Коми НЦ УрО РАН (г. Сыктывкар).

Пиролитические исследования методом Rock-Eval проводились во ВНИГНИ (г. Москва). Элементный анализ керогена изучен в Институте биологии Коми НЦ УрО РАН с использованием элементного анализатора EA 1110 (CHNSO) CE Instruments.

Выделение АК включало в себя гидролиз образцов, их очистку и перевод полученных АК в сложные эфиры. Идентификация АК проводилась методом газовой хроматографии на хроматографе GC-17A [Шанина, Голубев, 2010]. Все реагенты, используемые в работе, имеют высокую степень чистоты, параллельно с образцами ведется холостой опыт, чтобы исключить попадание АК из них.

Структура и классификация аминокислот

АК - это органические соединения, содержащие в своем составе аминогруппу NH_2 и карбоксильную группу COOH . Животные и растительные организмы значительно различаются между собой по способности к синтезу тех или иных АК, а также по использованию определенных форм азота, необходимого для построения АК. Из всего многообразия существующих АК в образовании белков участвуют только те, у которых между аминогруппой и карбоксильной группой - всего один углеродный атом. В общем виде такие АК могут быть представлены формулой: $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{R})-\text{COOH}$, где группа R, присоединенная к атому углерода (тому, который находится между амино- и карбоксильной группой), определяет различия между АК, образующими белки. Эта группа может состоять только из атомов углерода и водорода, но чаще содержит различные функциональные группы, например, HO- , $\text{H}_2\text{N-}$ и др.

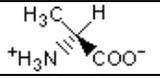
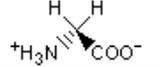
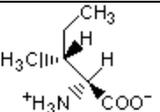
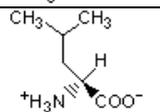
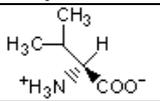
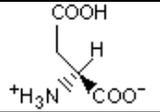
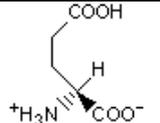
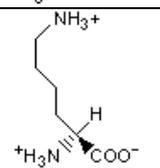
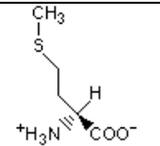
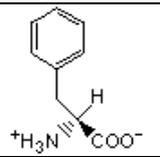
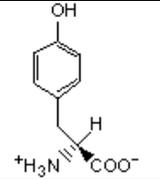
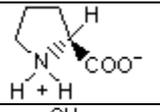
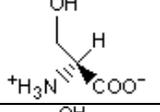
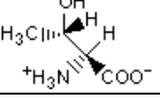
В данной работе использована классификация АК, основанная на строении боковых цепей [Дроздова, 1977]. Авторами определялись следующие АК: алифатические (глицин, аланин, изолейцин, лейцин, валин), кислые (аспарагиновая кислота, глутаминовая кислота), гидроксильные (треонин, серин), ароматические (фенилаланин, тирозин), имино (пролин), основные (лизин), серные (метионин). В табл. 3 приведены структурные формулы изученных АК и их сокращенные обозначения. Среди этих АК только пролин содержит рядом с карбоксильной группой COOH группу NH (вместо NH_2), так как она входит в состав циклического фрагмента.

Важной особенностью АК является их оптическая активность. Большинство АК имеют асимметрический α -углеродный атом и могут существовать в виде пары энантиомеров (L- и D-АК). Уникальной особенностью живых систем является способность синтезировать только L-формы АК, тогда как при химическом синтезе образуются рацематы, состоящие из равных количеств L и D энантиомеров. При мягком гидролизе белков АК сохраняют свою оптическую активность. В некоторых природных соединениях и биологических объектах (например, в бактериях) обнаружены D-АК (фенилаланин, глутаминовая кислота, аланин, лейцин, валин, пролин и др.), однако эти D-изомеры не являются постоянными составными частями белков.

Отношение энантиомеров некоторых АК (аспарагиновой кислоты, аланина, глутаминовой кислоты) используется при определении палеотемператур [Bada, 1971, 1973]. При этом существует ряд ограничений по возрасту и, особенно, по минеральному составу пород [Bada, 1973]. Более всего для таких определений подходят костные остатки, в которых присутствует сохранившийся коллаген, менее пригодны карбонатные раковины.

Таблица 3

Классификация аминокислот

Название аминокислоты	Буквенные обозначения	Формула	Структурная формула	Химическая группа
Аланин	Ala (A)	$C_3H_7NO_2$		алифатическая
Глицин	Gly (G)	$C_2H_5NO_2$		алифатическая
Изолейцин	Ile (I)	$C_6H_{13}NO_2$		алифатическая
Лейцин	Leu (L)	$C_6H_{13}NO_2$		алифатическая
Валин	Val (V)	$C_5H_{11}NO_2$		алифатическая
Аспарагиновая кислота	Asp (D)	$C_4H_7NO_4$		кислая
Глутаминовая кислота	Glu (E)	$C_5H_9NO_4$		кислая
Лизин	Lys (K)	$C_6H_{14}N_2O_2$		основная
Метионин	Met (M)	$C_5H_{11}NO_2S$		серная
Фенилаланин	Phe (F)	$C_9H_{11}NO_2$		ароматическая
Тирозин	Tyr (Y)	$C_9H_{11}NO_3$		ароматическая
Пролин	Pro (P)	$C_5H_9NO_2$		имино
Серин	Ser (S)	$C_3H_7NO_3$		гидроксильная
Треонин	Thr (T)	$C_4H_9NO_3$		гидроксильная

В осадочных породах появление D-форм АК может быть связано с несколькими причинами: диагенетическими изменениями, вымыванием АК и их контаминацией из стенок бактериальных клеток [Nyberg et al., 2001].

Типы и микрокомпонентный состав органического вещества

Проведенные пиролитические, углепетрографические исследования и элементный анализ показали преобладание того или иного типа исходного вещества в изучаемых объектах каждой группы – от современных и четвертичных природных осадков до юрских, пермских и девонских отложений. Содержание органического углерода ($C_{\text{орг}}$) варьирует от 0,01 до 10% в аржиллитах; от 30 до 57% - в углях; от 4 до 42% - в горючих сланцах (табл. 4-5). Водородный индекс ОВ пород изменяется от 30 до 650 мг УВ/г $C_{\text{орг}}$, что находится в четкой зависимости от степени его преобразования и генетического типа. Так, в листовенно-древесном субстрате верховых болот (район р. Мезень), характеризующем гумусовый тип ОВ, значения водородного индекса (НИ) составляют 40 мг УВ/г $C_{\text{орг}}$. В торфе низовых болот (район р. Сысола), где к листовенно-древесной массе ОВ добавляется бактериально-водорослевая масса, НИ повышается до 180 мг УВ/г $C_{\text{орг}}$. Низинный торф формируется в условиях грунтового питания, верховой – в условиях атмосферного. Они отличаются по элементному составу. В верховом торфе содержится больше кислорода, меньше водорода, серы, азота (см. табл. 1). Биологическим материалом в низинном торфе служили разнообразные древесные, кустарниковые растения и хвои; в верховом – в основном древесные растения. Верховые торфяники формируются в условиях с доминированием аэробных обстановок и накапливают в своей массе значительное количество инертенитовых компонентов. В условиях верховых болот степень разложения торфа не превышает 30%, в низинных достигает 50% [Торфяные ресурсы..., 2000].

В четвертичных озерных черных глинах района р. Хойлы (см. табл. 1) доля липидной составляющей ОВ высокая, за счет чего возрастает водородный индекс (427 мг УВ/ $C_{\text{орг}}$), увеличивается выход ХБА (0,07%), а в элементном составе повышается содержание водорода (7,6%). Это происходит за счет существенного вклада в исходную органическую массу водорослей, в том числе цианопланктона и травянистой растительности.

Прибрежно-морские илы Финского залива отличаются от озерной глины Полярного Урала (район р. Хойла) более высоким содержанием кислорода (см. табл. 1), $C_{\text{орг}}$ (см. табл. 4) и более низким содержанием минеральной составляющей. В составе илов присутствует большое количество гумусовых компонентов (включая снесенный с берега инертинитовый детрит), а в озерной глине – сапропелевых.

Таблица 4

Сведения о составе аминокислот современных объектов [Cowie & Hedges] и четвертичных объектов (данные авторов)

Показатель	Бактерии*	Фито- планктон*	Зоо- планктон*	Грибы*	Высшие растения* (древесина/листва)	Прибрежно- морской ил, Финский залив	Торф верховой, район р. Мезень	Торф низинный, район р. Сысола	Черная глина, район р. Хойла
C _{орг} , % на породу	38,6	33,5	31,3	39,8	46,7/46,8	21,8	4,6	28,3	8,0
N, % на породу	9,9	5,9	7,5	5,8	0,29/1,5	2,1	1,6	3,2	–
∑АК, мг/г породы	378	290	288	199	3,2/64,3	4,5	4,4	22,2	16,3
АК, мг/г C _{орг}	978	864	920	500	6,8/137	20,6	95,6	78,4	203,7
D/L	–	–	–	–	–	0,02	0,006	0,06	0,04
Относительные содержания АК, %									
Алифатические	37	34	35	35	38/37	57	52,4	40,7	42
Гидроксильные	8	10	10	12	13/12	2,8	15	14	13
Кислые	30	27	32	23	31/31	24	20	27,6	25
Ароматические	8	10	7	8	8/7	8	8	6	6
Имино	3	3	2	7	2/7	2	4	11	11
Основные	11	14	12	13	7/5	6	0,2	0,2	2,6
Серные	2	2	2	2	0,7/1	0,2	0,4	0,5	0,3

Примечание. * – расчеты сделаны по [Cowie, Hedges, 1992], «–» - нет данных, D/L – отношение D-форм АК к L-формам.

Таблица 5

Аминокислотный состав сланцев и углей

Горючие сланцы и аргиллиты, J										
Показатель, N образца	р. Айюва							Удорский район		
	17/3	17/7	22/2	22/3	31/11	31/9	17/5	335/014	336/010	319/012
С _{орг} , % на породу	23,4	27,0	18,9	5,9	16,3	16,9	34,0	37,6	40,3	42,0
АК, мг/г породы	0,092	0,09	0,052	0,082	0,153	0,144	0,038	0,042	0,07	0,052
АК, мг/г С _{орг}	0,39	0,33	0,28	1,39	0,94	0,85	0,11	0,11	0,17	0,12
D/L	0,01	0,02	0,04	0,03	0,03	0,03	–	0,02	0,02	–
Ал, % отн.	49	47	63	56	61	56	60	54	51	64
Г, % отн.	7,4	16	6,7	7,2	5,7	7,1	26	17	14	19
К, % отн.	24	24	16	22	16	19	10,4	15	20	7
Ар, % отн.	8,4	3,7	6	5,7	5,8	7,3	3,6	6,7	6	3,4
И, % отн.	11	9,0	8,3	8,9	11	10	–	6,4	9	6,6
О, % отн.	0,2	0,3	–	0,2	0,5	0,6	–	0,9	–	–
Горючие сланцы и аргиллиты, D _{3dm}										
Показатель, N образца	р. Ухта, У-С		р. Чуть, Ш-18		руч. Доманик, Ш-16			руч. Доманик, Ш-17		
С _{орг} , % на породу	21,2		29,5		20,7			4,7		
АК, мг/г породы	0,069		0,133		0,053			0,065		
АК, мг/г С _{орг}	0,33		0,45		0,26			1,39		
D/L	0,05		0,04		0,06			0,05		
Ал, % отн.	51		61		53			56		
Г, % отн.	16		4,8		9,2			7,3		
К, % отн.	17		14		20			22		
Ар, % отн.	6,8		4,2		7,6			5,7		
И, % отн.	7,1		16		9,5			8,5		
О, % отн.	2,1		–		0,7			0,5		
Угли, P ₁ -P ₂										
Показатель, N образца	р. Неча				р. Кожым					р. Адзьва
	14	52	54	42	5/18	Кж3	5/19	5/15	5/9	26
С _{орг} , % на породу	42,4	52,4	48,2	27,8	57,1	43,1	27,8	44,7	41,2	40,6
АК, мг/г породы	0,049	0,041	0,048	0,035	0,258	0,134	0,363	0,275	0,258	0,117
АК, мг/г С _{орг}	0,11	0,08	0,1	0,12	0,45	0,31	1,3	0,61	0,88	0,28
D/L	0,02	0,01	0,01	0,034	0,04	0,03	0,02	0,02	0,05	0,02
Ал, % отн.	46	48	46	55	33	37	36	40	42	44
Г, % отн.	11	10	8,0	11	16	15	14	23	29	14
К, % отн.	31	29	32	17	24	28	25	23	21,5	16
Ар, % отн.	3,6	2,9	3,6	3,0	4,4	4,6	6,6	3,8	4,0	4,3
И, % отн.	8,0	8,5	8,6	8,4	16	14	9,9	5,2	–	14
О, % отн.	0,3	1,0	0,8	4,6	5,6	1,4	8,5	5,0	–	7,7
С, % отн.	0,1	0,6	1,0	1,0	1,0	–	–	–	3,5	–

Примечание. «-» не обнаружен, D/L – отношение D-форм АК к L-формам, Ал – алифатические АК, Г – гидроксильные АК, К – кислые АК, Ар – ароматические АК, И – имино АК, О – основные АК, С – серные АК.

Юрские аргиллиты и горючие сланцы (Айювинский и Удорский районы) характеризуются смешанным сапропелево-гумусовым типом ОБ с преобладанием первой составляющей (см. табл. 1) и элементным составом с повышенным содержанием Н – 6,5-7,5%; N – 1,5-2%; S – 9-13,4%, а также высоким водородным индексом (до 596 мг УВ/г С_{орг}) (см. табл. 1). Юрские горючие сланцы накапливались в морских мелководных условиях и формировались за счет фитопланктона и донных водорослей с различной (но нередко значимой) примесью аллохтонного гумусового материала (минимальное НI – 40 мг УВ/г С_{орг}). Углететрографическим методом определены различные форменные элементы: талломоальгинит, липтодетринит, споринит, небольшие линзы инертинита и витринита (рис. 1). Под электронным микроскопом в образцах видны многочисленные скопления смоляных сгустков, пыльцы, редко черного детрита, имеются и скопления кокколитов *Synechococcus* (см. рис. 1i).

Горючие сланцы доманикового возраста (D_{3f}²) содержат сапропелевое альгозоогенное ОБ. Значения водородного индекса варьируют в широких пределах: от 481 до 650 мг УВ/г С_{орг}, в зависимости от долевого участия различных компонентов ОБ. При углететрографических исследованиях доманиковых горючих сланцев (см. рис. 1) определены альгинит, коллоальгинит (аморфное вещество), споринит, липтодетринит и так называемое другое ОБ (интракласты, вероятно, хитинит), а также битумоид в виде пленок, окаймляющих включения ОБ, и заполняющий всевозможные пустоты [Котик, 2015].

Верхнепермские угли характеризуются ОБ гумусового состава, в отличие от нижнепермских, где присутствуют водорослевые компоненты (сапропелево-гумусовый тип). Значения водородного индекса в кунгурских углях нижней перми варьируют в широких пределах: от 30 до 250 мг УВ/г С_{орг}, что обусловлено изменениями в составе микрокомпонентов. В кунгурских углях с повышенным НI (порядка 200-300 мг УВ/г С_{орг}) определены альгинит, эксудатинит, кутинит, споринит (рис. 2), а с пониженным (30-120 мг УВ/г С_{орг}) встречены значительные содержания инертинитовых компонентов [Котик, Котик, 2017]. Угли нижней перми (р. Кожым) являются паралическими и образованы в обстановках, приближенных к морским, что подтверждается не только литолого-фациальными условиями формирования отложений [Биота востока..., 1998], но и наличием водорослевых остатков (альгинит) в органической массе углей.

В углях печорской серии верхней перми (рр. Адзъва и Неча) выявлены значительные (до 30%) содержания липтинита, представленного кутинитом, споринитом, резинитом и суберинитом. Для этих углей характерны повышенные значения водородного индекса (НI = 120-250 мг УВ/г С_{орг}). Формирование углей, обогащенных липтинитом, происходило в условиях верховых болот с периодически активным водообменном.

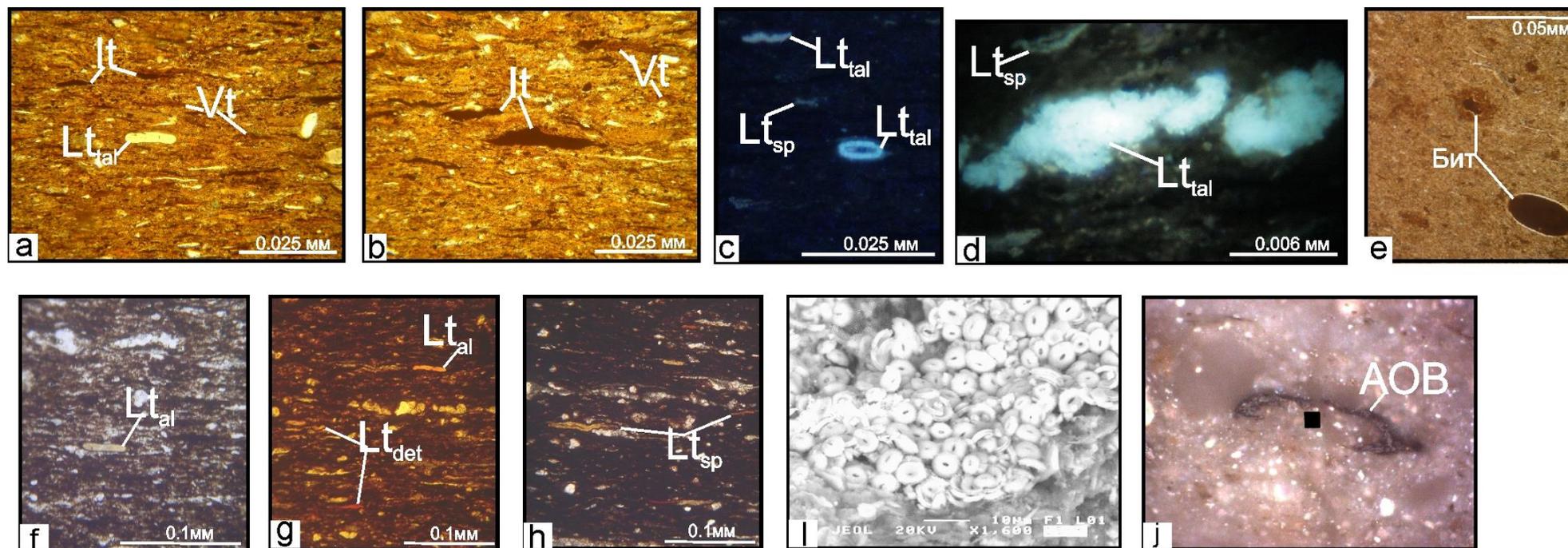


Рис. 1. Органическое вещество в аргиллитах и горючих сланцах

a-d – скв. Удорская-305, J; *e* – Харутамылькская-1, Dzdm; *f-h, j* – Айювинская-1, Dzdm; *i* – кокколиты, р. Айюва, обн. 17, J; *a, b, e-h* – проходящий свет, ув. 50-150, *c, d* – проходящий ультрафиолетовый свет, ув. 10-50, *i* – электронный микроскоп, ув. 500, *j* – отраженный свет, масляная иммерсия, ув. 50, метка в центре кадра 5×5 мкм.

Vt – витринит (*g* – гелинит, *ct* – колотелинит, *t* – телинит), *It* – инертинит (*sf* – семифюзинит, *f* – фюзинит, *id* – инертдетринит), *Lt* – (*al* – альгинит, *sp* – споринит, *det* – липтодетринит, *ex* – эксудатинит, *k* – кутинит, *sb* – суберинит, *r* – резинит), *int* – интракласты (зоокласты), *AOB* – аморфное ОВ, *Бит* – битумоиды.

В элементном составе верхнепермских углей содержится меньше азота и больше кислорода по сравнению с нижнепермскими углями (см. табл. 1).

Рассмотренные в данной работе малопреобразованные объекты представляют сапропелевый, гумусовый и смешанный типы ОБ, характеризующие различные условия захоронения и преобразования исходной биомассы. Во всех рассмотренных природных объектах нет чистых типов ОБ (сапропелевого, гумусового), присутствует доминирование первого или второго со всевозможными вариациями состава, что и обуславливает изменение свойств органической матрицы.

Битумоиды

Выходы битумоида в исследованных образцах находятся в широких пределах: от первых сотых в верховом торфе до 2% в низинном торфе (см. табл. 2). В образцах горючих сланцев, аргиллитов и углей выход ХБА не превышает 0,2–0,66%.

Анализ алифатической фракции битумоидов показал закономерные различия в составе нормальных и изопреноидных алканов. Группа современных и четвертичных объектов, включающая илы, глины и торфы, характеризуется двумя близкими типами распределения *n*- и *изо*-алканов (рис. 3). Первый тип присущ прибрежно-морским илам, где наблюдается значительное преобладание высокомолекулярных нечетных *n*-алканов и небольшое повышение содержания низкомолекулярных *n*-алканов ($n\text{-C}_{15-18}$ – 24,91 отн. %), также с доминантностью нечетных (см. табл. 2). Второй тип распределения со значительным преобладанием высокомолекулярных *n*-алканов характерен для торфов (см. рис. 3б-в, табл. 2). Битумоиды, выделенные из торфов, имеют близкое распределение и однотипны с торфяными осадками других районов [Серебренникова и др., 2014; Меленевский и др., 2015]. Отличия рассматриваемых образцов заключаются лишь в небольшом повышении в области $n\text{-C}_{17}$ ($n\text{-C}_{15} - n\text{-C}_{18} = 7,3$ отн. %) для низинного торфа (р. Сысола). Группа непреобразованных осадков, включающих в себя гумусовое ОБ, характеризуется наибольшими значениями коэффициентов нечетности в области высокомолекулярных *n*-алканов $K_{нч}\text{C}_{29} = 6,3-18,5$, $K_{нч}\text{C}_{25-31} = 5,89-13,3$. Величина карбонового индекса $\text{CPI}_1 - 5-12,05$, что является также отражением роли гумитов в генерации УВ и низкой зрелости ОБ осадков, подобные показатели являются типичными для современных прибрежно-морских осадков и пресноводных озер [Тиссо, Вельте, 1981].

Таким образом, рассмотренные типы битумоидов отражают непреобразованное ОБ, что проявляется в распределении нормальных алканов (характерные максимумы и высокие показатели нечетности). Для торфов и илистого осадка в целом отмечается значительная доля высокомолекулярных *n*-алканов, свойственных гумусовому типу исходного ОБ.

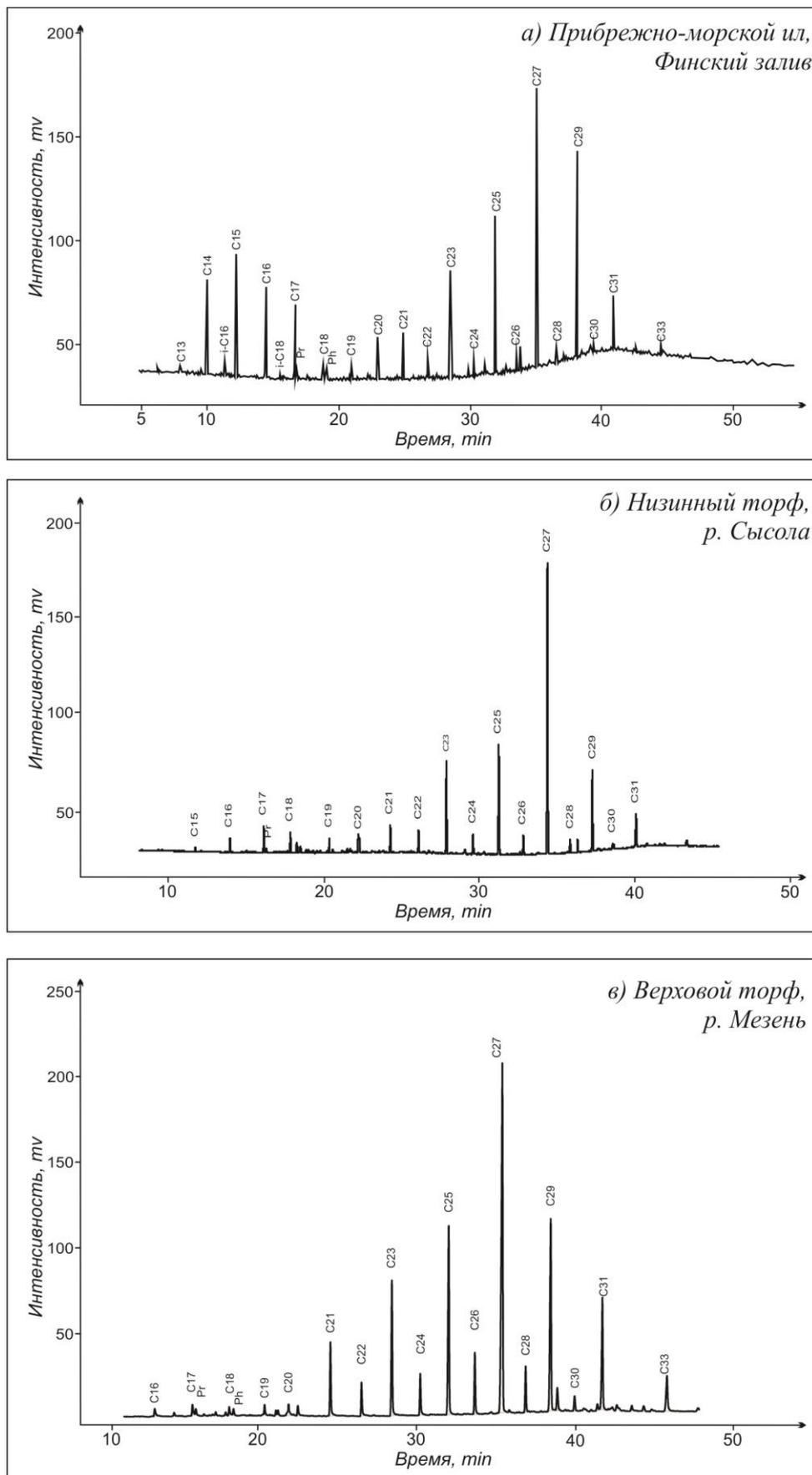


Рис. 3. Хроматограммы распределения нормальных и изопреноидных алканов в битумоидах современных осадков

В юрских сланцах, содержащих компоненты гумусового и сапропелевого ОВ, установлены два типа распределения УВ ряда *n*-алканов. Первое с преобладанием низкомолекулярных *n*-алканов состава C₁₆–C₁₇ и небольшим доминированием нечетных высокомолекулярных соединений (см. табл. 2, рис. 4а, г, е). Общее распределение *n*-алканов, как и ряд коэффициентов ($K_{нч}C_{17} - 1,5-2,2$, $n-C_{17}/n-C_{25} - 1,7-3,2$, $n-C_{16-22}/n-C_{23-30} - 1,3-2,1$), указывают на преобладание водорослевой составляющей в составе исходной биомассы [Хант, 1982; Тиссо, Вельте, 1981]. Второе распределение – бимодальное с появлением второго небольшого максимума в высокомолекулярной области и доминированием нечетных *n*-алканов, характерно для аргиллитов и горючих сланцев с примесью гумусового материала (см. табл. 2, рис. 4б, в, д). Коэффициенты нечетности $K_{нч}C_{29}$ и $K_{нч}C_{25}-C_{31}$ в образцах этого типа максимальны в этой группе и близки к трем (см. табл. 2). Во всех юрских образцах наблюдается явное преобладание фитана ($Pr/Ph - 0,34-0,84$). Молекулярно-массовое распределение изо- и *n*-алканов свидетельствует о присутствии сходных биологических «меток» в битумоидах аргиллитов и горючих сланцев.

Горючие сланцы доманикового возраста характеризуются однотипным распределением алкановых УВ с преобладанием низкомолекулярных *n*-алканов с максимумом на *n*-C₁₅, *n*-C₁₆, *n*-C₁₅₋₁₆ (см. табл. 2, рис. 5). Для этой группы образцов отмечаются максимальные значения соотношений низко- и высокомолекулярных *n*-алканов ($n-C_{17}/n-C_{25} - 4,19-9,81$, $n-C_{16-22}/n-C_{23-30} - 3,58-6,75$) и низкие коэффициенты нечетности $K_{нч}C_{17} - 1,12-1,17$ (см. табл. 2). Характер распределения *n*-алканов является типичным для группы сапропелитов, а небольшие различия отражают изменения биоценотического состава ОВ (примесью зоосоставляющей).

Изменение УВ состава битумоидов в углях прослежено по двум интервалам: кунгурскому (р. Кожым) и казанско-татарскому (Неченское месторождение и р. Адзья), Угли и аргиллиты нижнепермского возраста из разреза на р. Кожым характеризуются тремя типами распределения *n*-алканов.

Первый бимодальный тип с доминированием нечетных *n*-алканов (см. табл. 2, рис. 6а, б, в) установлен в углях и аргиллитах верхней части разреза, где преобладают лагунные и континентальные отложения со значительным угленакплением. Второй тип с преобладанием высокомолекулярных нечетных *n*-алканов (см. табл. 2, рис. 6г, д) характерен для средней части разреза, где чередуются отложения, образованные в условиях предфронтальной зоны пляжа, лагуны и реке прибрежной равнины. В низах разреза, где преобладают отложения, сформированные в условиях открытого мелководья, предфронтальной зоны пляжа, лагуны и реке прибрежной равнины, в аргиллитах определены битумоиды третьего типа с повышенным содержанием среднемолекулярных *n*-

алканов, крайне низким содержанием высокомолекулярных *n*-алканов, а также с менее выраженным преобладанием нечетных соединений (см. табл. 2, рис. 6е).

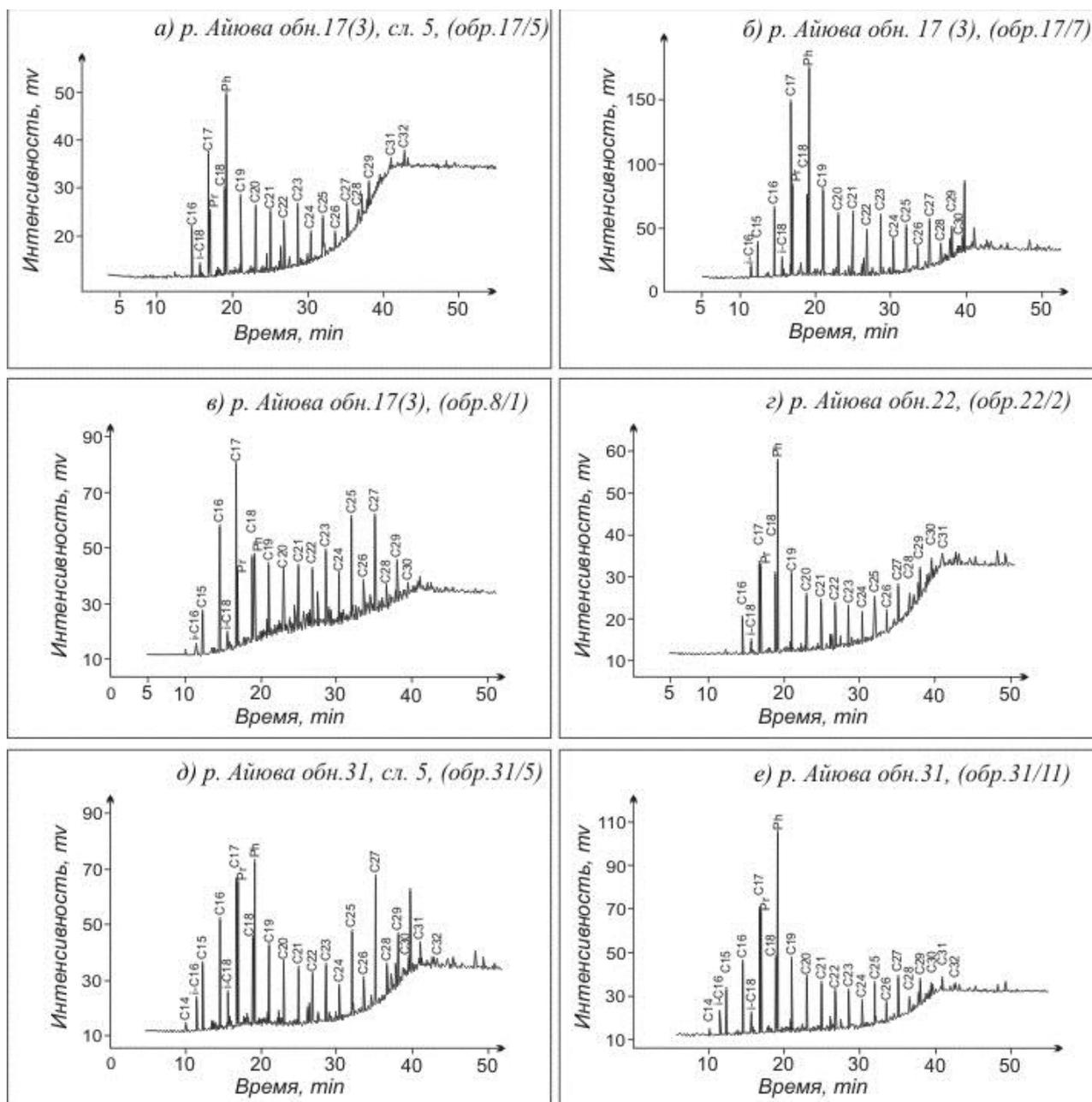


Рис. 4. Хроматограммы распределения нормальных и изопреноидных алканов в битумоидах юрских аргиллитов и горючих сланцев

Для всех изученных образцов характерно доминирование нечетных *n*-алканов над четными ($> 1-4,4$) и не повсеместное преобладание пристана над фитаном (Pr/Ph – 1-9,0). Рассчитанные значения $СРI_2$ - более единицы (1-2,4), а индекса $СРI_1$ – 1,0-2,0. Такие значения $СРI > 1$ свидетельствуют о том, что исходным материалом углей являлась высшая наземная растительность [Хант, 1982]. Кроме витринито-инертинитовых компонентов по данным углепетрографии имеются включения группы липтинита - резинита, кутинита,

споринита, альгинита и эксудатинита [Котик, Котик, 2017].

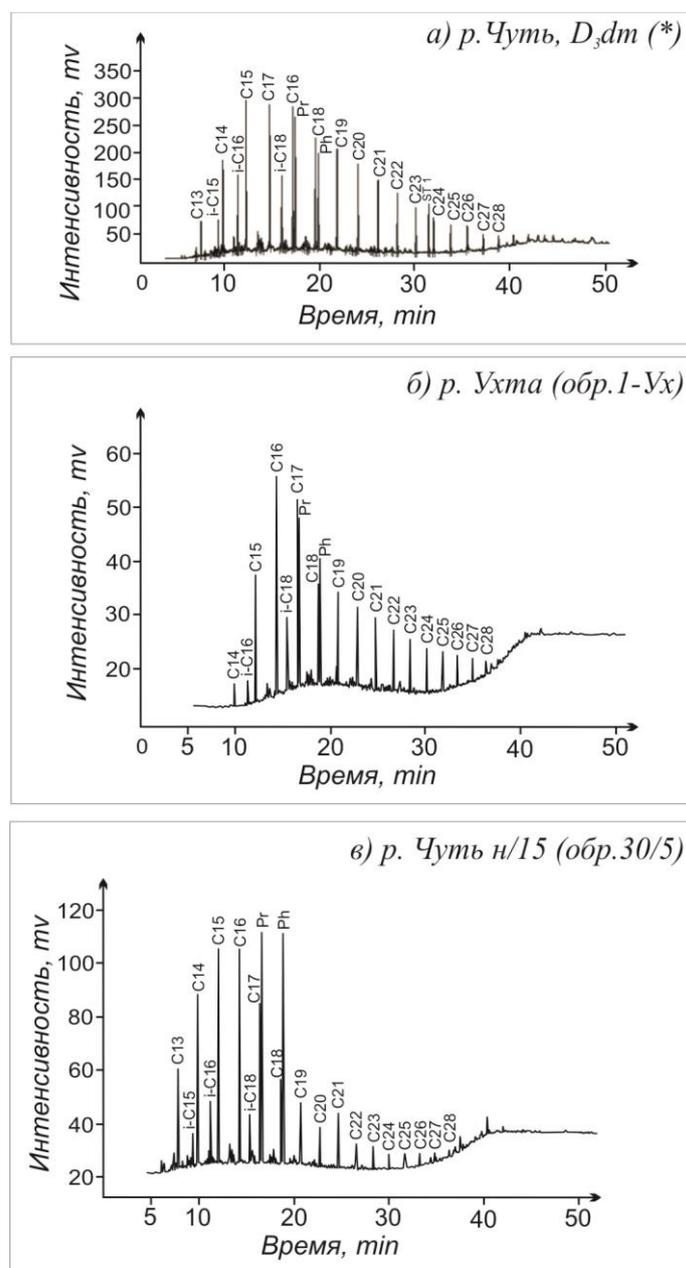


Рис. 5. Хроматограммы распределения нормальных и изопреноидных алканов в битумоидах доманиковых горючих сланцев

* - по [Бушнев, Бурдельная, 2013].

Угли казанско-татарского возраста Неченского месторождения (скв. Неченская) характеризуются однотипным почти симметричным распределением *n*-алканов (см. табл. 2, рис. 7а-г) с преобладанием высоко- и среднемолекулярных *n*-алканов (92–99%), доминированием нечетных *n*-алканов ($K_{нч}C_{29} > 2$, $K_{нч}C_{17} > 1$) и очень малыми концентрациями изопреноидов (0,5–1,5%). Для ряда образцов (обр. 14) отмечается некоторое снижение показателей $K_{нч} C_{16} = 0,4$ и $K_{нч} C_{17} = 0,9$, что указывает на повышенную бактериальную активность и в связи с этим, вероятно, частичную переработку накопленного

ОВ.

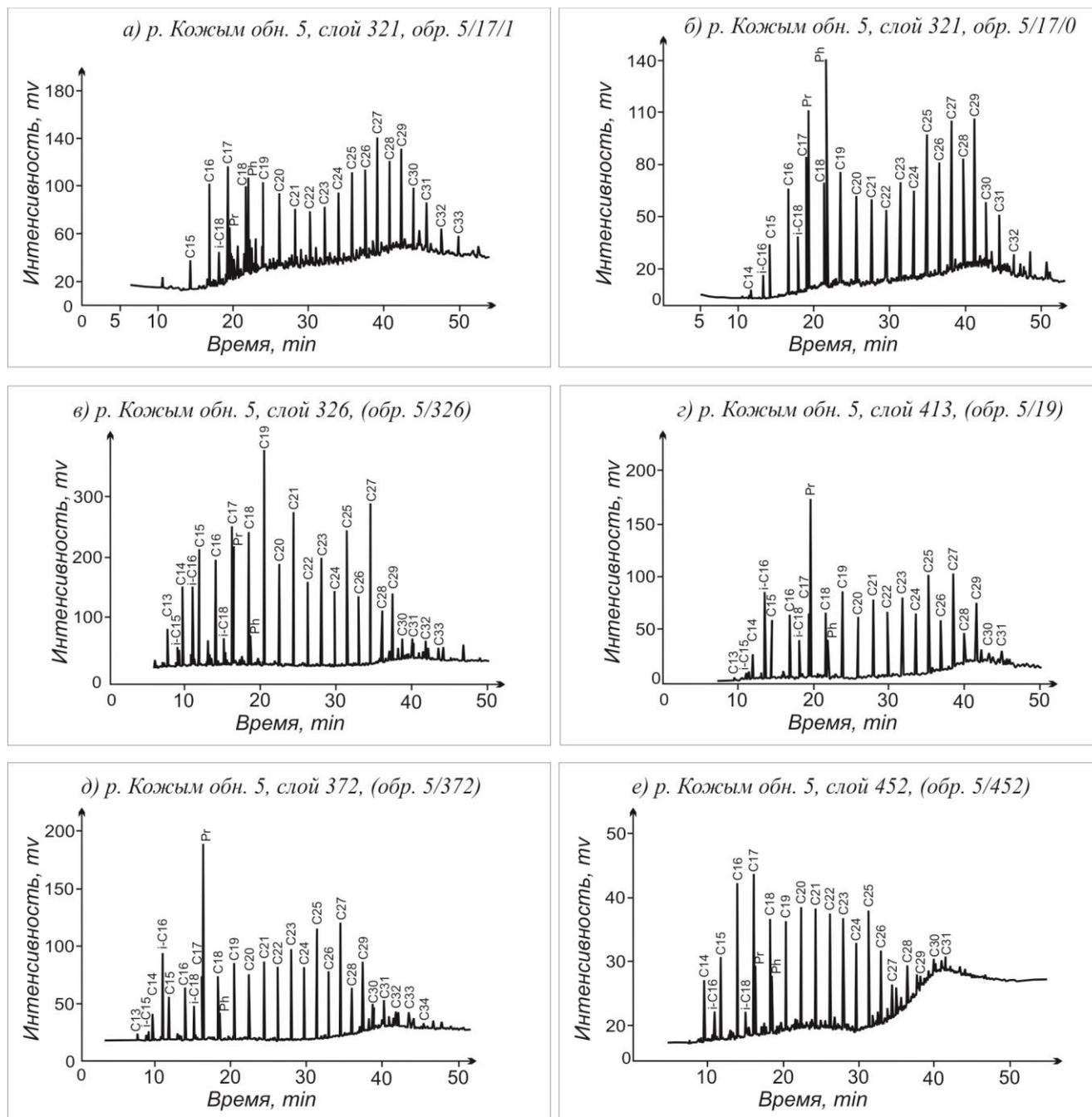


Рис. 6. Хроматограммы распределения нормальных и изопреноидных алканов в битумоидах нижнепермских углей

В углях Адзвинского района битумоиды имеют два типа распределения *n*-алканов. Первый тип имеет полимодальное распределение (см. табл. 2, рис. 7д) со значительным максимумом в высокомолекулярной области (30–40%). Это наряду с существенным преобладанием нечетных гомологов ($K_{нч}C_{29} = 2,06-3,2$; $K_{нч}C_{17} > 1$) является характерной чертой гумусового ОВ [Анищенко и др., 2004; Баженова, Шапиро, 2008]. Также в углях р. Адзвы встречается преобладание низкомолекулярных и значительная доля

среднемолекулярных *n*-алканов (см. рис. 7е, обр. 27). Подобное распределение при условии невысокой зрелости ОБ угля свидетельствует о присутствии аллохтонных компонентов в битумоиде. Кроме того, «сглаженный» вид хроматограммы и отсутствие доминирования нечетных *n*-алканов в высокомолекулярной области могут являться результатом бактериальной переработки растительного вещества микроорганизмами [Тиссо, Вельте, 1981]. В целом битумоиды рассматриваемых адзвинских углей имеют смешанную природу [Котик, 2016].

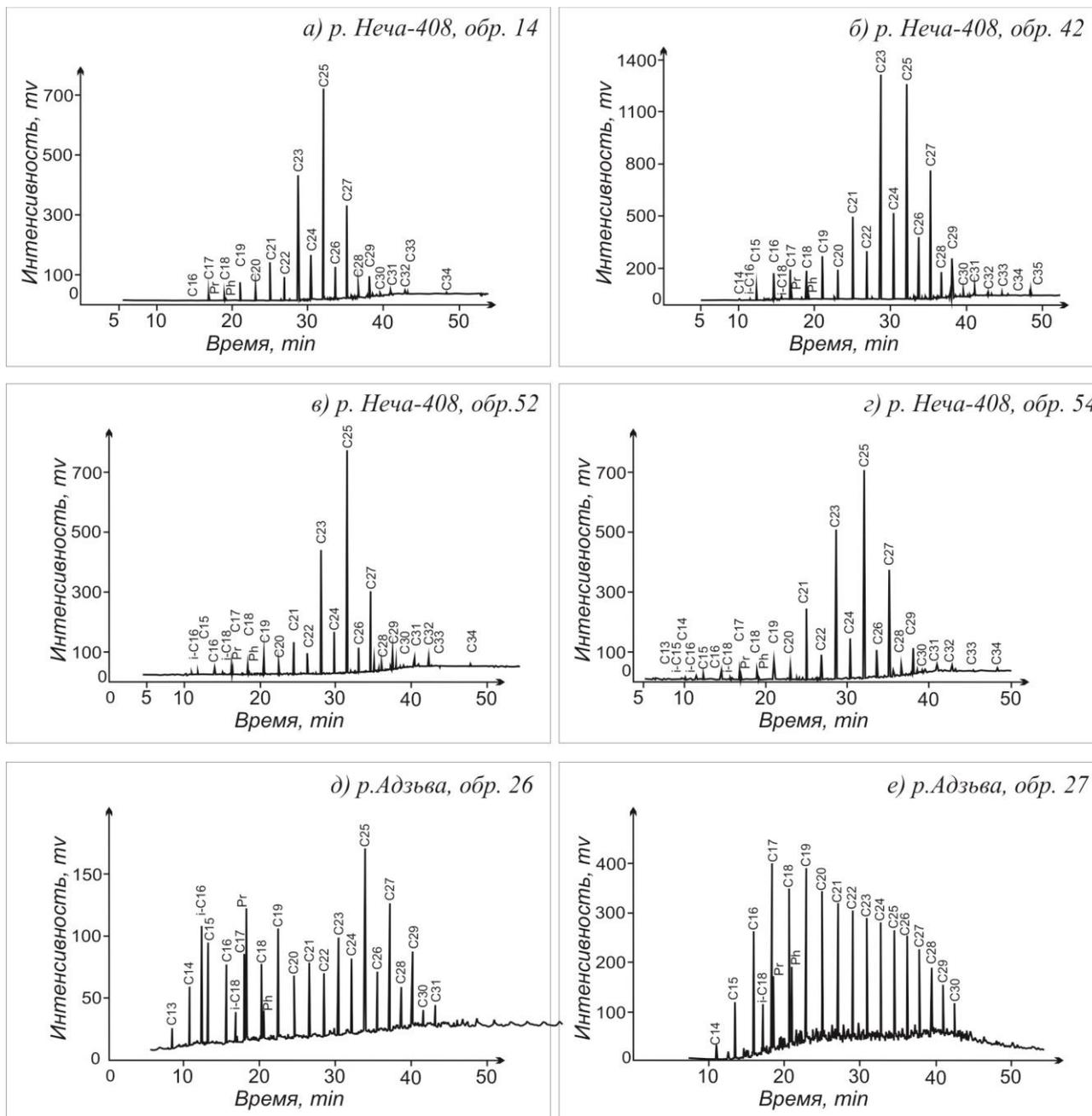


Рис. 7. Хроматограммы распределения нормальных и изопреноидных алканов в битумоидах верхнепермских углей

Таким образом, рассмотренные группы битумоидов малообразованных пород и осадков ТПБ указывают на присутствие в природных объектах смешанных типов ОБ, которые имеют зачастую «наложенный» характер, связанный с диагенетическим преобразованием под влиянием микроорганизмов, и/или за счет участия нескольких групп организмов в формировании исходной биомассы.

Аминокислотный состав органического вещества

В объектах живой природы значительное количество белковых соединений характерно для бактерий, грибов, фито- и зоопланктона, где содержание АК обычно составляет от 500 до 1000 мг/г $C_{орг}$ (табл. 4). В высших растениях количество АК редко превышает значение 150 мг/г $C_{орг}$, в древесине – до 10 мг/г $C_{орг}$ [Cowie, Hedges, 1992]. В ОБ пород зон диакатагенеза и протокатагенеза происходит резкое уменьшение содержаний АК (см. табл. 4). В современных осадках оно меняется от 20 до 200 мг/г $C_{орг}$. В литифицированных породах содержание АК снижается и, от первично накопленного материала остается менее 10% АК (табл. 5). Уровень снижения количества сохранившихся АК отличается для разных генетических типов ОБ. В морских объектах содержится больше АК, чем в объектах континентальных образований. В сапропелевом типе ОБ горючих сланцев АК больше, чем в гумусовых углях.

В групповом составе АК современных морских объектов обычно преобладают алифатические АК (см. табл. 4). Для высших растений характерно доминирование алифатических и кислых АК, а распределение других групп широко варьирует и в значительной степени зависит от типа ткани (листья, кора, пыльца, соцветия и т.д.) [Cowie, Hedges, 1992].

В исследуемых объектах ТПБ выявлено значительное варьирование содержания и группового распределения АК, что контролируется типом исходного ОБ и условиями захоронения. Так, в торфах содержится 78–96 мг/г $C_{орг}$ АК, среди которых доминируют алифатические, кислые и гидроксильные АК (см. табл. 4). В отличие от более окисленных верховых торфов, в низинных встречается меньше алифатических, больше кислых и имино АК. Отношение D/L форм АК в низовом торфе, где органическая масса сильно переработана, составляет 0,06, тогда как в торфе верхового типа при низкой бактериальной переработке – 0,006.

В четвертичной озерной черной глине района р. Хойлы установлено максимальное содержание АК (204 мг/г $C_{орг}$) за счет существенного вклада водорослевой массы. АК состав близок с составом АК в низинных торфах (см. табл. 4) с высокими содержаниями кислых и имино групп, и повышенным содержанием D-форм АК. В прибрежно-морских илах

Финского залива, отличающихся от озерной глины более высокой долей гумусовой компоненты и низкой минеральной составляющей, содержание АК составляет 20,6 мг/г $C_{орг}$, снижается количество имино и гидроксильных АК, отношение D/L форм составляет 0,02 (см. табл. 4).

Условия накопления и участие различных ингредиентов ОБ оказали влияние и на состав АК юрских горючих сланцев и аргиллитов (табл. 5). Наименьшие содержания АК (0,1-0,3 мг/г $C_{орг}$) установлены в горючих сланцах (свыше 20% $C_{орг}$), в аргиллитах ($C_{орг}$ менее 20%) количество АК увеличивается и составляет 0,3-1,4 мг/г $C_{орг}$. Максимальные концентрации АК установлены в аргиллите с $C_{орг}$ 6%, что может быть связано с присутствием в нем высокой доли минеральных компонентов. Известно, что АК хорошо адсорбируются и образуют устойчивые полимеры с поверхностью различных минералов, в том числе и карбонатов [Carter, 1978; Basiuk et al., 1991; Vujdak, Rode, 1999, 2003]. Во всех исследованных горючих сланцах и аргиллитах отмечается повышенное содержание алифатических АК (46–64% отн.), а распределение других групп определяется различиями долевого участия компонентов ОБ и минеральной составляющей, которая представлена алюмосиликатами, кальцитом и кварцем. В горючих сланцах с высоким содержанием липтинитовых компонентов преобладают алифатические, кислые и гидроксильные АК, соотношение D/L форм АК низкое (табл. 5). В отличие от горючих сланцев, в аргиллитах с низким (до 5%) содержанием форменных липтинитов (альгинит, споринит) и повышенной долей инертинитовых компонентов, в групповой формуле АК содержание гидроксильных снижается, их место занимают имино АК (см. табл. 5).

В горючих сланцах и аргиллитах доманика количество и групповое распределение АК близко к юрским образцам (см. табл. 5), но с повышением содержания D-форм АК.

Содержания АК и их групповое распределение в углях рр. Кожым, Адзъва и Неченского месторождения приводятся в табл. 5. Меньше всего АК в образцах Неченского месторождения, а максимальные концентрации выявлены в углях р. Кожым. Даже в пределах одного разреза АК состав углей варьирует и зависит от распределения отдельных компонентов ОБ и условий их консервации.

Для Неченских углей содержание АК меняется в диапазоне 0,08–0,12 мг/г $C_{орг}$. Образец угля 42 с повышенным количеством инертинитовых компонентов и грибковых образований [Процько, Шанина, Валяева, 2009] характеризуется максимальным содержанием алифатических АК и минимальным – кислых. Здесь же установлены значительные концентрации D-форм АК ($D/L = 0,034$), что является индикатором интенсивных биохимических процессов разложения ОБ, обусловленных деятельностью бактерий и низших грибов. В углях с повышенным содержанием липтинитовой компоненты (обр. 52,

54), накопивавшихся в условиях значительной обводненности и проточности, отношение D/L форм АК невысокое (0,01–0,02), что свидетельствует о небольшой бактериальной переработке. Образец р. Адзъва, отличающийся от Неченских углей несколько меньшей долей липтинита, характеризуется повышенными содержаниями основных и имино групп и понижением АК с кислыми группами.

В углях разреза р. Кожым содержание АК несколько выше (0,31 до 1,3 мг/г $C_{орг}$) за счет присутствия фитопланктона (см. табл. 5). Вариабельность геохимических параметров АК зависит от состава ОВ и условий накопления исходного вещества углей р. Кожым. Так, в углях с преобладанием витринитового вещества (обр. 5/18, обр. Кж3), с присутствием значительной доли (до 15%) липидных компонентов (резинит, кутинит, споринит), доминируют алифатические и кислые АК. В зольном угле с повышенной долей инертинита и меньшей липтинита (обр. 5/19) снижено содержание АК с имино группами и повышено содержание основных. В образце угля 5/15 (инертинитовое ОВ, без липтинита) наблюдается рост алифатических и гидроксильных, при снижении имино АК. Образец 5/9 со значительной долей водорослевого и бактериального веществ в исходной органической массе характеризуется специфическим распределением АК. В нем полностью отсутствуют имино и основные АК, а содержание серосодержащей АК метионина возрастает до 3,5% отн. Значительный вклад бактериального ОВ отражается и на увеличении доли D форм АК (D/L – 0,05).

Таким образом, количество и распределение АК в рассмотренных углях зависит от содержания в них отдельных компонентов ОВ и условий их захоронения (обводненности, динамики воды). Присутствие значительных содержаний фитопланктона ведет к повышению общего содержания АК. При увеличении инертинитовых компонентов наблюдается рост алифатических и снижение кислых и имино АК. Увеличение вклада бактериальной и грибковой составляющих приводит к возрастанию отношения D к L-формам АК.

Заключение

Комплексные геохимические и углепетрографические исследования концентратов сапропелевого, гумусового и смешанного типов ОВ, характеризующих различные условия захоронения и преобразования осадков, позволили проследить эволюцию малообразованного ОВ ТПБ и процессов, оказывающих влияние на изменение его свойств. Анализ состава ОВ, его УВ-фракций и АК показал, что на всех этапах формирования от начала диагенеза (прибрежно-морские илы, торфы, озерные глины) до начала мезокатагенеза (МК₁) в осадках и породах сохраняются «метки» исходного вещества сапропелевого и гумусового типов. При переходе от биомассы к илам и далее к горючим

сланцам и углям наблюдается изменение структуры вещества, выражающееся в разнообразии микрокомпонентов ОВ и его свойствах. На стадиях начального катагенеза происходит трансформация исходного вещества и перераспределение его компонентов в породе. Исследования АК состава показали, что при переходе от современных осадков к литифицированным породам наблюдается резкое сокращение количества АК, которое зависит от содержания и типа ОВ. В современных и четвертичных осадках повышение содержания АК происходит с увеличением количества ОВ, а его изменения являются следствием проявления различных процессов, происходящих в раннем диагенезе: биохимического окисления, биохимического разрушения и синтеза. Минимальные количества АК установлены в бурых углях; в горючих сланцах содержание АК несколько выше. Это связано с тем, что в этих породах основное влияние на распределение АК оказывает состав ОВ (соотношение микрокомпонентов альгинита, споринита, витринита и инертинита). Повышение содержаний D-форм АК в зоне диагенеза в условиях активных биохимических процессов является отражением раннедиагенетического преобразования ОВ.

Проведенные исследования позволили проследить условия захоронения и начального преобразования ОВ ряда объектов ТПБ, в которых АК вполне могут являться своего рода «биохимическими индикаторами».

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП «Геонаука» (г. Сыктывкар).

Литература

Анищенко Л.А., Клименко С.С., Рябинкина Н.Н., Малышев Н.А., Рябинкин С.В., Куплевич И.Л., Захаров А.А., Прозоров С.Ф., Антонов В.И., Иванов В.В., Кузнецов Н.И., Юдин В.М. Органическая геохимия и нефтегазоносность пермских отложений севера Предуралья. – СПб.: Наука, 2004. – 214 с.

Астахов С.М. Уточнение модели созревания витринита в дислоцированных областях // Геология нефти и газа. – 2014. – №3. – С. 64-73.

Баженова Т.К., Шапиро А.И. Алифатические углеводороды синбитумоидов как показатель фациально-генетического типа органического вещества // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2008. – Т.3. – №3. – http://www.ngtp.ru/rub/1/28_2008.pdf

Биота востока Европейской России на рубеже ранней и поздней перми: // Верхнепермские стратотипы Поволжья: материалы к Международному симпозиуму / Под ред. Т.А. Грунт, Н.К. Есаулова, Г.П. Канев. – М.: ГЕОС, 1988. – 356 с.

Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С. Моделирование процесса нефтеобразования

углеродистым сланцем доманика // Нефтехимия. – 2013. – Т. 53. – № 3. – С. 163–170.

Дегенс Э. Геохимия осадочных образований. – М.: Мир, 1967. – 300 с.

Дроздова Т.В. Геохимия аминокислот. – М.: Наука, 1977. – 199 с.

Котик О.С. Органическое вещество и типы разрезов депрессионных среднефранских отложений Тимано-Печорской провинции // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. – 2015. – № 8 (248). – С. 22-27.

Котик О.С. Геохимия органического вещества казанско-татарских отложений севера Предуральяского краевого прогиба // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2016. – Т.11. – №1. – http://www.ngtp.ru/rub/1/9_2016.pdf. DOI: https://doi.org/10.17353/2070-5379/9_2016

Котик О.С., Котик И.С. Геохимия и углепетрография углей юга Косью-Роговской впадины (р. Кожым) // Материалы научно-практической конференции «Новые идеи в геологии нефти и газа – 2017». – Москва, 2017. – С. 160–162.

Котик О.С., Котик И.С., Каргиева Т.Г. Пермские отложения юго-востока Коротайхинской впадины: углепетрография. геохимия и нефтегазогенерационный потенциал // Геология нефти и газа. – 2017. – №4. – С. 91–102.

Меленевский В.Н., Леонова Г.А., Бобров В.А., Каширцев В.А., Кривоногов С.К. Трансформация органического вещества в голоценовых осадках озера Очки (Южное Прибайкалье) по данным пиролиза // Геохимия. - 2015. - № 10. - С. 925–944.

Пронина Н.В., Лужбина М.С., Макаров Д.В. Возвращение к оценке катагенеза осадочной толщи Тимано-Печорского нефтегазоносного бассейна углепетрографическими методами // Георесурсы. – 2017 (спецвыпуск). – С. 80-87.

Процько О.С., Шанина С.Н., Валяева О.В. Компонентный состав и условия образования органического вещества углей Неченского бурогоугольного месторождения // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. – 2009. – № 8. – С. 15-21.

Серебренникова О.В., Стрельникова Е.Б., Дучко М.А., Аверина Н.Г., Козел Н.В. Сравнительный анализ химического состава битуминозных компонентов низинных торфов двух болотных экосистем // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 12 (часть 1). - С. 112-117.

Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. – Москва: Мир, 1981. – 501 с.

Торфяные ресурсы Республики Коми. – Сыктывкар, 2000. – 613 с.

Хант Д. Геология и геохимия нефти и газа. – М.: Мир, 1982. – 706 с.

Шанина С.Н., Голубев Е.А. Аминокислоты в шунгитах Карелии // Геохимия. – 2010. – Т. 48. – № 9. – С. 972-987.

Abelson P.H. Geochemistry of amino acids // Organic geochemistry. Oxford: Pergamon, 1963, p. 431–455.

Bada J.L. Kinetics of the nonbiological decomposition and racemization of amino acids in natural waters // Advances in Chemistry Series. – 1971. – V. 106. – P. 309–331.

Bada J.L. The racemization reaction of isoleucine used as a paleotemperature indicator // Nature. – 1973. – V. 241. - Pp. 394–395. DOI: <https://doi.org/10.1038/241394a0>

Basiuk V., Gromovoy T., Golovaty V., Glukhov A. Mechanizm of amino acid policondensation on silica and alumina surfaces // Origins of Life and Evolution of the Biosphere. – 1991. – № 20. – P. 483–498.

Bujdák J., Rode B.M. Alumina catalysed reactions of amino acids // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2003. – V. 73. - Issue 3. – P. 797–805. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1025882514338>

Bujdak J., Rode B.M. Silica, alumina and clay catalyzed peptide bond formation: enhanced efficiency of alumina // Origins of Life and Evolution of the Biosphere. – 1999. – № 29. – P. 451–461. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1006524703513>

Carter P.W. Adsorption of amino acids-containing organic matter by calcite and quartz // Geochimica and Cosmochimica Acta. – 1978. – V. 42. – P. 1239–1242.

Cowie G.L., Hedges J.I. Sources and reactivities of amino acids in a coastal marine environment // Limnology and Oceanography. – 1992. - V. 37. - Issue 4. - P.703-724. DOI: <https://doi.org/10.4319/lo.1992.37.4.0703>

Nyberg J., Csapo J., Malmgren B.A., Winter A. Changes in the D- and L-content of aspartic acid, glutamic acid, and alanine in a scleractinian coral over the last 300 years // Organic geochemistry. – 2001. – V.32. – P. 623–632. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(01\)00020-1](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(01)00020-1)

Kotik O.S., Shanina S.N.

Institute of Geology of the Komi Science Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Syktyvkar, Russia, olya.procko@gmail.com, shanina@geo.komisc.ru

**ORGANIC MATTER BELONGING TO THE LOW DEGREE LITHIFICATED ROCKS
FROM THE TIMAN-PECHORA PETROLEUM BASIN
(COAL PETROGRAPHY, BITUMOIDS, AMINO ACIDS)**

Geochemical and coal petrography researches of the low degree transformed organic matter in the Timan-Pechora basin from the point of view of its genesis and initial transformation are considered. The composition of organic matter, hydrocarbon potential, aliphatic fraction of bitumoids and amino acids of various analyzed objects (peat, oil shale, coal silt and claystone) were studied. The main predictabilities of changes in the components of the initial organic matter of non-transformed sediments and immature coal and oil shale are shown.

Keywords: organic matter, coal petrography, bitumoids, amino acids, low degree of lithification, Timan-Pechora basin.

References

Abelson P.H. Geochemistry of amino acids // Organic geochemistry. Oxford: Pergamon, 1963, p. 431–455.

Anishchenko L.A., Klimenko S.S., Ryabinkina N.N., Malyshev N.A., Ryabinkin S.V., Kuplevich I.L., Zakharov A.A., Prozorov S.F., Antonov V.I., Ivanov V.V., Kuznetsov N.I., Yudin V.M. *Organicheskaya geokhimiya i neftegazonosnost' permskikh otlozheniy severa Predural'skogo progiba* [Organic geochemistry and petroleum potential of Permian sections of northern Pre-Urals Foredeep]. St. Petersburg: Nauka, 2004, 214 p.

Astakhov S.M. *Utochnenie modeli sozrevaniya vitrinita v dislotsirovannykh oblastyakh* [The vitrinite maturation model refinement due to increased reflectance in the overstressed areas]. *Geologiya nefti i gaza*, 2014, no. 3, p. 64–73.

Bada J.L. Kinetics of the nonbiological decomposition and racemization of amino acids in natural waters // *Advances in Chemistry Series*, 1971, vol. 106, p. 309–331.

Bada J.L. The racemization reaction of isoleucine used as a paleotemperature indicator // *Nature*, 1973, vol. 241, p. 394–395. DOI: <https://doi.org/10.1038/241394a0>

Basiuk V., Gromovoy T., Golovaty V., Glukhov A. Mechanizm of amino acid policondensation on silica and alumina surfaces // *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 1991, no. 20, p. 483–498.

Bazhenova T.K., Shapiro A.I. *Alifaticheskie uglevodorody sinbitumoidov kak pokazatel' fatsial'no-geneticheskogo tipa organicheskogo veshchestva* [Aliphatic hydrocarbons of synbitumoids as an index of a facial-genetic type of organic matter]. *Neftegazovaya geologiya, Teoriya i praktika*, 2008, vol. 3, no. 3, http://www.ngtp.ru/rub/1/28_2008.pdf

Biota vostoka Evropeyskoy Rossii na rubezhe ranney i pozdney permi [Biota of east European Russia at the early/late Permian boundary]. *Verkhnepermskie stratotipy Povolzh'ya: materialy k Mezhdunarodnomu simpoziumu*. Editors T.A. Grunt, N.K. Esaulova, G.P. Kanev, Moscow: Geos, 1988, 356 p.

Bujdák J., Rode B.M. Alumina catalysed reactions of amino acids // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2003, vol. 73, issue 3, p. 797–805. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1025882514338>

Bujdak J., Rode B.M. Silica, alumina and clay catalyzed peptide bond formation: enhanced efficiency of alumina // *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 1999, no. 29, p. 451–461. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1006524703513>

Bushnev D.A., Burdel'naya N.S. *Modelirovanie protsessa nefteobrazovaniya ughlerodistym slantsem domanika* [Modeling of Oil Generation by Domanik Carbonaceous Shale]. *Neftekhimiya*, 2015, vol. 53, no. 3, p. 163–170.

Carter P.W. Adsorption of amino acids-containing organic matter by calcite and quartz // *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 1978, vol. 42, p. 1239–1242.

Cowie G.L., Hedges J.I. Sources and reactivities of amino acids in a coastal marine environment // *Limnology and Oceanography*, 1992, vol. 37, issue 4, p. 703-724. DOI: <https://doi.org/10.4319/lo.1992.37.4.0703>

Degens E. *Geokhimiya osadochnykh obrazovaniy* [Geochemistry of sediments: a brief survey]. Moscow: Mir, 1967, 300 p.

Drozdova T.V. *Geokhimiya aminokislot* [Geochemistry of amino acids]. Moscow: Nauka, 1977, 199 p.

Khant D. *Geologiya i geokhimiya nefti i gaza* [Petroleum geochemistry and geology]. Moscow: Mir, 1982, 706 p.

Kotik O.S. *Geokhimiya organicheskogo veshchestva kazansko-tatarskikh otlozheniy severa Predural'skogo kraevogo progiba* [Geochemistry of organic matter of Kazanian-Tatarian sequences in the northern part of the Pre-Urals foredeep]. *Neftegazovaya Geologiya. Teoriya I Praktika*, 2016, vol. 11, no. 1, available at: http://www.ngtp.ru/rub/1/9_2016.pdf. DOI: https://doi.org/10.17353/2070-5379/9_2016

Kotik O.S. *Organicheskoe veshchestvo i tipy razrezov depressionnykh srednefranskikh otlozheniy Timano-Pechorskoy provintsii* [Organic matter and depression sections types of Middle Frasnian rocks Timan-Pechora Province]. *Vestnik IG Komi NTs UrO RAN*, 2015, no. 8, p. 22–27.

Kotik O.S., Kotik I.S. *Geokhimiya i uglepetrografiya ugley yuga Kos'yu-Rogovskoy vpadiny (r. Kozhym)* [Geochemistry and coal petrography of the coals of Kosiy-Rogov Depression (r. Kozhym)]. Materials of scientific conference «Novye idei v geologii nefti i gaza – 2017», Moscow, 2017, p. 160–162.

Kotik O.S., Kotik I.S., Kargieva T.G. *Permskie otlozheniya yugo-vostoka Korotaikhinskoy vpadiny: uglepetrografiya. geokhimiya i neftegazogeneratsionnyy potentsial* [Permian rocks of the south-eastern Korotaikha Depression: coal petrography, geochemistry and oil-and-gas generation potential]. *Geologiya nefti i gaza*, 2017, no. 4, p. 91–102.

Melenevskiy V.N., Leonova G.A., Bobrov V.A., Kashirtsev V.A., Krivonogov S.K. *Transformatsiya organicheskogo veshchestva v golotsenovykh osadkakh ozera Ochki (Yuzhnoe Pribaykal'e) po dannym piroliza* [Transformation of organic matter in the holocene sediments of Ochki lake (South Baikal area): evidence from pyrolysis data]. *Geokhimiya*, 2015, no. 10, p. 925–944.

Nyberg J., Csapo J., Malmgren B.A., Winter A. Changes in the D- and L-content of aspartic acid, glutamic acid, and alanine in a scleractinian coral over the last 300 years // *Organic geochemistry*, 2001, vol. 32, p. 623–632. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(01\)00020-1](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(01)00020-1)

Pronina N.V., Luzhbina M.S., Makarov D.V. *Vozvrashchenie k otsenke katageneza osadochnoy tolshchi Timano-Pechorskogo neftegasonosnogo basseyna uglepetrograficheskimi metodami* [Back to the catagenesis assessment of the sedimentary stratum of the Timan-Pechora petroleum basin using the of coal petrographical methods]. *Georesursy*, 2017, specvypusk, p. 80–87.

Prots'ko O.S., Shanina S.N., Valyaeva O.V. *Komponentnyy sostav i usloviya obrazovaniya organicheskogo veshchestva ugley Nechenskogo burougol'nogo mestorozhdeniya* [Component composition and genetic conditions of formation of organic matter of Nechensk coal lignite field]. *Vestnik Instituta geologii Komi NTs UrO RAN*, 2009, no. 8, p. 15-21.

Serebrennikova O.V., Strel'nikova E.B., Duchko M.A., Averina N.G., Kozel N.V. *Sravnitel'nyy analiz khimicheskogo sostava bituminoznykh komponentov nizinykh torfov dvukh bolotnykh ekosistem* [The comparative analysis of bituminous compounds chemical composition of two swamp ecosystems lowland peat]. *Fundamental'nye issledovaniya*, 2014, no. 12, part 1, p. 112–117.

Shanina S.N., Golubev E.A. *Aminokisloty v shungitakh Karelii* [Amino acids in the Karelian shungites]. *Geokhimiya*, 2010, vol. 48, no. 9, p. 972-987.

Tisso B., Vel'te D. *Obrazovanie i rasprostranenie nefti* [Petroleum formation and occurrence (a new approach to petroleum exploration)]. Moscow: Mir, 1981, 501 p.

Torfyanые resursy Respubliki Komi [Peat resources of the Komi Republik]. Syktyvkar, 2000, 613 p.