

ГЕОХИМИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ – БИОМАРКЕРОВ И ИЗОТОПОВ УГЛЕРОДА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ДОМАНИКОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ТИМАНО-ПЕЧОРСКОГО БАССЕЙНА

© 2023 г. Д. А. Бушнев^а, *, Н. С. Бурдельная^а, М. А. Большакова^б

^аИнститут геологии им. академика Н.П. Юшкина ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, 167982 Россия

^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119234 Россия

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

Поступила в редакцию 13.03.2022 г.

После доработки 09.09.2022 г.

Принята к публикации 09.09.2022 г.

Установлено, что средние значения коэффициентов по углеводородам-биомаркерам битумоидов доманиковых отложений и нефтей доманиково-турнейского комплекса совпадают. Это соотношение $C_{27}-C_{29}$ стеранов, отношение три-/пентацикланы, коэффициенты $2 \times C_{17}/C_{16} + C_{18}$ и $2 \times C_{28}/C_{26} + C_{28}$, рассчитанные по составу *n*-алканов. Ряд других показателей в нефтях несколько ниже, чем в битумоидах – это отношения Pr/Ph , $(Pr + Ph)/(n-C_{17} + n-C_{18})$, диа-/рег-стераны, отношение стераны/гопаны. Средние значения $\delta^{13}C$ по фракциям асфальтены, смолы, ароматические УВ, алифатические УВ нефтей доманикового генотипа и изученных битумоидов схожи. Углерод асфальтенов в нефтях обеднен ^{13}C по сравнению со смолами и ароматическими углеводородами, а в битумоидах – наоборот. В статье высказано предположение о неоднородном составе бактериальной флоры в осадках доманикового моря. В ряде мест, вероятно, доминировали виды с высокими концентрациями диплоптерола или гексафункциональных бактриогопанов, а не бактриогопантетрола.

Ключевые слова: доманиковые отложения, Тимано-Печорский бассейн, битумоид, углеводороды-биомаркеры, кероген, катагенез, изотопный состав углерода

DOI: 10.31857/S0016752523020036, EDN: CLDOOI

ВВЕДЕНИЕ

Доманиковые отложения Тимано-Печорского бассейна (ТПБ) являются одним из основных источников нефтей региона (Анищенко и др., 1984; Кирюхина и др., 1995, 2015; Данилевский и др., 2001; Баженова и др., 2008; Прищепа и др., 2011; Санникова и др., 2017). Эта нефтематеринская толща характеризуется высокой битуминозностью органического вещества (ОВ) пород (Гусева, Кирюхина, 1985; Неручев и др., 1986; Баженова и др., 2008; Кирюхина и др., 2013, 2015; Бушнев, 2002, 2009; Бушнев и др., 2021). Причем удивительно, что эта высокая битуминозность достигается уже на довольно низких стадиях термической зрелости (Бушнев и др., 2021). Нарастая до естественных максимумов к середине главной фазы нефтеобразования (ГФН), затем снижаясь вследствие эмиграции углеводородов (Баженова и др., 2008; Бушнев и др., 2021). Ранее были прослежены характеристики состава углеводородов-биомаркеров на разных этапах зрелости ОВ доманиковых отложений и показаны граничные значения биомаркерных коэффициентов, характерных

для битумоидов, достигших ГФН (Бушнев, Бурдельная, 2021; Бурдельная, Бушнев, 2021).

Изотопные исследования растворимого ОВ пород, нефтей дают дополнительные критерии для корреляции нефтей и нефтематеринского ОВ пород (Галимов, Фрик, 1984; Galimov, 2006; Камалеева и др., 2014; Бушнев, Бурдельная, 2015). Целью работы является комплексный анализ состава углеводородов-биомаркеров, генерационного потенциала ОВ и его изотопных особенностей для нефтематеринских пород доманиковых отложений ТПБ. Выяснение химических и изотопных критериев отнесения нефтей ТПБ к нефтям генетически связанным с отложениями доманика на основании данных о составе битумоида доманиковых отложений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Содержание органического углерода (C_{org}) определялось в нерастворимом в соляной кислоте остатке породы на “Экспресс-анализаторе на углерод АН-7529”.

Битумоид экстрагировался хлороформом в аппарате Сокслета в течение 40 ч. Элементарная сера удалялась из экстракта добавлением в приемник губчатой меди в процессе экстракции.

Фракционирование битумоида осуществлялось путем предварительно осаждения асфальтенов *n*-гексаном и последующего их удаления. Полученная мальтеновая фракция разделялась на аполярную (масла) и полярную (смолы) фракции на колонке с оксидом алюминия (Sigma-Aldrich) при элюировании 20% раствором дихлорметана в *n*-гексане и смесью дихлорметан-этанол (1/1), соответственно. Аполярная фракция разделялась на насыщенные и ароматические углеводороды (УВ) на колонке с силикагелем (Fluka) и силикагелем, импрегнированным 10% нитратом серебра, предварительно активированным при 150°C в течение 2.5 ч, при элюировании *n*-гексаном и бензолом соответственно. Фракция, содержащая насыщенные УВ, анализировалась методом газовой хроматографии (ГХ) и хромато-масс-спектрометрии (ХМС), фракция, содержащая ароматические УВ — методом ХМС.

Газохроматографический анализ выполнялся на приборе Кристалл-2000М. Колонка SPB-1, 30 м × 0.32 мм, толщина слоя неподвижной фазы 0.25 мкм. Температура колонки программировалась от 110 до 300°C, со скоростью 5°C/мин. Температура инжектора и детектора 300°C.

Хромато-масс-спектрометрия выполнялась на приборе Shimadzu QP 2010 Ultra. Колонка HP-5, 30 м × 0.25 мм, толщина слоя неподвижной фазы 0.1 мкм. Температура программировалась от 110 до 300°C, со скоростью 5°C/мин. Температура инжектора 300°C, интерфейса 250°C, ионного источника 200°C.

Исследования изотопного состава углерода (ИСУ) керогена, нефракционированного битумоида и его фракций производились с использованием масс-спектрометра Delta V Advantage (Thermo), сопряженного с элементным анализатором Flash EA. Погрешность измерений ИСУ составила 0.15‰. Оператор И.В. Смолева.

Пиролиз по методу Rock-Eval был проведен в лаборатории геохимии пластовых нефтей ОАО “ТомскНИПИнефть” Р.С. Кашаповым с использованием прибора Rock-Eval 6 Turbo.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Анализ углеводородов-биомаркеров

Наработка значительного материала по составу углеводородов-биомаркеров, входящих в состав битумоида, позволяет наметить подходы к получению достоверно усредненных данных по нефтематеринским характеристикам доманиковых отложений для целей корреляции их с нефтя-

ми ТПБ. Первая попытка поиска усредненных значений генетически значимых соотношений углеводородов-биомаркеров доманика была предпринята в работе (Бушнев и др., 2021). В данной работе нами приводятся данные по составу углеводородов-биомаркеров битумоида, полученные при усреднении значений биомаркерных коэффициентов образцов битуминозных пород среднего франа и, частично верхнего франа и фамена Тимано-Печорского бассейна (Бурдельная, Бушнев, 2021; Бушнев, 2002, 2009; Бушнев, Бурдельная, 2013, 2015, Бушнев и др., 2017а, 2021; Kotik et al., 2021; Котик и др., 2019). Локализация всех точек проботбора пород приведена на рис. 1. Общей характеристикой изученных проб битумоида доманика является принадлежность разрезов к общей линии трансформации органического вещества доманика при катагенезе по данным пиролиза Rock-Eval (рис. 2).

Геохимия нефтей Тимано-Печорского бассейна, включая данные о составе и распределении углеводородов-биомаркеров, была предметом многочисленных исследований (Бушнев и др., 2002, 2009, 2015, 2017, 2021; Баженова и др., 2008; Кирюхина и др., 2013, 2015). Были выделены геохимические группы нефтей, генетически связанных с ОВ отложений доманика (Бушнев и др., 2017b). Ранее выделялось пять групп нефтей из верхнедевонских отложений, третья, четвертая и пятая представляют собой варианты “доманиковой” нефти, а первая и вторая группы нефтей имеют состав углеводородов-биомаркеров, не позволяющий определить генотип данных нефтей как доманиковый (Бушнев и др., 2017b). Представим здесь усредненные данные по составу углеводородов-биомаркеров нефтей третьей, четвертой и пятой групп (Бушнев и др., 2017b), т.е., собственно, доманиковых (табл. 1).

Данные о составе углеводородов-биомаркеров доманиковых нефтей и битумоидов из пород доманиково-турнейского комплекса представлены в таблице. Приводятся усредненные данные для 29 проб нефти и 37 проб битумоида, по всем изученным пробам были получены данные о составе *n*-алканов, изопренанов, стерановых и гопановых углеводородов. Самым информативным показателем, отражающим вклад различных групп продуцентов в состав исходной биоты, является распределение стеранов состава C_{27} — C_{29} . Есть различные варианты диагностических полей в треугольных диаграммах (Huang, Meinschein, 1979; Peters et al., 2005). Усредненные значения распределения C_{27} — C_{29} стеранов в битумоидах доманиковых пород и нефтях доманиковых генотипов практически неотличимы друг от друга, так как совпадают с точностью до процента (табл. 1).

Отношение трициклических терпанов к пентациклическим зависит от ряда факторов (van

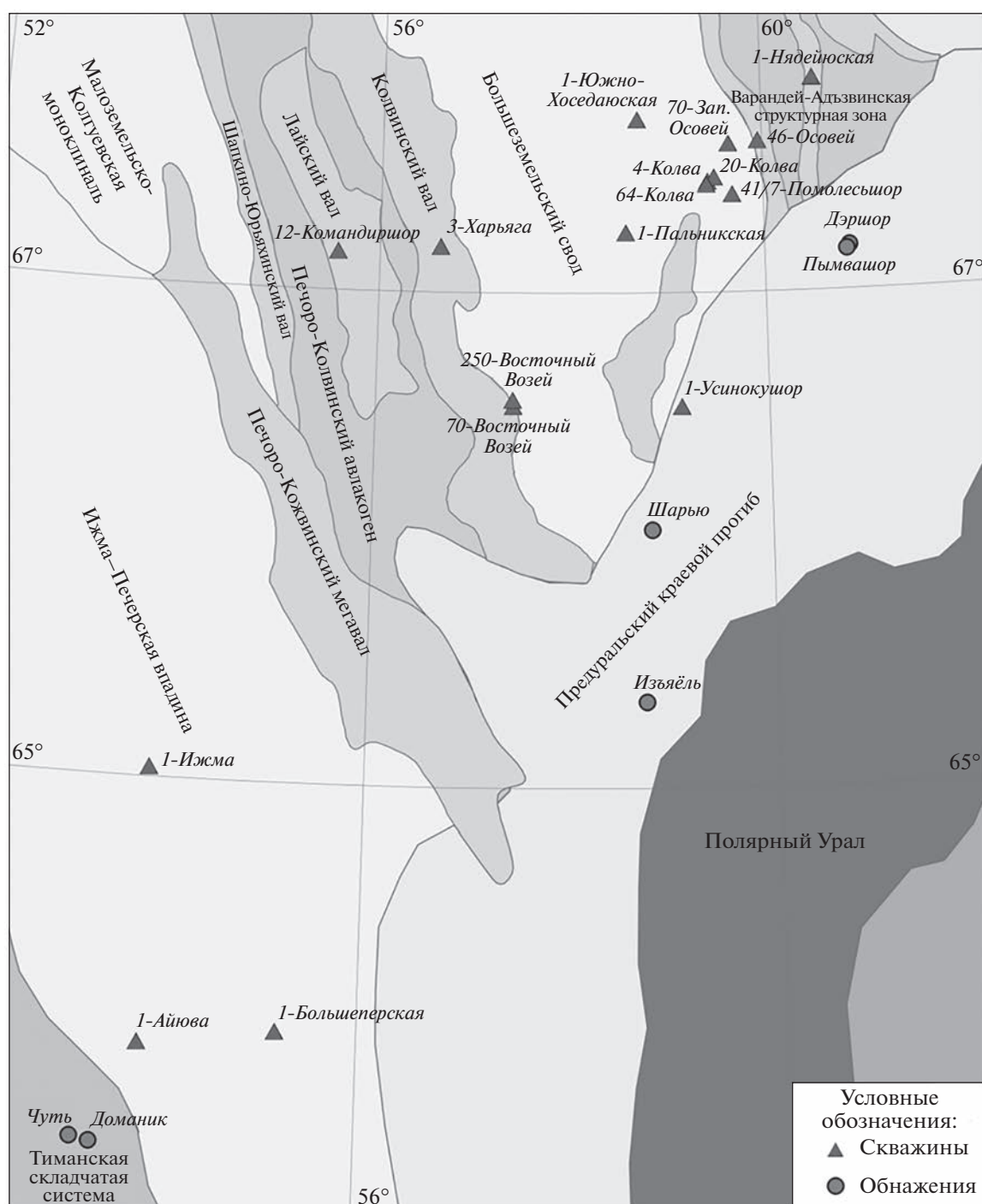


Рис. 1. Расположение скважин и обнажений для исследования ОВ проб пород на территории Тимано-Печорского бассейна.

Graas, 1990; Peters, Moldowan, 1993). Проведенные нами усреднения для нефтей доманиково-турнейского комплекса и ОВ доманикитов свидетельствуют о хорошей сходимости. При этом, разброс значений отношения три-/пентацикланы и для нефтей и для ОВ довольно велик, что отражает вариативность условий накопления ОВ

доманиковых пород. Последний фактор обязательно следует учитывать при проведении корреляции в системе ОВ пород–нефть.

Отношение стераны/гопаны, в большей мере контролируется условиями фоссилизации, чем составом исходного ОВ, так как определяется соотношением остатков прокариот и эукариот, то есть

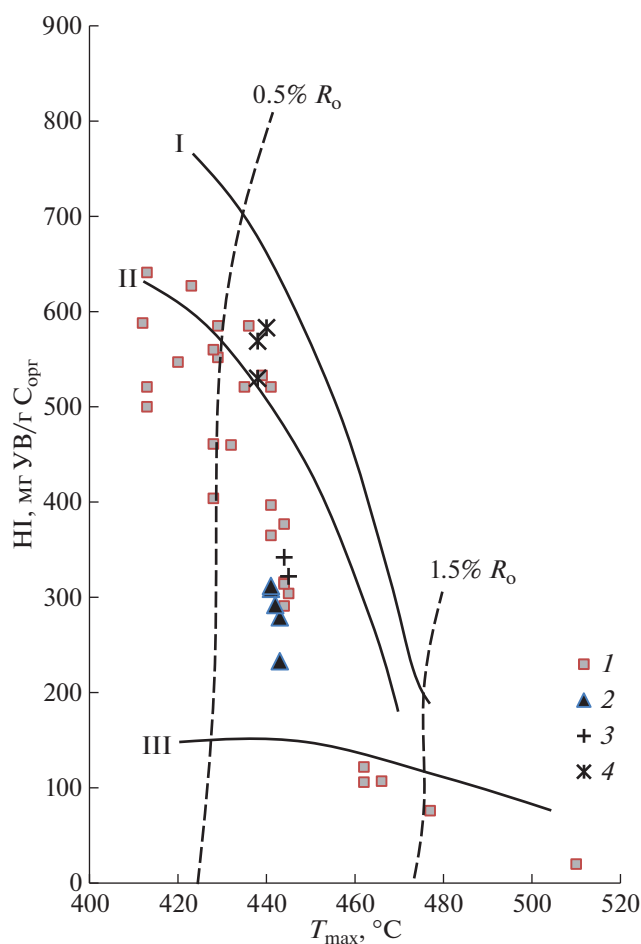


Рис. 2. Зависимость показателя HI от $T_{\max}$ по данным пиролиза Rock-Eval. 1 — ранее опубликованные данные по породам доманика (Бушнев и др., 2017b), 2 — пробы из скв. 1-Большеперская, 3 — из скв. 1-Пальникская, 4 — из скв. 1-Южно-Хоседаюская.

степенью бактериальной переработки исходного ОВ в осадке (Connan et al., 1986; Moldowan et al., 1985). Исходя из средних значений отношения стераны/гопаны для выборки нефтей и для выборки битумоидов понятно, что умеренная диagenетическая переработка ОВ характерна для пород доманика и находит отражение в составе генерируемых этим органическим веществом нефтей. Для ОВ пород средняя величина отношения стераны/гопаны выше, чем в среднем для изученных нефтей.

Величина отношения диастераны/регулярные стераны в среднем для нефтей доманикового генотипа составляет 0.58, а для битумоидов — 0.92. Считается, что содержание диастеранов или, по-другому, перегруппированных стеранов зависит от литологического состава пород, где происходит преобразование ОВ (Sieskind et al., 1979). При повышенном содержании каталитически активных глинистых минералов перегруппировка сте-

роидного углеродного скелета с миграцией метильных заместителей идет активнее. Кроме того, отношение диа-/рег-стераны зависит от катагенеза и имеет тенденцию к росту при термическом созревании (Siefert, Moldowan, 1978; Peters et al., 2005).

Значения отношения пристан/фитан (Pr/Ph) для нефти доманикового генотипа в среднем составляет 1.44, а в среднем по выборке исследованных битумоидов превышает 2. Данный показатель отражает окислительно-восстановительный потенциал среды раннего диагенеза (Peters et al., 2005). В небольших пределах он также увеличивается при термическом созревании ОВ, как это следует из результатов лабораторного моделирования (Koortmans et al., 1998; Бушнев, 2013). Ранее отмечалось, что для пород верхнедевонских отложений ТПБ встречаются образцы битумоида с очень высокими значениями Pr/Ph (Бушнев и др., 2017a), это отражено в таблице. Вероятно, что на зафиксированную разницу величины Pr/Ph нефтей и битумоидов влияют и фактор качества ОВ — битумоид с более низкими значениями Pr/Ph дает больше нефтяных углеводородов, так и фактор катагенеза, влияющий на показатели ОВ после отделения миграционноспособного битумоида. Отношение изопреноидных алканов к нормальным, выраженное через принятый в отечественной литературе коэффициент K_i равный $Pr + Ph / C_{17} + C_{18}$ и в нефтях доманикового генотипа и в соответствующих битумоидах высокий. С данным коэффициентом ситуация противоположная отношению Pr/Ph. Дело в том, что K_i достоверно снижается с ростом термической зрелости (Connan, Cassow, 1980). Вероятно, что породы верхнедевонского комплекса, битумоид которых имеет повышенное значение отношений Pr/Ph и K_i , принимают относительно меньшее участие в формировании фактической нефтеносности.

Показатели, отражающие соотношение нечетных *n*-алканов к четным, такие как $2 \times C_{17}/C_{16} + C_{18}$ и $2 \times C_{27}/C_{26} + C_{28}$ в своих средних значениях для нефтей и битумоидов пород совпадают, либо незначительно отличаются. Первый показатель в основном отражает вклад водорослевого ОВ, для которого характерно доминирование углеводорода C_{17} . Его незначительное доминирование связано с небольшим, но характерным влиянием соответствующей биоты. Значения второго показателя скорее позволяет утверждать, что вклад терригенного ОВ в породы доманика отсутствует.

Сравнение показателей зрелости для ОВ и нефтей бассейна в целом представляется неполностью корректным. Дело в том, что породы, взятые для исследования, содержат, в том числе и незрелое ОВ. Ранее (Бушнев и др., 2021) для ОВ доманиковых отложений были предложены критерии отнесения пород доманика к зрелым, достигшим

Таблица 1. Характеристика углеводородов-биомаркеров нефтей верхнедевонского комплекса доманикового генотипа (Бушнев и др., 2017b) и битумоидов из пород верхнедевонских отложений. Среднее/минимальное-максимальное значения

Показатель	В нефтях (29 проб)	В битумоидах (37 проб)
Pr/Ph	1.44/1.06–2.30	2.14/0.87–5.20
Pr + Ph/C ₁₇ + C ₁₈	0.87/0.34–1.73	1.25/0.16–3.17
2*C ₁₇ /C ₁₆ + C ₁₈	1.06/1.01–1.20	1.12/1.01–1.45
2*C ₂₇ /C ₂₆ + C ₂₈	0.90/0.77–1.00	0.88/0.62–1.38
22S/22S + R	0.57/0.51–0.60	0.55/0.41–0.62
20S/20S + R	0.43/0.35–0.49	0.38/0.14–0.51
22S/22S + R C ₃₂	0.61/0.58–0.66	0.55/0.35–0.66
βα, % C ₃₀	8.09/5.37–10.12	11.05/4.26–24.57
αββ/αββ + ααα	0.58/0.48–0.66	0.46/0.20–0.66
C ₂₇ , %	35/30–38	34/26–43
C ₂₈ , %	18/16–21	17/12–22
C ₂₉ , %	47/44–50	48/42–58
Ts/Tm	0.85/0.37–2.89	1.63/0.04–4.12
три/пента	0.19/0.07–0.40	0.16/0.05–0.57
стераны/гопаны	0.24/0.08–0.40	0.37/0.08–1.37
C ₂₃ /C ₂₄	1.64/1.22–2.19	2.12/1.22–4.07
Диа-/рег-стераны	0.58/0.35–1.21	0.92/0.08–2.40

ГФН. Значения показателей зрелого доманика следующие: отношение 20S/20S + R для ααα стеранов состава C₂₉ ≥ 0.40; соотношение αββ/ααα + αββ для стеранов состава C₂₉ ≥ 0.50; значение отношения βα/αβ + βα для гопанов состава C₃₀ (доля моретана, %) ≤ 0.10; отношение Ts/Tm ≥ 0.70. Из таблицы следует, что для исследований отбирались породы содержащие как незрелое, так и зрелое ОВ. При этом среди исследованных битумоидов в коллекции представлены образцы, содержащие ОВ, характеризующееся большей степенью термической зрелости по сравнению с нефтями, имеющими самые высокие показатели катагенеза по биомаркерным показателям. Отсюда очевидно, что генерация нефти в отложениях доманика приурочена к вполне определенному уровню термической зрелости и завершается еще при относительно умеренных грациях катагенеза.

Обобщая сделанные наблюдения, относящиеся к сопоставлению ряда геохимических показателей для нефтей доманикового генотипа и битумоидов пород отложений доманика, можно сказать, что некоторые показатели очевидным образом наследуются нефтью без существенных искажений по сравнению с исходным ОВ. Это распределение стеранов C₂₇ : C₂₈ : C₂₉, это распределение *n*-алканов и это отношение трициклических терпанов к пентациклическим. Эти показатели в дальнейших работах по доманику можно расценивать как прямые признаки участия пород с соответствующими значениями в формировании фактической нефтеносности. В то же время ряд показателей имеют закономерное в своих

средних значениях отличие для нефтей и битумоида нефтематеринских пород. Для битумоидов пород с такими — отличными от средних для нефтей доманика значениями коэффициентов Pr/Ph, Pr + Ph/C₁₇ + C₁₈, диа-/рег-стераны формируется понимание, что повышенное значение таких показателей не является основанием для исключения конкретных изучаемых пород из нефтематеринских, определяющих фактическую нефтеносность заданной территории.

Особенности состава углеводородов ряда гопана

Продолжающееся изучение состава битумоида из пород доманиковых отложений приводит к пониманию широкой вариативности состава углеводородов-биомаркеров, характерных для типичных по значениям C_{орг}, битуминозности, пиролическим характеристикам разностей. То есть высокобитуминозные, нефтематеринские породы данной толщи, участвующие в фактическом нефтеобразовании, могли накапливаться при определенной изменчивости состава исходного органического вещества. Проиллюстрируем сказанное данными по составу углеводородов гопанового ряда, битумоида доманиковых пород, относящихся к единому тренду преобразования органического вещества доманика по данным пиролиза Rock-Eval и включенных нами во все выборки для усреднения. Скважина 1-Большеперская, пробуренная в Ижма-Печорской впадине, вскрывает разрез верхнего девона несколько во-

сточнее Тиманских стратотипических разрезов (рис. 1). Зрелость ОВ, судя по данным пиролиза Rock-Eval выше, чем в обнажениях по pp. Чуть и Доманик, а также в расположенной западнее скважине 1-Айювинская (рис. 2).

Распределение пентациклических тритерпанов в битумоиде скважины 1-Большеперская довольно необычное. Здесь можно отметить две видимые особенности. Во-первых, пик $\alpha\beta$ гопана состава C_{30} очень интенсивен (рис. 3). Во-вторых, пик, рядом с норгопаном, идентифицируемый как $C_{29}Ts$, практически соответствует ему по высоте. $C_{29}Ts$, т.е. $18\alpha(H)-17\alpha$ -метил-28,30-диноргопан, впервые был идентифицирован (Moldowan et al., 1991). Тогда образование данного углеводорода связали с перегруппировкой предшественников регулярного строения при кислотном катализе на глинах. Позже (Farrimond, Telnæs, 1996) было показано, что $C_{29}Ts$ не коррелирует с другими перегруппированными диагопанами, а значит, может иметь отдельный биохимический предшественник, например, диплоптерол. Состав последнего соединения гопаноидного строения C_{30} . Поэтому доминирование C_{30} $\alpha\beta$ гопана совместно с $C_{29}Ts$ вполне логично и позволяет принять в качестве рабочей гипотезы относительное доминирование диплоптерола в исходном ОВ по сравнению с обычным бактериогопантетролом в скв. 1-Большеперская. Интерпретация осложняется тем, что $C_{29}Ts$ по отношению к норгопану (C_{29} $\alpha\beta$) растет с увеличением термической зрелости (Peters et al., 2005). В нашем случае катагенез ОВ изучаемого разреза неотличим от других ранее исследованных образцов доманика из ГФН.

Диплоптерол распространен во многих, если не во всех прокариотах наряду с бактериогопантетролом (Hanisch et al., 2003; Rohmer et al., 1984). Соответственно, это неспецифичный биомаркер бактериальной биомассы, тем более что он также характерен для простейших, грибов, цианобактерий. Тем не менее, зафиксированные в битумоиде 1-Большеперской отличия в распределении тритерпанов от обычного для доманика их распределения могут свидетельствовать об изменениях в составе исходной биоты в разрезах восточнее стратотипических Тиманских (pp. Чуть, Доманик, рис. 1). Для выявления возможных случаев доминирования гопана C_{30} , мы вводим коэффициент $C_{30}/(C_{29} + C_{31})$. Его значения в большинстве изученных ранее разрезов доманика менее единицы. В 1-Большеперской 1.15–1.30, также повышенные значения данного коэффициента увеличены над фоном в разрезе Дэршор, 1-Ижма и 1-Пальникская (рис. 3). Исследования (Farrimond et al., 2000) свидетельствуют о том, что в ряде озерных осадков среди гопаноидных липидов доминируют гекса-

функциональные производные, в большей мере, чем бактериогопантетрол склонные к дальнейшему укорочению боковой цепи с образованием C_{30} гопана. При любом источнике гопана состава C_{30} — либо диплоптерола состава C_{30} , либо гексафункциональных гопаноидов состава C_{35} вывод о том, что распределение гопанов в скважинах 1-Большеперская, 1-Ижма и 1-Пальникская, разрезе руч. Дэршор необычно и отражает смену бактериальной биоты остается неизменным.

Изотопный состав углерода в битумоиде и керогене из доманиковых пород ТПБ

ИСУ керогена. Всего исследовано 48 образцов керогена, относящихся к доманиковым отложениям среднего франа и ряду доманикитов франфаменских отложений (табл. 2). Для анализа встречаемости значений была построена соответствующая гистограмма (рис. 4). Значения $\delta^{13}C$ керогена доманика изменяются в довольно широких пределах и варьируют от -30.1 до -26.7‰ . Большая часть изученной выборки образцов керогена имеет относительно легкий изотопный состав углерода. Значения $\delta^{13}C$ керогенов этой группы изменяются от -30.0 до -28.5‰ , т.е. принадлежат узкому диапазону, не превышающим 1.5‰ $\delta^{13}C$. Из рисунка очевидно, что отсутствует и группа образцов, имеющих $\delta^{13}C$ выше -28.0‰ , не относящихся к группе “легких” и, вероятно, представляющих собой либо крыло модального распределения значений $\delta^{13}C$, либо отдельную моду на частотном графике. Для уточнения нашего представления о распределении значений $\delta^{13}C$ в керогене доманика был построен следующий график (рис. 5), представляющий собой гистограмму встречаемости значений $\delta^{13}C$ по местонахождениям доманика, а не по единичным образцам. Как и в работе (Бушнев и др., 2021), при усреднении производилась оценка разброса значений $\delta^{13}C$ внутри местонахождения. В случае очевидного присутствия двух или трех наборов значений $\delta^{13}C$ для одного местонахождения в результирующий график попадали 2 или 3 точки, отвечающие одному местонахождению. Полученный результат подтверждает основную моду значений $\delta^{13}C$ керогена в интервале от -30.0 до -28.5‰ . Согласно рис. 5, выделение небольшой моды, отвечающей изотопному составу углерода со значениями $\delta^{13}C$ керогена от -28.0 до -27.5‰ , является несколько более уверенным, чем по единичным образцам.

ИСУ битумоида. Проведем такой же анализ встречаемости значений $\delta^{13}C$ в 63 образцах битумоида (табл. 2, рис. 4). Из приведенных данных следует, что вариативность изотопного состава углерода битумоида доманиковых отложений вы-

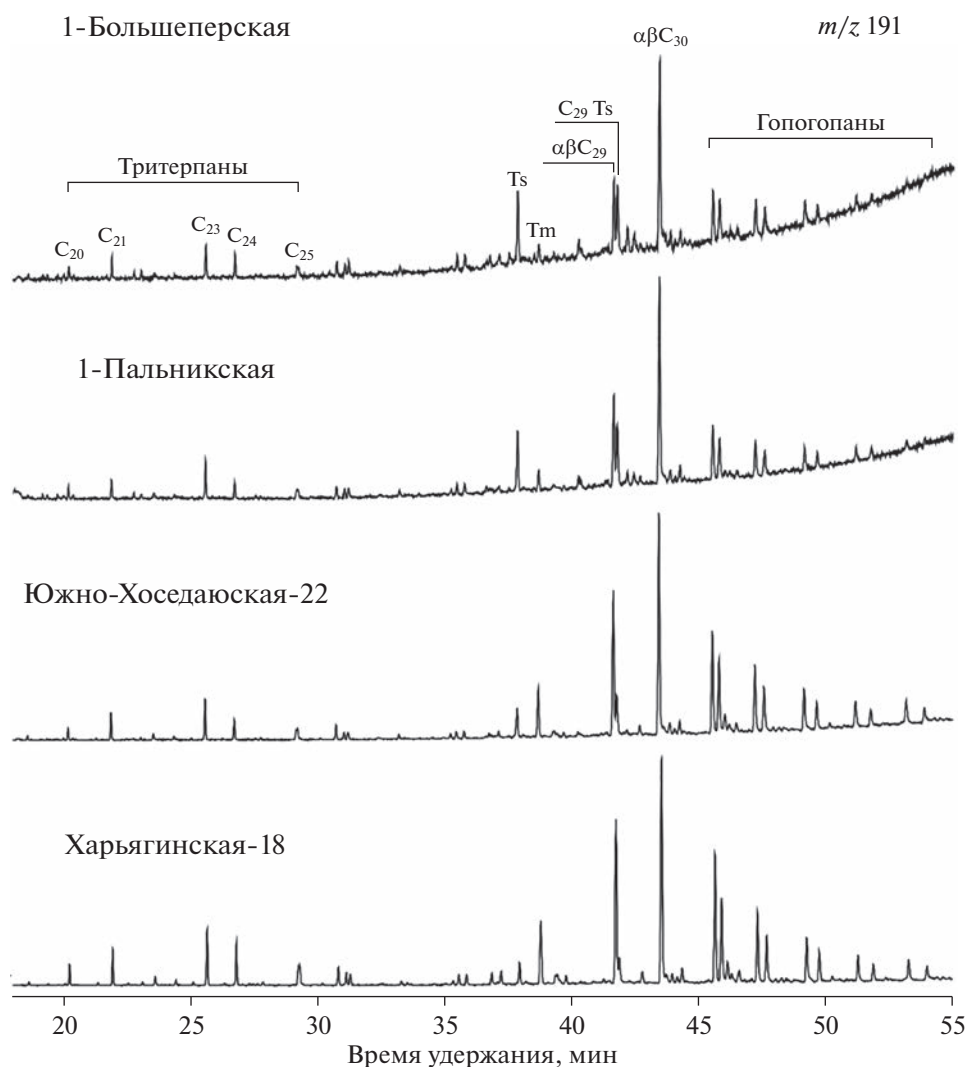


Рис. 3. Масс-хроматограммы фракций насыщенных углеводородов битумоида, построенные по иону с $m/z = 191$. 1-Большеперская и 1-Пальникская – высокий пик $\alpha\beta$ гопана состава C_{30} , 22-Южно-Хоседаюская и 18-Харьгинская – распределение гопанов типичное для основной части исследованных битумоидов.

ше, чем у керогена. Отчасти несоответствие может объясняться меньшим числом изотопных анализов керогена по сравнению с битумоидом. Второе отличие характера распределения значений $\delta^{13}C$ битумоида от керогена состоит в отсутствии четкой моды характеристичных значений. Распределение в целом выглядит скорее широким мономодальным. При частотном анализе по местонахождениям битумоида можно условно говорить о выявлении двух основных максимумов (рис. 5). Первый максимум соответствует интервалу значений $-30.5...-29.5\text{‰}$ $\delta^{13}C$, где битумоид относительно обеднен ^{13}C , а второй интервалу значений $-29.0...-28.0\text{‰}$, где битумоид относительно обогащен ^{13}C .

ИСУ фракций органического вещества пород и нефтей. В табл. 2 приведены средние значения из-

меренных величин $\delta^{13}C$ для изученных выборок керогена, битумоида и его фракций, а также фракций нефтей доманикового генотипа. ИСУ асфальтенов, смол, ароматической и алифатической фракций, выделенных из битумоида пород и нефтей доманикового генотипа ТПБ в своих средних для изученной выборки значениях $\delta^{13}C$ оказывается весьма близким. Средние значения $\delta^{13}C$ асфальтенов, смол, фракций ароматических и алифатических углеводородов битумоида отличаются от значений соответствующих фракций нефти на $0.2-0.3\text{‰}$. Среди фракций битумоида наиболее высокое содержание изотопа ^{13}C оказывается характерным также для фракции асфальтенов. В среднем углерод асфальтенов нефти содержит меньше тяжелого изотопа по сравнению углеродом смол и ароматических углеводородов.

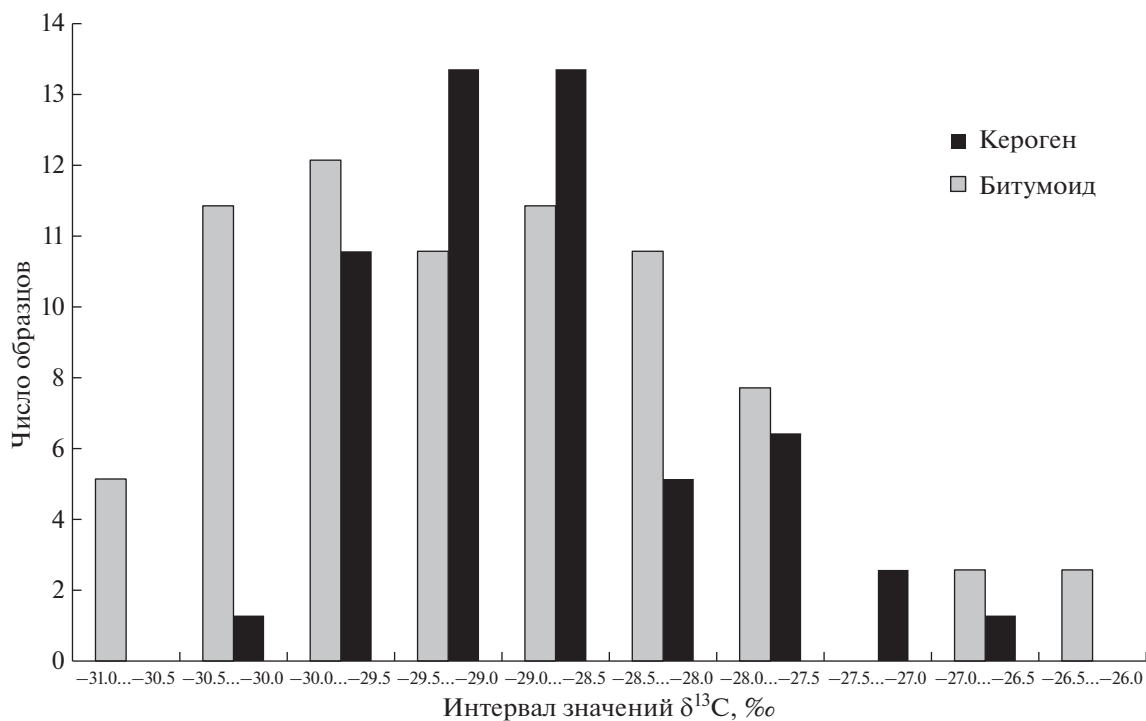


Рис. 4. Встречаемость значений $\delta^{13}\text{C}$ в исследованных пробах керогена и битумоида ТПБ.

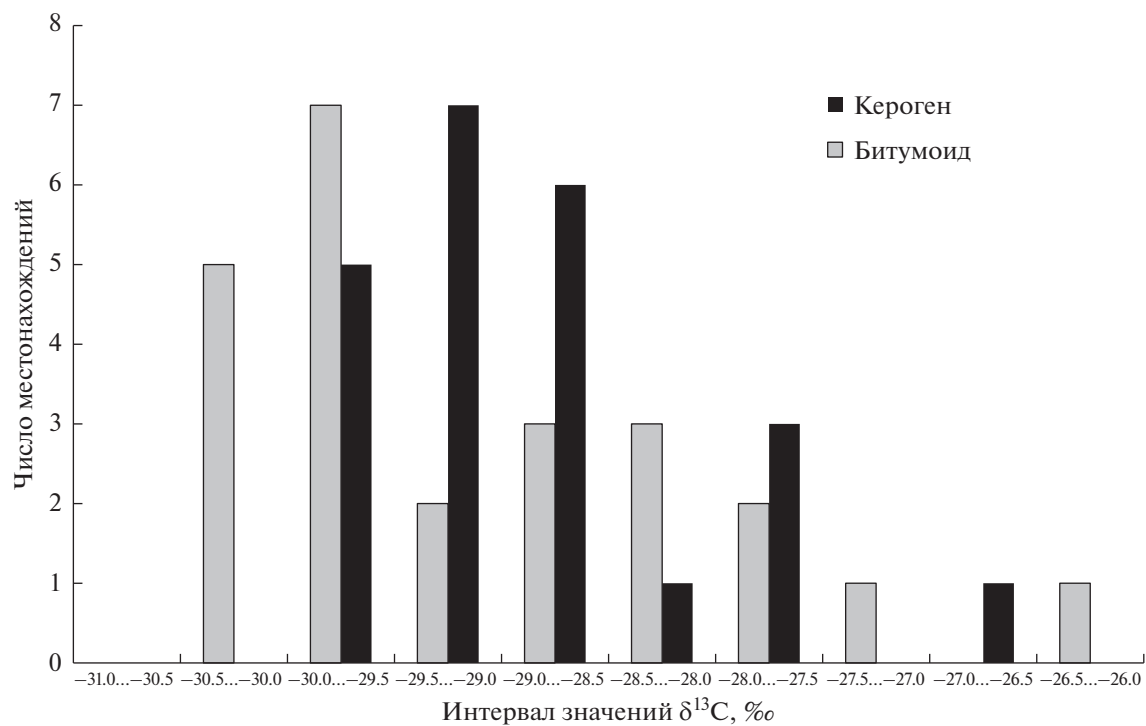


Рис. 5. Встречаемость значений $\delta^{13}\text{C}$ керогена и битумоидов в исследованных местонахождениях.

Таблица 2. Изотопный состав углерода органического вещества пород и нефтей

Фракция органического вещества пород или нефти	Среднее значение $\delta^{13}\text{C}$, ‰	Минимум-максимум $\delta^{13}\text{C}$, ‰ (число измерений)
Органическое вещество пород		
Кероген	-28.9 ± 0.76	$-30.1...-26.7$ (48)
Нефракционированный битумоид	-29.1 ± 1.06	$-30.9...-26.4$ (63)
Асфальтены	-28.9 ± 0.78	$-30.5...-27.5$ (37)
Смолы	-29.2 ± 0.86	$-30.7...-26.9$ (38)
Ароматические УВ	-29.4 ± 0.94	$-30.9...-27.5$ (38)
Насыщенные УВ	-30.0 ± 0.73	$-31.2...-28.2$ (38)
Нефть		
Асфальтены	-29.2 ± 0.38	$-30.1...-28.3$ (29)
Смолы	-28.9 ± 0.42	$-29.6...-28.2$ (29)
Ароматические УВ	-29.1 ± 0.53	$-30.0...-28.3$ (29)
Насыщенные УВ	-30.2 ± 0.29	$-30.7...-29.6$ (29)

Важно отметить, что в изученной выборке нефтей доманикового генотипа наблюдается более узкий по сравнению с битумоидом интервал значений $\delta^{13}\text{C}$, характерный для отдельных фракций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные новые данные о составе углеводородов-биомаркеров в битумоидах пород доманика ТПБ позволили высказать предположение о вариативности состава микробиальной микрофлоры в разных частях палеобассейна. Доминирование $\alpha\beta$ гопана состава C_{30} над C_{29} и C_{31} может являться признаком повышенного вклада диплоптерола – гопаноида состава C_{30} , либо гексафункциональных бактериогопанов состава C_{35} , также дающих повышенный выход углеводородов состава C_{30} .

Анализ данных об изотопном составе углерода керогена и битумоида из верхнедевонских отложений ТПБ свидетельствует о возможном бимодальном, либо ассиметричном распределении значений $\delta^{13}\text{C}$, которое более выражено в случае битумоида. Основная часть выборки исследованных образцов керогена характеризуется значениями $\delta^{13}\text{C}$ в интервале $-30.0...-28.5\text{‰}$ при небольшом максимуме от $-28.0...-27.5\text{‰}$. Для изученных образцов битумоида наиболее характерен интервал значений $\delta^{13}\text{C}$ $-30.5...-29.5\text{‰}$, подчиненное значение имеет интервал $-29.0...-28.0\text{‰}$. Средние изотопные отношения $\delta^{13}\text{C}$ отдельных фракций битумоида – асфальтенов, смол, ароматических и алифатических углеводородов незначительно (на $0.2-0.3\text{‰}$) отличаются от соответствующих средних значений $\delta^{13}\text{C}$ изученных неф-

тей доманикового генотипа. Для битумоида оказалось характерным повышенное содержание изотопа ^{13}C в асфальтенах, по сравнению с другими фракциями. Это отличает углерод асфальтенов битумоида от углерода асфальтенов нефти.

На основании усреднения значительного массива данных о составе углеводородов битумоида верхнедевонских отложений и нефтей доманиково-турнейского комплекса удалось оценить применимость ряда биомаркерных коэффициентов для целей корреляции в системе ОВ пород – нефть. Наиболее совпадающие средние были получены для распределения стерановых УВ $\text{C}_{27}-\text{C}_{28}-\text{C}_{29}$. Здесь отличия среднего для битумоида и нефти не превышает 1%, что позволяет говорить о характеристичном для доманиковых нефтей Тимано-Печоры их соотношении как 35 : 18 : 47. Также неотличимы средние для битумоида и нефтей величины отношения три-/пентацикланы. Хорошее соответствие между битумоидами и нефтями наблюдается по таким показателям по *n*-алканам как $2 \times \text{C}_{17}/\text{C}_{16} + \text{C}_{18}$ и $2 \times \text{C}_{27}/\text{C}_{26} + \text{C}_{28}$. Ряд других коэффициентов, считающихся генетически значимыми, в среднем по исследованной выборке нефтей отличаются от своих средних значений в битумоидах. Это такие показатели как диа-/регстераны, соотношение стераны/гопаны, отношение Pr/Ph . Проведенный анализ позволяет уточнить применимость исследованных биомаркерных коэффициентов при региональных работах в Тимано-Печорском осадочном бассейне.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Анищенко Л.А., Данилевский С.А., Трифачев Ю.М. и др. (1984) Отчет по теме: “Изучение геохимических закономерностей размещения крупных зон нефтегазообразования в Тимано-Печорской провинции. ТПО ВНИГРИ, г. Ухта (фонды УНГ, инв. № 10128).
- Баженова Т.К., Шиманский В.К., Васильева В.Ф., Шапиро А.И. Яковлева (Гембицкая) Л.А., Климова Л.И. (2008) Органическая геохимия Тимано-Печорского бассейна. СПб.: ВНИГРИ, 164 с.
- Бурдельная Н.С., Бушнев Д.А. (2021) Новый показатель зрелости в органическом веществе доманиковых отложений. *Геология и геофизика*. 2, 187–196.
- Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Валяева О.В., Деревесникова А.А. (2017b) Геохимия нефтей позднего девона Тимано-Печорского бассейна. *Геология и геофизика*. 58 (3–4), 410–422.
- Бушнев Д.А. (2009) Органическое вещество Ухтинского доманика. *ДАН*. 426(4), 516–519.
- Бушнев Д.А. (2002) Особенности состава биомаркеров битумоида и продуктов пиролиза керогена отложений верхнего девона Печорского бассейна. *Нефтехимия*. 42(5), 325–339.
- Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С. (2013) Моделирование процесса нефтеобразования углеродистым сланцем доманика. *Нефтехимия*. 53(3), 163–170.
- Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С. (2015) Нефти и органическое вещество позднедевонских отложений Тимано-

- Печорского бассейна, сопоставление по молекулярным и изотопным данным. *Нефтехимия*. **55**(5), 375-382.
- Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Журавлев А.В. (2017а) Органическое вещество верхнедевонских отложений гряды Чернышева. *Геохимия*. (6), 527-538.
- Bushnev D.A., Burdel'naya N.S., Zhuravlev A.V. (2017a) Organic Matter in Upper Devonian Deposits of the Chernyshev Ridge. *Geochim. Int.* **55**(6), 548-558.
- Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Шадрин А.Н., Фадеева Н.П., Смирнов М.Б. (2021) Органическое вещество домаников Тимано-Печорского бассейна — условия проявления главной фазы нефтеобразования. *Геология и геофизика*. **62**(8), 1048-1055.
- Галимов Э.М., Фрик М.Г. (1985) Изотопный метод диагностики нефтематеринских отложений. *Геохимия*. (10), 1474-1484.
- Гусева А.Н., Кирюхина Т.А. (1985) *Закономерности размещения и условия формирования состава тяжелых нефтей Тимано-Печорского НГБ. тр. ИГиРГИ. Распространение и условия формирования тяжелых и сернистых нефтей*. М.: Наука, 83-89.
- Данилевский С.А., Складорова З.П., Трифачев Ю.М. (2001) *Геофлюидальные системы Тимано-Печорской провинции. Атлас карт*. Ухта.
- Камалеева А.И., Кодина Л.А., Власова Л.Н., Богачева М.П., Галимов Э.М. (2014) "Аномальные" нефти Татарстана: генетические корреляции, возможное происхождение. *ДАН*. **458**(2), 201-205.
- Кирюхина Т.А. (1995) Типы нефтей Тимано-Печорского бассейна. *Вестник Московского университета Серия 4 Геология*. (2), 39-49.
- Кирюхина Т.А., Большакова М.А., Ступакова А.В., Коробкова Н.И., Пронина Н.В., Сауткин Р.С., Суслова А.А. и др. (2015) Литолого-геохимическая характеристика доманиковых отложений Тимано-Печорского бассейна. *Георесурсы*. **2**(61), 87-100.
- Кирюхина Т.А., Фадеева Н.П., Ступакова А.В., Полудеткина Е.Н., Сауткин Р.С. (2013) Доманиковые отложения Тимано-Печорского и Волго-Уральского бассейнов. *Геология нефти и газа*. (3), 76-87.
- Котик И.С., Валяева О.В., Бушнев Д.А., Журавлев А.В. (2019) Геохимия органического вещества доманиковых отложений разреза р. Пывмашор, гряда Чернышева (Тимано-Печорский бассейн). *Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН*. (9), 10-16.
- Неручев С.Г., Рогозина Е.А., Парпарова Г.М. и др. (1986) *Нефтегазообразование в отложениях доманикового типа / Под ред. С.Г. Неручева*. М.: Недра, 247 с.
- Прищепа О.М., Баженова Т.К., Богацкий В.И. (2011) Нефтегазоносные системы Тимано-Печорского осадочного бассейна (включая акваториальную Печороморскую часть). *Геология и геофизика*. **52**(8), 1129-1150.
- Санникова И.А., Большакова М.А., Ступакова А.В., Сауткин Р.С., Суслова А.А., Козлова Е.В. (2017) Моделирование масштабов генерации углеводородных флюидов доманиковой нефтематеринской толщей Тимано-Печорского бассейна с использованием различных кинетических спектров деструкции органического вещества. *Георесурсы Спецвыпуск Часть 1*, 65-79.
- Connan J., Bouroullec J., Dessort D., Albrecht P. (1986) The microbial input in carbonate-anhydrite facies of a sabkha palaeoenvironment from Guatemala: a molecular approach. *Org. Geochem.* **10**, 29-50.
- Connan J., Cassow A.M. (1980) Properties of gases and liquids derived from terrestrial kerogen at various maturation levels. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **44**(1), 1-23.
- Farrimond P. and Telnæs N. (1996) Three series of rearranged hopanes in Toarcian sediments (northern Italy). *Org. Geochem.* **25**(3/4), 165-177.
- Farrimond P., Head I.M., Innes H.E. (2000) Environmental influence on the biohopanoid composition of recent sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **64**(17), 2985-2992.
- Galimov E.M. (2006) Isotope organic geochemistry. *Org. Geochem.* **37**, 1200-1260.
- Hanisch S., Ariztegui D., Püttmann W. (2003) The biomarker record of Lake Albano, central Italy—implications for Holocene aquatic system response to environmental change. *Org. Geochem.* **34**, 1223-1235.
- Huang W.-Y., Meinschein W.G. (1979) Sterols as ecological indicators. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **43**, 739-745.
- Koopmans M.P., Rijpstra W. Irene C., de Leeuw J.W., Lewan M.D. and Sinninghe Damste J.S. (1998) Artificial maturation of an immature sulfur- and organic matter-rich limestone from the Ghareb Formation, Jordan. *Org. Geochem.* **28**(7-8), 503-521.
- Kotik I.S., Zhuravlev A.V., Maydl T.V., Bushnev D.A., Smoleva I.V. (2021) Early-Middle Frasnian (Late Devonian) carbon isotope Event in the Timan-Pechora Basin (Chernyshev Swell, Pymvashor River section, North Cis-Urals, Russia). *Geologica Acta*. **19**, 3, 1-17.
- Moldowan J.M., Fago F.J., Carlson R.M.K., Young D.C., Van Duyn G., Clardy J., Schoell M., Pillinger C.T., Watts D.S. (1991) Rearranged hopanes in sediments and petroleum. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **55**, 3333-3353.
- Moldowan J.M., Siefert W.K., Gallegos E.J. (1985) Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*. **69**, 1255-1268.
- Peters K.E., Moldowan J.M. (1993) *The biomarker guide. Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments*. Prentice-Hall, Inc. New Jersey.
- Peters, K.E., Walters, C.W., Moldowan, J.M. (2005) *The Biomarker Guide*. Cambridge University Press, Cambridge, 706 p.
- Rohmer M., Bouvier-Navez P., Ourisson G. (1984) Distribution of hopanoid triterpenes in prokaryotes. *J. General Microbiology*. **130**, 1137-1150.
- Siefert W.K., Moldowan J.M. (1978) Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **42**, 77-95.
- Sieskind O., Joly G., Albrecht P. (1979) Simulation of the geochemical transformations of sterols: superacid effect of clay minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **43**, 1675-1679.
- Van Graas G.W. (1990) Biomarker maturity parameters for high maturities: calibration of the working range up to the oil/condensate threshold. *Org. Geochem.* **16**, 1025-1032.