

УДК: 550.4

НОВЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ ЗРЕЛОСТИ В ОРГАНИЧЕСКОМ ВЕЩЕСТВЕ ДОМАНИКОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

© Н.С. Бурдельная, Д.А. Бушнев

Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, 167982, Сыктывкар, ул.

Первомайская, 54, Россия

E-mail: burdelnaya@geo.komisc.ru

Поступила в редакцию ...

Изучение состава ароматической фракции позднедевонских нефтей и органического вещества доманиковых отложений Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции позволило выявить в них ряд соединений, соотношение между концентрациями которых зависит от катагенеза. Это 1,1,7,8-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидрофенантрен (1,1,7,8-ТМГФ) и 1,2,8-триметилфенантрен (1,2,8-ТМФ). Установлено, что 1,1,7,8-ТМГФ преобладает над 1,2,8-ТМФ в незрелом ОВ, пропорция меняется в сторону преобладания 1,2,8-ТМФ с ростом катагенеза. Для нефтей верхнего девона ТПНП наблюдается та же закономерность. Увеличение величины отношения 1,2,8-ТМФ к 1,1,7,8-ТМГФ с ростом катагенетической преобразованности ОВ, переход одного соединения в другое, позволяет использовать данное соотношение в качестве дополнительного показателя зрелости ОВ в доманиковых породах.

Ключевые слова: Тимано-Печорская нефтегазоносная провинция, доманиковые отложения, ароматические биомаркеры, катагенез, 1,2,8-триметилфенантрен, 1,1,7,8-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидрофенантрен

ВВЕДЕНИЕ

Верхнедевонские доманиковые отложения, широко распространенные в Тимано-Печорском и Волго-Уральском бассейнах, представляют собой типичный пример высокопродуктивной нефтематеринской толщи России. Важнейшей особенностью данных отложений является то, что они характеризуется и как нефтематеринские, и как нефтесодержащие.

Широкое разнообразие генетических типов ОВ нефтематеринских пород и нефтей Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции (ТПНП), возникающее вследствие сложности и разнообразия геолого-геохимических условий их формирования, а также вариаций состава исходного ОВ и условий его накопления [Баженова и др., 2008], приводит к детальному поиску углеводородов биомаркеров, позволяющих достоверно произвести отнесение нефтей к нефтематеринской толще [Смирнов и др., 2018]. Уникальность рассматриваемой территории также состоит в том, что здесь присутствуют доманиковые породы, содержащие ОВ разных градаций катагенеза (преимущественно от МК₁ и вплоть до АК), свидетельствуя о неравномерном погружении отложений [Баженова и др., 2008, Клименко, Анищенко, 2010]. Это позволяет проследить процесс преобразования углеводородных компонентов в осадочных отложениях и выявить основные закономерности изменения их структурных особенностей в ходе катагенеза.

Наряду с полициклическими углеводородами биомаркерами для оценки термической зрелости ОВ и нефтей активно используются показатели, основанные на распределении ароматических соединений [Radke et al., 1982, 1986, Radke, 1988, Schou, Muhr, 1988]. Так, одним из первых таких показателей является метилфенатреновый индекс [Radke et al., 1982, 1986]. Он достаточно хорошо коррелирует с отражательной способностью витринита, но наиболее корректно работает для терригенного ОВ.

Целью настоящего исследования является анализ ароматической фракции битумоидов доманиковых пород и ряда нефтей ТПНП на предмет выявления необычных ароматических соединений, генетически связывающих ОВ доманиковых отложений, а также нефтей, и возможного использования их в качестве индикаторов зрелости.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В основу данного исследования положена коллекция пород, типичных доманикитов, отобранных из обнажений стратотипических разрезов доманика рр. Чуть, Доманик (Ухта-Ижемский вал), Шарью, Дэршор (гряда Чернышёва), а также скважин Айювинская-1, Ижемская-1 (Ижма-Печорская впадина), Усинокушшорская-1 (гряда Чернышёва), Колвинская-4, Колвинская-64, Помолесьшорская-41, Восточно-Возейская-70, Восточно-Возейская-250 (Хорейверская впадина), Харьягинская-3 (Колвинский мегавал), Командиршорская-12 (Денисовский прогиб). Интервал глубин отбора образцов керн соответствует 2.2 – 4.3 км или дневная поверхность для обнажений. Для ряда образцов, содержащих незрелое ОВ, были выполнены эксперименты по искусственному повышению зрелости при гидротермальном воздействии [Бушнев, Бурдельная, 2013,

2015]. Детальные исследования нефтей ТПНП приведены в работах [Бушнев и др., 2017а, б].

Битумоид был выделен из пород экстракцией хлороформом в аппарате Сокслета в течение 48 часов. Для удаления элементной серы в приёмник была добавлена губчатая медь. Методом осаждения 40-кратным объёмом *n*-гексана из хлороформенного битумоида А (ХБА) были удалены асфальтены. Полученная мальтеновая фракция была разделена на колонке с оксидом алюминия на аполярную (20% раствор дихлорметана в *n*-гексане) и полярную (смолы, 50% раствор этанол в дихлорметане) фракции. Далее аполярная фракция (масла) была разделена на колонке с силикагелем на фракции насыщенных (элюент – *n*-гексан) и ароматических (элюент – бензол) углеводородов. Анализ углеводородных фракций (насыщенной и ароматической) осуществлялся методами газовой хроматографии (ГХ) и хромато-масс-спектрометрии (ХМС).

Анализ насыщенной фракции битумоидов выполнялся на газовом хроматографе “Кристалл-2000М”, оснащённом капиллярной колонкой SPB-1 (Supelco) длиной 30 м, внутренним диаметром 0.32 мм, толщина неподвижной фазы составляла 0.25 мкм. Температура термостата колонок программировалась в интервале от 110 до 300 °С со скоростью 5 °С в минуту. Температура инжектора составляла 300 °С, температура детектора – 300 °С. В качестве растворителя использовался бензол. Газ-носитель – гелий.

ХМС выполнялась на приборе Shimadzu 2010 Ultra. Колонка HP-5, 30 м*0.25 мм, толщина слоя неподвижной фазы 0.1 мкм. Температура программировалась от 110 до 300°С, со скоростью 5°С/мин. Температура инжектора 300°С, детектора 250°С.

ГХ, ХМС исследования выполнялись в ЦКП «Геонаука».

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 ОБСУЖДЕНИЕ

Детальное изучение состава ароматической фракции ОВ доманиковых отложений ТПНП позволило выявить в них ряд соединений – это 1,1,7,8-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидрофенантрен (1,1,7,8-ТМГФ) и 1,2,8-триметилфенантрен (1,2,8-ТМФ), структура которых, вероятно, имеет реликтовый характер, так как сочленение циклов по типу фенантрена характерно и для стеранов, и для гопанов, а доминирование данных углеводородов характерно для незрелых образцов и сглаживается с катагенезом. Химическая структура данных соединений представлена на рис. 1 (под цифрами 1 – 1,1,7,8-ТМГФ; 2 – 1,2,8-ТМФ).

1,2,8-ТМФ впервые был обнаружен и выделен В. Карутерсом и А. Дугласом из Кувейтской нефти в 1957 году [Carruthers, Douglas, 1957]. Известно, что за исключением ряда ароматических аминокислот в составе живых организмов отсутствуют соединения, содержащие ароматические структуры (бензольное кольцо), поэтому обнаружение таких компонентов в геохимических объектах свидетельствуют о процессах преобразования исходного (живого) ОВ. Поэтому А. Ревилл совместно с соавторами логично предположил, что наличие частично гидрированного триметилзамещенного фенантрена, обнаруженного в незрелых образцах пермских тасманитовых горючих сланцев, доказывает процесс его последовательной ароматизации и образование устойчивого 1,2,8-ТМФ (рис. 1) [Revill et al., 1994]. В более зрелом образце идентифицируется только 1,2,8-ТМФ. Данные изотопного состава углерода индивидуальных ароматических соединений подтверждают такой переход [Revill et al., 1994]. Непосредственно в экстрактах незрелых пермских тасманитов, представленных преимущественно водорослями *Tasmanites punctatus*, было обнаружено высокое содержание насыщенных и С-моноароматических трициклических терпанов со схожей структурой углеродного скелета [Azevedo et al., 1992]. При этом диароматические производные также присутствовали, но в существенно меньшей концентрации. Данный факт подтверждает последовательную ароматизацию колец в трициклических терпанах, а моно- и диароматические их производные, присутствующие в составе ароматической фракции геологических образцов, являются промежуточными продуктами подобного преобразования. Схема трансформации трициклических терпанов представлена в работе А. Ревилла [1994].

Предположительно другим источником 1,1,7,8-ТМГФ и 1,2,8-ТМФ может являться изоарбинол, пентациклический тритерпеноидный спирт, найденный в некоторых древних незрелых и современных осадках озерного происхождения [Jaffe et al., 1995]. Его присутствие в покрытосеменных растениях может свидетельствовать о терригенном источнике данного соединения. Сами структуры гидрированного фенантрена и триметилзамещенного фенантрена в этом случае образуются в ходе разрушения D-кольца с последующей ароматизацией оставшихся колец, т.е. представляют собой продукты деградации производных изоарбинола [Borrego et al., 1997]. Не исключён также бактериальный источник изоарбинола [там же]. Среди необычного распределения ароматических компонентов изученных А. Боррего экстрактов из озерных горючих сланцев Испании (Puertollano Basin) соединения 1,1,7,8-ТМГФ и 1,2,8-ТМФ присутствовали в наибольших концентрациях [Borrego et al., 1997].

Не так давно рассматриваемые соединения были обнаружены в кембрийских горючих сланцах Сибирской платформы (Юдома-Оленекский бассейн) [Parfenova et al.,

2015]. Исследования микрокомпонентного состава керогена показали, что преобладающим компонентом является коллоальгинит с примесью талломоальгинита (представленного сине-зелёными водорослями *Gloeocopsamorpha*, зелёными водорослями *Tasmanite* и акритархами). Исследуемые ароматические соединения присутствовали в составе экстракта в концентрациях на уровне *n*-алканов.

В работе В.А. Каширцева с соавторами производился анализ трехкомпонентной системы 1,1,7,8-ТМГФ, 1,2,8-ТМФ и ретена (1-метил-7-изопропилфенантрен), отражающей генетическую принадлежность к морскому и континентальному ископаемому ОВ на примере нефтей и битумоидов Сибирской платформы [Каширцев и др., 2018]. Преобладающим компонентом континентальных фаций юрских и пермских отложений явился ретен, при этом 1,2,8-ТМФ присутствовал в подчинённых концентрациях. В морских отложениях венда и кембрия, а также древних нефтях Сибирской платформы при отсутствии ретена доминирующими компонентами среди алкилзамещенных фенантренов явились 1,1,7,8-ТМГФ и 1,2,8-ТМФ.

Х. Будзинский с соавторами [Budzinski et al., 1995], изучая распределение триметилфенантренов в нефтях и экстрактах пород методом нелинейного картирования, показал, что содержание 1,2,8-ТМФ в морских нефтях и терригенном ОВ существенно отличается от его концентрации в терригенных нефтях, следствием чего источником 1,2,8-ТМФ могут быть как тритерпеноиды (наземный источник), так и гопаиноиды (бактериальный источник) [Budzinski et al., 1995].

Ароматическая фракция ХБА и термобитумоида

Идентификация ароматических соединений – 1,1,7,8-ТМГФ и 1,2,8-ТМФ осуществлялась на основе масс-спектров и опубликованных [Каширцев и др., 2018] индексов удерживания полиароматических углеводородов. В качестве стандартов были использованы фенантрен, индекс удерживания которого установлен как 300, и хризен – индекс удерживания соответствует 400 [Lee et al., 1979].

Исследуемые соединения имеют характерные масс-спектры, в которых присутствует основной фрагментарный и молекулярный ионы [Parfenova et al., 2015]. Для 1,1,7,8-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидрофенантрена – 223 и 238 соответственно и для 1,2,8-триметилфенантрена – 220 (основной фрагментарный и молекулярный).

Термическая зрелость ОВ исследуемых образцов, определенная ранее по методу Rock-Eval пиролиза, соответствует трём грациям катагенеза (рис. 2) – ПК₃/МК₁ (незрелое ОВ), МК₁/МК₂ и середина-конец МК₂ (зрелое ОВ) [Бурдельная, 2017]. В последнем случае ОВ достигает середины-конца главной фазы нефтеобразования (ГФН).

Изучение ароматической фракции битумоидов, выделенных из доманиковых пород, показало, что соотношение содержания соединений – 1,1,7,8-ТМГФ и 1,2,8-ТМФ изменяется для трёх градаций катагенеза (рис. 3). Для пород из разрезов рр. Чуть и Шарью, а также из скв. Айювинская-1, содержащих незрелое ОВ, доминирующим компонентом является 1,1,7,8-ТМГФ, сам триметилзамещённый фенантрен намного ниже концентрации его гидрированного аналога. В составе ароматической фракции битумоидов, выделенных из пород скв. Усинокушшорская-1, ОВ которых соответствует началу МК₁, соотношение данных соединений изменяется в пользу 1,2,8-ТМФ.

В более зрелом ОВ, для двух остальных градаций, концентрация гидрированного аналога резко снижается, а затем полностью исчезает, основным компонентом ароматической фракции становится 1,2,8-ТМФ (рис. 4). Для градаций МК₁/МК₂ его концентрация становится в 2-5 раз выше остальных тризамещённых изомеров фенантрена. Далее, с ростом катагенеза наблюдается выравнивание соотношения 1,2,8-ТМФ относительно тризамещённых изомеров фенантрена. Возможно, по причине высокой зрелости ОВ в образцах из скважины Ижемская-1 и Командиршорская-12 (градации начало МК₃, МК₄) 1,2,8-ТМФ не выделяется среди изомеров.

Х. Будзинским и др. [Budzinski et al., 1993] были произведены расчёты энтальпий образования 33 синтезированных изомеров триметилфенантронов, наиболее термодинамически устойчивых из 56 возможных изомеров. Кроме того, в трёх образцах, отобранных из киммериджской глинистой формации, и подвергнутых водному пиролизу при 330 °С, 360 °С и 420 °С соответственно, были изучены изменения распределения изомеров триметилфенантронов. Значения энтальпии образования и результаты искусственного созревания ОВ киммериджских глин чётко указывают на то, что наиболее термодинамически устойчивыми являются изомеры с β-замещением относительно α-замещения метильной группы (это 2,3,7-, 2,3,6-, 1,3,6-, 1,3,7- и 2,3,10-триметилфенантроны). С ростом температуры прогрева пробы содержание таких изомеров резко возрастает. Напротив, содержание 1,2,8-ТМФ, присутствующего в максимальных количествах при 330 °С, резко снижается при 360 °С и практически исчезает при 420 °С, хотя значение энтальпии образования данного изомера сопоставима с энтальпией наиболее термодинамически устойчивых изомеров.

Наши экспериментальные данные по водному пиролизу в автоклаве при температурах от 250 °С до 350 °С с шагом 25 °С с использованием кусочков горючего сланца, отобранного по р. Чуть и по р. Шарью, показало, что до 300 °С из ОВ сланца доминирует 1,1,7,8-ТМГФ, при 300 °С происходит выравнивание концентраций 1,1,7,8-ТМГФ и 1,2,8-ТМФ. T_{max}, измеренная по методу Rock-Eval, возрастает при этом от 412 °С

до 439 °С, что свидетельствует о протекании процесса термического преобразования ОВ аналогичного природному катагенезу [Бушнев, Бурдельная, 2013, 2015]. При достижении температуры автоклавирования 350 °С наблюдается резкое возрастание концентрации 1,2,8-ТМФ, т.е. при достижении ГФН происходит процесс ароматизации замещенного тетрагидрофенантрена.

Таким образом, с одной стороны изменение соотношения содержания 1,2,8-триметилзамещенного фенантрена и его гидрированного “предшественника” с ростом катагенетической преобразованности ОВ подтверждает взаимный переход одного соединения в другое, т.е. их генетическое единство, с другой стороны, позволяет использовать данное соотношение в качестве дополнительного показателя зрелости ОВ в доманиковых породах.

Анализ состава полициклических биомаркеров стеранового и гопанового ряда, присутствующих в битумоидах и термобитумоидах осадочных пород, показал соответствующие катагенетическим преобразованиям изменения. Так, широко используемыми биомаркерными коэффициентами, отражающими степень преобразованности ОВ, являются отношения $18\alpha(\text{H})$ -триснорнеогопана (Ts) к $17\alpha(\text{H})$ -трисноргопану (Tm) и $22\text{S}/(22\text{R} + 22\text{S})$ для C_{31} гомогопана а также соотношения $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$ C_{29} стеранов (т.е. геостерана к сумме гео- и биостерана) и $20\text{S}/20\text{S} + \text{R}$ регулярных стеранов [Peters et al., 2005]. Именно эти коэффициенты были рассмотрены нами в представленной работе и сопоставлены с данными Rock-Eval пиролиза (таблица). Можно отметить, что наиболее контрастные изменения полученных значений коэффициентов наблюдаются при переходе от незрелого ОВ, соответствующего T_{max} до 430 °С, т.е. началу МК₁, к ОВ ранней и активной генерации нефтяных компонентов (т.е. ОВ, соответствующему середине МК₁-МК₂). Для незрелого ОВ пород отношения $22\text{S}/(22\text{R} + 22\text{S})$ C_{31} гомогопана, $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$ C_{29} стеранов и $20\text{S}/20\text{S} + \text{R}$ C_{29} стеранов существенно ниже равновесных значений, при этом изменение R- конфигурации атома С22 в S- в гомогопане происходит гораздо быстрее, чем эписмеризация атома С20 стерановых УВ. Так, для ряда образцов начальных градаций катагенеза значения коэффициента $22\text{S}/(22\text{R} + 22\text{S})$ C_{31} гомогопана колеблются от 0.31 (битумоид из скважины Усинокушшорская, обр.26/1) до 0.56 (битумоид, выделенный из пород разреза по р. Шарью). В битумоиде пород, T_{max} которых превышает 430 °С значения коэффициентов соответствуют равновесным и оказываются малоинформативными для детальной градации катагенеза [Peters et al., 2005]. Соотношение Ts/Tm постепенно изменяется с ростом T_{max} , и даже когда процесс эписмеризации в циклах и алкильной цепи стеранов и гопанов практически завершается, оно не достигает значимой величины. Высокие

значения T_s/T_m (2 – 4) характерны для пород доманика, ОВ которых соответствует середине ГФН.

Анализ битумоида и термобитумоидов ухтинского сланца (обр. Чуть-устье), полученных в процессе лабораторного эксперимента по искусственному созреванию ОВ, показал почти полное отсутствие $\alpha\beta\beta$ стеранов. Прогрев сланца в автоклаве при температурах до 325 °С не позволяет достичь значительных изменений в составе полициклических биомаркеров – отношения $22S/S+R$ гомогопанов и $20S/20S+R$ регулярных стеранов не достигают равновесных значений [Бушнев, Бурдельная, 2013]. При повышении температуры автоклавирования до 350 °С наблюдается интенсивное образование $\alpha\beta\beta$ стеранов (отношение $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ C_{29} соответствует 0.44), а отношение $22S/S+R$ гомогопанов приближается к равновесной величине (0.54) [Бушнев, Бурдельная, 2015].

В целом, можно наблюдать соответствие изменения показателей зрелости, полученные по полициклическим биомаркерам с изменением соотношения представленных ароматических соединений. В тех образцах, где значения коэффициентов зрелости не достигают равновесия, а максимальная температура генерации нефтяных компонентов, полученной в результате Rock-Eval пиролиза, ниже 435 °С, максимальную концентрацию составляет 1,1,7,8-ТМГФ. Образование более термодинамически устойчивых эпимеров стеранового и гопанового ряда происходит в довольно узком интервале термического преобразования ОВ, до ГФН, при этом с такой же скоростью происходит ароматизация следующего кольца в 1,1,7,8-ТМГФ, и концентрация 1,2,8-триметилзамещенного фенантрена резко возрастает. Модельные эксперименты по искусственному созреванию ОВ свидетельствуют о мгновенном переходе 1,1,7,8-ТМГФ в 1,2,8-ТМФ при 350 °С, как и в случае процесса эпимеризации хиральных центров стерановых и гопановых углеводородов, где при максимальной температуре автоклавирования значения коэффициентов $22S/(22R + 22S)$ C_{31} гомогопана, $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ C_{29} стеранов и $20S/20S+R$ C_{29} стеранов достигают равновесия.

Ароматическая фракция нефтей ТПП

Для рассмотрения изменения соотношения данных ароматических компонентов в нефтях были подобраны нефти позднего девона Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции генетически наиболее близкие к органическому веществу доманиковых отложений. Сходный с ОВ доманиковых отложений состав углеводородных биомаркеров, состав ароматической фракции нефтей, а также близкий изотопный состав отдельных фракций и индивидуальных н-алканов позволили отнести к таким нефтям нефти из

верхнедевонских коллекторов резервуаров Тимано-Печорского бассейна, включающих месторождения Печоро-Колвинского авлакогена, Ижма-Печорской синеклизы, Тиманской гряды, а также нефти Шапкина-Юрьяхинского вала (Южно-Юрьяхинское и Верхнегрубешорское месторождения) [Бушнев и др., 2017а, 2017б]. Среди этих нефтей можно выделить 2 группы, в первой – среди интересующих нас соединений доминирующим является 1,2,8-ТМФ, его концентрация среди триметилзамещенных изомеров максимальна (рис. 5). Во второй группе нефтей – это нефти Шапкина-Юрьяхинского вала, характеризующейся более высокой зрелостью, наблюдается равномерное распределение СЗ замещённых фенантронов, 1,2,8-ТМФ в данных нефтях не выделяется по концентрации в сравнении с изомерами.

Сравнительный анализ коэффициентов зрелости этих двух групп нефтей, рассчитанных по полициклическим биомаркерам, среди которых соотношения стеранов $20S/20S+R$, $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ для углеводородов состава C_{29} , отношения гопанов $22S/22S+R$ (C_{32}), показал, что они находятся в близких пределах значений и соответствуют равновесным. Значительные отличия наблюдаются в значениях коэффициента Ts/Tm , где для первой группы оно не превышает значения 0,5, а для второй значительно больше 1 [Бушнев и др., 2017б]. Таким образом, достижение равновесных значений коэффициентов зрелости полициклических биомаркеров в нефтях указывает на то, что данные нефти претерпели существенные изменения и вошли в ГФН, а в составе ароматических фракций данных нефтей наблюдается уже полное отсутствие гидрированного предшественника 1,2,8-ТМФ и на фоне триметилфенантронов выделяется 1,2,8-ТМФ. Дальнейший тренд приводит к изменению соотношения менее стабильных изомеров триметилфенантронов к наиболее термодинамически устойчивым.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В составе ароматических фракций битумоида доманиковых отложений ТПНП были обнаружены ароматические соединения: 1,1,7,8-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидрофенантрен (1,1,7,8-ТМГФ) и 1,2,8-триметилфенантрен (1,2,8-ТМФ), соотношение концентраций которых зависит от степени преобразованности ОВ. В незрелом ОВ 1,1,7,8-ТМГФ преобладает над 1,2,8-ТМФ, пропорция меняется в сторону преобладания 1,2,8-ТМФ с ростом катагенеза. В позднедевонских нефтях ТПНП, состав которых наиболее близок к составу ОВ доманиковых пород, а их уровень зрелости соответствует началу-сердине главной фазы нефтеобразования, идентифицируется преимущественно 1,2,8-ТМФ как основной компонент среди триметилзамещенных фенантронов, в более зрелых нефтях его концентрация сглаживается относительно других изомеров.

Увеличение величины отношения 1,2,8-ТМФ к 1,1,7,8-ТМГФ с ростом степени зрелости ОВ, переход одного соединения в другое, позволяет использовать данное соотношение в качестве дополнительного показателя зрелости ОВ в доманиковых породах и является критерием отнесения градации катагенеза ОВ к главной фазе нефтеобразования. Поскольку изменение данного соотношения происходит в довольно узком интервале термического созревания ОВ, оно будет уместно при исследовании состава ОВ низких и средних градаций катагенеза, а также при анализе генетических особенностей битумоидов доманиковых пород.

Авторы глубоко признательны член-корреспонденту В.А. Каширцеву (ИНГГ СО РАН, Новосибирск) за ценные советы, д.г.-м.н. И.В. Гончарову за возможность выполнения Rock-Eval пиролиза (ТомскНИПИнефть, Томск) и д.г.-м.н. Т.К. Баженовой (ВНИГРИ, Санкт-Петербург) за часть предоставленной коллекции доманиковых пород.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

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

Бурдельная Н.С. Моделирование химической структуры керогена и ее трансформации при катагенезе средневожских и доманиковых углеродистых пород Восточно-Европейской платформы / Автореферат диссертации на соискание ученой степени д.г.-м.н. Новосибирск: ИНГГ СО РАН, ОИТ, 2017, 37 с.

Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С., Валяева О. В., Деревесникова А. А. Геохимия нефтей позднего девона Тимано-Печорского бассейна // Геология и геофизика, 2017б, т. 58, № 3-4, с. 410 – 422.

Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С. Моделирование процесса нефтеобразования углеродистым сланцем доманика // Нефтехимия, 2013, т. 53, № 3, с. 163 – 170.

Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С. Нефти и органическое вещество позднедевонских отложений Тимано-Печорского бассейна, сопоставление по молекулярным и изотопным данным // Нефтехимия, 2015, т.55, № 5, с. 375 – 382.

Бушнев Д.А., Смирнов М.Б., Бурдельная Н.С., Валяева О.В. Молекулярные и структурно-групповые особенности нефтей верхнего девона Тимано-Печорской провинции // Геохимия, 2017а, № 9, с. 811 – 823.

Каширцев В.А., Парфенова Т.М., Головки А.К., Никитенко Б.Л., Зуева И.Н., Чалая О.Н. Биомаркеры-фенантрены в органическом веществе докембрийских и

фанерозойских отложений и в нефтях Сибирской платформы // Геология и геофизика, 2018, т. 59, № 10, с. 1720 – 1729

Клименко С.С., Анищенко Л.А. Особенности нефтидогенеза в Тимано-Печорском нефтегазоносном бассейне // Известия Коми научного центра УрО РАН, 2010, № 2 (2), с. 61 – 69.

Смирнов М.Б., Фадеева Н.П., Борисов Р.С., Полудеткина Е.Н. Характеристика органического вещества доманикоидных отложений верхнего девона северных и центральных районов Волго-Урала по составу насыщенных биомаркеров // Геохимия, 2018, № 8, с. 774 – 790.

Azevedo D.A., Aquino Neto F.R., Simoneit B.R.T., Pinto A.C. Novel series of tricyclic aromatic terpanes characterized in Tasmanian tasmanite // Org. Geochem., 1992, vol. 18 (1), p. 9 – 16.

Borrego A.G., Blanco C.G., Püttmann W. Geochemical significance of the aromatic hydrocarbon distribution in the bitumens of the Puertollano oil shales, Spain // Org. Geochem., 1997, vol. 26, № 3/4, p. 219 – 228.

Budzinski H., Garrigues Ph., Connan J., Devillers J., Domine D., Radke M., Oudin J.L. Alkylated phenanthrene distributions as maturity and origin indicators in crude oils and rock extracts // Geochim. Cosmochim. Acta, 1995, vol. 59, № 10, p. 2043 – 2056.

Budzinski H., Garrigues Ph., Radke M., Connan J., Oudin J.-L. Thermodynamic calculations on alkylated phenanthrenes: geochemical applications to maturity and origin of hydrocarbons // Org. Geochem., 1993, vol. 20, № 7, p. 917 – 926.

Carruthers W., Douglas A.G. The constituents of high-boiling petroleum distillates. Part IV. Some polycyclic aromatic hydrocarbons in a Kuwait oil // Journal of the Chemical Society, 1957, p. 278 – 281.

Jaffe R., Hausmann K. Origin and early diagenesis of arborinone/isoarborinol in sediments of a highly productive freshwater lake // Org. Geochem., 1995, vol. 22, № 1, p. 231 – 235.

Lee M.L., Vassilaros D.L., White C.M., Novotny M. Retention indices for programmed-temperature capillary-column gas chromatography of polycyclic aromatic hydrocarbons // Anal. Chem., 1979, v. 51, № 6, p. 768 – 773.

Parfenova T., Shevchenko N., Kashirtsev V. Occurrence of unusual aromatic biomarkers in Cambrian oil shales of the Siberian platform, Russia [Электронный ресурс] // 27th International Meeting on Organic Geochemistry (IMOG 2015) (Prague, Czech Republic, September 13-18, 2015): Book of abstracts, 2015. – С. D0308-308.

Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. The biomarker guide. Second ed. V. I, II, Cambridge University Press, 2005, 1155 p.

Radke M., Welte D.H., Willisch H. Geochemical study on a well in the Western Canada basin: relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter // *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1982, vol. 46, № 1. p. 1 – 11.

Radke M., Welte D.H., Willisch H. Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: influence of organic matter type // *Organic Geochemistry*, 1986, vol. 10, № 1, p. 51 – 61.

Revoll A.T., Volkman J.K., O'Leary T., Summons R.E., Boreham C.J., Banks M.R., Denwer K. Hydrocarbon biomarkers, thermal maturity, and depositional setting of tasmanite oil shales from Tasmania, Australia // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, vol. 58, № 18, p. 3803 – 3822.

Radke M. Application of aromatic compounds as maturity indicators in source rocks and crude oils. // *Mar. Petrol. Geol.*, 1988, v. 5, p. 224 – 236.

Schou L., Myhr M.B., Sulfur aromatic compounds as maturity parameters // *Org. Geochem.*, 1988, v. 13. p. 61 – 66.

Таблица. Геохимическая характеристика ОВ доманиковых пород ТПНП

образец	Возраст/ глубина, м	литология	Битуминологические показатели			Данные по Rock-Eval пиролизу			Данные по полициклическим биомаркерам			
			C _{орг} *, %	ХБА**, %	βхв***, %	T _{max} , °C	HI, мг УВ/г C _{орг}	S2, мг УВ/г породы	T _s /T _m	22S/22S+ R C ₃₁	αββ/αββ+ ααα, C ₂₉	20S/20S+R ααα C ₂₉
Чуть-устье	D ₃ dm/ обнажение	горючий сланец	19.5	2.16	11.1	413	641	125.3	0.04	0.41	0.27	0.21
Шарью-38-39	D ₃ dm/ обнажение	горючий сланец	32.8	2.17	6.6	420	547	185.4	0.12	0.56	0.51	0.49
Шарью-40-41	D ₃ dm/ обнажение	глинистый известняк	12.0	0.88	7.3	429	552	84.9		0.57	0.51	0.51
Айювинская-1	D ₃ dm/1256.5- 1260.7	аргиллит	11.37	1.05	9.2	423	627	79.4	0.42	0.50	0.25	0.17
Усинокшорская-1. d26/1	D ₃ dm/2198- 2242	известняк глинистый темно-серый	5.37	0.42	7.8	428	560	32.8	0.36	0.36	0.22	0.25
Усинокшорская-1. d25/1	D ₃ dm/2198- 2242	аргиллит темно-серый. слабоизвестковистый	4.90	0.29	5.9	428	461	23.5	0.31	0.31	0.25	0.24
Колвинская-64	D ₃ dm/3580- 3590	известняк глинистый темно-серый	8.97	1.91	21.3	436	585	56.6	0.82	0.57	0.50	0.45
Колвинская-20	D ₃ fm/3608- 3621	известняк глинистый темно-серый	6.47	0.80	12.4	432	460	26.7	1.02	0.59	0.25	0.40
Колвинская-4	D ₃ dm/3585	известняк глинистый чёрно-коричневый	6.93	0.90	13.0	435	521	40.4	0.72	0.57	0.56	0.42
Харьягинская-3	D ₃ vt- D ₃ dm/3448.9- 3452.9	известняк глинистый чёрно-коричневый	5.12	1.86	36.3	441	521	39.8	0.31	0.59	0.55	0.44
Помолесьшорская-41	D ₃ dm/3733	известняк глинистый чёрно-коричневый	9.43	2.63	27.9	441	365	45.6	0.42	0.58	0.51	0.38
Дэршор	D ₃ sr-dm/ обнажение	кремнисто-глинистый карбонатный сланец	<u>2.67-3.48</u> 3.16 (4)	<u>0.25-0.30</u> 0.28 (4)	<u>8.0-9.4</u> 8.8 (4)	<u>439-442</u> 440(4)	<u>282-323</u> 301 (4)	<u>8.69-12.7</u> 9.9 (4)	<u>2.3</u> <u>1-3.52</u> 2.71	0.56	0.48-0.54	0.44-0.47
1-Ижма. d-61/1	D ₃ dm/2265.9- 2272.6	битуминозный мергель	4.96	1.34	27.0	444	291	12.9	4.03	0.50	0.59	0.48
Восточно-Возейская- 250	D ₃ dm/3553	известняк глинистый чёрный	5.99	0.59	9.8	444	377	18.9	1.97	0.58	0.55	0.41
1-Ижма. d-59/2	D ₃ dm/2245.3- 2252.3	битуминозный мергель	8.94	2.43	27.2	445	304	32.0	3.33	0.55	0.61	0.47
Командиршорская-12	D ₃ dm	глинистый известняк	<u>1.37-3.35</u> 2.1 (9)	<u>0.05-0.20</u> 0.11 (9)	<u>2.7-8.2</u> 5.5 (9)	462-466 (3)	106-122	2.16-3.87	-	-	-	-

* – Содержание органического углерода в породе

** – Хлороформенный битумоид А

*** – Битумоидный коэффициент

Подрисуночные подписи к статье Бурдельной, Бушнева, журнал Геология и геофизика:

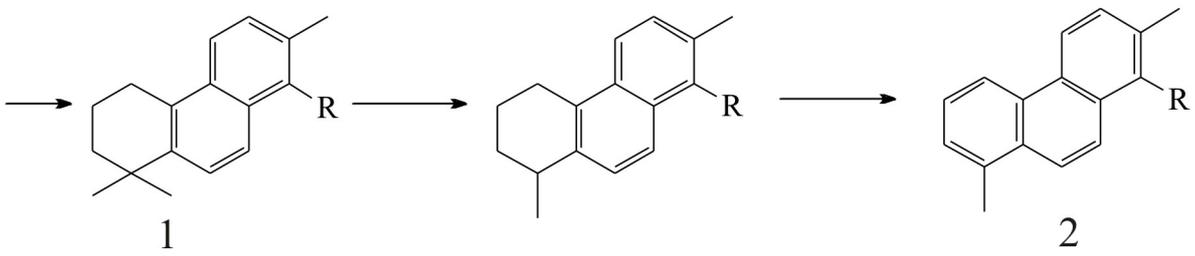
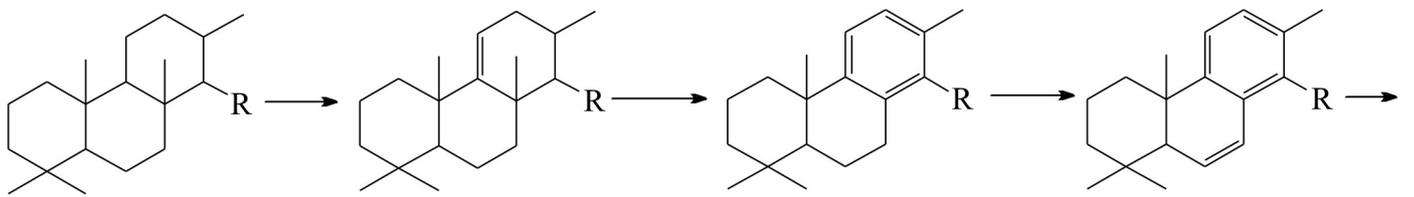
Рис. 1. Предполагаемая схема ароматизации трицикланов согласно А. Ревиллу (1994). R соответствует H или алкильной цепи. 1 – 1,1,7,8-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидрофенантрен (1,1,7,8-ТМГФ), 2 – 1,2,8-триметилфенантрен (1,2,8-ТМФ).

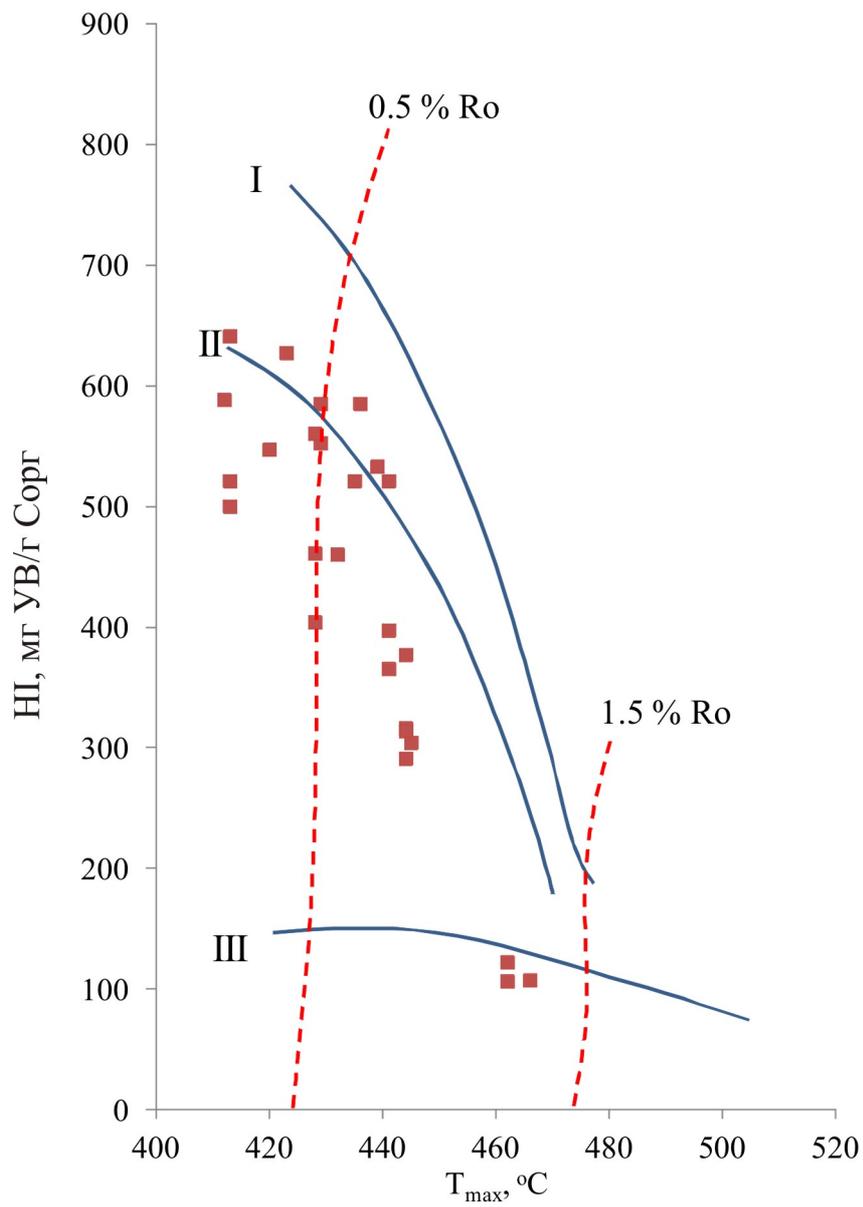
Рис. 2. Зависимость водородного индекса HI от T_{max} , полученного по данным Rock-Eval пиролиза. Линии отвечают изменению соответствующих типов керогена.

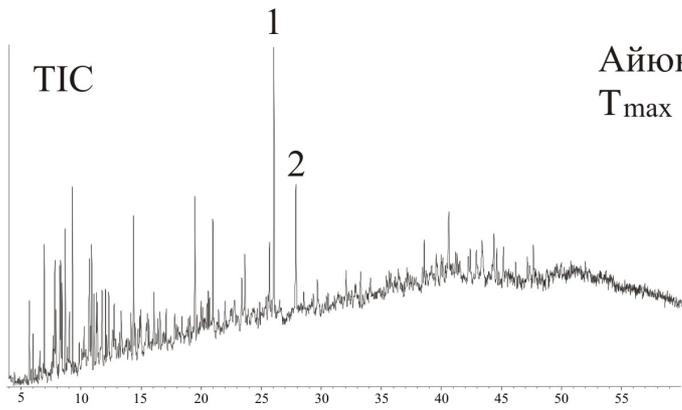
Рис. 3. Изменение соотношения 1,1,7,8-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидрофенантена и 1,2,8-триметилфенантрена от показателя T_{max} . Для расчёта использовалось соотношение площадей пиков по соответствующим характеристическим ионам. Чёрные линии – доля 1,1,7,8-ТМГФ, серые линии – доля 1,2,8-ТМФ.

Рис. 4. Масс-хроматограммы ароматической фракции битумоидов доманиковых пород, построенные по общему ионному току (слева) и по сумме ионов с $m/z = 223+220$ (справа): 1 – 1,1,7,8-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидрофенантрен, 2 – 1,2,8-триметилфенантрен.

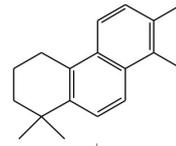
Рис. 5. Масс-фрагментограммы ароматической фракции нефтей ТПНП, построенные по сумме ионов с $m/z = 223+220$: 1 – 1,1,7,8-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидрофенантрен, 2 – 1,2,8-триметилфенантрен.



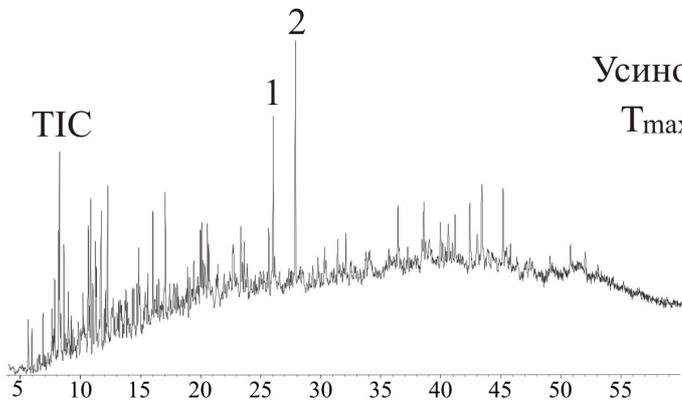
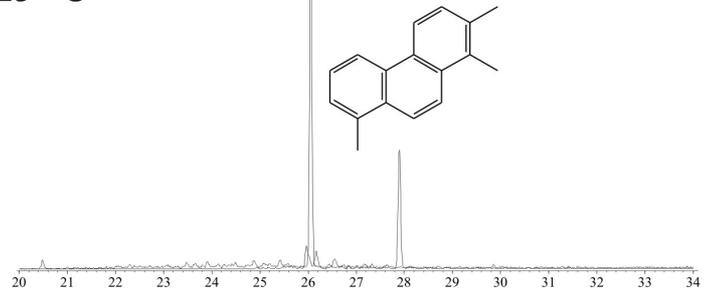




Айювинская-1
 $T_{\max} = 423 \text{ }^{\circ}\text{C}$



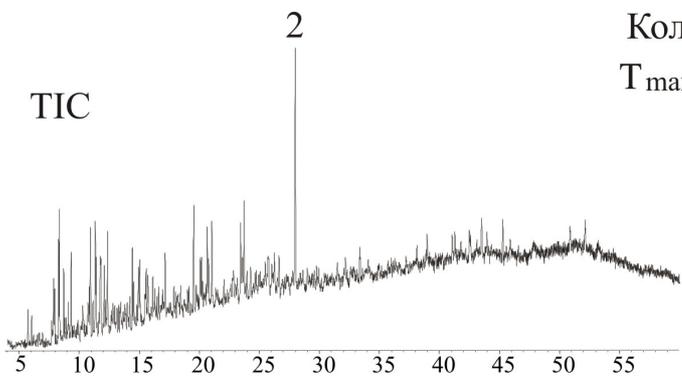
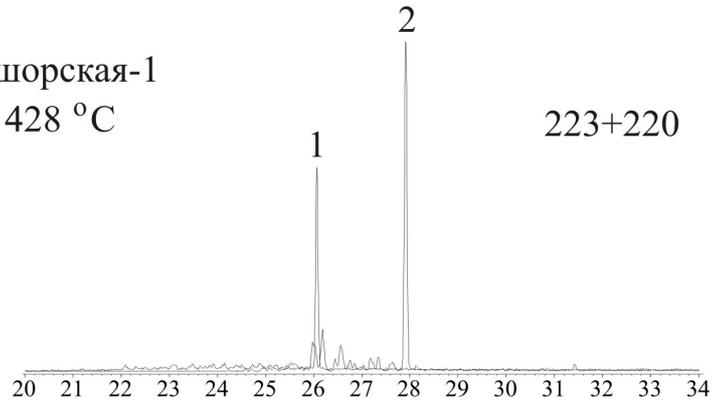
223+220



Усинокушорская-1
 $T_{\max} = 428 \text{ }^{\circ}\text{C}$



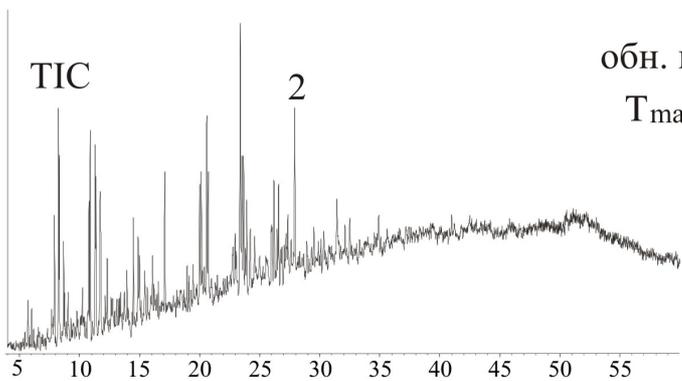
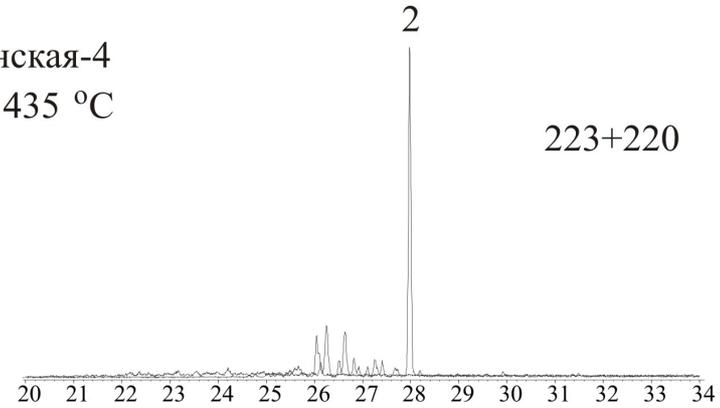
223+220



Колвинская-4
 $T_{\max} = 435 \text{ }^{\circ}\text{C}$



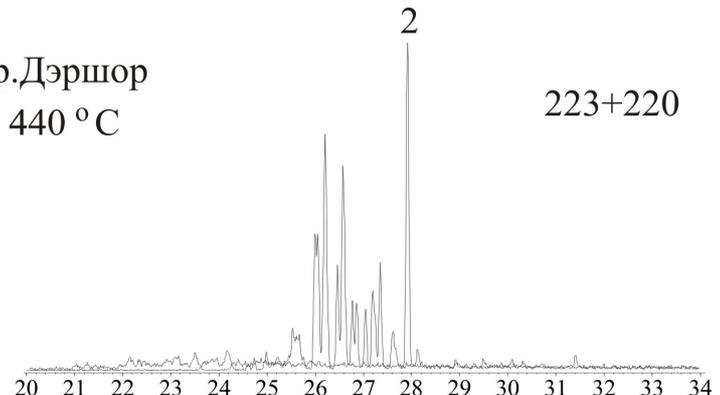
223+220



обн. по р.Дэршор
 $T_{\max} = 440 \text{ }^{\circ}\text{C}$



223+220



время удерживания, мин.

