

ГЕОЛОГИЯ И ГЕОХИМИЯ НЕФТИ И ГАЗА

УДК 551.762 (31+33) (98) (571.56)

БИОГЕОХИМИЯ И МИКРОФОССИЛИИ ВЕРХНЕЙ ЮРЫ И НИЖНЕГО МЕЛА
АНАБАРСКОГО ЗАЛИВА МОРЯ ЛАПТЕВЫХ

В.А. Каширцев^{1,2}, Б.Л. Никитенко^{1,2}, Е.Б. Пещевецкая¹, Е.А. Фурсенко^{1,2}

¹Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия

²Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Россия

Детальный анализ органического вещества оксфорд-нижневаланжинской части разреза Нордвик (Анабарский залив) позволил выделить три геохимических горизонта (терпановый, диастереновый, гопановый), которые характеризуются определенными признаками, четко выраженными как в составе геохимических показателей, так и в их количественных параметрах. Горизонты сопоставлены с особенностями развития микрофоссилий на фоне эволюции экологических и геохимических обстановок морского бассейна. Показано, что наблюдаются определенные корреляции между изменением многих геохимических параметров, составом ассоциаций микрофоссилий и трансгрессивно-регрессивной динамикой палеобассейна. Умеренно мелководные фации реконструированы по микропалеонтологическим, палинологическим и литологическим данным в нижней и верхней частях разреза, где выделены терпановый и гопановый горизонты. В целом для них характерно преобладание гопанов среди полициклических биометок, присутствие в их составе соединений с «биологической» конфигурацией, а также смешанный континентально-морской тип органического вещества (ОВ), наличие бензогопанов и ретена — «индикатора» смол хвойных растений. Это находит отражение в составе палинологических ассоциаций, в которых доминируют наземные палиноморфы с небольшим количеством пыльцы хвойных.

Относительно более глубоководные фации характерны для средней части разреза (диастереновый горизонт). Отличительным геохимическим признаком здесь является высокое содержание диастеренов и 4-метилдиастеренов. Это особенно показательно для нижнего подгоризонта, где наблюдаются максимальные значения соотношений пристан/*n*-C₁₇ и относительно легкий изотопный состав некарбонатного углерода пород. В ароматических фракциях отмечаются необычайно высокие концентрации метилтриметилтридецилхроманов (МТТХ), в образовании которых предполагается значительное участие хлорофилла празиофитов. Среди терпеноидов определены неогоп-13(18)-ены, возможные продукты жизнедеятельности метанотрофных бактерий.

Перечисленные геохимические признаки показывают высокую продуктивность фотической зоны (подтверждается составом палинологических ассоциаций с обильными диноцистами и празиофитами), что способствовало накоплению ОВ в периодически формирующихся дизэробных придонных обстановках. Чередование дизэробных и слабоаэрируемых придонных обстановок хорошо реконструируется на основе анализа сообществ микробентоса. Результаты комплексных исследований по биогеохимии, микропалеонтологии и палинологии высокоуглеродистых глин верхневолжского подъяруса и нижней части бореального берриаса свидетельствуют, что эта часть разреза имеет высокие потенциальные нефтематеринские свойства, в том числе относительно высокие концентрации органического вещества, его бактериально-водорослевый генезис, стагнационные условия седиментогенеза и диагенеза. Лишь чрезвычайно «мягкие» условия термобарических преобразований в области развития мезозойских отложений современной Анабарской губы не позволили реализовать этот потенциал. Вместе с тем полученные результаты совместно с анализом имеющихся данных по геологическому строению изучаемого региона позволяют достаточно оптимистично рассматривать перспективы нефтегазоносности юрских и нижнемеловых отложений, погруженных на шельфе моря Лаптевых.

Юра и мел, органическая геохимия, молекулы-биомаркеры, микробентос, палиноморфы, палеобстановки, Арктика, море Лаптевых.

BIOGEOCHEMISTRY AND MICROFOSSILS OF THE UPPER JURASSIC
AND LOWER CRETACEOUS, ANABAR BAY, LAPTEV SEA

V.A. Kashirtsev, B.L. Nikitenko, E.B. Peshchevitskaya, and E.A. Fursenko

A detailed analysis of organic matter from the Oxfordian–Lower Valanginian interval of the Nordvik section (Anabar Bay) allows the definition of three geochemical horizons (terpane, diasterene, and hopane),

which are characterized by specific geochemical compounds and their ratios. These horizons are correlated with several stages in the evolution associated with ecological and geochemical changes in sea paleobasin. Our study shows a good correlation among the variation in many geochemical parameters, the composition of microfossil assemblages, and the transgressive-regressive phases of the paleobasin evolution. Moderately shallow-water facies was reconstructed using micropaleontological, palynological, and lithological data from the upper and lower parts of the section, where the terpane and hopane horizons were identified. Both horizons are characterized by a general dominance of hopanes over other polycyclic biomarkers and the presence of compounds with the biological configuration and organic matter of mixed terrestrial-marine origin, including the presence of benzohopanes and retene, an indicator of the conifer resins. This is also reflected in the composition of palynological assemblages, which are dominated by terrestrial palynomorphs, with rare conifer pollen grains. Relatively deep-water facies were identified in the middle part of the section (diasterene horizon). A distinctive geochemical feature of this interval is high relative abundances of diasterenes and 4-methyldiasterenes. The lower subhorizon is characterized by the highest values of the pristane/ n - C_{17} ratio and relatively light ^{13}C values of noncarbonate carbon. The aromatic fractions have anomalously high concentrations of methyltrimethyltridecylchromans (MTTCs), which are interpreted to be derived mostly from chlorophyll of prasinophytes. The terpenoid distribution is marked by the presence of neohop-13(18)-enes, which probably originated from the activity of methanotrophic bacteria. The above geochemical parameters indicate high photic zone productivity (which is confirmed by the composition of palynological assemblages with abundant dinocysts and prasinophytes) that favored the accumulation of organic matter in dysaerobic conditions, which periodically occurred in the bottom of paleobasin. The alternation of dysaerobic and low-oxic bottom water conditions is easily reconstructed from the analysis of microbenthic communities. The analysis of biogeochemical, micropaleontological, paleontological, and palynological data on the Upper Volgian–lowermost Boreal Berriasian organic-rich shales revealed a very good source rock potential for this part of the section, as indicated by relatively high concentrations of organic matter of mixed bacterial-algal genesis and stagnant conditions during deposition and diagenesis. However, this potential was not realized because of the extremely mild thermobaric conditions that existed within the Mesozoic strata of the present-day Anabar Bay. At the same time, our results and analysis of the available data allow an optimistic assessment of the hydrocarbon potential of Jurassic–Lower Cretaceous deposits on the Laptev Sea shelf.

Arctic, Laptev Sea, Jurassic and Cretaceous, organic geochemistry, biomarker molecules, microbenthos, palynomorphs, paleoenvironments

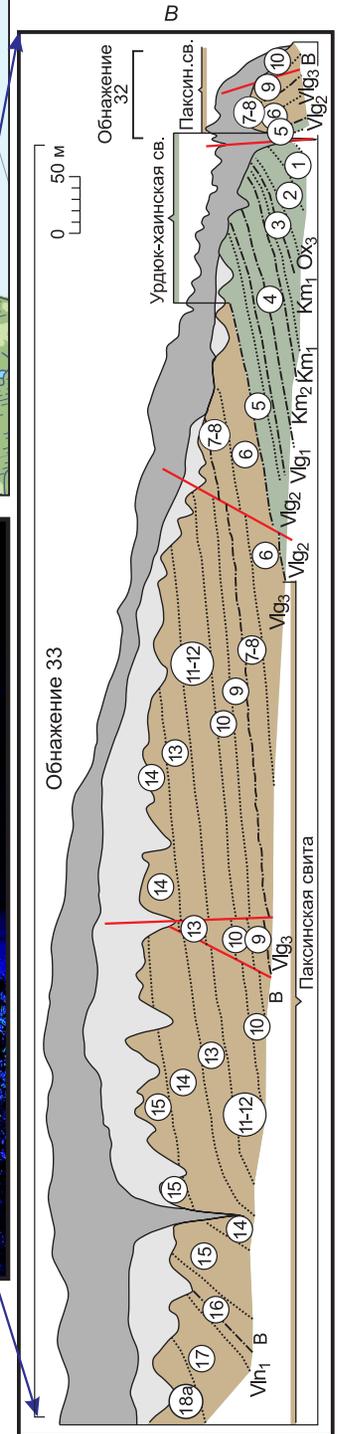
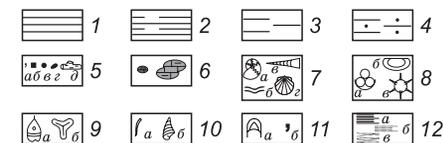
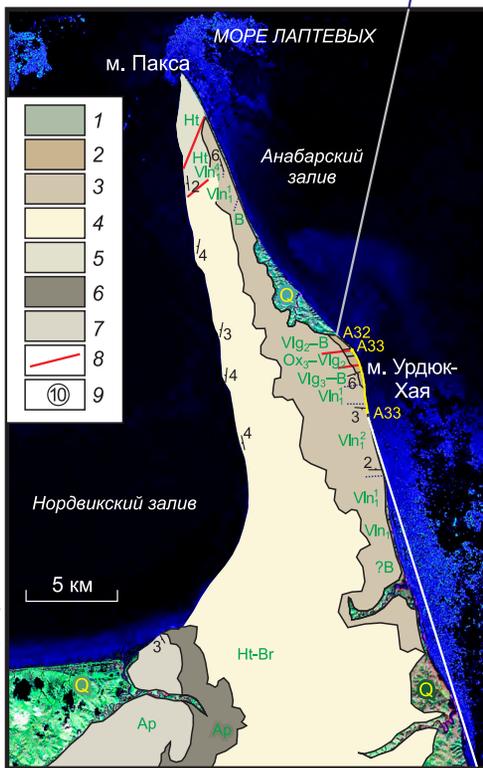
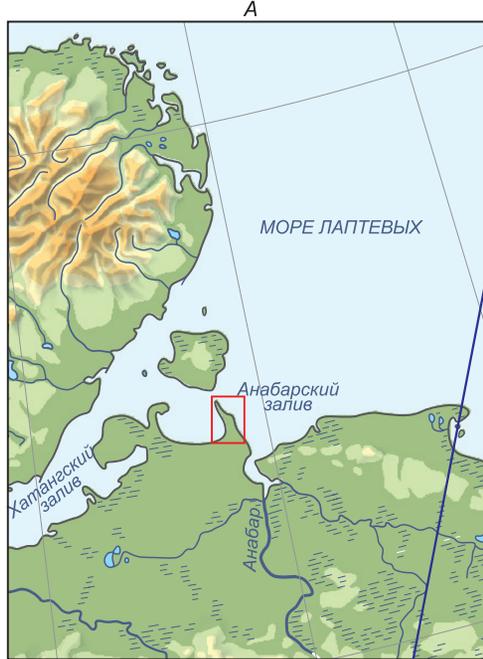
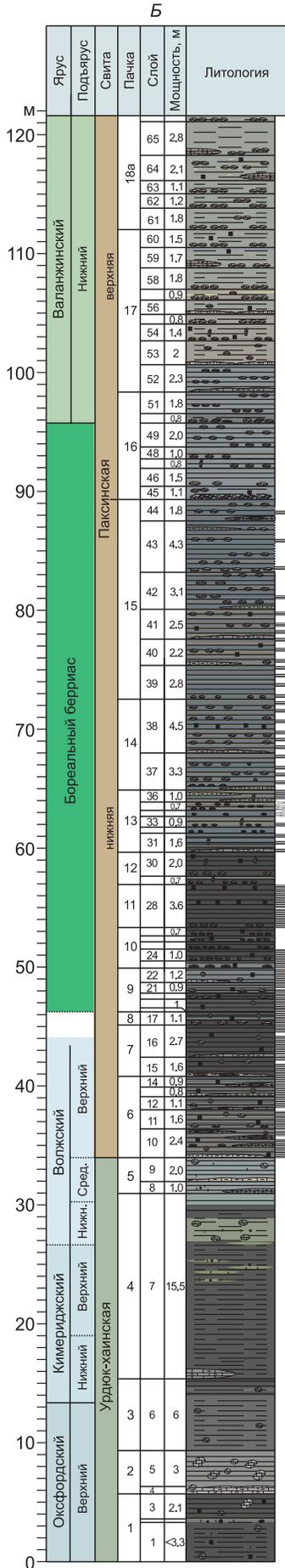
ВВЕДЕНИЕ

В позднеюрский-раннемеловой этап на значительной части земного шара сформировались высокоуглеродистые осадочные формации, играющие большую роль в качестве нефтематеринских свит осадочных бассейнов различного размера и генезиса [Неручев, 1974; Конторович, 2004]. В разрезе юрско-меловых отложений Анабарского залива (рис. 1) это глобальное событие также нашло свое отражение в виде обогащенных органическим веществом глинистых пород урдюк-хаинской и паксинской свит.

На севере Сибирской платформы верхнеюрские и меловые глины и алевроиты широко развиты и относительно хорошо изучены в пределах окаймляющих ее краевых депрессиях (Предверхоанский, Лено-Анабарский и Енисей-Хатангский прогибы, Анабаро-Хатангская седловина). Здесь по естественным выходам и по данным бурения изучено строение основных типов разрезов, на которых разрабатывались параллельные зональные стратиграфические шкалы по разным группам макро-, микрофоссилий, морским и наземным палиноморфам [Пешевицкая, 2010; Никитенко и др., 2011, 2013, 2015а, б; Шурыгин, Дзюба, 2015].

Рис. 1. Положение эталонного разреза верхней юры и нижнего мела на п-ове Нордвик (обнажение А33), м. Урдюк-Хая (западный берег Анабарского залива, море Лаптевых) на геологической карте [Никитенко и др., 2015] (А), характеристика строения разреза (Б) и геологический профиль обнажений А32 и А33 ([Граница..., 1972; Nikitenko et al., 2008] с изменениями и уточнениями) (В).

А: 1 — урдюк-хаинская свита; 2 — нижняя подсвита паксинской свиты; 3 — верхняя подсвита паксинской свиты; 4 — тигянская свита; 5 — балагачанская пачка, тигянская свита; 6 — сангасалинская свита; 7 — рассохинская свита; 8 — основные разломы; 9 — номера пачек. Б: 1 — глины; 2 — глины алевроитистые, алевроиты глинистые; 3 — алевроиты; 4 — песчаный алевроит; 5 — а) глауконит, б) пирит, в) гравий, г) галька, д) обломки ископаемой древесины; 6 — известковистые конкреции и стяжения; 7 — а) аммониты, б) горизонтальные следы жизнедеятельности, в) роостры белемнитов, г) двустворки; 8 — а) фораминиферы, б) остракоды, в) радиолярии; 9 — а) диноциты, б) споры и пыльца; 10 — а) вертикальные следы жизнедеятельности, б) гастроподы; 11 — а) остатки ракообразных, б) крошечья белемнитов; 12 — а) горизонтальная слоистость, б) горизонтальная неясная слоистость, в) неясно-линзовидная слоистость.



К настоящему времени накоплен значительный материал по органогеохимическим исследованиям отдельных интервалов мезозойских разрезов, который позволяет сопоставлять эти данные с разнообразием микрофоссилий (микрофитопланктон, наземные палиноморфы, фораминиферы и остракоды), что в конечном итоге дает возможность более корректно реконструировать тип рассеянного органического вещества (ОВ), оценивать условия его накопления, диагенетической и катагенетической эволюции и трансформацию в углеводороды (УВ).

В настоящем сообщении приводятся результаты совместных геохимических, микропалеонтологических и палинологических исследований одного из эталонных арктических разрезов верхней юры и нижнего мела, который расположен на п-ове Нордвик, в районе м. Урдюк-Хая (см. рис. 1). Здесь, в береговых обрывах, вскрыт непрерывный разрез верхнего оксфорда—нижнего валанжина, содержащий обильные макро- и микрофоссилии. Анализ распределения аммонитов, фораминифер, остракод, морского микрофитопланктона и наземных палиноморф в этом разрезе, проведенный в последние годы [Nikitenko et al., 2008; Никитенко, 2009; Пещевицкая, 2010; Никитенко и др., 2011, 2013, 2015а, б], позволил разработать и усовершенствовать зональные шкалы верхней юры и нижнего мела по микрофоссилиям, а также построить модели развития седиментационного бассейна. Этот разрез сложен темно-серыми, часто глауконитовыми глинами урдюк-хаинской свиты (верхний оксфорд—средневожский подъярус), буроватыми и темно-серыми глинами паксинской свиты (верхневожский подъярус—валанжин) и хорошо обнажен в ядре и на крыльях Урдюк-Хаинской брахиантиклинальной складки (см. рис. 1). Детальная микропалеонтологическая и палинологическая характеристика изученного разреза приведена в публикациях [Nikitenko et al., 2008; Никитенко, 2009; Пещевицкая, 2010; Никитенко и др., 2013, 2015а, б]. В этих работах также описаны методы подготовки образцов к микропалеонтологическому и палинологическому анализам и основные методические приемы, используемые для палеофациального анализа.

В данной статье обсуждаются основные характеристики микропалеонтологических и палинологических ассоциаций, наиболее показательные для реконструкций трансгрессивно-регрессивных событий и основных параметров палеобассейна, таких как температура, соленость, насыщенность кислородом, а также палеообстановок и климатических особенностей (рис. 2) на разные временные уровни. Это позволяет проанализировать их эволюцию в сравнении с изменениями геохимических показателей. За основу была положена геохимическая стратификация по органогеохимическим критериям с последующей попыткой увязать ее с особенностями распространения микрофоссилий и палиноморф, а также с палеофациальной динамикой развития палеобассейна.

МЕТОДЫ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для органогеохимических методов исследований образцы глинистых пород после дезинтеграции в шаровой мельнице делились на несколько частей. Большая часть поступала на экстракцию хлороформом, другие — на разложение соляной кислотой с последующим определением нерастворимого остатка (НО), общего органического углерода ($C_{\text{орг}}$), его изотопного состава ($\delta^{13}\text{C}$) и на изучение пиролитических характеристик. Органический углерод определялся на экспресс-анализаторе АН-7529. Пиролитические характеристики получены на приборе SR Analyzer—РОРІ. Для измерения $\delta^{13}\text{C}$ бескарбонатного вещества пород использован масс-спектрометр МИ1201В.

После осаждения асфальтенов избытком петролейного эфира мальтеновая часть экстракта (битумоида) на хроматографических колонках с силикагелем АСК и оксидом алюминия подразделялась на смолы, алифатические и ароматические углеводороды.

Хромато-масс-спектрометрические исследования углеводородных фракций проводились с использованием системы, включающей газовый хроматограф HP6890, имеющий интерфейс с высокоэффективным масс-селективным детектором Agilent 5973N. Хроматограф снабжен кварцевой капиллярной колонкой длиной 30 м, диаметром 0.25 мм, импрегнированной фазой HP-5MS. В качестве газа-носителя служил гелий со скоростью потока 1 мл/мин. Температура испарителя составляла 300 °С. Ввод пробы проводился без деления потока. Программирование подъема температуры осуществлялось от 100 до 290 °С со скоростью 4 °С/мин с последующей изотермой в течение 20 мин. Ионизирующее напряжение источника — 70 эВ, температура — 230 °С. Хроматограммы углеводородов получены по общему ионному току (ТІС) и сканированием по фрагментным ионам (m/z — отношение массы иона к его заряду). Идентификация индивидуальных углеводородов проводилась компьютерным поиском в библиотеке Национального института стандартов NIST-08 (более 130 тыс. масс-спектров органических соединений) по литературным данным и реконструкции структур по характеру ионной фрагментации при электронном ударе [Каширцев и др., 2012].

Относительные концентрации отдельных компонентов рассчитывались по площадям пиков на индивидуальных и композитных хроматограммах с использованием опции AutoIntegrate программы MSD-DATA Data Analysis.

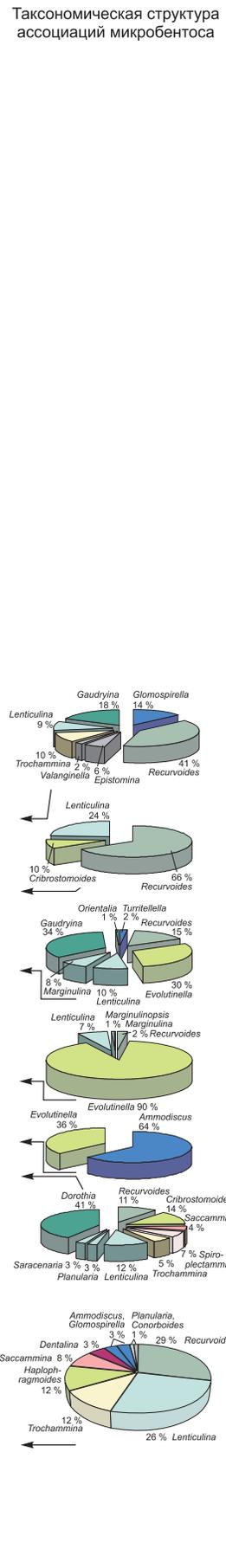
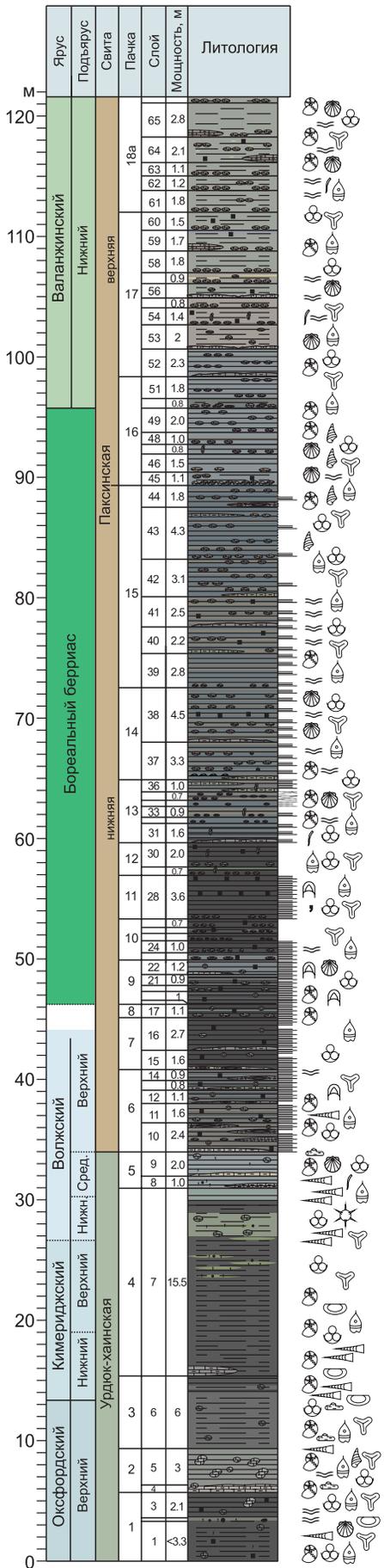


Рис. 2. Начало.

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ И БИОФАЦИАЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАЗРЕЗА

Среди основных геохимических параметров (табл. 1) рассматриваются: содержание органического углерода ($C_{\text{орг}}$), пиролитические характеристики органического вещества (T_{max} , S1, S2, HI), изотопный состав углерода ($\delta^{13}\text{C}$) нерастворимого в соляной кислоте остатка (НО), особенности состава и распределения нормальных алканов, изопреноидов, терпановых и стероидных углеводородов, а также некоторые «вторичные» биометки ароматических фракций. Существенные изменения в комплексах молекул-биомаркеров по мере омоложения слоев в разрезе хорошо выражены на композитных масс-хроматограммах алифатических фракций, сканированных по фрагментным ионам m/z 191, 217, 257, 271 (терпаны, стераны, диастерены и 4-метилдиастерены) и отражающих соотношения полициклических хемофоссилий (рис. 3).

В целом разрез верхнеюрско-меловых глин содержит сравнительно высокие концентрации $C_{\text{орг}}$ (см. табл. 1). Слабая степень зрелости органического вещества (ОВ) по всему разрезу хорошо выражена в низких значениях T_{max} (420—441 °C) и в преобладании *n*-алканов с нечетным количеством атомов углерода над четными. Значения CPI (carbon preference index) лежат в пределах значительно выше единицы (см. табл. 1). На масс-хроматограммах по общему ионному току (TIC) распределение *n*-алканов достаточно однотипно для всего рассматриваемого разреза (рис. 4). В области высокомолекулярных гомологов преобладают молекулы с нечетными атомами углерода над четными. Идентифицированные *n*-алканы составляют гомологические ряды от C_{16} до C_{33} с максимумами распределения на C_{23} — C_{27} . Среди характеристик изопреноидов важное значение имеет отношение пристана к фитану (Pr/Ph), которое колеблется по всему интервалу разреза в достаточно широких пределах (0.24—1.91) и отражает чередование субокислительных и восстановительных обстановок диагенеза. Необычайно высоким соотношением основных изопреноидов C_{19} и C_{20} к рядом элюирующимся *n*-алканам C_{17} и C_{18} обладают верхневожские глины.

Регулярные стераны (m/z 217) в экстрактах играют весьма малую роль, а их состав по всему разрезу достаточно однотипен. При преобладании «биологических» изомеров распределение стеранов во всех образцах $C_{29} > C_{27} > C_{28} > C_{30}$. Относительное количество регулярных стеранов от суммы всех полициклических биометок невелико и редко достигает 18 %. Преобладание этилхолестанов C_{29} в общем балансе стеранов, как правило, отражает вклад органического вещества наземного происхождения.

Терпеноиды представлены трициклическими хейлантанами и пентациклическими гопаноидами. Ведущую роль они играют в оксфорде, кимеридже и нижнем валанжине.

Среди углеводородов ароматических фракций значимые концентрации бензогопанов (m/z 191) также идентифицированы в оксфорде, кимеридже и нижнем валанжине, что хорошо коррелируется с количеством регулярных гопанов в алифатических фракциях. На этих же уровнях всегда присутствует ретен (m/z 219 → 234) — биомаркер смол хвойных растений (рис. 5).

Изменение геохимических показателей по разрезу позволило выделить три биогеохимических горизонта — терпановый (средняя часть урдюк-хаинской свиты), диастереновый и гопановый (нижняя часть паксинской свиты), названные по доминирующим полициклическим хемофоссилиям в определенных интервалах разреза (см. рис. 2).

Многочисленные находки головоногих моллюсков, а также достаточно разнообразные и обильные ассоциации фораминифер и диноцист на протяжении всего изученного интервала свидетельствуют о нормально-морских условиях со стабильным солевым режимом, существовавших на территории Лено-Анабарского района в это время.

Рис. 2. Палеообстановки, таксономическое разнообразие и структура сообществ микробентоса, морских и наземных палиноморф и распределение биомаркеров битумоидов, биогеохимические горизонты и зональное расчленение верхнего оксфорда—нижнего валанжина в эталонном разрезе на п-ове Нордвик.

Палеообстановки: 1 — мелководья, удаленного от берега (верхняя сублитораль, внешняя часть); 2 — умеренного глубоководья (средняя сублитораль); 3 — умеренного глубоководья, приближенного к берегу (средняя сублитораль, внутренняя часть); 4 — умеренного глубоководья, удаленного от берега (средняя сублитораль, внешняя часть); 5 — приграничные обстановки умеренного глубоководья, удаленного от берега (средняя сублитораль, внешняя часть), и относительного глубоководья, приближенного к берегу (нижняя сублитораль, внутренняя часть); 6 — относительного глубоководья, приближенного к берегу (нижняя сублитораль, внутренняя часть); 7 — относительного глубоководья (нижняя сублитораль).

Распределение диноцист: 1 — проксиматные формы плохой сохранности; 2 — семейство Pareodiniaceae. Семейство Gonyaulacaceae: 3 — Cribroperidinium-Apteodinium; 4 — Escharisphaeridia-Batiacasphaera; 5 — Sentusidinium-Barbatacysta. Семейство Uncertain: 6 — Dingodinium; 7 — Cassiculasphaeridia; 8 — Jansonia; 9 — другие таксоны; 10 — образцы, плохо насыщенные палиноморфами. Распределение основных групп спор и пыльцы. Пыльца: 1 — гинкговых, 2 — мешковая хвойных и их предковых форм, 3 — хейролепидиевых. Споры папоротников: 4 — осмундовых, 5 — циатейных-диптерисовых.

Распределение биомаркеров: 1 — стераны, 2 — диастерены, 3 — метилдиастерены, 4 — терпаны.

Таблица 1. Геохимические характеристики органического вещества и битуменов образцов глинистых пород юрско-меловых отложений Анабарского залива

№ проб ХМС*	Стратиграфическое положение		БГХ гориз.	C _{орг} , %	Пиролиз			$\delta^{13}C$, ‰	Алканы, изопреноиды				Биомаркеры алифатической фракции				Биом. ароматической фракции		
					S ₁	S ₂	T _{max} , °C		HI	CPI	Pr/Ph	Pr/C ₁₇	Ph/C ₁₈	St	Dst	Mdst	Ter	MTTC	Rt
5888	Верхнепалеокаинская подсвита	Нижний валанжин	ГХ-Г	0.34	—	0.14	434	42	1.52	0.42	0.71	0.76	7.44	0.03	0.03	92.50	1.48	4.76	4.93
5965			0.45	0.02	0.13	433	30	1.74	0.24	0.41	0.53	4.88	0.01	0.01	95.10	0.64	4.74	4.40	
5884	Верхнепалеокаинская подсвита	Нижний валанжин	ГХ-Д/2	1.01	0.06	0.16	421	16	1.81	0.41	1.29	0.89	9.92	12.15	7.16	70.77	1.61	1.71	4.17
5886			1.12	0.08	0.31	434	27	1.72	0.64	1.32	0.93	8.79	17.06	11.98	62.18	3.74	0.99	3.86	
5312			1.37	0.06	0.51	434	38	1.96	0.85	2.51	1.62	14.13	15.36	13.71	56.80	3.21	0.99	3.92	
5940			1.00	0.06	0.33	435	34	1.89	0.53	0.83	1.03	11.28	14.45	12.73	61.54	0.76	1.91	4.23	
5324	Бореальный берриас	Бореальный берриас	ГХ-Д/1	2.80	0.09	3.79	438	135	1.88	0.91	1.81	1.95	17.48	25.24	19.38	37.89	8.51	1.98	4.71
5887			2.02	0.07	1.50	438	74	2.07	0.58	2.74	2.15	10.08	38.15	31.13	20.64	9.19	1.9	3.78	
5885			1.29	0.06	0.99	441	77	1.92	0.73	1.51	1.12	9.34	29.00	27.96	33.70	4.38	1.19	2.92	
5963			1.94	0.07	2.34	436	120	2.04	0.93	3.43	1.98	7.82	34.35	29.14	28.69	6.64	1.16	2.06	
5323			4.90	0.19	14.6	425	298	1.94	0.61	3.84	6.29	7.97	49.58	30.29	12.16	16.94	0.43	0.45	
5941			3.40	0.11	3.32	432	97	2.12	1.16	4.43	2.62	6.05	37.81	36.29	19.84	5.25	1.13	0.91	
5315			3.25	0.10	6.38	429	196	1.96	1.59	4.95	3.25	5.04	38.69	34.85	21.42	14.97	1.83	1.87	
5296			2.83	0.08	7.50	434	265	1.97	1.97	2.79	2.42	5.60	36.29	37.01	21.10	16.62	1.51	2.03	
5961	Нижнепалеокаинская подсвита	Волжский	ГХ-Г	4.50	0.14	6.25	429	139	2.06	1.29	5.26	3.12	4.20	38.22	37.33	20.25	7.71	1.2	1.91
5334			5.82	0.19	8.97	425	154	2.02	1.91	6.66	3.04	3.72	41.48	38.66	16.14	21.07	0.65	0.86	
5311			4.14	0.12	6.29	428	152	2.01	1.85	6.41	3.22	4.52	39.51	33.03	22.94	21.64	0.95	1.53	
5828			3.65	0.08	4.50	429	123	2.02	1.63	4.57	2.98	7.50	38.12	37.74	16.64	16.16	1.06	1.44	
5295	Урдюк-хаинская свита	Верхний оксфорд	ГХ-Г	2.14	—	1.14	436	54	1.81	1.61	4.34	1.95	6.18	25.32	39.30	29.21	14.01	1.06	1.47
5938			4.39	—	7.07	429	161	1.88	1.57	3.19	2.72	5.98	31.85	44.46	17.72	20.17	1.09	1.67	
5310			5.31	—	14.47	422	273	1.84	1.36	5.55	4.19	5.33	45.16	39.96	9.55	35.92	1.49	0.82	
5889			1.32	—	0.19	437	40	1.72	0.91	1.32	0.75	4.39	27.60	24.06	43.94	7.49	2.67	2.22	
5322	Урдюк-хаинская свита	Верхний оксфорд	ГХ-Г	1.90	—	0.18	436	12	1.51	0.39	1.38	0.86	1.77	0.09	0.09	98.05	1.72	1.13	5.82
5942			1.77	—	0.18	420	13	1.71	1.16	1.23	0.76	8.54	0.01	0.01	91.44	1.69	1.89	4.23	
5294			4.54	—	0.80	440	21	1.91	1.97	1.32	0.71	4.46	0.85	0.71	94.00	0.85	3.16	7.62	

Примечание. HI—водородный индекс; CPI (carbon preference index)—отношение алканов с нечетным количеством атомов углерода к четным; St—стераны, Dst—диастерены, Mdst—4-метилдиастерены, Ter—терпаны в % к сумме углеводородов ароматической фракции битуменов; MTTC—хроманы, Rt—ретен, VH—бензоганы в % к сумме углеводородов ароматической фракции.

* Положение проб в разрезе см. на рис. 2.

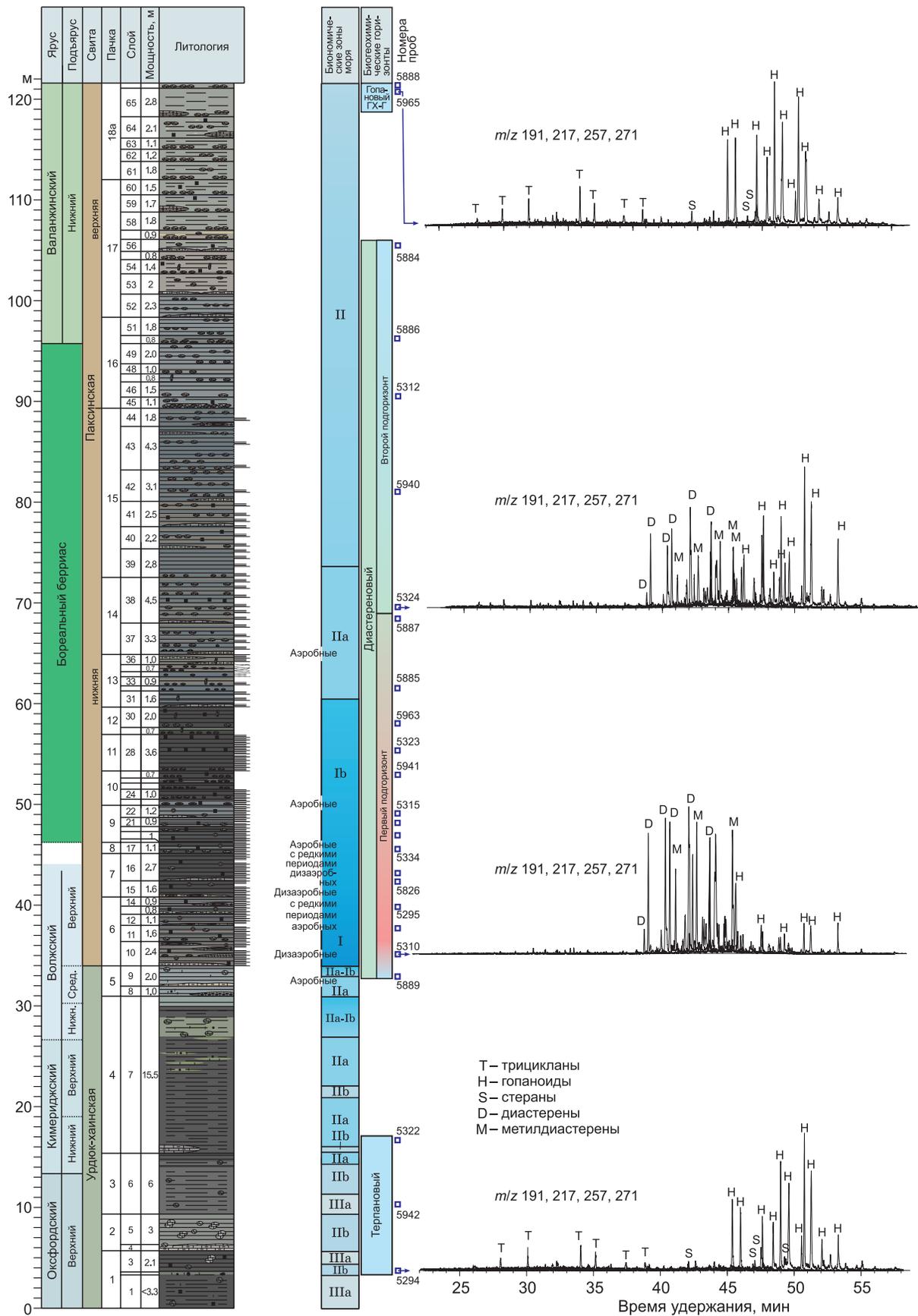


Рис. 3. Композитные масс-хроматограммы распределения терпеноидов и стероидов по фрагментным ионам (m/z 191, 217, 257, 271) в алифатических фракциях битумоидов в эталонном разрезе верхней юры и нижнего мела (обн. А33) на п-ове Нордвик по основным биогеохимическим горизонтам.

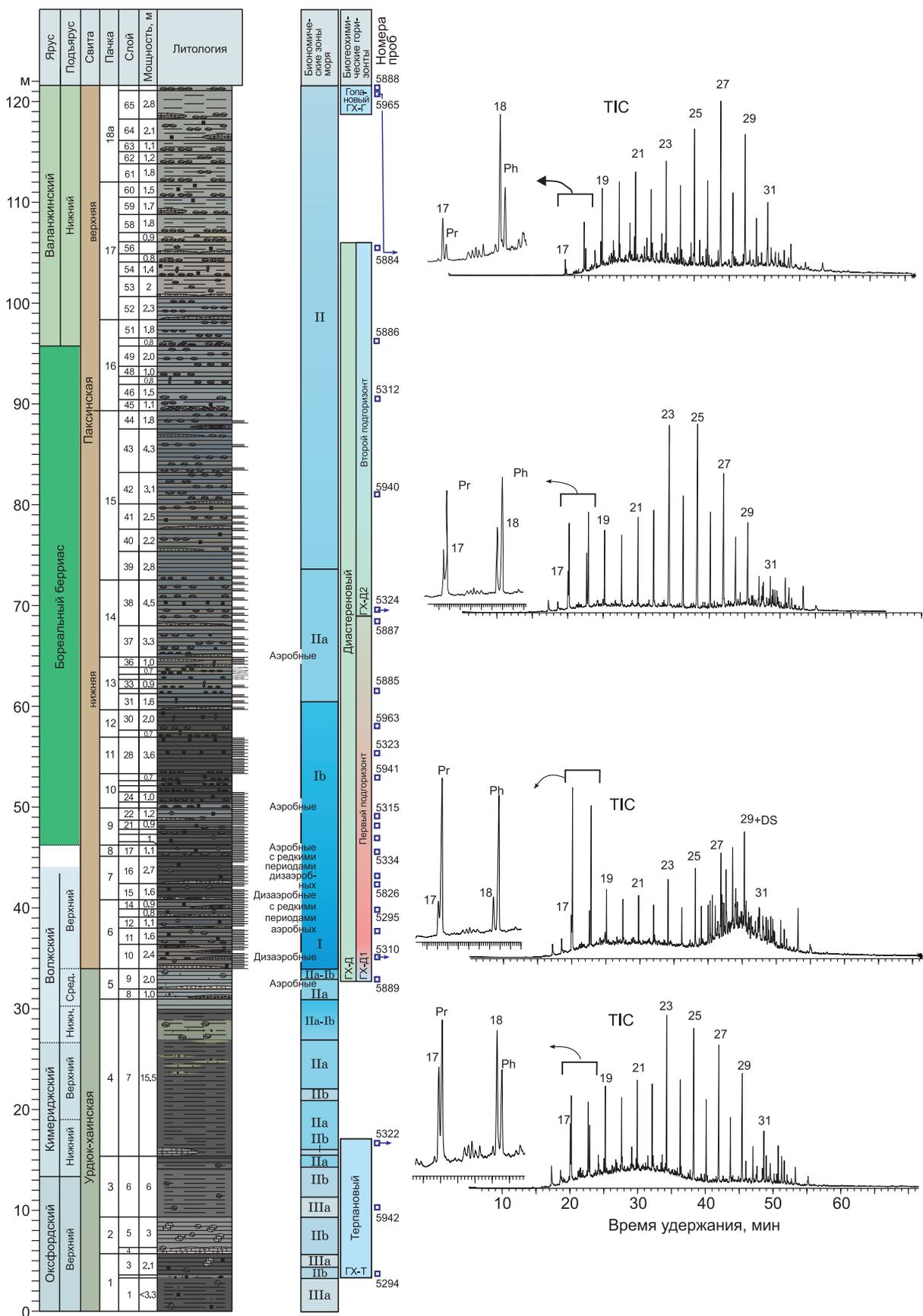


Рис. 4. Масс-хроматограммы распределения *n*-алканов и изопреноидов в битумоидах эталонного разреза верхней юры и нижнего мела (обн. А33) на п-ове Нордвик по основным биогеохимическим горизонтам.

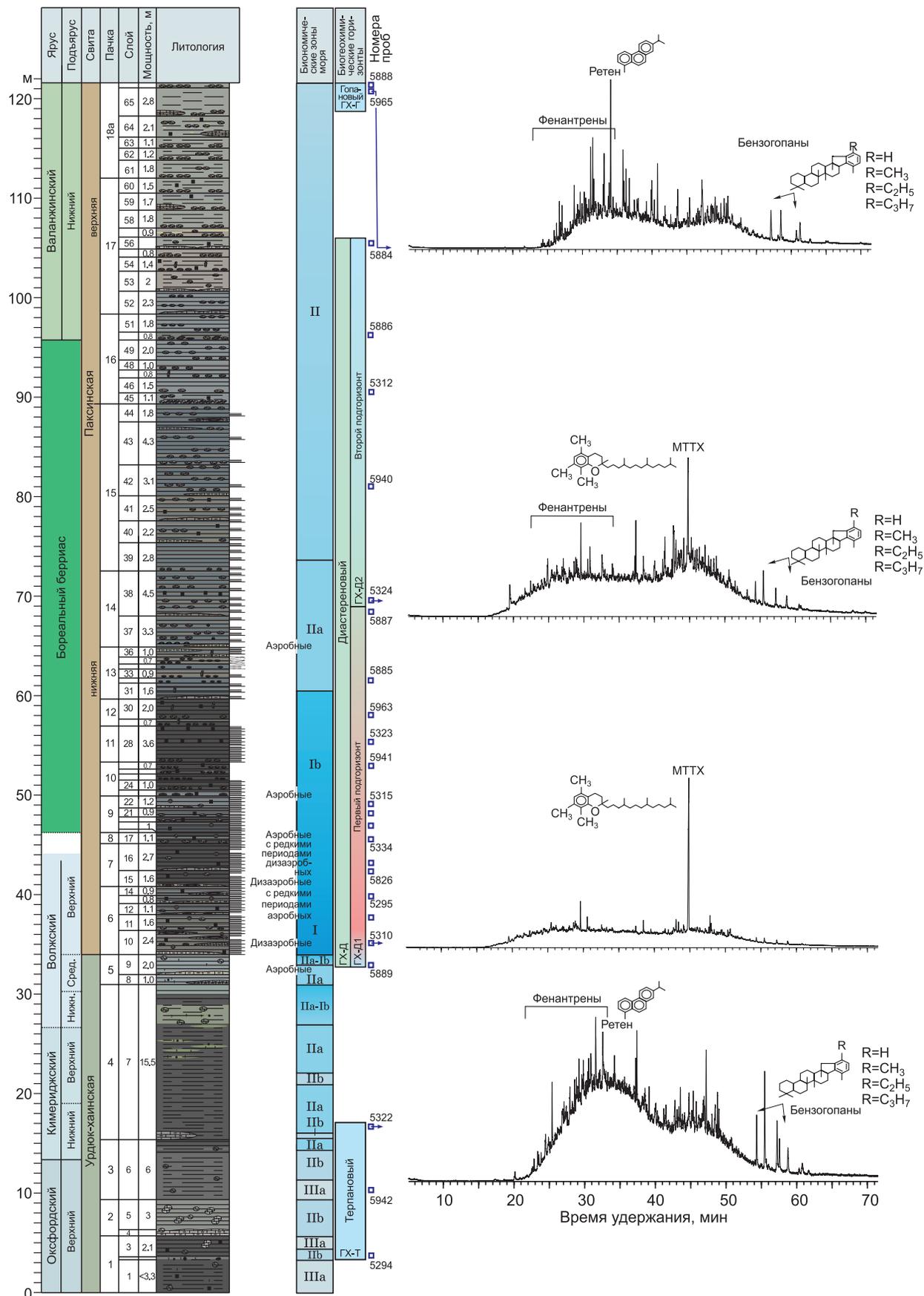


Рис. 5. Масс-хроматограммы распределения аренов в ароматических фракциях битумоидов в эталонном разрезе верхней юры и нижнего мела (обн. А33) на п-ове Нордвик по основным биогеохимическим горизонтам.

Систематический состав наземных палиноморф свидетельствует об умеренно-теплом и гумидном климате. Количественный анализ показывает небольшое содержание пыльцы хейролепидиевых (*Classopollis*), индикатора жарких и аридных условий [Srivastava, 1975; Ильина, 1985; Вахрамеев, 1990; и др.]. Вверх по разрезу оно сокращается (в среднем 6.5 % в слоях 1—7 и 1.5 % в слоях 8—65), что, вероятно, связано с постепенным похолоданием. Вместе с тем постоянно присутствуют споры мохообразных рода *Stereisporites*, значительным разнообразием отличаются плауновидные (*Lycopodiumsporites*, *Neoraitrickia*, *Leptolepidites* и др.), хотя они немногочисленны и составляют в спорово-пыльцевых ассоциациях в среднем 7—8 и 4—5 % соответственно. Основная роль в споровой части спектров принадлежит циатейным и диптерисовым папоротникам (*Cyathidites*, *Biretisporites*, *Dictyophyllidites* и др.; 15—60 %) и осмундовым (*Osmundacidites*, *Todisporites*; 3—17 %) (см. рис. 2). Эти признаки указывают на широкое развитие на прибрежных территориях споровых растений, требующих значительной влажности.

Анализ количественного соотношения основных компонентов спорово-пыльцевых ассоциаций показывает, что в трансгрессивную фазу развития Сибирского палеобассейна в поздневожжское и раннеберриасское время в растительности прибрежных территорий значительную роль играли голосеменные растения, представленные разнообразными семенными папоротниками (*Pseudopicea*, *Alisporites*, *Piceites*, *Vitreisporites*), хвойными (*Piceapollenites*, *Pinuspollenites*), гинкговыми (*Ginkgocycadophytus*) и подокарповыми (*Podocarpidites*), что могло быть связано с дифференциацией ландшафтов и значительной площадью дренируемых областей. Во время регрессий обнажались низменные и влажные равнины, что способствовало широкому развитию папоротников, особенно циатейных и диптерисовых, споры которых составляют в этих интервалах основную часть палинологических спектров. Вместе с тем в это время на изученной территории морские палиноморфы (диноцисты и прازیнофиты) доминируют над континентальными.

Терпановый горизонт (ГХ-Т)

Геохимическая характеристика. В составе биомаркеров алифатических фракций преобладают гопаны и хейлантаны, основной чертой является присутствие бензогопанов и ретена. Гопановые и трициклоалкановые углеводороды занимают доминирующее положение (до 98 % на полициклическую алифатическую фракцию). Стераны занимают резко подчиненное положение. Соотношение гопанов и трициклических хейлантанов примерно составляет 6:1 (см. рис. 2, 3). Содержание органического углерода на породу колеблется в пределах 1.77—4.54 %, причем с весьма низкими пиролизическими свойствами. Изотопный состав углерода ($\delta^{13}\text{C}$) характеризуется значениями от -23.7 до -26.5 ‰ (см. табл. 1).

Обстановки формирования. Первая половина позднего оксфорда характеризуется обстановками мелководья, удаленного от берега (см. рис. 2). В палинологических спектрах здесь доминируют споры и пыльца наземных растений, но в то же время в альгологических ассоциациях значительного количества и разнообразия достигают диноцисты. Фораминиферы в сообществах обильны и часто представлены многими тысячами экземпляров. В ассоциациях резко преобладают виды родов *Recurvoides* и *Trochammia*. Таксономический состав ассоциаций микрофауны свидетельствует о том, что гидродинамический режим был активным [Nikitenko et al., 2008; Никитенко, 2009; Никитенко и др., 2015а, б].

Со второй половины позднего оксфорда и по начало раннего кимериджа отмечалось развитие трансгрессии. С увеличением количества и разнообразия диноцист произошла таксономическая и структурная перестройка сообществ микробентоса. В ассоциациях фораминифер начинают незначительно доминировать *Lenticulina* и *Recurvoides*. В то же время на моменты регрессивных событий второго порядка формировались ассоциации с резким преобладанием агглютинирующих форм. Популяционная плотность в таких ассоциациях снижается, количественная представительность фораминифер составляет первые десятки — первые сотни экземпляров. Микрорепонтологические данные свидетельствуют, что в конце позднего оксфорда преобладали обстановки умеренно-глубоководных, приближенных к берегу зон моря, более редкими были обстановки мелководья, удаленного от берега (см. рис. 2) [Nikitenko et al., 2008; Никитенко, 2009; Пешевицкая, 2010; Никитенко и др., 2013, 2015а, б].

В кимеридже обстановки становятся более глубоководными. Ассоциации микробентоса и микрофитопланктона более стабильны, таксономически разнообразны, и для них характерна высокая количественная представительность особей. Преобладают известковистые фораминиферы, среди диноцист увеличивается количество представителей подсемейства лептодиниоидных и каватных форм. На фоне трансгрессии в сообщества фораминифер внедряются теплолюбивые формы, что свидетельствует о более благоприятных температурных условиях [Nikitenko et al., 2008; Никитенко, 2009; Никитенко и др., 2015а, б].

Стратиграфическое положение. Положение границ горизонта не определено. В разрезе горизонт отвечает средней части урдюк-хаинской свиты, верхняя часть верхнего оксфорда—нижняя половина нижнего кимериджа (см. рис. 2).

Диастереновый горизонт (ГХ-Д)

Геохимическая характеристика. В основании горизонта в составе биомаркеров существенно снижается содержание терпанов, появляются диастерены и 4-метилдиастерены, а также МТТХ, которые достигают высоких показателей в глинах верхневолжского подъяруса и нижней части берриаса (нижняя часть нижнепаксинской подсвиты) (см. рис. 2). Изотопный состав углерода ($\delta^{13}\text{C}$) характеризуется значениями от -28.9 до -30.5 ‰ (см. табл. 1). В ароматической фракции битумоидов практически отсутствуют бензогопаны и ретен. Среди терпеноидов идентифицированы ненасыщенные структуры неогоп-13(18)-енов (рис. 6).

Начиная с базальных слоев верхневолжского подъяруса, значительно возрастает содержание органического углерода в породе и появляется большое количество диастеренов и 4-метилдиастеренов, которые доминируют над всеми другими полициклическими биометками (табл. 2). Идентификация диастереновых углеводородов проведена в соответствии с работами [Peakman, Maxwell, 1987].

Судя по пиролитическим данным, возрастают генерационные свойства ОВ, хотя в целом его состав носит смешанный характер — планктонно-водорослевое органическое вещество вместе с детритом континентальной флоры (керогены типа II и III). Отмечается чередование слоев, обогащенных морским ОВ, и слоев с преобладанием ОВ высшей растительности. Это отражается и в изотопном составе углерода большей части декарбонатизированных проб.

Диастереновый горизонт разделен на два подгоризонта. Первый (нижний) подгоризонт (ГХ-Д1) характеризуется максимальными концентрациями $\text{C}_{\text{орг}}$. Его пиковые концентрации (5.82 %) отмечаются в нижней части паксинской свиты (верхневолжский подъярус) (см. табл. 1). Здесь же основные изопреноиды (пристан и фитан) в 4—5 раз превышают рядом элюирующиеся нормальные алканы (C_{17} и C_{18}) (рис. 4).

Таблица 2. Идентификация стеранов, диастеренов и 4-метилдиастеренов, по [Peakman, Maxwell, 1988], на масс-хроматограммах (рис. 7)

№ пика	m/z	Формула	Углеводород
Стераны			
1	217, 372	$\text{C}_{27}\text{H}_{48}$	20S-17 α -холестан
2	217, 372	$\text{C}_{27}\text{H}_{48}$	20R-17 α -холестан
3	217, 386	$\text{C}_{28}\text{H}_{50}$	20S-17 α -метилхолестан
4	217, 386	$\text{C}_{28}\text{H}_{50}$	20R-17 α -метилхолестан
5	217, 400	$\text{C}_{29}\text{H}_{52}$	20S-17 α -этилхолестан
6	217, 400	$\text{C}_{29}\text{H}_{52}$	20R-17 α -этилхолестан
7	217, 414	$\text{C}_{30}\text{H}_{54}$	20S-17 α -пропилхолестан
8	217, 414	$\text{C}_{30}\text{H}_{54}$	20R-17 α -пропилхолестан
Диастерены			
9	257, 370	$\text{C}_{27}\text{H}_{46}$	20S-10 β -диахолест-13(17)-ен
10	257, 370	$\text{C}_{27}\text{H}_{46}$	20S-10 α -диахолест-13(17)-ен
11	257, 370	$\text{C}_{27}\text{H}_{46}$	20R-10 β -диахолест-13(17)-ен
12	257, 370	$\text{C}_{27}\text{H}_{46}$	20R-10 α -диахолест-13(17)-ен
13	257, 384	$\text{C}_{28}\text{H}_{48}$	20S-10 β -24-метилдиахолест-13(17)-ен
14	257, 384	$\text{C}_{28}\text{H}_{48}$	20S-10 α -24-метилдиахолест-13(17)-ен
15	257, 398	$\text{C}_{29}\text{H}_{50}$	20S-10 α -24-этилдиахолест-13(17)-ен
16	257, 398	$\text{C}_{29}\text{H}_{50}$	20R-10 β -24-этилдиахолест-13(17)-ен
17	257, 398	$\text{C}_{29}\text{H}_{50}$	20R-10 α -24-этилдиахолест-13(17)-ен
4-метилдиастерены			
18	271, 384	$\text{C}_{28}\text{H}_{48}$	20S-10 α -4-метилдиахолест-13(17)-ен
19	271, 384	$\text{C}_{28}\text{H}_{48}$	20R-10 α -4-метилдиахолест-13(17)-ен
20	271, 398	$\text{C}_{29}\text{H}_{50}$	20S-10 α -4-метил, 24-диметилдиахолест-13(17)-ен
21	271, 412	$\text{C}_{30}\text{H}_{52}$	20S-10 β -4-метил, 24-этилдиахолест-13(17)-ен
22	271, 412	$\text{C}_{30}\text{H}_{52}$	20S-10 α -4-метил, 24-этилдиахолест-13(17)-ен
23	271, 412	$\text{C}_{30}\text{H}_{52}$	20R-10 β -4-метил, 24-этилдиахолест-13(17)-ен
24	271, 412	$\text{C}_{30}\text{H}_{52}$	20R-10 α -4-метил, 24-этилдиахолест-13(17)-ен

В ароматической фракции исключительную роль играют метилтриметилтридецилхроманы (МТТХ). Среди трех гомологов МТТХ альфа форма (m/z 149 → 414) составляет до 98 % от их общей суммы.

Обособленный выше по разрезу второй подгоризонт (ГХ-Д2), в глинах верхов нижнепаксинской и низов верхнепаксинской подсвет, характеризуется постепенным снижением содержания $C_{орг}$, понижаются и значения водородного индекса. В этом интервале также существенно уменьшается содержание диа- и 4-метилдиастеренов, что хорошо заметно на границе подгоризонтов. Последовательно возрастает количество терпанов, знаменуя постепенный переход к вышележащему гопановому горизонту.

Обстановки формирования. В волжском веке произошла перестройка сообществ фораминифер, которая указывает на изменение подводных ландшафтов и усиление трансгрессии. В палинологических спектрах здесь стабильно доминирует микрофитопланктон. Среди фораминифер наиболее типичны представители *Dorothia* и *Recurvoides*, менее обильны *Lenticulina*, *Marginulina*, *Trochammina* и др., что характерно для достаточно глубоководных фаций (см. рис. 2). Умеренно преобладают агглютинирующие формы, теплолюбивые формы исчезают. Следует отметить, что в конце средневожского времени в ассоциациях фораминифер происходят резкие изменения, здесь начинают преобладать эврибиоты и виды-оппортунисты родов *Evolutinella* и *Ammodiscus*. Сообщества микробентоса поздней волги и начала берриаса часто характеризуются крайне низким таксономическим разнообразием (2—4 вида, редко 6 видов) при очень высокой плотности популяций. По-видимому, это было вызвано периодическим возникновением стагнационных обстановок и чередованием дизаэробных и слабоаэрируемых придонных обстановок. Дизаэробные обстановки нижней сублиторали (начало поздней волги) характеризуются таксономически обедненными ассоциациями с преобладанием *Ammodiscus* и несколько более редкими *Evolutinella*. Ассоциации, обитавшие в обстановках с нормальным газовым режимом, таксономически более разнообразны, хотя и здесь резко доминируют представители рода *Evolutinella*. В ассоциациях микрофитопланктона в этой части разреза часто доминируют празиофиты, которые нередко рассматриваются как индикатор застойных условий. Среди диноцист в значительном количестве встречаются формы «простой морфологии» групп *Escharisphaeridia-Batiacasphaera* и *Sentusidinium-Barbatacysta*, способные переносить нестабильные обстановки [Nikitenko et al., 2008; Никитенко, 2009; Пешевицкая, 2010; Никитенко и др., 2013, 2015а, б].

Сообщества, характерные для нижней сублиторали и средней сублиторали, приближенной к берегу, доминируют вплоть до середины берриаса (см. рис. 2). В целом для бореального берриаса характерны стабильные ассоциации микробентоса. Немногочисленные известковистые формы становятся постоянным компонентом сообществ. Таксономически наиболее разнообразные ассоциации характерны для средней сублиторали (обычно 6—10 родов). Со второй половины бореального берриаса начинают встречаться теплолюбивые формы (*Epistomina*, *Valanginella*).

Стратиграфическое положение. Точное положение нижней и верхней границ горизонта не определено. В разрезе горизонт отвечает прикровельной части урдюк-хаинской свиты и нижней части паксинской свиты, верхи средневожского подъяруса—низы нижнего валанжина. Первый подгоризонт соответствует верхам урдюк-хаинской свиты—нижней половине нижнепаксинской подсветы, верхи средневожского подъяруса—нижняя половина бореального берриаса. Верхний подгоризонт объемлет верхнюю половину нижней и низы верхней подсветы паксинской свиты (см. рис. 2).

Гопановый горизонт (ГХ-Г)

Геохимическая характеристика. Из состава биометок исчезают хроманы, диастерены и 4-метилдиастерены (см. рис. 2). Регулярных стеранов мало. Среди полициклических насыщенных углеводородов доминируют гопаны и хейлантаны, гопены отсутствуют. В ароматике наряду с ретенном присутствуют бензогопаны. В целом состав углеводородов-биомаркеров здесь ближе к таковым терпанового горизонта. Содержание $C_{орг}$ очень низкое (0.34—0.45 %). Пиролитические характеристики свидетельствуют как о слабой степени катагенеза ОВ ($T_{max} = 433—434$ °С), так и о его практически нулевом генерационном потенциале (НІ = 30—42 мг УВ/г породы).

Обстановки формирования. В конце бореального берриаса и начале валанжина сообщества фораминифер становятся нестабильными. Отмечается частое чередование ассоциаций с преобладанием агглютинирующих форм и ассоциаций, где доминируют известковистые виды. В некоторых случаях отмечаются сообщества, состоящие только из теплолюбивых известковистых форм (*Epistomina*, *Valanginella*, *Lenticulina*, *Pseudonodosaria*). Такие признаки могут свидетельствовать о развитии регрессии и лучшем прогреве водных масс [Nikitenko et al., 2008; Никитенко, 2009; Пешевицкая, 2010; Никитенко и др., 2013]. Более мелководные условия подтверждаются составом палинологических спектров, в которых здесь резко доминируют наземные палиноморфы (см. рис. 2).

Стратиграфическое положение. Положение нижней и верхней границ горизонта не определено. В изученном разрезе горизонт отвечает средней части верхнепаксинской подсветы, средняя часть нижнего валанжина (см. рис. 2).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Геохимическая стратификация верхнеюрско-нижнемелового разреза на п-ове Нордвик обусловлена в большей степени количественными соотношениями захороненного органического вещества морского и наземного происхождения, отражающими геодинамические, климатические и фациальные особенности развития палеобассейна.

В целом изученный разрез характеризуется относительно высокими содержаниями органического вещества (см. табл. 1), претерпевшего весьма мягкие термобарические преобразования в постседиментационный период. Об этом свидетельствуют низкие значения T_{\max} , специфическое распределение нормальных алканов (CPI), целый комплекс «незрелых» биомаркеров (биоопанов, диастеренов и т.п.), а также удовлетворительная сохранность микрофауны и палиноморф как морского, так и наземного происхождения.

Низкая зрелость органического вещества особенно хорошо выражена в распределении стереохимических структур гопаноидов (рис. 6). На масс-фрагментограммах m/z 191 идентифицированы «био-гопаны» C_{27} — C_{32} со стереохимической конфигурацией $17\beta(H)21\beta(H)$ и «гео-гопаны» от $C_{27}(Tm)$ до C_{31} с конфигурацией $17\alpha(H)21\beta(H)$. Предшественниками гопаноидов в осадках обычно являются синтезированные аэробными бактериями многоатомные спирты бактериогопанполиолы C_{31} — C_{35} . В нашем случае «био-гопаиноиды» с числом атомов углерода больше C_{32} не встречены, что, по-видимому, связано с синтезом гопанов из относительно низкомолекулярных спиртов (типа диплоптеролов C_{30} и др.). Диплоптерены C_{30} , производные от диплоптеролов, нередко встречаются в мхах и их синбионтах.

Судя по относительно невысоким концентрациям *n*-алканов C_{29} — C_{31} (см. рис. 4), вклад в липидную фракцию захороненного ОВ восков высших наземных растений был невелик [Eglinton, Hamilton, 1967]. Максимумы распределения на C_{23} — C_{27} могут быть связаны как с детритом высших наземных растений (кутикула и т.п.), так и с макроводорослями [Volkman et al., 2015]. Происхождение алканов C_{16} — C_{22} , скорее всего, связано с процессом декарбоксилирования жирных кислот липидов планктонных организмов, водорослей и гетеротрофных бактерий.

Геохимические показатели нижнего (терпанового) геохимического горизонта (доминирование гопановых и трициклоалкановых углеводородов, подчиненное положение стеранов, соотношение гопанов и трициклических хейлантанов и др.) свидетельствуют о смешанном континентально-морском характере захороненного ОВ в позднем оксфорде и кимеридже. В палинологических ассоциациях этого этапа доминируют наземные палиноморфы, что отражает более мелководные условия седиментации и близость областей сноса по сравнению с таковыми волжского времени. В верхнем оксфорде и кимеридже нередко находки обломков крупноразмерной древесины и крупных горизонтальных следов жизнедеятельности [Никитенко и др., 2015а, б]. Для этого интервала разреза характерна частая смена обстановок от мелководных, удаленных от берега, до умеренно глубоководных, которые хорошо восстанавливаются по микропалионтологическим и палинологическим данным (см. рис. 2). В составе ароматических фракций здесь присутствует ретен — триароматический углеводород, входящий в состав смол хвойных растений [Otto, Simoneit, 2001]. Однако его концентрации невелики (см. рис. 5). Это находится в соответствии с палинологическими данными: в спорово-пыльцевых ассоциациях здесь доминируют споры папоротников, а пыльца хвойных присутствует в подчиненном количестве. Существенная примесь остатков высшей растительности в общем балансе ОВ подтверждается «тяжелыми» значениями изотопного состава углерода в терпановом горизонте.

Одним из наиболее распространенных форм изопреноидных соединений в хлорофиллсодержащих организмах является дитерпен-фитол. В зависимости от условий в стратифицированной водной колонне и в осадках фитол хлорофилла через гидрофитол восстанавливается до углеводорода фитана Ph (*i*- C_{20}) либо окисляется до фитановой кислоты с последующим декарбоксилированием до пристана Pr (*i*- C_{19}). Поэтому соотношение Pr/Ph нередко используется для реконструкции окислительно-восстановительных обстановок среды осадконакопления и последующего диагенеза [Тиссо, Вельте, 1981]. Следуя «классическим» геохимическим представлениям, по величине отношения пристана к фитану Pr/Ph в позднем оксфорде и кимеридже можно предположить существование нейтральных и/или субокислительных обстановок преобразования осадков и ОВ на стадиях седиментогенеза и диагенеза.

На хроматограммах ароматических фракций битумоидов из терпанового горизонта хорошо идентифицируются бензогопаны (см. рис. 5). Образование их связано дегидратации, циклизации и последующей ароматизации «хвостовой» части бактериогопанполиолов [Peters et al., 2005]. Во всяком случае, концентрации этих биометок вполне коррелируются с повышенными содержаниями регулярных гопанов, а преимущественно бактериальное происхождение последних не вызывает сомнений.

Большой интерес представляют количественные соотношения основных изопреноидов к рядом элюирующимся *n*-алканам (Pr/ C_{17} и Ph/ C_{18}). В диастереновом горизонте эти показатели резко возрастают и в 3—5 раз превышают подобные значения для терпанового и гопанового горизонтов (см. табл. 1, рис. 2). Скорее всего, это связано с достаточно резким ростом биопродуктивности фитопланктона в

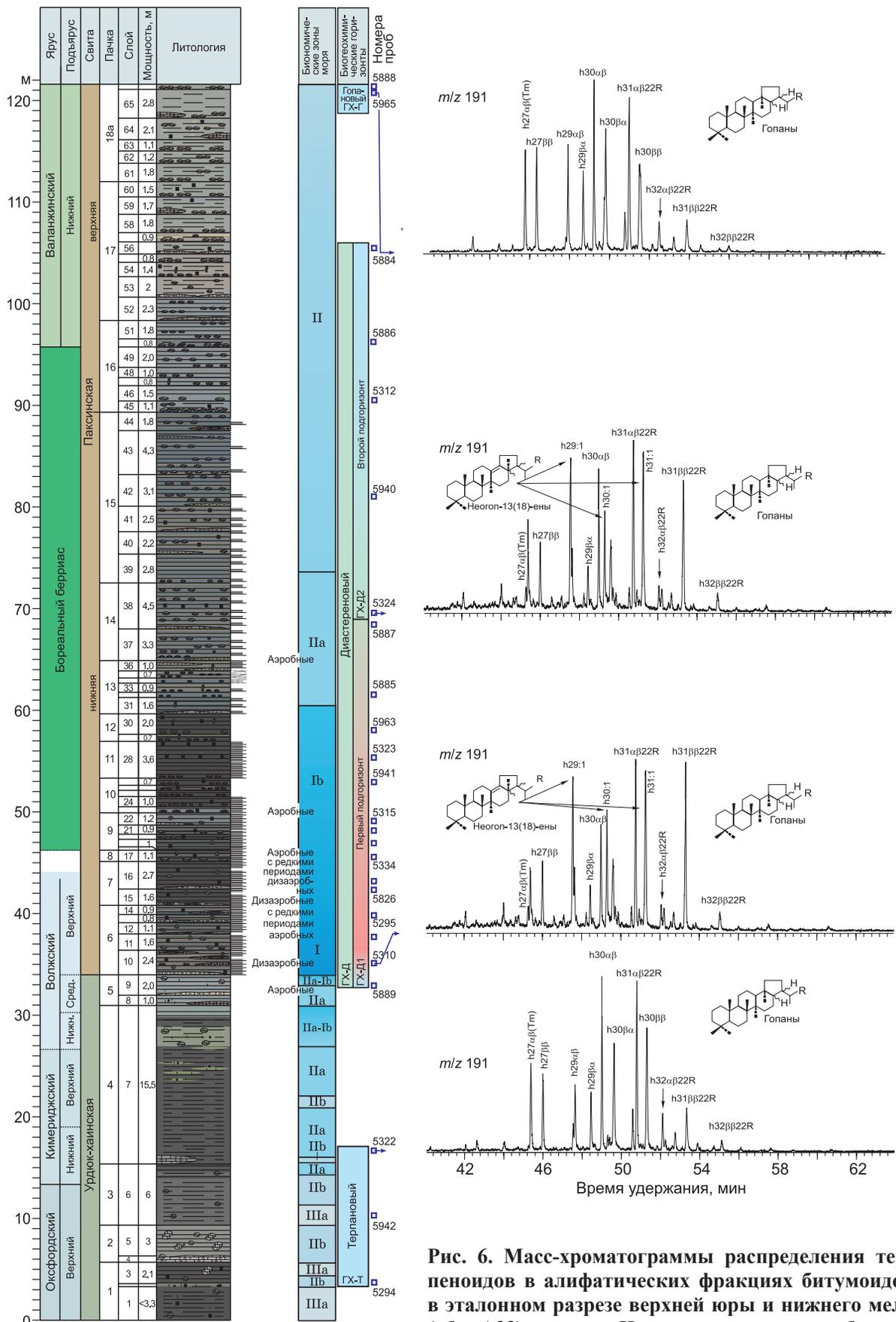


Рис. 6. Масс-хроматограммы распределения терпеноидов в алифатических фракциях битумоидов в эталонном разрезе верхней юры и нижнего мела (обн. А33) на п-ове Нордвик по основным биогеохимическим горизонтам.

Рис. 7. Масс-хроматограммы стероидных биометок (m/z 217, 257, 271) в низах диастеренового горизонта (пр. 5310).

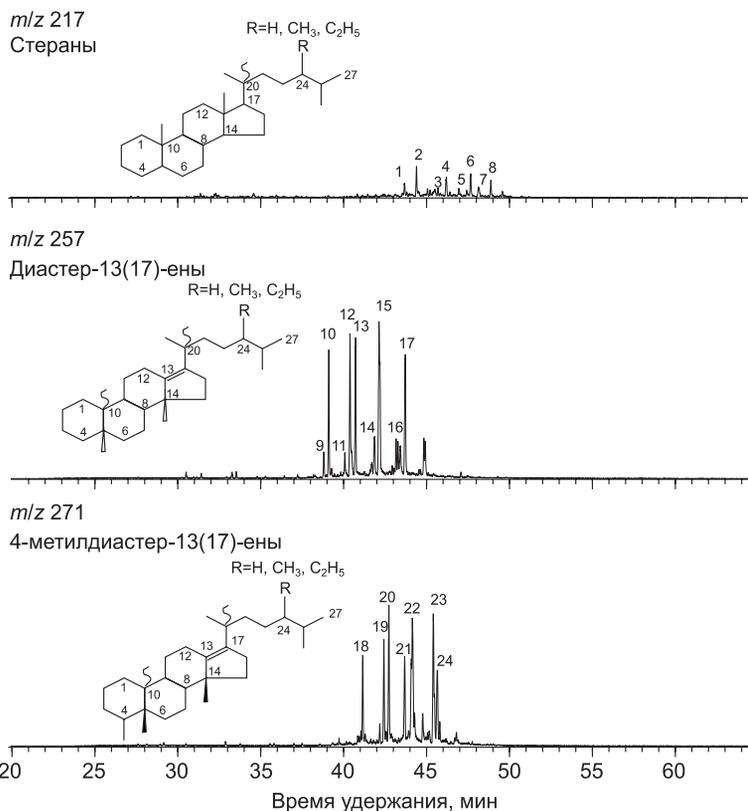
Идентификацию углеводородов см. в табл. 2.

фотической зоне стратифицированной водной колонны [Volkman et al., 2015]. Особенно ярко это проявляется в первом диастереновом подгоризонте. Интересно также отметить, что в средней части первого диастеренового подгоризонта битумоиды обладают сравнительно «облегченным» изотопным составом углерода ($\delta^{13}\text{C}$ от -29.7 до -30.5 ‰) (см. табл. 1). В палинологических спектрах в этой части разреза доминирует морской микрофитопланктон, что отражает трансгрессивный тренд развития бассейна. В спектрах обильны диноцисты и прازیнофиты *Leiosphaeridia* (см. рис. 2).

Значительный рост продуктивности фитопланктона в поздневожское время отразился и на составе «незрелых» стероидных хемофоссилий типа диастер-13(17)-енов и 4-метилдиастер-13(17)-енов (рис. 6, 7; табл. 2). Распределение диастеренов ($\text{C}_{29} > \text{C}_{27} > \text{C}_{28}$) в определенной мере напоминает распределение регулярных стеранов, тогда как для 4-метилдиастеренов характерно $\text{C}_{30} > \text{C}_{28} > \text{C}_{29}$. Образование диастеренов и 4-метилдиастеренов при общей невысокой зрелости органического вещества в рассматриваемом интервале разреза обусловлено преобразованием стеролов и 4-метилстеролов при каталитическом участии глинистых минералов.

Большинством исследователей диастерены, возникшие на средних этапах диагенетического преобразования ОВ, рассматриваются как промежуточные соединения для последующего образования регулярных стеранов и диастеранов на конечных этапах диагенеза и раннего катагенеза [Petrov et al., 1985; Reakman, Maxwell, 1987]. Судя по составу палинологических спектров, основными предшественниками диастеренов были липиды прازیнофитов, обилие которых отмечено в альгологических ассоциациях, а также динофлагеллаты. Вообще морские нефтематеринские сланцевые толщи с обилием прازیнофитов далеко не редкость. Они слагают силурийские «горючие» сланцы бассейнов Северной Африки, девонские сланцы формации Томочи в Боливии и др. [Peters et al., 2005]. Какая-то часть диастеренов могла быть обязана органическому веществу высших растений, поскольку диастерены C_{29} известны в экстрактах из бурых углей Канско-Ачинского бассейна [Petrov et al., 1985]. Присутствие 4-метилдиастеренов и соответствующих стеранов, как правило, связывают с динофлагеллатами. Хорошая корреляция 4-метилстеранов с избытком цист динофлагеллат в сланцах Майоминг показана в работе [Brassell et al., 1985].

В ароматической фракции экстрактов для диастеренового горизонта характерны высокие концентрации метилтриметилтридецилхроманов (МТТХ), главным образом альфа-формы (см. табл. 1, рис. 5). Все МТТХ обладают структурами, практически идентичными структурам различных форм токоферолов (витамин Е) и отличаются от последних лишь отсутствием гидроксильной группы у ароматического кольца (рис. 8). Учитывая большое сходство с токоферолами, логично предположить образование МТТХ за счет диагенетической дегидратации токоферолов. Вместе с тем в работах по синтезу МТТХ было показано, что образование их в диагенезе за счет токоферолов кинетически маловероятно [Sinninghe et al., 1987]. М. Ли с соавторами [Li et al., 1995] предложили процесс образования МТТХ в диагенезе, связанный с реакцией конденсации хлорофилла с алкилфенолами. По всей видимости, эта реакция действительно ответственна за образование хроманов (МТТХ), поскольку на наших материалах видно, что их концентрации хорошо коррелируются с количественными отношениями Pr/C_{17} и Ph/C_{19} (коэффициенты корреляции соответственно 0.76 и 0.77), а как уже отмечалось, очень высокие значения отношений изопреноидов к «соседним» нормальным алканам характерны для избытка хлорофиллсодержащего планктона в фотической части водной колонны. Обычно считалось, что первое появление



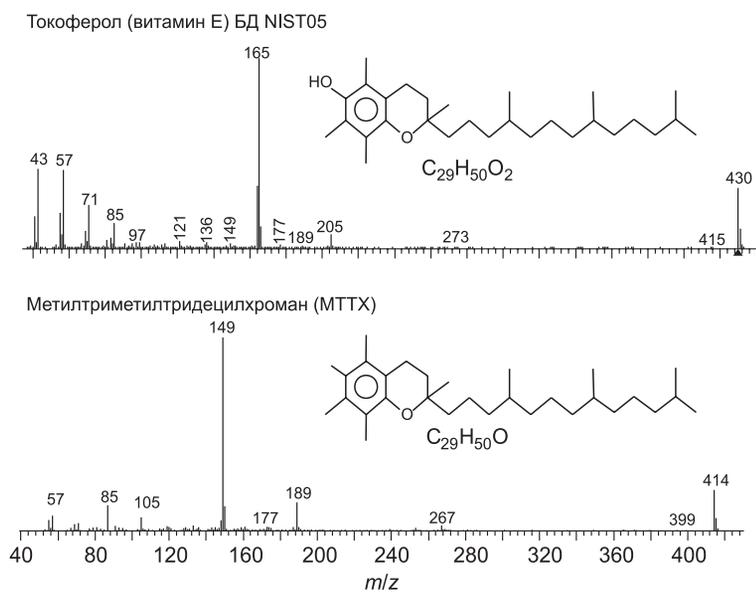


Рис. 8. Масс-спектры альфа-токоферола (БД NIST05) и альфа-МТТХ (пр. 5310).

хроманов в ОВ и в нефтях начинается с пермского периода, а широкое их развитие приходится на плейстоцен [Sinninghe et al., 1987]. Однако сравнительно недавно МТТХ были идентифицированы в неопротерозойской нефти Индостана [Dutta et al., 2013].

Начало формирования диастеренового горизонта совпадает с развитием трансгрессии и кардинальной перестройкой сообществ микробентоса. На этом уровне меняются также и придонные обстановки, которые становятся стагнационными. В верхневожжской

части разреза (нижнего подгоризонта) отмечается интервал доминирования прازیнофитов *Leiosphaeridia* (рис. 2). Их обилие в осадках относительно глубоководного генезиса обычно ассоциируется с аноксидными и дизаэробными обстановками, что характерно и для баженовского бассейна Западной Сибири [Конторович и др., 1974; Tyson, 1995; Jansonius, McGregor, 1996; Шурыгин и др., 2000; Конторович, 2004; Пыина et al., 2005].

Празинофиты являются планктонными организмами, и поэтому стагнационные условия как фактор, способствующий их расцвету, должны распространяться не только на придонные слои, но и на всю водную толщу, что вызывает сомнение. Этот феномен иногда объясняется расслоением воды и расцветом прازیнофитов в слоях с пониженной соленостью, поскольку обилие современных представителей этой группы часто обусловлено снижением солености и температуры [Prauss, Riegel, 1989; Jansonius, McGregor, 1996].

Геохимические данные (Pg/C_{17} и Ph/C_{18}), свидетельствующие о существенно возросшей продуктивности планктона и микроводорослей в диастереновом горизонте, хорошо коррелируются с количественными пиками прازیнофитов. Вполне возможно, что и застойные условия в это время являются причиной и следствием расцвета и обилия микрофитопланктона, способствующего повышенному поступлению органического вещества в осадки и, соответственно, развитию перерабатывающей его бактериальной биоты. В конечном счете это привело к возникновению застойных и дизаэробных обстановок в придонных слоях. Бактериальная активность подтверждается идентификацией продуктов жизнедеятельности метанотрофных бактерий — гопаиноидов с двойной связью, неогоп-13(18)-енов (см. рис. 6). Вероятно, интенсивной переработкой органического вещества можно объяснить присутствие в этом интервале разреза уровней, слабонасыщенных палиноморфами, но содержащими сильноизмененный растительный детрит.

Следует отметить, что не все геохимические показатели хорошо согласуются с развитием в поздневожжское время стагнационных условий. Отношение Pg/Ph в этой части разреза нередко превышает единицу, что, согласно классическим представлениям, свидетельствует о субокислительных обстановках диагенетического преобразования осадков (см. табл. 1).

Таким образом, обилие прازیнофитов в верхневожжской части разреза (первого терпанового подгоризонта) является показателем существенного увеличения продуктивности фотической зоны. Вполне возможно, что здесь периодически имело место и расслоение воды по признаку солености, поскольку не во всех альгологических ассоциациях из этого интервала разреза доминируют прازیнофиты. Периодически отмечаются палинологические спектры с обильными и разнообразными диноцистами. Однако среди них в наибольшем количестве встречаются гониаулакоидные формы «простой морфологии» групп *Escharisphaeridia-Batiacasphaera* и *Sentusidinium-Barbatacysta*, что обычно характерно для нестабильных обстановок, вызванных трансгрессивно-регрессивными или аноксидными событиями [Jarvis et al., 1988; Никитенко и др., 2015а, б]. Возможно, здесь их значительное количество связано именно с эпизодами нестабильности или дизоксии, хорошо восстанавливаемыми по бентосной фауне. Повышенное процентное содержание диноцист родов *Cribroperidinium* и *Apteodinium* рассматривается некоторыми исследователями в качестве признака для отнесения их к неритической группе. Эти организмы спо-

собны переносить нестабильные условия и смену различных абиотических факторов [Lister, Batten, 1988; Leereveld, 1995].

Выше по разрезу, в берриасе и валанжине, где, по микропалеонтологическим данным, существовали нормальные аэробные условия осадконакопления, наблюдаются количественные пики других родов диноцист: *Cassiculasphaeridia*, *Dingodinium*, *Jansonia* (см. рис. 2) [Nikitenko et al., 2008; Никитенко, 2009; Пещевицкая, 2010; Никитенко и др., 2013]. Микропалеонтологические и палинологические данные свидетельствуют, что формирование верхнего диастеренового подгоризонта и вышележащего гопанового горизонта происходило в условиях постепенно развивающейся регрессии. Количество микрофитопланктона в целом падает, что можно объяснить как изменением процентного состава палинологических спектров за счет поступления большего количества спор и пыльцы наземных растений с континента, так и понижением продуктивности альгологических сообществ. Последнее подтверждается динамикой геохимических критериев продуктивности фотической зоны: значительно снижаются показатели Pg/C_{17} и Ph/C_{18} , исчезают диа- и 4-метилдиастерены, а также хроманы МТТХ, последовательно увеличивается содержание гопанов (см. рис. 2). В валанжинских образцах (гопановый горизонт) вновь отмечается присутствие ретена (пыльца хвойных растений) и бензогопанов. Изменение геохимических показателей вверх по разрезу приводит к тому, что в гопановом горизонте они становятся близкими к таковым в нижнем (терпановом) горизонте, что, естественно, связано с близкими обстановками осадконакопления, темпами поступления кластогенного материала и составом захороняемого органического вещества. Следует отметить, что палинологические спектры терпанового и гопанового горизонтов также имеют значительное сходство. Для них характерны спектры, отражающие смешанный континентально-морской состав ОВ — с доминированием палиноморф наземного генезиса, присутствие ретена. Сообщества фораминифер по своей структуре также близки к таковым из терпанового биогеохимического горизонта, отмечается частое чередование разных типов ассоциаций, в том числе значительное содержание теплолюбивых известковистых форм [Nikitenko et al., 2008; Никитенко, 2009; Никитенко и др., 2013; 2015а, б].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В разрезе верхнеюрских—нижнемеловых отложений Анабарского залива по органогеохимическим показателям выделены три биогеохимических горизонта, охарактеризованные своеобразными биомаркерными комплексами. Микропалеонтологические и палинологические данные позволили реконструировать фациальные особенности их формирования и выявить определенную связь с генетическими типами органического вещества, поступавшими в палеобассейн.

Терпановый горизонт (верхи оксфорда—низы кимериджа) формировался в относительно мелководных условиях на фоне начавшейся общереальной трансгрессии. В алифатических фракциях битумоидов он отличается существенным преобладанием терпанов (гопанов и хейлантанов) среди общего числа полициклических биометок. Среди гопанов (m/z 191) идентифицированы «биогопаны» с конфигурацией $17\beta(H)21\beta(H)$ и «геогопаны» в конфигурации $17\alpha(H)21\beta(H)$. Хейлантаны отмечаются в подчиненном количестве. Состав регулярных стеранов (m/z 217), которые во всех горизонтах находятся почти в следовых количествах, достаточно однотипен. Преобладают «биостераны» с распределением $C_{29} > C_{27} > C_{28} > C_{30}$. Среди ароматических биометок характерны бензогопаны и ретен, предшественниками которого являются смолы хвойных растений. В палинологических ассоциациях в этом интервале разреза доминируют наземные палиноморфы, причем количество пыльцы хвойных невелико, что показывает незначительное участие растений-продуцентов в растительных сообществах прибрежных территорий. На фоне общей трансгрессии отмечаются локальные регрессии, которые в сообществах фораминифер хорошо выражены в резком преобладании агглютинирующих форм. Все геохимические, палеонтологические и литофациальные признаки, включая находки крупных фрагментов древесины, на момент формирования нижнего горизонта свидетельствуют о близости береговой линии. Фациальные особенности повлияли на тип ОВ, которое в терпановом горизонте характеризуется смешанным континентально-морским генезисом и низкими генерационными показателями.

В течение поздневожского времени и берриаса (начало формирования диастеренового горизонта) трансгрессия продолжала развиваться, отдалялись источники сноса терригенного материала, количество ОВ в осадках бассейна возросло, изменился его тип и состав биометок. Нижняя граница этого горизонта достаточно резко выражена. В его нижней части (первый диастереновый подгоризонт) преобладают диастерены и 4-метилдиастерены среди циклических углеводородов. В органическом веществе стал легче изотопный состав углерода, а количество основных изопреноидов пристана ($i-C_{19}$) и фитана ($i-C_{20}$) в 4—5 раз превысил количество рядом элюирующихся n -алканов ($n-C_{17}$ и $n-C_{18}$). Все это свидетельствует о резко возросшей продуктивности фитопланктона. Эти характеристики особенно хорошо проявлены в нижнем подгоризонте, где в палинологических ассоциациях доминирует микрофитопланктон. В ароматических фракциях идентифицированы близкие по структуре токоферолам метилтриметил-

тридецилхроманы (МТТХ), которые преобладают над всеми другими индивидуальными компонентами. Предполагается значительная роль в их образовании хлорофилла празинофитов. В первом диастереновом подгоризонте также отмечается максимальное количество $C_{орг}$, в его составе увеличивается «морская» составляющая. Среди терпеноидов идентифицированы структуры с двойной связью: неогоп-13(18)-ены — продукты жизнедеятельности метанотрофных бактерий, которые хорошо переносят застойные обстановки и часто бывают причиной их образования в придонных слоях из-за интенсивной переработки обильной органики. Высокая продуктивность фитопланктона способствовала образованию таких условий в поздневолжское время и в начале берриаса, что нашло свое отражение в сообществах микробентоса. Ассоциации фораминифер здесь часто характеризуются крайне низким таксономическим разнообразием при очень высокой плотности популяций. Выше по разрезу обстановки постепенно меняются. Во втором диастереновом подгоризонте последовательно снижаются концентрации диастеренов и хроманов, возрастают — терпанов, что отражает постепенный переход к последнему, гопановому горизонту.

Гопановый горизонт (нижний валанжин) по своим характеристикам близок к терпановому. Он практически нацело лишен диастеренов и хроманов. Так же, как и в нижнем горизонте, среди полициклических биометок преобладают гопаны и трицикланы. Неогоп-13(18)-ены отсутствуют. Незначительны содержания регулярных стеранов биологической конфигурации. Среди ароматических углеводородов существенная роль отводится бензогопанам и ретену — «индикатору» смол хвойных растений. Количество $C_{орг}$ сокращается, в его составе увеличивается количество показателей континентального генезиса. Формирование этого горизонта связано с регрессивным этапом развития палеобассейна, который хорошо реконструируется по микропалеонтологическим и палинологическим данным. Сообщества фораминифер становятся нестабильными, отмечается частое чередование доминирующих таксонов. В ряде случаев сообщества состоят только из теплолюбивых известковистых форм. В палинологических ассоциациях здесь снова преобладают наземные палиноморфы с обильными спорами циатейных и диптерисовых папоротников и небольшим количеством пыльцы хвойных.

Результаты комплексных исследований биогеохимии и микрофоссилий рассматриваемого разреза вполне однозначно свидетельствуют, что в интервале волжский ярус—нижний берриас сформировалась толща с хорошими нефтематеринскими свойствами, но весьма слабо преобразованная в постседиментационный этап развития бассейна. Вместе с тем перспективы нефтегазоносности юрско-меловых отложений, погруженных на шельфе моря Лаптевых под толщу кайнозойских осадков, представляются достаточно высокими.

Авторы искренне признательны А.Э. Конторовичу, В.П. Девятову и Б.Н. Шурыгину за конструктивные рекомендации, способствовавшие существенному улучшению рукописи.

Работа выполнялась при поддержке Российского научного фонда (проект № 14-37-00030).

ЛИТЕРАТУРА

Вахрамеев В.А. Палеофлористика, фитогеография и климаты мезозоя // Избранные труды. М., Наука, 1990, с. 270—278.

Ильина В.И. Палинология юры Сибири. М., Наука, 1985, 240 с.

Каширцев В.А., Гайдук В.В., Чалая О.Н., Зуева И.Н. Геохимия биомаркеров и катагенез органического вещества меловых и кайнозойских отложений Индигиро-Зырянского прогиба (Северо-Восточная Якутия) // Геология и геофизика, 2012, т. 53 (8), с. 1027—1039.

Конторович А.Э. Очерки теории нафтидогенеза. Новосибирск, Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2004, 545 с.

Конторович А.Э., Богородская Л.И., Мельникова В.М. Анаэробные превращения органического вещества в древних морских осадках // Изв. АН СССР, Сер. геол., 1974, № 9, с. 112—123.

Неручев С.Г. Эпохи интенсивного накопления планктона в истории Земли и их причины // Микрофоссилии протерозоя и раннего палеозоя СССР. Л., Наука, 1974, с. 36—48.

Никитенко Б.Л. Стратиграфия, палеобиогеография и биофации юры Сибири по микрофауне (фораминиферы и остракоды). Новосибирск, Параллель, 2009, 680 с.

Никитенко Б.Л., Князев В.Г., Лебедева Н.К., Пешевицкая Е.Б., Кутыгин Р.В. Проблемы стратиграфии оксфорда и кимериджа на севере Средней Сибири (разрез полуострова Нордвик) // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (9), с. 1222—1241.

Никитенко Б.Л., Шурыгин В.Н., Князев В.Г., Меледина С.В., Дзюба О.С., Лебедева Н.К., Пешевицкая Е.Б., Глинских Л.А., Горячева А.А., Хафаева С.Н. Стратиграфия юры и мела Анабарского района (Арктическая Сибирь, побережье моря Лаптевых) и бореальный зональный стандарт // Геология и геофизика, 2013, т. 54 (8), с. 1047—1082.

Никитенко Б.Л., Князев В.Г., Пешевицкая Е.Б., Глинских Л.А., Кутыгин Р.В., Алифиров А.С. Высокорастворимая стратиграфия верхней юры побережья моря Лаптевых // Геология и геофизика, 2015а, т. 56 (4), с. 845—872.

Никитенко Б.Л., Князев В.Г., Пещевицкая Е.Б., Глинских Л.А. Верхняя юра побережья моря Лаптевых: межрегиональные корреляции и палеообстановки // Геология и геофизика, 2015б, т. 56 (8), с. 1496—1519.

Пещевицкая Е.Б. Диноцисты и палиностратиграфия нижнего мела Сибири. Новосибирск, Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2010, 230 с.

Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. М., Мир, 1981, 501 с.

Шурыгин Б.Н., Дзюба О.С. Граница юры и мела на севере Сибири и бореально-тетическая корреляция приграничных толщ // Геология и геофизика, 2015, т. 56 (4), с. 830—844.

Шурыгин Б.Н., Никитенко Б.Л., Девятков В.П., Ильина В.И., Меледина С.В., Гайдебурова Е.А., Дзюба О.С., Казаков А.М., Могучева Н.К. Стратиграфия нефтегазоносных бассейнов Сибири. Юрская система. Новосибирск, Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2000, 480 с.

Brassell S.C., Eglinton G., Fu J.M. Biological marker compounds as indicators of the depositional history of the Maoming oil shale // *Org. Geochem.*, 1985, v. 10, p. 927—941.

Dutta S., Bhattacharya S., Raju S.V. Biomarker signatures from Neoproterozoic — Early Cambrian oil, western India // *Org. Geochem.*, 2013, v. 56, p. 68—80.

Eglinton G., Hamilton R.J. Leaf epicuticular waxes // *Science*, 1967, v. 156, p. 1322—35.

Ilyina V.I., Nikitenko B.L., Glinskikh L.A. Foraminifera and dinoflagellate cyst zonation and stratigraphy of the Callovian to Volgian reference section in the Tyumenskaya superdeep well (West Siberia, Russia) / Eds. A.J. Powell, J.B. Riding. Recent developments in applied biostratigraphy. The Micropalaeontological Society, Spec. Issue, 2005, p. 109—144.

Jansonius J., McGregor D.C. Palynology: principals and application. Salt Lake City, Publishers Press, 1996, v. 1, 452 p.

Jarvis I., Carson G.A., Cooper M.K.E., Hart M.B., Leary P.N., Tocher B.A., Horne D., Rosenfeld A. Microfossil assemblages and the Cenomanian-Turonian (Late Cretaceous) oceanic anoxic event // *Cretaceous Res.*, 1988, v. 9, p. 3—103.

Leereveld H. Dinoflagellate cysts from the Lower Cretaceous Rio Argos succession (SE Spain) // LPP Contribution Series, 1995, № 2, p. 1—176.

Li M., Larter S.R., Taylor P., Jones D.M., Bowler B., Bjoray M. Biomarkers or not biomarkers? A new hypothesis for the origin of pristane involving derivation from methyltrimethyltridecylchromans (MTTCs) formed during diagenesis from chlorophyll and alkylphenols // *Org. Geochem.*, 1995, v. 23, p. 159—167.

Lister J.K., Batten D.J. Stratigraphic and palaeoenvironmental distribution of Early Cretaceous dinoflagellate cysts in the Hurlands Farm Borehole, West Sussex, England // *Palaeontographica*, Abt. B, 1988, v. 210, p. 9—89.

Nikitenko B.L., Pestchevitskaya E.B., Lebedeva N.K., Ilyina V.I. Micropalaeontological and palynological analyses across the Jurassic-Cretaceous boundary on Nordvik Peninsular, Northeast Siberia // *Newslett. Stratigr.*, 2008, v. 42, № 3, p. 181—222.

Otto A., Simoneit D.R.T. Chemosystematics and diagenesis of terpenoids in fossil conifer species and sediment from the Eocene Zeitz formation, Saxony, Germany // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2001, v. 65, p. 1715—1728.

Peakman T.M., Maxwell J.R. Early pathway of steroid alkenes // *Adv. Org. Geochem.*, 1987, v. 13, p. 583—592.

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

Petrov A., Vorobieva N., Zemskova Z. Sterenes and triterpenes in brown coals // *Org. Geochem.*, 1985, v. 8, p. 269—273.

Prauss M., Riegel W. Evidence from phytoplankton associations for causes of black-shale formation in epicontinental seas // *N. Jb. Geol. Paläontol. Monatsh.*, 1989, H. 11, p. 671—682.

Sinninghe Damste J.S., Kock-van Dalen A.C., de Leeuw J.W., Schenck P.A., Guoying S., Brassell S.C. The identification of mono-, di- and trimethyl-2-methyl-2-(4,8,12-trimethyltridecyl) chromans and their occurrence in the geosphere // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1987, v. 51, p. 2393—2400.

Srivastava S.K. The fossil pollen genus *Classopollis* // *Lethaia*, 1975, v. 9, p. 437—357.

Tyson R.V. Sedimentary organic matter: organic facies and palynofacies. London, Chapman and Hall, 1995, 615 p.

Volkman J.K., Zhang Z., Xie X., Qin J., Borjigin T. Biomarker evidence for *Botryococcus* and a methane cycle in Eocene Huadian oil shale, NE China // *Org. Geochem.*, 2015, v. 78, p. 121—134.