

РАСПРОСТРАНЕНИЕ АНОКСИЧНЫХ УСЛОВИЙ В ФОТИЧЕСКОМ СЛОЕ БАСЕЙНА СЕДИМЕНТАЦИИ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ДОМАНИКОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ СЕВЕРНЫХ И ЦЕНТРАЛЬНЫХ РАЙОНОВ ВОЛГО-УРАЛЬСКОГО НГБ

© 2020 г. М. Б. Смирнов^{а, *}, Н. П. Фадеева^{б, **}, Е. Н. Полудеткина^{б, ***}

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Ленинский пр. д. 29, Москва, 119991 Россия

^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова Геологический факультет, Ленинские горы д. 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: m1952s@yandex.ru

**e-mail: fadeeva_nataly@mail.ru

***e-mail: poludetkinaelena@mail.ru

Поступила в редакцию 25.02.2019 г.

После доработки 18.06.2019 г.

Принята к публикации 05.07.2019 г.

Рассмотрен состав соединений — свидетелей аноксии в фотическом слое бассейна седиментации в образцах из отложений верхнего девона (саргаевский, семилукский и мендымский горизонты, фаменский ярус), относящихся к доманиковой формации, широко распространенной на территории Волго-Уральского бассейна. Изучен разрез север–юг, охватывающий северный и центральный районы Волго-Урала. Показано наличие сероводородного заражения фотического слоя на большей части изученной территории. Для семилукского времени граница сероводородного заражения проходила в средней части прибортовой зоны Мухано-Ероховского прогиба; наибольшей мощности оно достигало в северной части региона. В этой же части мощное постоянное сероводородное заражение зафиксировано в пашийское и саргаевское время. В зоне Мухано-Ероховского прогиба в мендымское и фаменское время наблюдается сильное изменение обстановки: от мощного постоянного заражения до полного его отсутствия. Показано, что изменения содержания свидетелей аноксии в пробах Камско-Бельской впадины и Южно-Татарского свода вызваны именно вариацией мощности зараженного слоя. Установлено, что в целом процессы полного гидрирования исходных полиенов преобладают над процессами циклизации для отложений доманикового типа во всем изученном регионе. Обнаружено, что отношение суммарного содержания во фракции ароматических соединений алкилбензолов к общему содержанию продуктов полного гидрирования исходных полиенов для ОВ отложений доманикового типа изученных районов не зависят от зрелости ОВ. Предложено объяснение этого факта.

Ключевые слова: Волго-Уральский бассейн, Южно-Татарский свод, свидетели аноксии, доманиковая формация, нефтематеринские отложения

DOI: 10.31857/S0016752520030103

Карбонатные, кремнисто-карбонатные и карбонатно-кремнистые отложения доманикового типа широко распространены в пределах Волго-Уральского и Тимано-Печорского нефтегазоносных бассейнов (НГБ). В силу их обогащенности органическим веществом (ОВ) их традиционно рассматривают как один из основных нефтематеринских комплексов этих регионов. При этом несмотря на очевидную важность для Волго-Уральского НГБ до последнего времени о составе ОВ этого типа пород была опубликована единственная работа (Гордадзе, Тихомиров, 2007), в кото-

рой приведены данные о насыщенных биомаркерах 3-х проб семилукского горизонта и 5-ти проб известняков фаменского яруса. Ароматические компоненты ОВ изучены не были. Следует отметить, что состав ОВ отложений верхнего девона Тимано-Печорского НГБ изучен намного лучше (Бушнев, 2002; Бушнев, 2009; Бушнев, Бурдельная, 2015; Бушнев и др., 2016; Бушнев и др., 2017).

Вместе с тем, первый опыт изучения состава фракций ароматических соединений из отложений семилукского и саргаевского горизонтов

Тлянчи-Тамакской площади, расположенной в северной части Южно-Татарского свода показал значимость анализа этих групп соединений. Во всех пробах были найдены высокие концентрации многочисленной группы весьма важных для геохимии соединений — свидетелей аноксии в фотическом слое бассейна седиментации (Полудеткина и др., 2017). То есть вещество отлагалось в условиях постоянной аноксии в фотическом слое бассейна седиментации при достаточно большой мощности зараженного сероводородом слоя воды. Установление таких особых условий формирования ОВ представляется весьма существенным хотя бы с точки зрения возможных путей и скорости его преобразования. Для Тимано-Печорского НГБ наличие сероводородного заражения фотического слоя при формировании отложений доманика было продемонстрировано в серии работ (Бушнев, 2002; Бушнев, 2009; Бушнев и др., 2016; Бушнев и др., 2017). Тем самым возникает естественный вопрос: насколько широко было распространено это заражение в пределах Волго-Урала при формировании осадков доманикового типа? И в каких зонах и какие периоды времени оно было постоянным и достаточно мощным, а где и когда — маломощным и/или эпизодическим?

Настоящая работа посвящена ответу на перечисленные вопросы, а также ряда других, обсуждаемых в связи с составом свидетелей аноксии в фотическом слое (Koortmans et al., 1996; Clifford et al., 1998) для северных и центральных районов Волго-Уральского НГБ на основании данных о составе фракций ароматических соединений ОВ из отложений доманикового типа ряда площадей Камско-Бельской впадины, Южно-Татарского свода и Муханово-Ероховского прогиба.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хлороформный битумоид А экстрагировали из породы, дробленной до порошка размером 0.25 мм, хлороформом в аппарате Сокслета в течение не менее 120 часов. После стандартного осаждения асфальтенов гексаном, полученные мальтены были разделены на силикагеле (Merck), импрегнированном AgNO_3 . При выделении фракции насыщенных углеводородов элюент — гексан, ароматических соединений — толуол.

Масс-спектральный анализ проводили на хромато-масс-спектрометре Thermo Focus DSQ II. Использована капиллярная колонка НР-5, длина 15 м, внутренний диаметр 0.25 мм, толщина фазы 0.25 мкм, газ-носитель—гелий. Режим работы: температура инжектора 300°C, начальная температура термостата хроматографа — 70°C, нагрев со скоростью 2°C/мин до 310°C, далее — изотерма в течении 20 мин; режим работы масс-спектрометра: энергия ионизации 70 эВ, температура источ-

ника 250°C, сканирование в диапазоне 10–650 Да со скоростью 1.0 скан/с, разрешение единичное по всему диапазону масс.

Методика идентификации соединений — свидетелей аноксии опиралась на данные (Koortmans et al., 1996; Clifford et al., 1998) и описана в (Полудеткина и др., 2017; Смирнов, Полудеткина, 2018а). Основные характеристические ионы: $m/z = 133, 134, 235, 237, 287, 169, 183, 209, 210, 223, 274$. Хроматограммы, построенные по этим ионам, приведены на рис. 1, 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Образцы, из которых выделены изученные фракции ароматических соединений в целом те же, для которых ранее изучен состав насыщенных биомаркеров (Смирнов и др., 2018). Они отобраны на 11 площадях (16 скважин), общее число образцов 93 (рис. 3, табл. 1). Большинство скважин приурочено к Южно-Татарскому своду (его северной, северо-восточной и центральной частям), одна — в Камско-Бельской впадине; остальные располагаются в бортовом склоне и в центре Муханово-Ероховского прогиба, являющегося частью Камско-Кинельской системы прогибов, наложенных на восточную часть Мелекесской впадины. В целом можно говорить о изученном разрезе север—юг, охватывающем северный и центральный районы Волго-Урала. Основная часть проб — из отложений семилукского горизонта; для отдельных площадей получены данные для саргаевского и пашийского горизонта. На трех площадях Муханово-Ероховского прогиба представлены пробы мендымского горизонта и фаменского яруса.

На основной части изученной территории (Камско-Бельская впадина, Южно-Татарский свод) ОВ пород верхнего девона относительно слабо катагенетически преобразовано (градации катагенеза ПК, МК₁). Только в Муханово-Ероховском прогибе оно находится на градациях МК₂-МК₃, а в районе Пешковских скважин — МК₄ и более (Fadeeva et al., 2015). Данные о составе насыщенных биомаркеров приведены в (Смирнов и др., 2018). Таким образом, изученные отложения охватывают весь разрез доманикового комплекса (саргай-фамен) и подстилающих его кыновско-пашийских отложений, катагенез которых изменяется в широком диапазоне — от зоны незрелого ОВ до главных зон нефте- и газообразования.

Полный список идентифицированных соединений приведен на рис. 4 (всего — 63 вещества, хотя компоненты с нафталиновыми циклами обнаружены лишь в отдельных образцах). В соответствии с приведенных в (Koortman et al., 1996; Clifford et al., 1998) схемами вероятного образова-

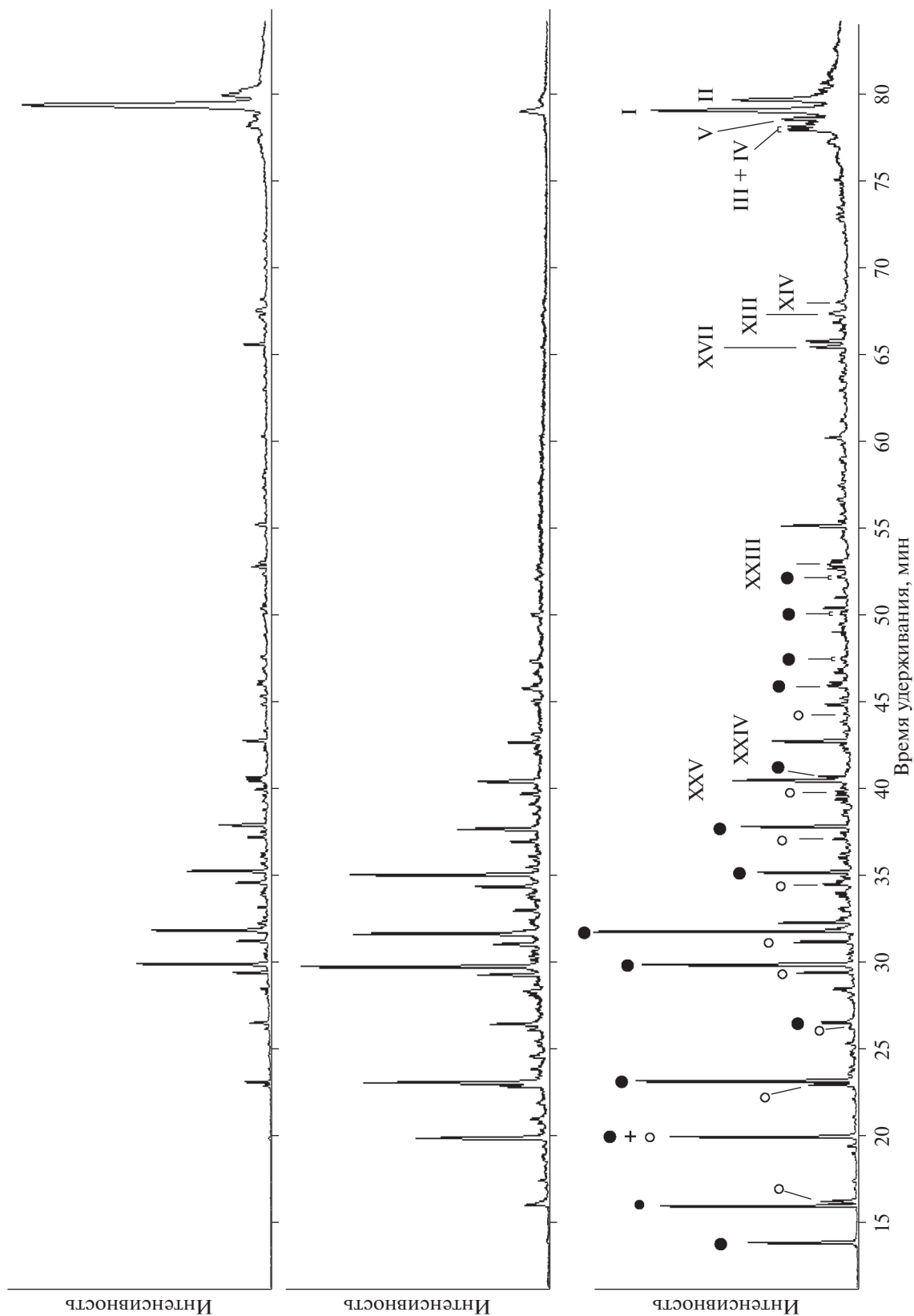


Рис. 1. Типичные хроматограммы, построенные по характеристическим ионам $m/z = 133 + 134$. Нижняя – содержание свидетелей аноксии 5.5 мас. % $K_{\text{дес}} = 3.3$, средняя – соответственно, 1.2 мас. % и 22, верхняя – 3.5 мас. % и 0.9. Залитыми кругами отмечены бензолы XXVIII, незалитыми – бензолы XXIX. Нумерация остальных пиков соответствует приведенной на рис. 4.

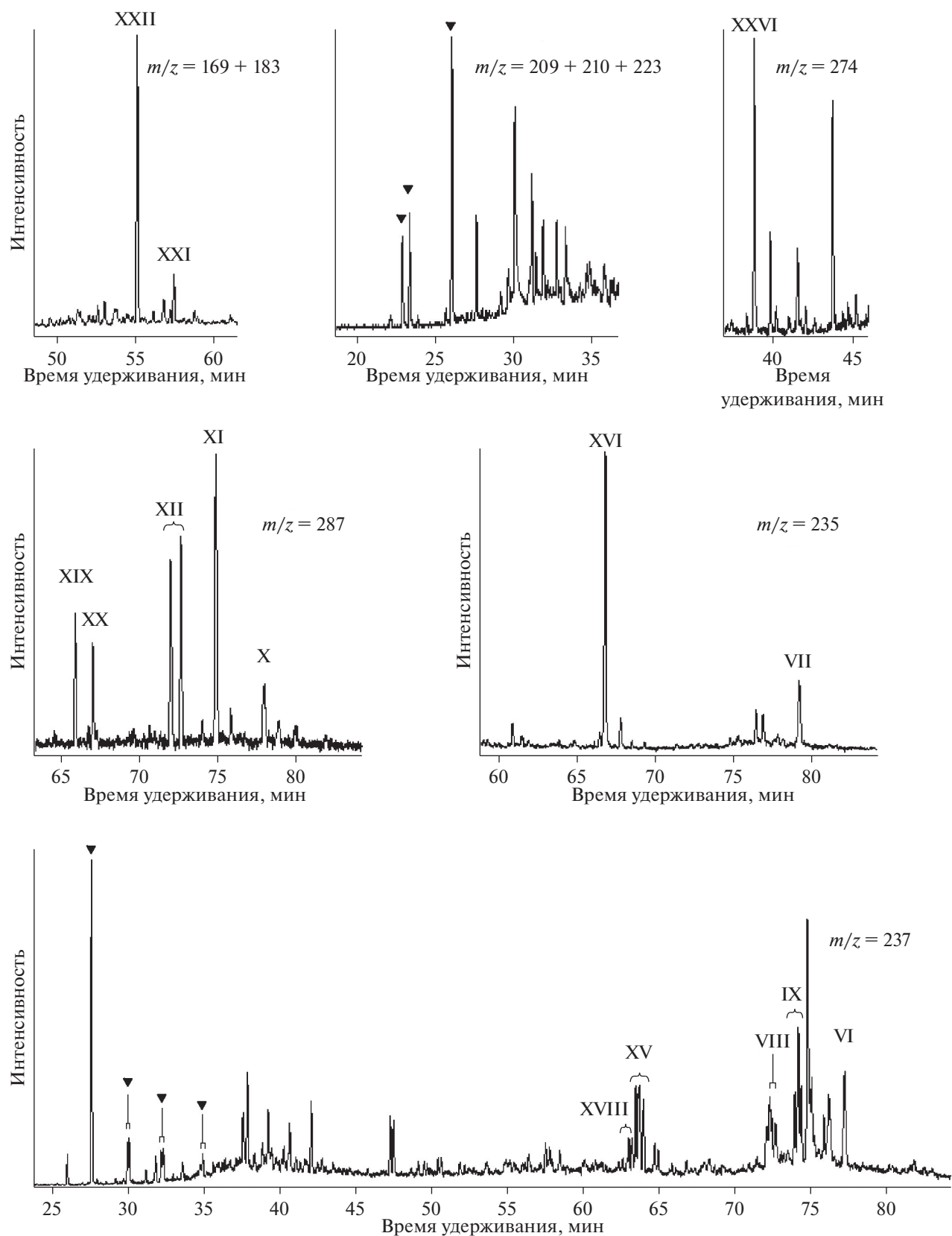


Рис. 2. Хроматограммы, построенные по характеристическим ионам с $m/z = 169, 183, 209, 223, 235, 237, 287$. Нумерация пиков соответствует приведенной на рис. 4. Залитым треугольником отмечены пики бифенилов XXVII.

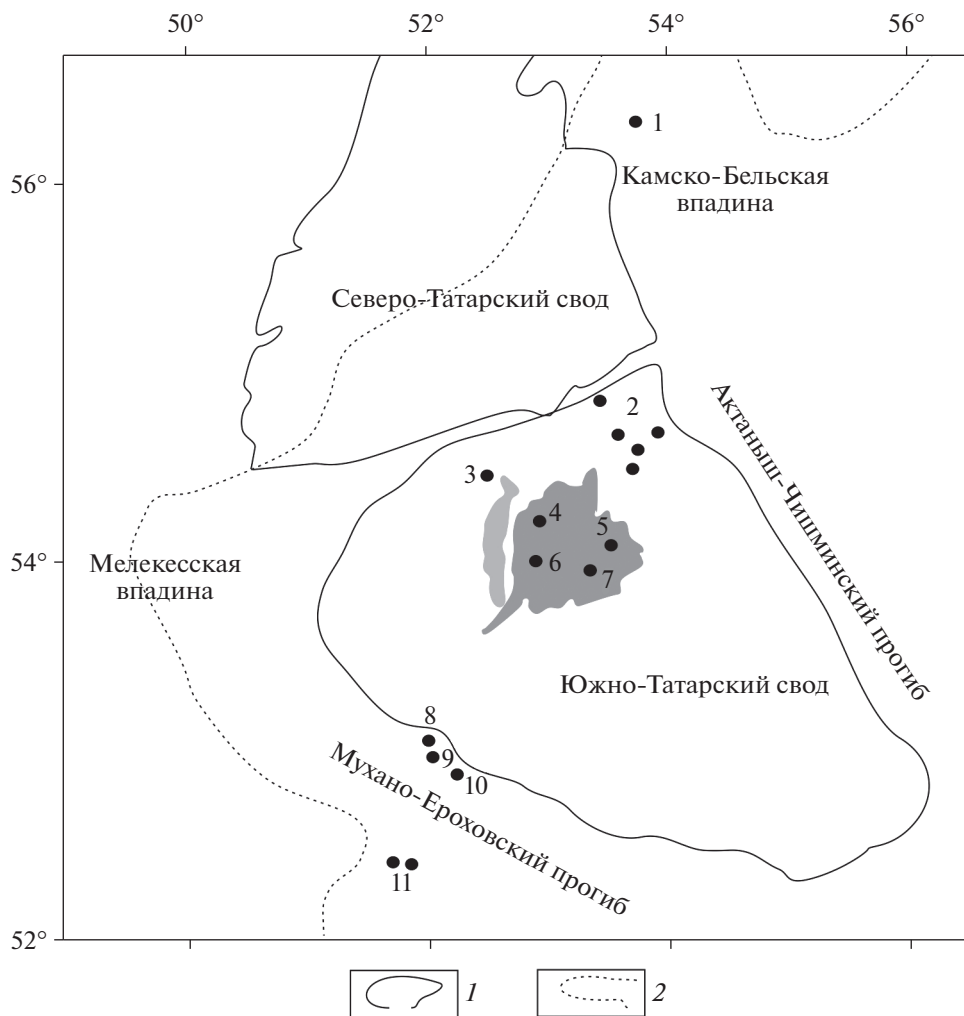


Рис. 3. Схема размещения изученных площадей. Числами 1–11 обозначены перечисленные в табл. 1 площади. Границы: 1 – тектонических элементов, 2 – распространения доманиковых отложений.

ния все они при количественном анализе сгруппированы следующим образом:

- группа 1 – продукты гидрирования исходных полиеновых соединений I, II;
- группа 2 – прочие компоненты C₄₀ – продукты циклизации в диагенезе с частичным гидрированием исходных (III – XII);
- группа 3 – соединения C₃₂ и C₃₃ – продукты, образовавшиеся в диагенезе путем элиминирования толуола или ксилолов из компонентов группы 2 (XIII – XX);
- группа 4 – компоненты C₁₉–C₂₆ – продукты более глубокой деструкции в диагенезе (XXI–XXVI);
- группа 5 – ряд бифенилов XXVII;
- группа 6 – 2,3,6-Me₃-замещенные алкилбензолы XXVIII;
- группа 7 – 3,4,5-Me₃-замещенные алкилбензолы XXIX.

Обобщенные результаты определения каждой из перечисленных групп для каждой площади приведены в таблице 2. В ней же представлены

- общее содержание компонентов – свидетелей аноксии в фотическом слое бассейна седиментации во фракциях ароматических соединений;
- отношения суммарного содержания алкилбензолов XXVIII и XXIX к общему содержанию продуктов гидрирования исходных полиеновых соединений I, II – параметр, предложенный в (Koorman et al., 1996, Clifford et al., 1998) как показатель зрелости ОБ;
- процент от всех свидетелей аноксии, приходящийся на продукты реакций циклизации исходных полиеновых структур III–XXVII.

Последнюю величину рассматривали, чтобы оценить соотношение между глубиной протекающего процесса циклизации исходных и их полного гидрирования в диагенезе (продукты полного

Таблица 1. Список изученных площадей с общей характеристикой проб

№ на рис. 3	Площадь	Скв.	Глубина, м	Возраст, горизонт	Порода	Количество образцов	
1	Есене́йская	117	2077–2090	Семилу́кский	Карбонатные, кремнистые, смешанные*	9	
2	Тлянчи-Тамакская	300	2012–2015	Пашийский	Кремнисто-карбонатные	5	
			1675–1689	Семилу́кский	Карбонатные, кремнистые, смешанные	7	
			1704–1705	Саргаевский	Карбонатные	2	
			859	1626–1630	Семилу́кский	Карбонатные, кремнистые, смешанные	6
			839	1656–1630	Семилу́кский	Карбонатные, кремнистые, смешанные	3
			139	Н.д.	Семилу́кский	Кремнистые	1
3	Бухарская	750	852	Н.д.	Менды́м	Кремнисто-карбонатные	1
			Н.д.	Семилу́кский	Карбонатные, кремнистые, смешанные	9	
4	Березовская	32941	1707–1726	Семилу́кский	Карбонатные, кремнистые, смешанные	9	
5	Азнакаевская	23294	1688–1701	Семилу́кский	Карбонатные, кремнисто-карбонатные	7	
6	Минибаевская	20335	1743–1748	Семилу́кский	Смешанные	1	
7	Восточно-Лениногорская	28951	1620–1628	Семилу́кский	Смешанные	2	
8	Малогосвицкая	220	3231–3248	Семилу́кский	Карбонатно-кремнистые, карбонатные	6	
9	Скифская	160	3052–3077	Фамен	Известняки	4	
			3108–3114	Менды́м	Смешанные	4	
10	Сударовская	170	3004–3018	Фамен	Смешанные, известняки	3	
			3048–3053	Менды́м	Смешанные, известняки	2	
11	Пешковская	42	3609–3622	Фамен	Смешанные, кремнистые	5	
			3623–3626	Менды́м	Смешанные	2	
			41	3856–3872	Семилу́кский	Карбонатные, кремнистые, смешанные	5

Примечание. “Смешанные” – карбонатно-кремнистые, кремнисто-карбонатные.

гидрирования – группы 1, 6 и 7) (Коорман et al., 1996; Полудеткина и др., 2017).

Анализ приведенных в табл. 2 сведений об общем содержании свидетелей аноксии во фракциях ароматических соединений дает следующую картину. В целом в изученном районе вариации их концентрации очень велики (в 500 раз). Наибольшие значения наблюдаются в северной части региона (Есине́йская, Тлянчи-Тамакская площади). Для ОВ семилу́кского горизонта медианы достоверно уменьшаются с севера на юг в ряду Есине́йская площадь, Тлянчи-Тамакская площадь, остальные площади Южно-Татарского свода и Малогосвицкая площадь, Пешковская площадь. В ОВ семилу́кского горизонта последней (скв. 41)

свидетели аноксии найдены только в одной пробе при крайне низком содержании (0.04%). Следовательно, граница сероводородного заражения в семилу́кское время проходила в средней части прибортовой зоны Мухано-Ероховского прогиба. При этом следует отметить, что, в отличие от площадей Южно-Татарского свода, на Малогосвицкой площади, хотя и только в одной пробе, содержание свидетелей аноксии составляло менее 0.5% (измеренное значение – 0.4%). На Есине́йской площади образцы пашийского горизонта примерно такие же, как и семилу́кского. Относительно ОВ менды́мского горизонта и фаменского яруса получены данные только для Мухано-Ероховского прогиба (Скифская, Сударовская, Пеш-

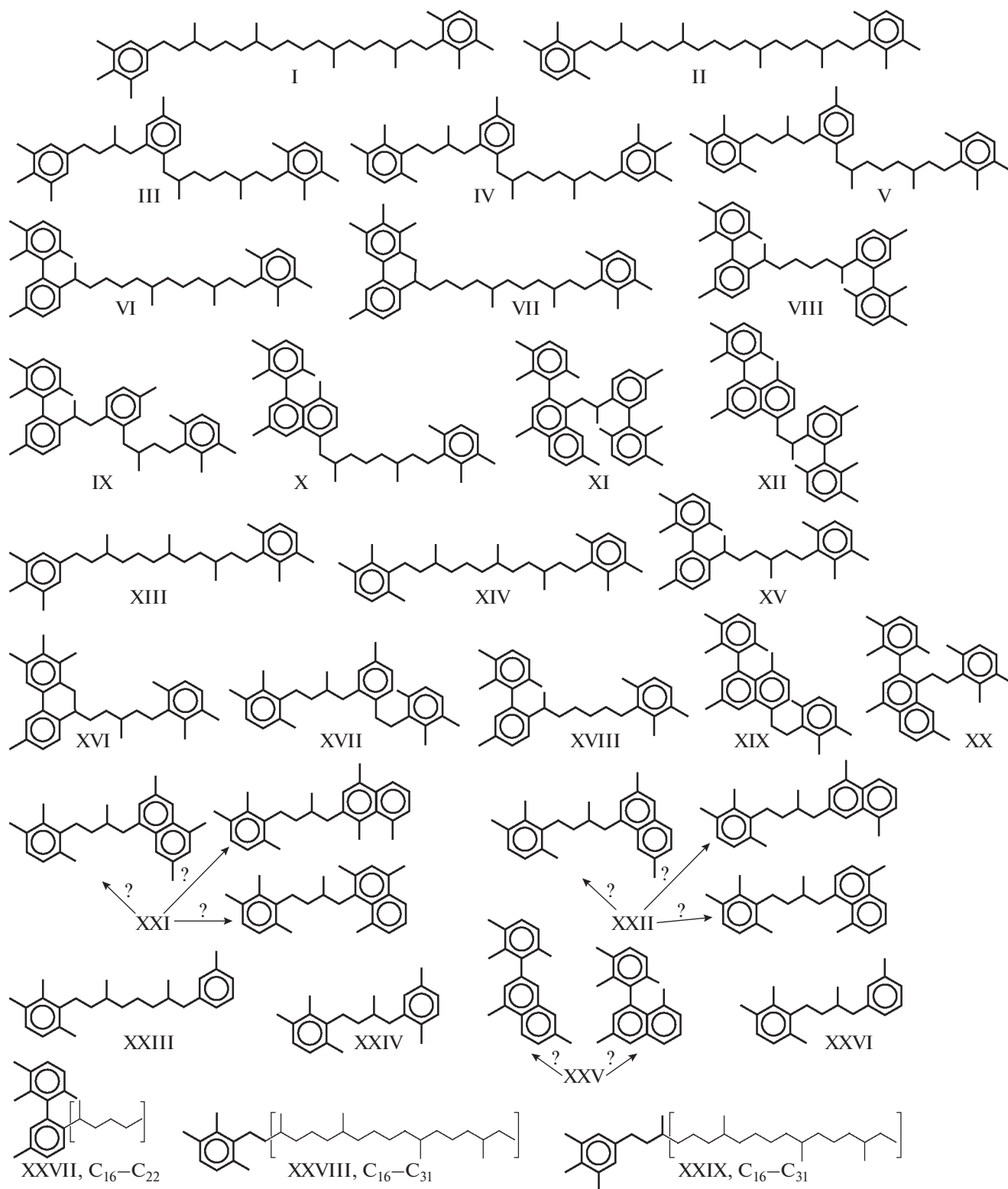


Рис. 4. Структуры идентифицированных соединений – свидетелей аноксии в фотическом слое.

ковская площади). Из 6 проб мандыма близко расположенных Скифской и Сударовской площадей в одной концентрации свидетелей аноксии весьма высока (6.7%, Сударовская площадь), в

двух умеренная (1.2 и 2.3%, соответственно, Сударовская и Скифская площадь) и в трех пробах Скифской площади – еще на порядок меньше (0.14–0.21%). На Пешковской площади в одной

Таблица 2. Усредненные характеристики содержания компонентов – свидетелей аноксии во фракциях ароматических соединений

Площадь	Возраст	Общее содержание свидетелей аноксии, мас. %	% от суммы свидетелей аноксии						Сумма бензолов/С ₄₀ гидр.	Сумма продуктов циклизации
			С ₄₀ , гидр.	С ₄₀ , проч.	Сумма С ₃₂ , С ₃₃	Сумма С ₂₁ –С ₂₇	Бифенилы XXVII	2,3,6-Ме ₃ -бензолы		
Есиная	D _{3dm}	1.5-9.6 4.7/4.3-7.5	0-10 2.3/1-4	0	1-6 1.6/1-3	1-8 1.8/1.6-2	58-77 73/68-73	17-24 22/20-23	7->1000 40/22-109	2-15 3.4/3-5
Есиная	D _{3psh}	2.7-7.3 3.0/2.8-5.1	0.5-5 4/3-5	0-1 0.9/0-1	1-5 4/3-4	1-1.5 1.2/1.1-1.3	58-65 60/58-61	28-34 30/29-31	16-212 21/16-31	3-7 6.7/4-7
Тлянчи-Тамакская	D _{3dm} , D _{3sr}	1.2-7.6 3.0/2.2-5.2	6-52 21/14-31	0-6 2.3/2-3	3-25 4.3/4-6	0-14 3/2-5	18-65 46/39-55	11-23 19/15-20	0.6-13.8 3.0/1.9-5.0	7-36 13/10-20
Бухарская	D _{3dm}	0.8-3.7 2.0/1.1-2.9	7-32 18/9-24	0.8-4 2.4/1.6-2.4	2.5-7 4.5/4-6	1.2-3 1.8/1.6-2.3	42-62 53/45-57	13-24 20/19-22	1.9-12.3 4.2/2.7-8.5	7-16 11/9-13
Восточно-Лениногорская	D _{3dm}	2.8-3.2	26-45	4.5-4.5	5-7	1.0-2.5	28-38	12-18	0.9-2.1	16-18
Минибавская	D _{3dm}	0.9	7	2.5	6.5	3.5	59	19	10.8	15
Азнакаевская	D _{3dm}	1.2-1.9 1.6/1.4-1.7	4-17 12/10-13	0.6-1.8 1.4/1.2-1.6	3-5 4/3.5-4	2.5-8 4.5/3.5-7.5	51-68 58/57-61	16-20 16.5/16-18	4.2-22 6.3/5.6-7.6	8-15 13/10-14
Березовская	D _{3dm}	1.2-2.7 1.7/1.4-2.4	4-36 15/7-19	1.5-4 2/2-2.5	2.5-7 4.5/4-6	1-9.5 7.5/3-8.5	37-64 50/49-59	15-20 17/16-18	1.6-18 4.4/3.6-11	9-20 16/12-19
Малого-свитская	D _{3dm}	0.5-6.4 1.5/1.3-1.8	0-14 0/0-1	н.п.о.	0-4 1.5/0.5-2	0-3 1.5/0.5-2	61-75 70/67-72	21-33 25/22-28	5.9->300 >90	<0.3-5 4/2-4
Сударовская	D _{3md} , D _{3fm}	0.4-6.7 1.2/0.6-1.5	0-11 0/0-2	н.п.о.	2.5-6 3.5/3-4.5	0-3.5 0.8/0.5-3.5	59-73 66/60-72	18-35 26/21-27	8->300 ~50	4-7 6/5-6
Скифская	D _{3fm}	0.3-1.8 1.4/1.2-1.6	0-0.6 0/0-0	н.п.о.	0-3 0.5/0-1	0.3-7 2/0.5-4	70-75 72/71-73	18-27 25/23-26	>100->200	0.3-10 2.5/0.5-5
Скифская	D _{3md}	0.1-2.3 0.2/0.2-0.2	1-7 1.5/1-3	н.п.о.	2-8 3.5/3-3.5	2.5-9 6/4-7.5	64-65 64.5/64-65	22-24 23/22-23	12-115 66/43-87	6-12 10/9-11
Пешковская, скв. 41	D _{3dm}	≤0.02-≤0.1	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.
Пешковская, скв. 42	D _{3md} , D _{3fm}	<0.02-0.7 <0.02	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.

Примечания. Над чертой – наибольшее и наименьшее значения; под чертой медиана (выделена жирным шрифтом) и границы, в которые укладывается 50% значений. Н.п.о. – ниже предела обнаружения; н.д. – нет данных.

пробе свидетели аноксии не найдены ($<0.02\%$), во второй их 0.4% . В ОВ фаменского яруса Скифской и Сударовской площадей вариации состава по этому параметру на порядок меньше: в четырех пробах содержание — от 1.2 до 1.8% , еще в трех — 0.3 – 0.6% . На Пешковской площади из пяти проб четыре не содержат свидетелей аноксии (предел обнаружения 0.02%). В одной пробе их 0.7% . То есть в этой зоне в отдельные интервалы времени имелось значительное сероводородное заражение фотического слоя, тогда как в другие оно охватывало узкий слой воды либо было эпизодическим, или отсутствовало. Из сравнения этих величин с полученными для нефтей Татарстана (Смирнов и др., 2019) следует, что доманиковые отложения центральной части Мухано-Ероховского прогиба следует исключить из списка возможных нефте-материнских пород нефтей этого региона.

Вариации суммарного содержания свидетелей аноксии при их в целом высокой концентрации могут быть связаны либо с изменением мощности зараженного слоя, либо с изменением его продуктивности (в обоих случаях зависимость прямая: увеличение мощности/продуктивности приводит к росту концентрации), либо с изменением продуктивности не зараженного сероводородом слоя (зависимость обратная). В случае низких концентраций добавляется еще одна возможность — изменение длительности интервалов времени, в течение которых заражение имело и не имело места. Разница между крайними значениями концентраций, которые следует рассматривать как высокие (условно — от $\sim 1.5\%$, то есть такие, когда доля ОВ, сформированная в зараженной зоне, значительна (Полудеткина и др., 2017)) в изученных пробах примерно семикратная. Тогда если наблюдаемые вариации концентрации свидетелей аноксии обусловлены изменением продуктивности, то должна фиксироваться значимая корреляция между этой концентрацией и $S_{орг}$ (положительная при вариации продуктивности зараженного слоя и отрицательная — для не зараженного). Однако этого не наблюдается при примерно стократной разнице по величине $S_{орг}$. Следовательно, изменения содержания свидетелей аноксии в пробах Камско-Бельской впадины и Южно-Татарского свода вызваны вариацией мощности зараженного слоя. Для Скифской, Сударовской и Пешковской площадей можно предположить также влияние длительности перерывов существования сероводородного заражения, когда на Пешковской площади в интервале времени от семилукского до фаменского заражение появлялось лишь эпизодически и оставалось относительно маломощным.

Из сопоставления полученных данных с результатами (Бушнев, 2002; Бушнев, 2009; Бушнев и др., 2016) следует, что сероводородное зараже-

ние фотического слоя было широко распространено не только в доманиковом море Тимано-Печорского региона, но и в северной и центральной части Волго-Урала.

В целом разница между образцами по доле соединений — продуктов циклизации полиенов от общего содержания свидетелей аноксии более чем стократная (от <0.3 до 36% , табл. 2). При этом четко фиксируется разница между ОВ Южно-Татарского свода и Мухано-Ероховского прогиба + Камско-Бельской впадины. Среди проб Южно-Татарского свода лишь в трех эта доля менее 8% (минимум 7%). Интервал значений для основной части образцов (83%) невелик — 8 – 20% . На Есиной площади только в одной пробе из самой нижней части семилукского горизонта на долю продуктов циклизации приходится почти 15% . Во всех остальных образцах и в отложениях семилукского, и пашийского горизонтов они составляют от 2.5 до 7.5% . Наиболее пестрая картина наблюдается в пробах из прибортовой зоны Мухано-Ероховского прогиба. Наибольшие величины найдены в ОВ Скифской площади мендымского горизонта: 6% , два образца по 10.5 и 12.5% . Для Сударовской и основной части проб Малогосвитской площадей эти величины — 4 – 7% , хотя в одном образце Малогосвитской площади с общим содержанием свидетелей аноксии 1.3% они не найдены (предел обнаружения $\sim 0.3\%$). Самый большой разброс в пределах одновозрастных отложений одной скважины наблюдается для ОВ фаменского яруса Скифской площади: 10 , 5 , 0.5 и 0.3% .

Из приведенных данных следует, что в целом процессы полного гидрирования исходных полиенов преобладают над процессами циклизации для отложений доманикового типа во всем изученном регионе. При этом в пределах Южно-Татарского свода процессы циклизации в заметной степени конкурируют с процессами полного гидрирования, обеспечивая в среднем около 15% продуктов реакций. Для ОВ Камско-Бельской впадины и Мухано-Ероховского прогиба за исключением мендымского горизонта Скифской площади процессы полного гидрирования безусловно доминируют, так что как правило, на долю продуктов циклизации приходится не более 5% свидетелей аноксии. Образцы мендымского горизонта Скифской площади в этом плане занимают промежуточное положение.

Теоретически величина $K_{дес}$, равная отношению суммарного содержания во фракции алкилбензолов XXVIII и XXIX к общему содержанию продуктов полного гидрирования исходных полиенов I и II, может изменяться в очень широких пределах. Для образцов с общим содержанием свидетелей аноксии более 1% с учетом чувствительности метода ГХ-МС и обычного уровня интенсивности малых пиков, на фоне которых иден-

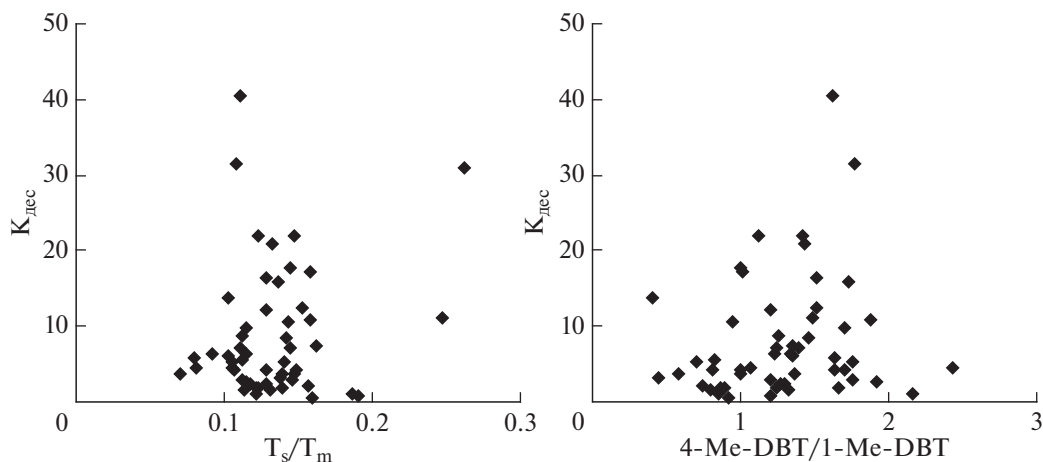


Рис. 5. Зависимость между $K_{\text{дес}}$ (при $K_{\text{дес}} < 50$) и другими параметрами зрелости для проб Южно-Татарского свода и Камско-Бельской впадины.

тификация целевых компонентов становится затруднительной, наблюдаемый интервал значений $K_{\text{дес}}$ — ~ 0.05 – 1000 . В изученных пробах наименьшее значение составило 0.6 , наибольшее — >1000 (табл. 2).

Ранее (Koopmans et al., 1996; Clifford et al., 1998) параметр $K_{\text{дес}}$ было предложено рассматривать как величину, отражающую зрелость ОВ: чем больше степень деструкции алкильной цепи и, следовательно, больше алкилбензолов и меньше бициклоароматических соединений C_{40} , тем больше зрелость и тем больше $K_{\text{дес}}$. Подтверждением послужили положительные корреляции $K_{\text{дес}}$ и иных распространенных параметров, по которым стандартно определяют зрелость ОВ. Однако из полученных в настоящей работе результатов следует, что в общем случае величина $K_{\text{дес}}$ не зависит от зрелости ОВ. Так, в пробах Есиной площади эта величина меняется от 7.1 до >1000 . Значения стандартных параметров зрелости для первой из них: $T_s/T_m = 0.11$, $4\text{-Me-DBT}/1\text{-Me-DBT} = 1.4$, для второй — практически такие же: $T_s/T_m = 0.12$, $4\text{-Me-DBT}/1\text{-Me-DBT} = 1.7$. Для образца с Тлянчи-Тамакской площади, в котором зафиксировано наименьшее среди всех изученных проб значение $K_{\text{дес}}$ (0.6) $T_s/T_m = 0.16$, $4\text{-Me-DBT}/1\text{-Me-DBT} = 0.9$. В целом же, если рассматривать только образца с площадей Южно-Татарского свода и Камско-Бельской впадины, где везде наблюдается высокая концентрация свидетелей аноксии, и даже отбросить наибольшие значения $K_{\text{дес}}$, корреляция между $K_{\text{дес}}$ и T_s/T_m отсутствует. Аналогичная картина наблюдается для зависимости $K_{\text{дес}}$ от $4\text{-Me-DBT}/1\text{-Me-DBT}$ (рис. 5).

Объяснение полученным результатам следует из анализа возможных путей образования алкилбензолов — свидетелей аноксии (XXVIII, XXIX).

Так, наблюдаемые в ОВ пород и в нефтях молекулярно-массовые распределения этих компонентов (Koopmans et al., 1996; Clifford et al., 1998; Бушнев, 2002; Бушнев, 2009; Бушнев и др., 2016; Бушнев и др., 2017; Смирнов, Полудеткина, 2018б) не могут быть продуктами обычного крекинга насыщенных исходных I и II. Причина — общеизвестный факт, что в ароматических соединениях с многоатомным алкильным заместителем ароматического цикла энергия разрыва С–С-связи алкильной цепи в бета-положении к ароматической системе существенно меньше, чем прочих, удаленных от этой системы С–С-связей. Так что при термическом крекинге I или II не менее 99% всех продуктов будет приходиться на 2 (или 3) соединения, получающихся при разрыве этой бета-связи: алкилбензол C_{30} и соответствующий тетразамещенный бензол (для I — бензолы). При термокаталитическом крекинге, как известно, рвется альфа-связь к бензольному циклу с образованием компонентов C_{31} и триметилзамещенных бензолов. Но ни в одном образце, включая все, описанные в литературе, доминирования компоненты C_{30} или C_{31} в ряду XXVIII, XXIX не наблюдалось. Наоборот, доля этих соединений в общей массе рассматриваемых алкилбензолов мала. Так, для изученных проб типичное молекулярно-массовое распределение присутствующих в наибольшей концентрации соединений XXVIII приведено на рис. 6. Если же полагать, что причиной такой малой концентрации C_{30} и C_{31} является последующая деструкция их цепи на второй стадии крекинга, то в силу той же причины безусловно доминирующими продуктами при этом будут изопреноид C_{20} (кроцетан) и, опять же, тетразамещенный бензол или нерегулярный изопреноид C_{22} и тризамещенный бензол. Получить же 2% и более на фракцию ароматических соединений на-

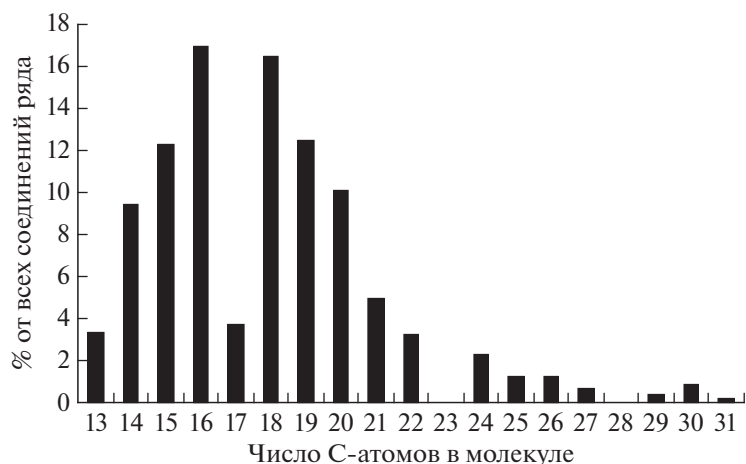


Рис. 6. Молекулярно-массовое распределение алкилбензолов - свидетелей аноксии XXVIII.

блюдаемых как основные компоненты рядов XXVIII, XXIX C_{16} – C_{22} невозможно. Кроме того, если в полученных фракциях ОВ пород соединения до C_{13} отсутствовали, то для нефтей, где можно наблюдать ряды начиная с C_9 – C_{10} ни разу не было зафиксировано повышенное содержание соответствующих тетра- или тризамещенных бензолов (Смирнов и др., 2019). Хотя, чтобы получить измеренные в работе концентрации свидетелей аноксии – алкилбензолов, содержание этих бензолов должно быть ураганным.

Таким образом, из наблюдаемого молекулярно-массового распределения алкилбензолов – свидетелей аноксии следует, что при их образовании распад по бета- и альфа-связи к бензольным циклам практически блокирован. В принципе это может быть обусловлено либо стерическими факторами, либо тем, что деструкция алкильных цепей идет на стадиях, когда двойные связи не полностью гидрированы и в первую очередь сохраняются именно в бета-положении к бензолам вследствие частичного сопряжения со связями ароматических циклов. Далее следует учесть, что значения стандартно используемых для оценки зрелости параметров характеризует глубину протекания реакций кислотной изомеризации. Катализаторы такой изомеризации и катализаторы крекинга разные (хотя, как правило, процессы изомеризации в той или иной степени сопровождаются крекингом и наоборот). Так что возможны как ситуации, когда глубины процессов деструкции и процессов изомеризации окажутся взаимосвязанными, так и случаи, когда в породах соотношения катализаторов и типы их активности меняются произвольным образом и тогда такой связи не будет. То есть, не исключено, что анализ взаимосвязи $K_{дес}$ и стандартных параметров зрелости (T_s/T_m , 4-Ме-ДВТ/1-Ме-ДВТ) поз-

волит получать сведения об особенностях каталитической активности для серии пород.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ общего содержания соединений – свидетелей аноксии показал наличие сероводородного заражения фотического слоя на большей части изученной территории. Для семилукского времени мощность зараженного слоя достоверно уменьшается с севера на юг в ряду Есинойская площадь, Тлянчи-Тамакская площадь, остальные площади Южно-Татарского свода и Малогосвитская площадь, Пешковская площадь. Граница сероводородного заражения проходила в средней части прибортовой зоны Мухано-Ероховского прогиба. В пашийское и саргаевское время в северной части региона зафиксировано мощное постоянное сероводородное заражение (прочие области не изучены). В зоне Мухано-Ероховского прогиба в мендымское и фаменское время наблюдается сильное изменение обстановки. В одни временные интервалы – мощное постоянное заражение, в другие – маломощное и/или эпизодическое, в третьи – полное отсутствие зараженных вод.

Показано, что изменения содержания свидетелей аноксии в пробах Камско-Бельской впадины и Южно-Татарского свода вызваны именно вариацией мощности зараженного слоя, а не иными причинами. Установлено, что в целом процессы полного гидрирования исходных полиенов преобладают над процессами циклизации для отложений доманикового типа во всем изученном регионе. При этом в пределах Южно-Татарского свода процессы циклизации в заметной степени конкурируют с процессами полного гидрирования, обеспечивая в среднем около 15% продуктов реакций. Для ОВ Камско-Бельской впадины и Мухано-Ероховского прогиба за ис-

ключением мендымского горизонта Скифской площади процессы полного гидрирования условно доминируют. Образцы мендымского горизонта Скифской площади в этом плане занимают промежуточное положение. Обнаружено, что отношение суммарного содержания во фракции ароматических соединений алкилбензолов XXVIII и XXIX к общему содержанию продуктов полного гидрирования исходных полиенов I и II для ОВ отложений доманикового типа изученных районов, в отличие от данных, полученных для других регионов (Koopmans et al., 1996; Clifford et al., 1998) не зависят от зрелости ОВ. Предложено объяснение этого факта, исходящее из возможной разницы каталитической активности пород в процессах кислотной изомеризации и крекинга насыщенных цепей. Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бушнев Д.А. (2002) Особенности состава биомаркеров битумоида и продуктов пиролиза керогена отложений верхнего девона Печорского бассейна. *Нефтехимия* **42**(5), 325-339.
- Бушнев Д.А. (2009) Органическое вещество ухтинского доманика. *ДАН* **426**(4), 516-519.
- Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С. (2015) Нефти и органическое вещество позднедевонских отложений Тимано-Печорского бассейна, сопоставление по молекулярным и изотопным данным. *Нефтехимия* **55**(5), 375-382.
- Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Пономаренко Е.С., Зубова (Кирюхина) Т. А. (2016) Аноксия доманикового бассейна Тимано-Печорского региона. *Литология и полезные ископаемые* (4), 329-335.
- Бушнев А.Д., Бурдельная Н.С., Валяева О.В., Деревенникова А.А. (2017) Геохимия нефтей позднего девона Тимано-Печорского бассейна. *Геология и геофизика* (3-4), С. 410-422.
- Гордадзе Г.Н., Тихомиров В.И. (2007) Об источниках нефтей на северо-востоке Татарстана. *Нефтехимия* **47**(6), 422-431.
- Полудеткина Е.Н., Смирнов М.Б., Фадеева Н.П., Козлова Е.В. (2017) Доказательство формирования органического вещества карбонатных отложений верхнего девона Татарского свода в условиях постоянной аноксии в фотическом слое. *Геохимия* (8), 730-740.
- Poludetkina E.N., Smirnov M.B., Fadeeva N.P., Kozlova E.V. (2017) Proof of formation of organic matter in upper devonian carbonate and carbonate-siliceous sediments of the South –Tatar uplift in constant photic layers anoxia. *Geoch. Int.* **55**(8), 726-736.
- Смирнов М.Б., Полудеткина Е.Н. (2018а) Простой способ оценки значимости биопродукции в условиях аноксии в фотическом слое при формировании рассеянного органического вещества пород и нефтей по данным масс-спектрометрии. *Масс-спектрометрия* (2), 93-101.
- Смирнов М.Б., Полудеткина Е.Н. (2018б) Характеристики источников нефтей Ромашкинского месторождения по результатам изучения состава насыщенных и ароматических биомаркеров. *Геохимия* (2), 175-184.
- Smirnov M.B., Poludetkina E.N. (2018b) Characteristics of sources of oils of Romashkino field by composition of saturated and aromatic biomarkers. *Geoch. Int.* **56**(2), 162-170.
- Смирнов М.Б., Фадеева Н.П., Борисов Р.С., Полудеткина Е.Н. (2018) Характеристика органического вещества доманикоидных отложений верхнего девона северных и центральных районов Волго-Урала по составу насыщенных биомаркеров. *Геохимия* (8), 774-790.
- Smirnov M.B., Borisov R.S., Fadeeva N.P., Poludetkina E.N. (2018) The characteristics of the organic matter of the upper Devonian domanik-type deposits in the northern and central regions of the Volga-Ural basin according to saturated biomarkers composition. *Geoch. Int.* **56**(8), 812-827.
- Смирнов М.Б., Полудеткина Е.Н., Фадеева Н.П. (2019) Свидетели аноксии в фотическом слое бассейна седиментации в нефтях Татарстана. *Геохимия* (6), 594-604.
- Smirnov M.B., Poludetkina E.N., Fadeeva N.P. (2019) Anoxia in the photic layer of the sedimentation basin: markers of the oils of Tatarstan. *Geoch. Int.* **57**(6), 635-644.
- Clifford D.J., Clayton J.L., Damste J.S.S. (1998) 2,3,6-/3,4,5-Trimethyl substituted diaryl carotenoid derivatives (Chlorobiacae) in petroleums in the Belorussian Pripyat River Basin. *Org. Geochem.* **29**(5-7), 1253-1267.
- Fadeeva N.P., Kozlova E.V., Poludetkina E.N., Shardanova T.A., Pronina N.V., Stupakova A.V., Kalmykov G.A., Khomyak A.N. (2015) The hydrocarbon generation potential of the domanik formation in the Volga-Ural petroliferous basin. *Moscow University Geology Bulletin.* **70**(6), P. 521-529.
- Koopmans M.P., Koster J., van-Kaam-Peters H.M.E., Kenig F., Schouten S., Hartgers W.A., de Leeuw J.W., Damste J.S.S. (1996) Diagenetic and catagenetic products of isorenieratene: Molecular indicators for photic zone anoxia. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60** (22), 4467-4496.