



Научная статья

Влияние аноксии океана на условия формирования доманиковых отложений

И.Н.Плотникова¹✉, С.Б.Остроухов¹, Н.В.Пронин²¹ Институт прикладных исследований АН Республики Татарстан, Казань, Республика Татарстан, Россия² ООО «РН-БашНИПИнефть», Уфа, Республика Башкортостан, Россия

Как цитировать эту статью: Плотникова И.Н., Остроухов С.Б., Пронин Н.В. Влияние аноксии океана на условия формирования доманиковых отложений // Записки Горного института. 2024. Т. 269. С. 803-814. EDN YORQKB

Аннотация. В статье рассмотрено одно из условий формирования отложений доманиковых фаций на примере территорий Татарстана и Башкортостана. Основной акцент сделан на влияние аноксических условий палеобассейна на формирование высокоуглеродистых толщ. Детальное исследование углеводородного состава доманиковых отложений позволило установить в их составе характерные биомаркеры. Они основываются на составе и строении диагенетических продуктов биологических соединений, входящих в состав серных бактерий, обитающих в условиях аноксии/эвксии палеобассейна. К таким соединениям относятся диарилизопреноиды состава C_{40} – изорениератан и палерениератан. Особое место при изучении доманиковых отложений также занимают тетраметилбензолы состава C_{10} . Их появление в составе органических веществ данных отложений – результат преобразования соединений серных бактерий. Диарилизопреноиды и тетраметилбензолы являются надежным индикатором аноксических условий формирования доманиковых отложений. При этом по соотношению изомеров тетраметилбензолов можно установить термодинамическое состояние углеводородной среды.

Ключевые слова: доманик; доманикиты; аноксия; эвксия; изорениератан; палерениератан; тетраметилбензолы; нефть; осадконакопление; генезис нефти

Поступила: 10.04.2024

Принята: 14.10.2024

Онлайн: 12.11.2024

Опубликована: 12.11.2024

Введение. Современный этап развития энергетического комплекса страны характеризуется существенным вкладом в общий баланс углеводородного сырья ресурсов, относимых к так называемым «нетрадиционным» [1], представляющих собой углеводороды плотных резервуаров, тяжелые высоковязкие нефти и др. Их ресурсы в настоящее время по разным оценкам превышают ресурсы традиционных аналогов и продолжают расти. Эти отложения сложны в эксплуатации ввиду особенностей формирования и условий залегания, технологии вскрытия и испытания скважин, методики выделения коллекторов и определения фильтрационно-емкостных свойств и т.п. Одним из перспективных источников пополнения нефтяных и газовых залежей являются отложения доманиковых фаций верхнего девона, имеющих широкое распространение практически по всей площади Татарстана и Волго-Урала.

Доманиковым формациям посвящено большое количество работ, описывающих их основные свойства. Доманиковые отложения представляют собой темные битуминозные сланцы, переслаивающиеся с темными битуминозными известняками, иногда наблюдаются окремненные участки и прослои с высоким содержанием органического углерода $C_{орг}$ до 25 %. Они распространяются от франского яруса верхнего девона (D_3dm) до фаменского яруса (D_3fm) на глубинах залегания 1-4 тыс. м. Породы имеют высокую плотность и крайне низкую проницаемость, характеризуются наличием больших зон литологического замещения коллекторов непроницаемыми плотными участками. Для характеристики пород, обогащенных органическим веществом (ОВ) доманиковых отложений, широко используется геохимическая классификация содержания органического углерода: доманикоиды ($C_{нк} - 0,5-5 \%$), доманикиты ($C_{нк} - 5-25 \%$). Но данный подход при изучении доманиковых отложений, по мнению авторов, недостаточен и требует разработки новых критериев, позволяющих детализировать геологические условия формирования доманиковых толщ.



Геохимические исследования при выделении перспективных объектов нетрадиционных ресурсов УВ-сырья и их оценки занимают одно из ведущих мест. Проводимые исследования доманиковых формаций сталкиваются со сложностью прогнозирования зон нефтегазоносности, связанных с особенностями строения данных отложений, а также с отсутствием однозначных критериев, определяющих перспективность отложений при бурении и геофизических исследованиях в скважинах. Отмечена недостаточность параметров, указывающих на наличие в разрезе высокоуглеродистых толщ промышленных скоплений, содержащих подвижные углеводороды, степень катагенетической преобразованности рассеянного органического вещества пород и др.

Доманиковые формации имеют свои особенности, позволяющие использовать их при идентификации пород, приуроченных к определенным условиям формирования. Это необходимо при построении геохимического каротажа, используемого для установления перспективных участков. К одному из таких показателей относятся специфические условия формирования доманиковых отложений и их реализация на рассматриваемых участках. В ряде зарубежных работ отмечается, что на период позднего девона приходится формирование значительного количества крупных месторождений нефти и газа [2]. Анализ палеоусловий, протекающих в период их формирования, показал развитие одного из пяти крупных аноксических условий в океане. Необходимо отметить совпадение периодичности появления крупных месторождений и аноксических зон, что указывает на прямую связь между ними [3].

Поздний девон (383-359 млн лет назад) был временем длительной климатической нестабильности с катастрофическим нарушением глобальных морских экосистем на границах франского и фаменского ярусов (F-F) [4], а также девонского и каменноугольного (D-C) периодов. Причины и механизмы возникновения в эти периоды аноксии (бескислородной среды) в бассейнах осадконакопления и как следствие – вымирания морских организмов в интервале F-F – объясняются с разных позиций и активно обсуждаются. Однако не отрицается тот факт, что массовое вымирание было связано с крупномасштабными региональными океаническими аноксическими событиями [5], во время которых застой в толще воды приводил к постоянной стратификации и повсеместной аноксии [6].

Во многих (но не во всех) местах временной интервал F-F характеризуется формированием двух темных слоев, обогащенных рассеянным органическим веществом (РОВ): нижним и верхним келлвассерскими слоями (первоначально описанными в Германии), которые отражают поэтапное последовательное возникновение аноксидной среды в океане, обусловившей активное вымирание. Верхний и нижний келлвассерские пласты часто называют событием Келлвассера [7, 8]. В последнее десятилетие новые методические подходы к исследованию палеообстановок осадконакопления на границе F-F по всему миру подтверждают глобальный масштаб события Келлвассера [9, 10], но с некоторыми изменениями в зависимости от его интенсивности, а также от конкретных палеообстановок и палеогеографии различных территорий. Изучение множества различных геохимических и литологических проявлений события Келлвассера с использованием широкого разнообразия палеосреды, мультипроксимирующего подхода и размещения результатов в более широком контексте моделей морского биоразнообразия позднего девона важно для понимания истинного масштаба океанической аноксии и определения причин кризиса морского биоразнообразия на рубеже F-F.

На начальных этапах изучения высокоуглеродистых толщ в основе формирования отложений черных сланцев находилась «консервационная» модель отмирающей органики. В настоящее время на основе взаимозависимой роли экологических условий осадконакопления и микробного метаболизма модель принята в пользу «продуктивности» [11, 12]. Периодическая смена интенсивности и преобладающего влияния каждого из этих факторов вероятно и привела к наблюдаемому разнообразию типов черных сланцев. Необходимо отметить, что эти вопросы осложняются рядом следующих противоречивых наблюдений: большинство богатых органикой отложений, по-видимому, накапливались при низких скоростях объемного осадконакопления, хотя современные данные свидетельствуют о том, что концентрация органического вещества увеличивается с седиментацией; во многих отложениях эпиконтинентальных бассейнов наблюдаются периодические или частые явления оксигенации, хотя постоянная аноксия перевешивает модуляцию концентрации под влиянием седиментации; в качестве контроля за захоронением древнего органического



вещества часто указывается первичная продукция, хотя это основано на современных наблюдениях на континентальных окраинах [11, 13, 14]. Эти сложности высвечивают еще одну важную проблему: черные сланцы в девонское время отлагались преимущественно в задуговых и эпиконтинентальных морях, аналогов которых в настоящее время не существует.

Как известно, биологические составляющие морских экосистем весьма чувствительны к условиям окружающей среды, в частности к изменениям уровня кислорода в придонной воде. Усиленное накопление богатых органикой морских осадков и образование черных сланцев происходят в аноксидных (бескислородных) условиях. Это и привлекает внимание к окислительно-восстановительной обстановке водной среды и донных отложений [15]. Во многих водных средах аноксия перерастала в эвксинию – состояние, при котором концентрация сероводорода в глубоких водах возрастала до токсичных уровней [16], что пагубно повлияло на морские организмы. Именно поэтому эвксинические условия (ЭУ) осадочного бассейна являются обязательным и ключевым условием формирования черных сланцев, а сама аноксия водной толщи выступает в качестве доминирующего фактора в накоплении органического вещества.

Для возникновения ЭУ необходимы одновременно бескислородная и сульфидная среды. Поэтому водоемы, в которых возникают эти условия, сильно стратифицированы, имея кислородный высокопродуктивный тонкий поверхностный слой и бескислородную сульфидную придонную зону. Установление ЭУ в палеобассейне проводится в основном на основании геохимических коэффициентов. Для этих целей в основном используется соотношение $V/(V + Ni)$ для стратификации аноксических условий (*Dysoxic*, *Suboxic*, *Anoxic* и *Euxinic*) [14] водной толщи. Причины формирования ЭУ в водном бассейне и длительность их существования, в частности, связываются с геодинамическими ситуациями, когда происходила активизация офиолитового, островодужного и траппового магматизма [17]. Крупные события такого типа приводили к быстрому уничтожению и мелководного морского бентоса во время массового вымирания в конце девонского периода.

Многие исследования отмечают, что океаническая эвксиния являлась одним из основных факторов изменения биоты и появления ее новых видов. С позиции биохимии в условиях аноксии происходила замена биоты, использующей в своем жизненном цикле кислород, на биоту, использующую в жизненном цикле сероводород и другие соединения (возможно, метан). При этом объем биомассы, образующейся при этих условиях, мог резко возрастать на фоне изобилия питательных веществ и обеспечивал высокое содержание углерода в породах будущих сланцевых отложений, а также формирование крупных сланцевых толщ. Этим и подтверждается связь ЭУ с формированием крупных месторождений сланцевых нефти и газа [18].

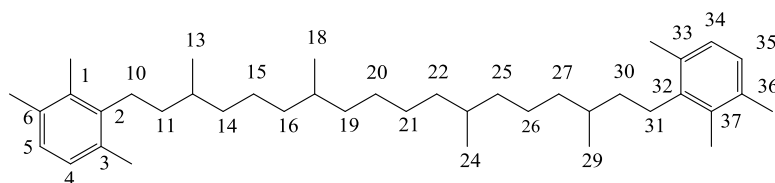
Изменение биоты бассейна осадконакопления и периодическое появление другого типа биоты, способного приспосабливаться к ЭУ и резко восстановительной среде, обусловило необходимость при геохимических исследованиях доманиковых отложений использовать новый набор биологических соединений и продуктов их диагенетического преобразования.

Методы. Геохимические методы, используемые для установления условий аноксии/эвксинии, основываются на изучении углеводородных соединений, сохранивших основные структурные элементы биологических организмов, обитающих при данных условиях, и на продуктах их преобразования в недрах.

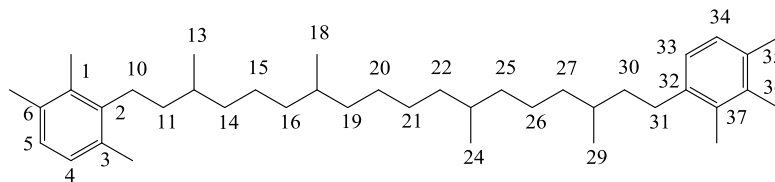
Организмы, присутствующие в живой природе, принадлежат к одному из трех доменов жизни: *Bacteria*, *Eukarya* и *Archaea* [19]. Некоторые из них имеют четкие таксономические ассоциации и могут быть отнесены к определенной группе организмов с высокой таксономической точностью [20]. Для установления ЭУ необходимо использовать надежные геохимические индикаторы, указывающие на наличие тех групп организмов, которые обитали исключительно при этих условиях. Наибольшее внимания заслуживает группа организмов, обитающих исключительно в фотической зоне водной среды с сероводородным заражением и относящихся к домену *Bacteria*. К этой группе относятся коричнево- и зеленоокрашенные серные бактерии *Chlorobium*, а также пурпурная серная бактерия *Pseudomonadota*. Они продуцируют ряд ароматических соединений, которые могут быть использованы в качестве надежных геохимических индикаторов наличия ЭУ [21]. Основными из них являются диагенетические производные природных каротиноидных пигментов:



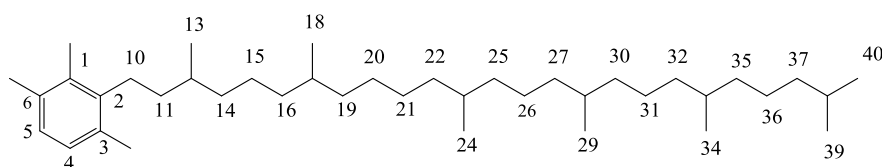
Изорениератан



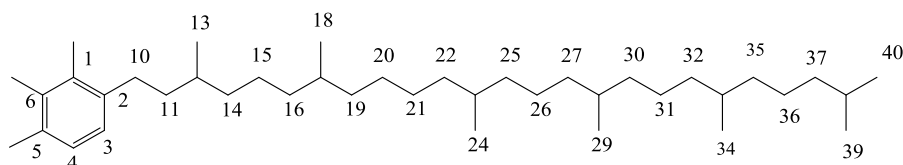
Рениератан



Хлоробактан



Окенан



Роль природных каротиноидов в живом организме важна, поскольку они участвуют в поглощении световой энергии [22, 23], ее фильтрации [24, 25], фиксации окраски [26] и адаптации к экстремальным условиям среды [27]. В настоящее время в живой природе идентифицировано более 700 соединений, имеющих каротиноидное строение с различными функциональными заместителями. Но основная их часть продуцируется организмами, обитающими в оксигенной среде и погибающими при ЭУ, не оставляя надежных биомаркеров. Образование ароматических каротиноидов происходит иначе путем изменения бактерий на генном уровне. Например, образование изорениератана происходит из биологических каротиноидов при участии специального гена *crtU*, который активизируется при смене экологических условий жизни бактерий, когда они попадают в условия сероводородного заражения водного бассейна [28]. При возникновении ЭУ бактерии приспосабливаются к новым жестким бескислородным условиям благодаря своим изменениям на генетическом уровне. При этом ген *crtU* содержится только в определенном виде серных бактерий *Chlorobiaceae*, обитающих в ЭУ. Окенан, являющийся производным пигмента пурпурной серной бактерии семейства *Chromatiaceae* [29], в составе РОВ пород доманиковых отложений пока отмечен не был.

Таким образом, липидные биомаркеры на основе ароматических каротиноидов могут быть использованы для характеристики состава микробных сообществ и для отслеживания эволюционного происхождения основных групп организмов, обитающих в морском бассейне во время формирования доманиковых отложений. Примером этого могут служить серные бактерии, которым для нормального обитания в водной среде нужны одновременно свет и H_2S . Наличие света указывает на небольшие глубины морского бассейна (шельфовая зона), а присутствие H_2S является прямым индикатором экваториальной фотической зоны. Примечательно, что зеленые серобактерии, обозначенные GSB1, были обнаружены около «черных курильщиков» на глубинах более 2 км и существовали за счет тусклого света гидротермального источника. Следует отметить, что зеленые серобактерии могут использовать органические соединения только в случае присутствия в среде обитания H_2S , CO_2 , а также способны к фиксации азота.

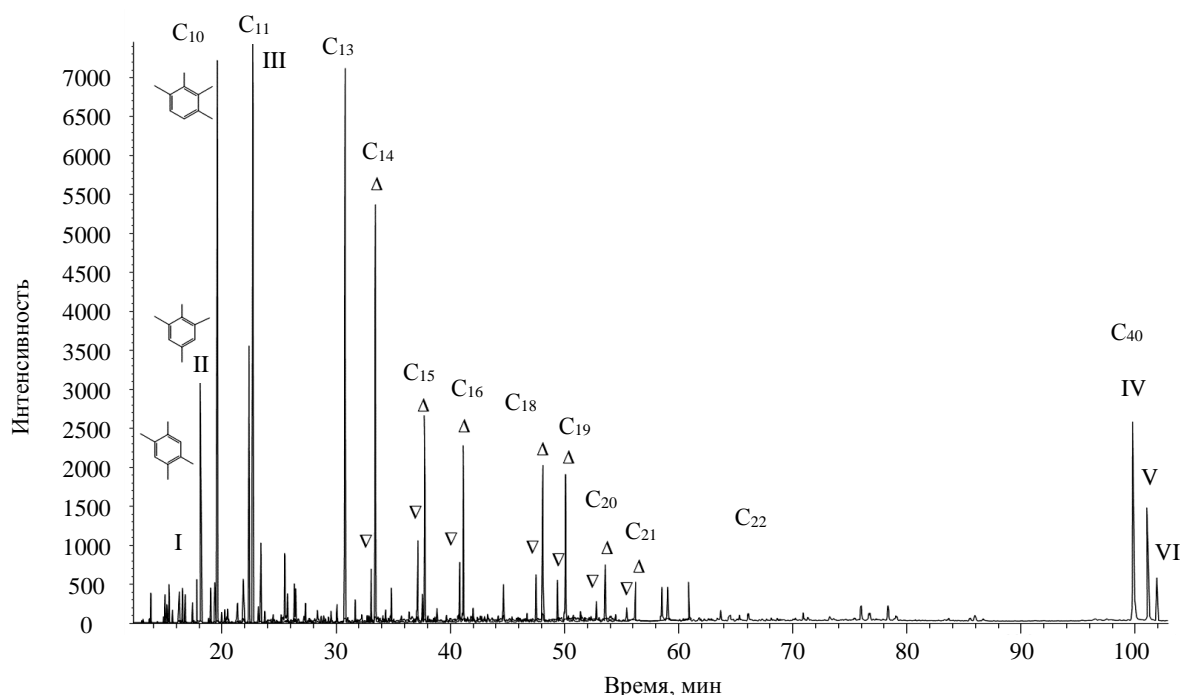


Рис.1. Характерный состав ароматических каротиноидов для нефти из доманиковых отложений

C_{10} , ..., C_{40} – число атомов углерода в молекуле; ∇ – 3,4,5-триметил-1-изоалкилбензолы;

Δ – 2,3,6-триметил-1-изоалкилбензолы; I – дурол; II – изодурол; III – пренитол;

IV – 3,4,5/2,3,6-палеорениератан; V – 2,3,6/2,3,6-изорениератан; VI – 4,5,6/2,3,6-рениератан

Диагенетические и катагенетические процессы в природной среде в дальнейшем с помощью сложных путей, включающих окисление, восстановление и циклизацию, превращают биополимеры в ископаемые липиды или углеводородные биомаркеры. Эти превращения обычно связаны с условиями среды на ранней стадии диагенеза, при которых органические геохимические реакции протекают наиболее быстро. Например, в бескислородной среде, в отличие от окислительной, многие исходные соединения восстанавливаются до ископаемого липидного состояния с сохранением начального состава и строения. Эвксинская среда, как правило, способствует сохранению липидных биомаркеров за счет восстановления двойных связей H_2S , либо включения в макромолекулы посредством реакций между функциональными группами и H_2S . Это относится и к ароматическим каротиноидам, обладающим хорошей сохранностью в процессе захоронения РОВ и его залегания в доманиковых отложениях.

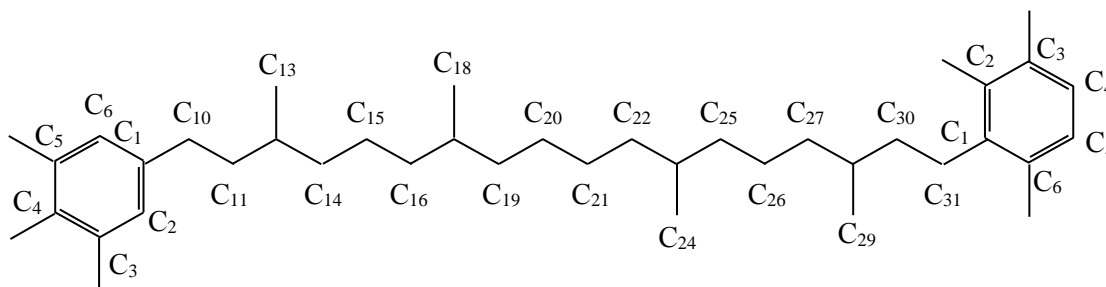
Обсуждение результатов. На рис.1 представлена масс-фрагментограмма, идентифицирующая группу ароматических каротиноидов и их производные в составе нефти доманиковых отложений на территории Республики Татарстан. Впервые изорениератан, а также его дигенетические и каталитические продукты, были установлены на данной территории в отложениях семилукского возраста в 2013-2014 годах [30-32] и описаны в работах [30-33]. Аналогичные соединения наблюдаются и в отложениях доманика на сопредельных территориях Татарстана [34-36]. Это указывает на масштабность проявления общих геолого-фациальных условий осадконакопления, способствующих активному развитию биоты в данный период.

На практике присутствие в нефтях ароматических каротиноидов устанавливается на основании масс-фрагментограммы, сканированной по ионам m/z 133+134 [37]. В качестве примера на рис.1 приведена группа арилизопреноидов состава C_{14} - C_{22} с обозначением Δ , которые имеют метильное замещение бензольного кольца в положении 2,3,6 по отношению к алкильной цепи и индивидуальный диарилизопреноид V (изорениератан) состава C_{40} с метильным замещением двух бензольных колец в положении 2,3,6-/2,3,6 [38], являющиеся производными от природного изорениератана C_{40} .

На масс-фрагментограммах хорошо просматривается присутствие второго гомологического ряда арилизопреноидов ∇ и индивидуального диарилизопреноида IV состава C_{40} , называемого



палеорениератан. По своему составу и характеру распределения гомологический ряд арилизопреноидов ∇ аналогичен гомологическому ряду арилизопреноидов Δ . Отличие состоит в том, что биологический аналог для соединений арилизопреноидов ∇ к настоящему времени в природе не установлен. Строение соединений ряда ∇ принято по результатам исследований, описанных в работах [39-41]. Согласно этим исследованиям, соединения, обозначенные ∇ , имеют метильное замещение бензольного кольца в положении 3,4,5. Соединение IV (палеорениератан) с метильным замещением бензольных колец в положении 3,4,5-2,3,6 имеет следующее строение:



Отметим, что в составе более 700 установленных природных соединений не выявлены соединения каротиноидного строения с метильным замещением 3,4,5-2,3,6 в кольце [28]. Тем не менее арилизопреноиды ряда ∇ , несмотря на отсутствие в природе их биологического предшественника, в значительном количестве присутствуют в отложениях позднего девона [42] (рис.2, А). Эти соединения также широко представлены в составе всех изученных нефтей и РОВ доманиковых отложений на территории России (рис.2, В). Это вызывает определенный интерес как к их происхождению, так и к приуроченности к отложениям доманикового типа.

Наблюдаемые закономерности в строении и составе продуктов преобразования палеорениератана идентичны продуктам преобразования изорениератана, что предполагает его образование

также при наличии ЭУ в морском бассейне. Следовательно, палеорениератан также может быть использован в качестве дополнительного индикатора, указывающего на существование аноксических условий в период осадконакопления, в том числе при формировании отложений доманикового типа.

Наряду с арил- и диарилизопреноидами в идентификации ЭУ могут быть использованы и тетраметилбензолы (ТеМБ) состава C_{10} [43-45]. В нефтях они представлены тремя изомерами: дурол, изодурол и пренитол. Условия, способствующие их образованию, сводятся к процессу деструкции высокомолекулярных природных соединений на стадии катагенетического преобразования в недрах. Анализ существующих предположений об их генетической связи с природными полициклическими ароматическими соединениями (органическое вещество терригенных пород) не подтверждается. Высокое содержание этих изомеров отмечается исключительно в составе нефтей и РОВ из отложений доманикового типа. При этом они хорошо идентифицируются в составе нефти совместно с арилизопреноидами при помощи масс-фрагментограммы по иону m/z 134 (см. рис.1).

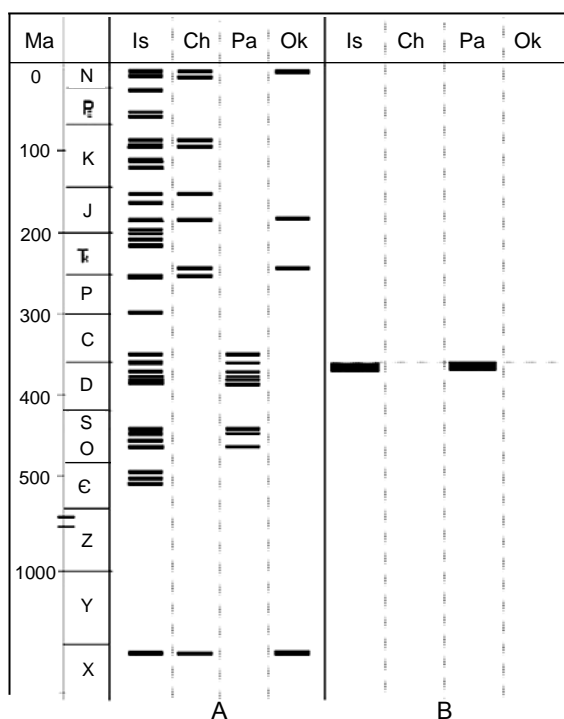
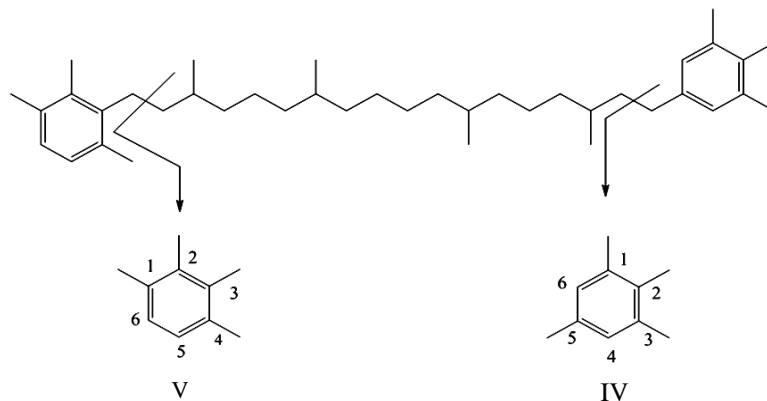


Рис.2. Стратиграфическое распределение ароматических каротиноидов C_{40} в различные геологические периоды:

А – по данным [42]; В – по результатам авторов для доманиковых отложений; Is – изорениератан; Ch – хлоробактан; Pa – палеорениератан; Ok – окенан



Зная генетическую связь арилизопреноидов с ароматическими каротиноидами, можно предположить, что аналогичная связь существует и с ТеМБ. Подтверждением этому может являться термолиз ароматической фракции с высоким содержанием изорениератана и палеорениератана состава C_{40} РОВ пород доманиковой фации [31]. В составе образовавшихся в результате термолиза ароматических продуктов доминировали два изомера ТеМБ. Их образование можно проследить на примере деградации палеорениератана состава C_{40} :



При этом состав изначально присутствующих в РОВ арилизопреноидов остался без изменения, что указывает на то, что по сравнению с диарилизопреноидами, арилизопреноиды более стабильны и гораздо устойчивее при смене условий осадконакопления. Исходя из этого, ТеМБ наряду с арилизопреноидами являются индикаторами появления в морской воде фототрофных серобактерий вследствие развития восстановительной среды, соответствующей ЭУ. Это позволяет использовать ТеМБ и арилизопреноиды в качестве одного из показателей ЭУ, влияющих на формирование состава доманиковых отложений.

На рис.3-5 в качестве примера представлены хроматограммы нефтей и органического вещества из доманиковых отложений разных районов Башкирии. В их составе отмечается характерное присутствие ТеМБ, локализуемое в области присутствия n -парафинов состава C_{11} - C_{12} . Высокое содержание ТеМБ и отсутствие совместного элюирования с другими соединениями способствует их надежной идентификации на хроматограммах нефракционированных нефтей и экстрагированного из пород РОВ.

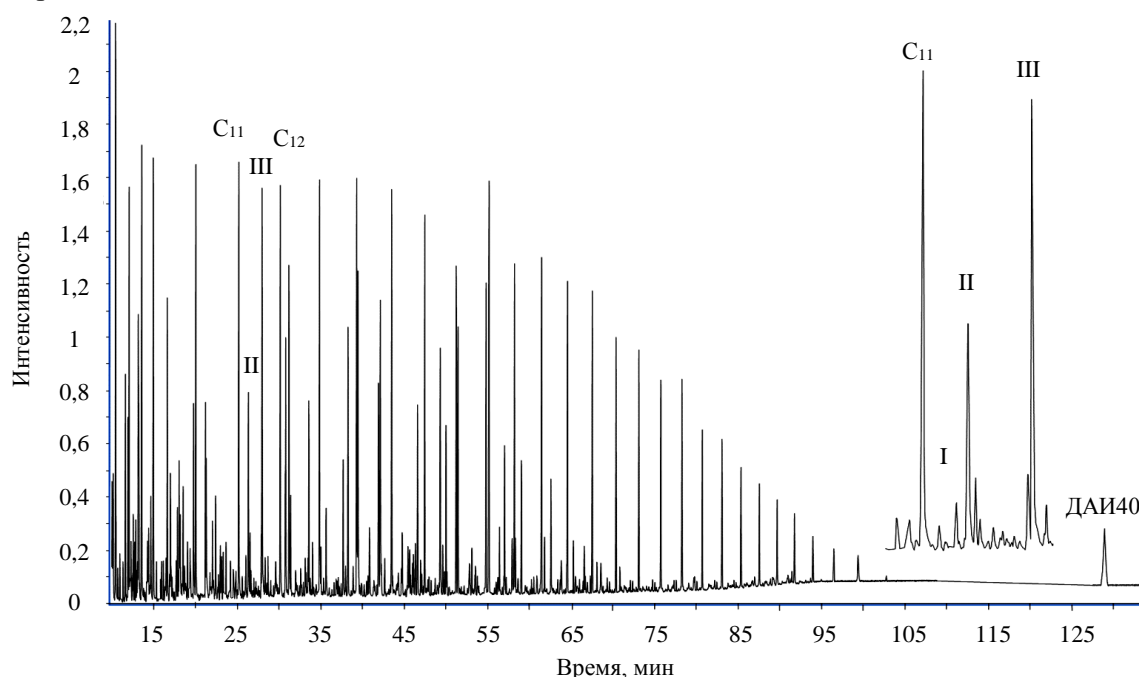


Рис.3. Хроматограмма глубинной нефти Каюмовского месторождения (Башкортостан) из отложений $D_3fm2.1$, D_3fm2
 C_{11} , C_{12} – число атомов углерода n -алканов; ДАИ40 – диарилизопреноид состава C_{40} ; I, II, III – см. рис. 1

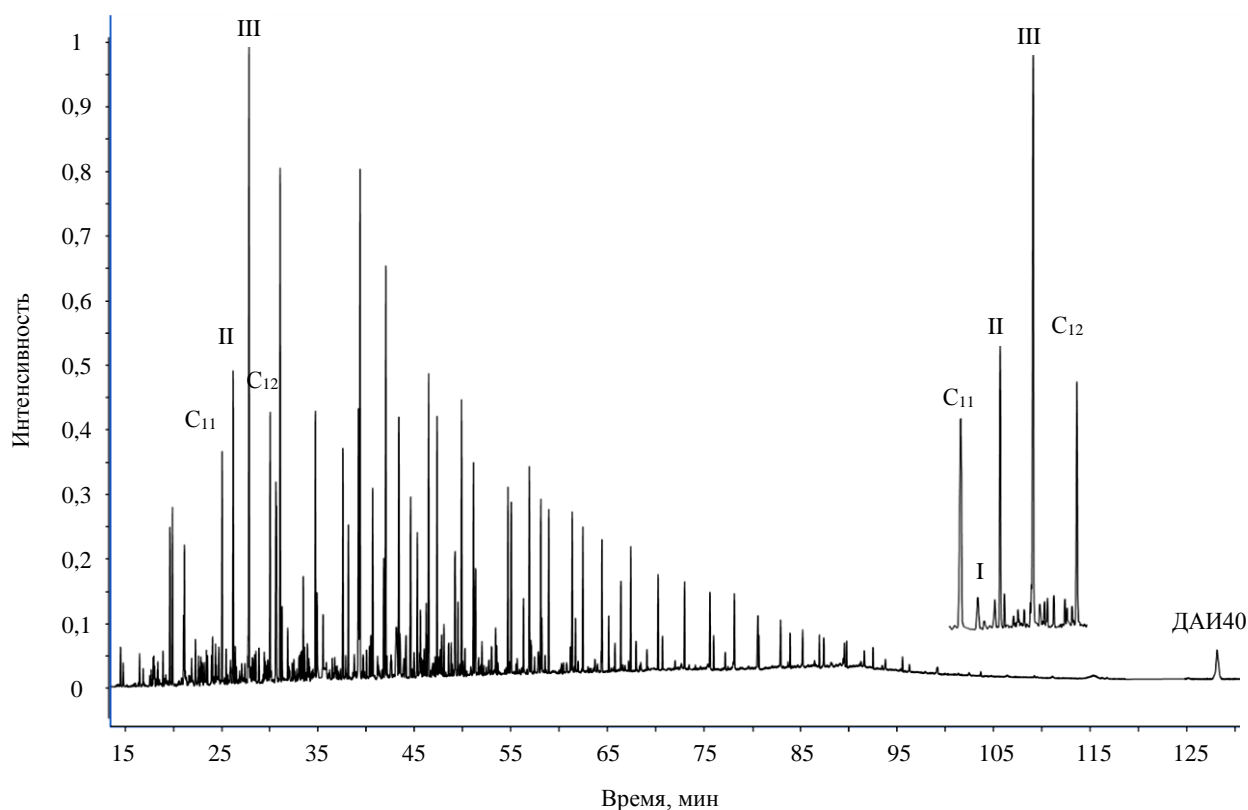


Рис.4. Хроматограмма хлороформенного экстракта РОВ из отложений D_{3dm} в скважине № 1 Югомашевского месторождения (Башкортостан)

C₁₁, C₁₂ – число атомов углерода n-алканов; ДАИ40 – диарилизопреноид состава C₄₀, I, II, III – см. рис.1

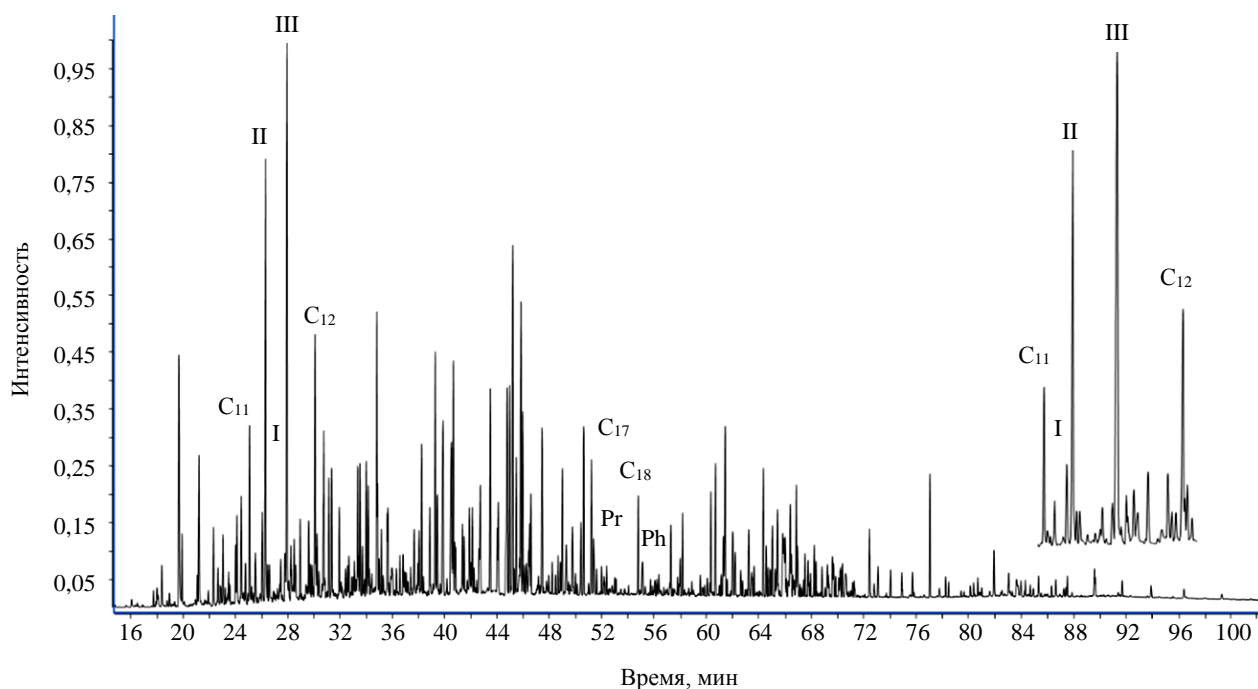


Рис.5. Хроматограмма хлороформенного экстракта РОВ из отложений D_{3dm} в скважине № 2 Красносулского месторождения (Башкортостан)

C₁₁, C₁₂ – число атомов углерода n-алканов; Pr – пристан; Ph – фитан; I, II, III – см. рис.1



Взаимосвязь нефти и РОВ пород из доманиковых отложений с ЭУ формирования можно проследить на треугольной диаграмме (рис.6) с координатами в положении парафин, C_{11} – пренитол – изодурол. В качестве координат используются основные продукты деструкции изорениератана и палеорениератана, а также элюирующийся перед ними на хроматограмме парафин состава C_{11} . Принятые для сравнительного анализа данные соединения позволяют установить характер ТеМБ и оценить их роль в сравнении с парафинами. Как следует из рис.6, нефти из пород доманиковой фации, которая сформировалась в ЭУ, располагаются в достаточно узком интервале области II. В небольшой области I располагаются нефти, не имеющие связи с ЭУ.

Отметим большой разброс значений и отсутствие полного совпадения полей значений для нефтей и образцов РОВ. Это может быть объяснено: во-первых, в доманиковых отложениях присутствуют углеводородные системы из различных источников генерации, что уже неоднократно отмечалось [32]; во-вторых, ограниченная область значений для экстрагированного из породы РОВ может быть связана с частичной потерей углеводородов C_{11} при экстракции образцов, что смещает поле значений влево. Несмотря на неоднозначную интерпретацию результатов, полученная информация достаточно важна для характеристики РОВ при формировании высокоуглеродистых толщ в водной среде палеобассейна.

Наличие трех изомеров ТеМБ в составе нефти позволяет проводить оценку ее термодинамического состояния. Это основано на стремлении изомеров к равновесному состоянию в процессе залегания с момента образования. В составе нефти и РОВ пород доманиковых отложений всегда наблюдается доминирование двух из трех изомеров: изодурола (II) и пренитола (III). Высокое содержание пренитола указывает на преобладание у диарилизопреноидов концевых бензолов с замещением 1,2,3,4. Присутствие изодурола характеризует исключительно палеорениератан, у которого одно из двух бензольных колец имеет замещение 1,2,3,5. Необходимо отметить в составе изомеров ТеМБ крайне низкое содержание самого стабильного изомера – дурола (I). Характерное для него замещение 1,2,4,5 бензольного кольца в природных соединениях не отмечено. Он также не образуется и при термоллизе ОБ, что дает основание связать его происхождение с изомеризацией изодурола и пренитола. Это может быть использовано в качестве основного показателя результативности процесса изомеризации ТеМБ.

На рис.7 представлена треугольная диаграмма в координатах положения пренитол – дурол – изодурол с нанесенными значениями групп изомеров ТеМБ. Группа ТеМБ с равновесным состоянием сгруппировалась в узкой области левой части диаграммы. Все нефти по состоянию изомеров ТеМБ расположились в нижней части диаграммы в достаточном удалении от равновесных значений.

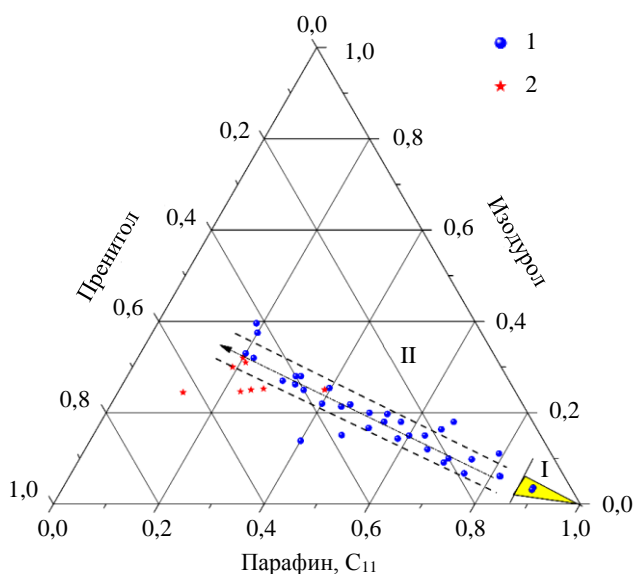


Рис.6. Диаграмма положения нефтей (1) и ОБ (2) пород доманиковых отложений

Зоны образования: I – не связанная с аноксическими условиями; II – связанная с аноксическими условиями

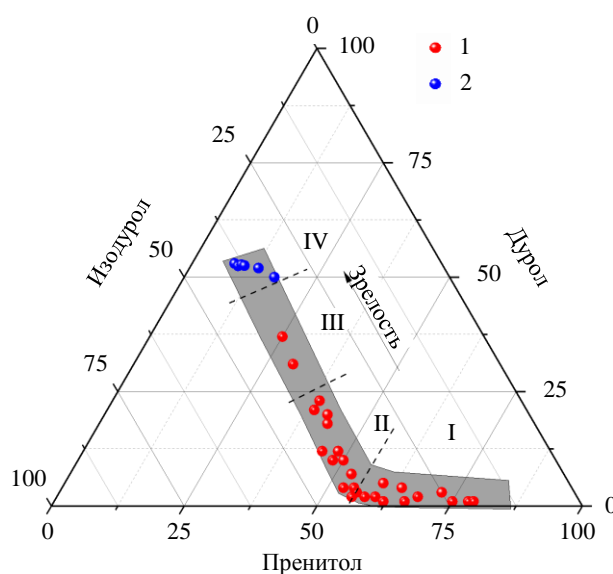


Рис.7. Диаграмма оценки термодинамического состояния групп ТеМБ в нефтях доманиковых отложений

I – низкая изомеризация; II – средняя изомеризация; III – высокая изомеризация; IV – равновесные значения; 1 – образцы; 2 – равновесные значения



Расположение групп ТеМБ на ней условно можно разбить на четыре основные области. Область I на практике является самой большой, куда входит основная часть исследованных нефтей доманикового типа. Дурол в их составе находится на уровне фоновых значений, не превышающих 5 %, что указывает на отсутствие процесса изомеризации или на его начальную стадию. При таких условиях содержание изодурола и пренитола не подвержено процессу изомеризации и соответствует начальному состоянию.

Область II не столь многочисленна по отношению к области I. В нее входят нефти доманиковых отложений с небольшой степенью изомеризации (преобразования). На это указывает содержание дурола, достигающее 25 %, которое складывается за счет изомеризации изодурола и пренитола, переставших отражать исходное состояние.

Нефти, входящие в область III, встречаются крайне редко. Наблюдающееся в них высокое содержание дурола указывает на высокую степень термической преобразованности сингенетического РОВ, биомаркеры которого присутствуют в нефти.

Равновесное состояние IV изомеров ТеМБ в нефтях и РОВ пород доманиковых отложений установлено не было.

Таким образом, содержание дурола в органическом веществе пород может служить геохимическим индикатором, указывающим на воздействие на доманиковые отложения вторичных наложенных процессов (например, высокотемпературных гидротермальных систем), которые могут приводить к локальным изменениям литологии и коллекторских свойств высокоуглеродистых толщ.

Заключение. Выполненные исследования показали, что формирование доманиковых фаций проходило в сложных палеоклиматических условиях, особенностью была периодическая смена окислительно-восстановительных условий среды осадконакопления. В частности, в морском бассейне периодически возникали устойчивые условия аноксии, которые сопровождались ростом концентрации сероводорода в воде до токсичного уровня, что приводило к резкому вымиранию одних видов биоты и активизации жизнедеятельности других.

Учет смены биот и всплеска биопродуктивности серных бактерий на фоне периодического развития аноксии океана являются основой для формирования нового методического подхода к геохимическому изучению доманиковых отложений. Периодическое пульсационное возникновение аноксических условий в водной толще определило литологическую неравномерность разреза доманиковых отложений и неравномерное распределение в нем органического вещества и металлогенической специализации.

Исключительность условий обитания серных бактерий при формировании доманика и всплеск их биопродуктивности позволяют использовать диарилизопреноиды состава C_{40} в качестве одного из наиболее надежных критериев идентификации границ распространения доманиковых фаций в геологическом разрезе. Наряду с диарилизопреноидами состава C_{40} , для выявления ЭУ осадконакопления и наличия аноксии целесообразно использовать также тетраметилбензолы, которые присутствуют в составе нефтей и ОВ из доманиковых отложений.

Возникновение резко восстановительной среды и эвксидных условий осадконакопления на изученных территориях происходило при доминирующем участии эндогенной составляющей. Глубинные газовые эманации, поступающие в бассейн седиментации, имели восстановленный характер, а их источником являлись области (каналы) остывающих основных магм, выплавление которых в среднем девоне происходило из деплетированного мантийного резервуара. Этим и объясняется массовое вымирание на границе F-F и создание уникальных условий для бурного всплеска развития анаэробных бактерий, приведшего к формированию высокоуглеродистых толщ позднедевонского времени.

ЛИТЕРАТУРА

1. Прищепа О.М., Аверьянова О.Ю. Понятийная база и первоочередные объекты нетрадиционного углеводородного сырья // Георесурсы, геознергетика, геополитика. 2014. № 2 (10). 11 с.
2. Klemme H.D., Ulmishek G.F. Effective Petroleum Source Rocks of the World: Stratigraphic Distribution and Controlling Depositional Factors // American Association of Petroleum Geologists Bulletin. 1991. Vol. 75. Iss. 12. P. 1809-1851. DOI: 10.1306/0c9b2a47-1710-11d7-8645000102c1865d
3. Takashima R., Nishi H., Huber B.T., Leckie R.M. Greenhouse World and the Mesozoic Ocean // Oceanography. 2006. Vol. 19. № 4. P. 82-92. DOI: 10.5670/oceanog.2006.07



4. Тельнова О.П. Абиотические и биотические события на рубеже франского и фаменского веков // Вестник Института геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН. 2008. № 6 (162). С. 2-6.
5. Meyer K.M., Kump L.R. Oceanic Euxinia in Earth History: Causes and Consequences // Annual Review of Earth and Planetary Sciences. 2008. Vol. 36. P. 251-288. DOI: [10.1146/annurev.earth.36.031207.124256](https://doi.org/10.1146/annurev.earth.36.031207.124256)
6. Tyson R.V., Pearson T.H. Modern and ancient continental shelf anoxia: an overview // Geological Society, London, Special Publications. 1991. Vol. 58. P. 1-24. DOI: [10.1144/GSL.SP.1991.058.01.01](https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1991.058.01.01)
7. Buggisch W. The global Frasnian-Famennian «Kellwasser Event» // Geologische Rundschau. 1991. Vol. 80. Iss. 1. P. 49-72. DOI: [10.1007/BF01828767](https://doi.org/10.1007/BF01828767)
8. Carmichael S.K., Waters J.A., Königshof P. et al. Paleogeography and paleoenvironments of the Late Devonian Kellwasser event: A review of its sedimentological and geochemical expression // Global and Planetary Change. 2019. Vol. 183. № 102984. DOI: [10.1016/j.gloplacha.2019.102984](https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2019.102984)
9. Zhuravlev A.V., Sokiran E.V. Frasnian-Famennian (Upper Devonian) transition in the northern hemisphere (NE Laurussia and NE Siberia) – an overview // Bulletin of Geosciences. 2020. Vol. 95. Iss. 4. P. 419-439. DOI: [10.3140/bull.geosci.1791](https://doi.org/10.3140/bull.geosci.1791)
10. Kotik I.S., Zhuravlev A.V., Maydl T.V. et al. Early-Middle Frasnian (Late Devonian) carbon isotope Event in the Timan-Pechora Basin (Chernyshev Swell, Pymvashor River section, North Cis-Urals, Russia) // Geologica Acta. 2021. Vol. 19. 17 p. DOI: [10.1344/geologicaacta2021.19.3](https://doi.org/10.1344/geologicaacta2021.19.3)
11. Sageman B.B., Murphy A.E., Werne J.P. et al. A tale of shales: the relative roles of production, decomposition, and dilution in the accumulation of organic-rich strata, Middle–Upper Devonian, Appalachian basin // Chemical Geology. 2003. Vol. 195. Iss. 1-4. P. 229-273. DOI: [10.1016/S0009-2541\(02\)00397-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00397-2)
12. Murphy A.E., Sageman B.B., Hollander D.J. et al. Black shale deposition and faunal overturn in the Devonian Appalachian basin: Clastic starvation, seasonal water-column mixing, and efficient biolimiting nutrient recycling // Paleogeography. 2000. Vol. 15. Iss. 3. P. 280-291. DOI: [10.1029/1999PA000445](https://doi.org/10.1029/1999PA000445)
13. Прищепина О.М., Сеница Н.В., Ибатуллин А.Х. Оценка влияния литолого-фациальных условий на распределение органического углерода в «доманиковых» верхнедевонских отложениях Тимано-Печорской провинции // Записки Горного института. 2024. Т. 268. С. 535-551.
14. Prischepa O., Xu R., Martynov A. et al. Potential of High-Carbon Domanik (Upper Devonian) Shale Deposits: Timan-Pechora Oil and Gas Province Assessment // International Journal of Engineering. 2024. Vol. 37. № 8. P. 1639-1657. DOI: [10.5829/ije.2024.37.08b.16](https://doi.org/10.5829/ije.2024.37.08b.16)
15. Formolo M.J., Riedinger N., Gill B.C. Geochemical evidence for euxinia during the Late Devonian extinction events in the Michigan Basin (U.S.A.) // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. 2014. Vol. 414. P. 146-154. DOI: [10.1016/j.palaeo.2014.08.024](https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2014.08.024)
16. Jones B., Manning D.A.C. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones // Chemical Geology. 1994. Vol. 111. Iss. 1-4. P. 111-129. DOI: [10.1016/0009-2541\(94\)90085-X](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)90085-X)
17. Хаин В.Е., Полякова И.Д. Углеродистые металлоносные отложения и события океанской аноксии в фанерозойской истории Земли // Океанология. 2012. Т. 52. № 3. С. 423-436.
18. Лукин А.Е. Черносланцевые формации эвксинского типа – мегаловушки природного газа // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. 2013. № 4. С. 5-28.
19. Briggs D.E.G., Summons R.E. Ancient biomolecules: Their origins, fossilization, and role in revealing the history of life // BioEssays. 2014. Vol. 36. Iss. 5. P. 482-490. DOI: [10.1002/bies.201400010](https://doi.org/10.1002/bies.201400010)
20. Brocks J.J., Grice K. Biomarkers (Molecular Fossils) / Encyclopedia of Geobiology. Springer, 2011. P. 147-167. DOI: [10.1007/978-1-4020-9212-1_30](https://doi.org/10.1007/978-1-4020-9212-1_30)
21. Jian Ma, Xingqian Cui. Aromatic carotenoids: Biological sources and geological implications // Geosystems and Geoenvironment. 2022. Vol. 1. Iss. 2. № 100045. DOI: [10.1016/j.geogeo.2022.100045](https://doi.org/10.1016/j.geogeo.2022.100045)
22. Vogl K., Bryant D.A. Biosynthesis of the biomarker okenone: χ -ring formation // Geobiology. 2012. Vol. 10. Iss. 3. P. 205-215. DOI: [10.1111/j.1472-4669.2011.00297.x](https://doi.org/10.1111/j.1472-4669.2011.00297.x)
23. Vogl K., Bryant D.A. Elucidation of the Biosynthetic Pathway for Okenone in *Thiodictyon* sp. CAD16 Leads to the Discovery of Two Novel Carotene Ketolases // Journal of Biological Chemistry. 2011. Vol. 286. № 44. P. 38521-38532. DOI: [10.1074/jbc.M111.280131](https://doi.org/10.1074/jbc.M111.280131)
24. Hirabayashi H., Ishii T., Takaichi S. et al. The role of the carotenoids in the photoadaptation of the brown-colored sulfur bacterium *Chlorobium phaeobacteroides* // Photochemistry and Photobiology. 2004. Vol. 79. Iss. 3. P. 280-285. DOI: [10.1111/j.1751-1097.2004.tb00396.x](https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.2004.tb00396.x)
25. Overmann J., Cypionka H., Pfennig N. An extremely low-light adapted phototrophic sulfur bacterium from the Black Sea // Limnology and Oceanography. 1992. Vol. 37. Iss. 1. P. 150-155. DOI: [10.4319/lo.1992.37.1.0150](https://doi.org/10.4319/lo.1992.37.1.0150)
26. Niedzwiedzki D.M., Cranston L. Excited state lifetimes and energies of okenone and chlorobactene, exemplary keto and non-keto aryl carotenoids // Physical Chemistry Chemical Physics. 2015. Vol. 17. Iss. 20. P. 13245-13256. DOI: [10.1039/C5CP00836K](https://doi.org/10.1039/C5CP00836K)
27. Edge R., McGarvey D.J., Truscott T.G. The carotenoids as anti-oxidants – a review // Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology. 1997. Vol. 41. Iss. 3. P. 189-200. DOI: [10.1016/S1011-1344\(97\)00092-4](https://doi.org/10.1016/S1011-1344(97)00092-4)
28. Maresca J.A., Graham J.E., Bryant D.A. The biochemical basis for structural diversity in the carotenoids of chlorophototrophic bacteria // Photosynthesis Research. 2008. Vol. 97. Iss. 2. P. 121-140. DOI: [10.1007/s1120-008-9312-3](https://doi.org/10.1007/s1120-008-9312-3)
29. Brocks J.J., Schaeffer P. Okenane, a biomarker for purple sulfur bacteria (Chromatiaceae), and other new carotenoid derivatives from the 1640 Ma Barney Creek Formation // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2008. Vol. 72. Iss. 5. P. 1396-1414. DOI: [10.1016/j.gca.2007.12.006](https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.12.006)
30. Остроухов С.Б., Плотникова И.Н., Носова Ф.Ф., Пронин Н.В. К вопросу о геохимических критериях изучения фациальных условий формирования сланцевых отложений // Георесурсы. 2015. № 3-1 (62). С. 42-47.
31. Остроухов С.Б., Пронин Н.В., Плотникова И.Н., Хайртдинов Р.К. Новый метод «геохимического каротажа» для изучения доманиковых отложений // Георесурсы. 2020. Т. 22. № 3. С. 28-37. DOI: [10.18599/grs.2020.3.28-37](https://doi.org/10.18599/grs.2020.3.28-37)



32. *Ostroukhov S.B., Plotnikova I.N., Nosova F.F. et al.* Characteristic Features of the Composition and Structure of Crude Oils From the Pervomai and Romashkino Fields in Tatarstan // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2015. Vol. 50. Iss. 6. P. 561-568. DOI: [10.1007/s10553-015-0564-2](https://doi.org/10.1007/s10553-015-0564-2)
33. *Смирнов М.Б., Полудеткина Е.Н., Фадеева Н.П.* Свидетели аноксии в фотическом слое бассейна седиментации в нефтях Татарстана // *Геохимия*. 2019. Т. 64. № 6. С. 594-604. DOI: [10.31857/S0016-7525646594-604](https://doi.org/10.31857/S0016-7525646594-604)
34. *Бушнев Д.А.* Геохимия органического вещества аноксических бассейнов // *Вестник геонаук*. 2022. № 2 (326). С. 3-1. DOI: [10.19110/geo.2022.2.1](https://doi.org/10.19110/geo.2022.2.1)
35. *Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Пономаренко Е.С., Зубова (Кирюхина) Т.А.* Аноксия доманикового бассейна Тимано-Печорского региона // *Литология и полезные ископаемые*. 2016. № 4. С. 329-335. DOI: [10.7868/S0024497X16040029](https://doi.org/10.7868/S0024497X16040029)
36. *Смирнов М.Б., Фадеева Н.П., Полудеткина Е.Н.* Распространение аноксичных условий в фотическом слое бассейна седиментации при формировании органического вещества доманиковых отложений северных и центральных районов Волго-Уральского НГБ // *Геохимия*. 2020. Т. 65. № 3. С. 277-288. DOI: [10.31857/S0016752520030103](https://doi.org/10.31857/S0016752520030103)
37. *Остроухов С.Б., Арефьев О.А., Макушина В.М. и др.* Моноциклические ароматические углеводороды с изопреноидной цепью // *Нефтехимия*. 1982. Т. 22. С. 723-728.
38. *Koopmans M.P., Schouten S., Kohnen M.E.L., Sinninghe Damsté J.S.* Restricted utility of aryl isoprenoids as indicators for photic zone anoxia // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1996. Vol. 60. Iss. 23. P. 4873-4876. DOI: [10.1016/S0016-7037\(96\)00303-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(96)00303-1)
39. *Hartgers W.A., Sinninghe Damsté J.S., Koopmans M.P., de Leeuw J.W.* Sedimentary evidence for a diaromatic carotenoid with an unprecedented aromatic substitution pattern // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. 1993. Iss. 23. P. 1715-1716. DOI: [10.1039/C39930001715](https://doi.org/10.1039/C39930001715)
40. *Hartgers W.A., Sinninghe Damsté J.S., Requejo A.G. et al.* A molecular and carbon isotopic study towards the origin and diagenetic fate of diaromatic carotenoids // *Organic Geochemistry*. 1994. Vol. 22. Iss. 3-5. P. 703-725. DOI: [10.1016/0146-6380\(94\)90134-1](https://doi.org/10.1016/0146-6380(94)90134-1)
41. *Clifford D.J., Clayton J.L., Sinninghe Damsté J.S.* 2,3,6-/3,4,5-Trimethyl substituted diaryl carotenoid derivatives (Chlorobiaceae) in petroleum of the Belarussian Pripyat River Basin // *Organic Geochemistry*. 1998. Vol. 29. Iss. 5-7. P. 1253-1267. DOI: [10.1016/S0146-6380\(98\)00086-2](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(98)00086-2)
42. *French K.L., Rocher D., Zumberge J.E., Summons R.E.* Assessing the distribution of sedimentary C₄₀ carotenoids through time // *Geobiology*. 2015. Vol. 13. Iss. 2. P. 139-151. DOI: [10.1111/gbi.12126](https://doi.org/10.1111/gbi.12126)
43. *Ostroukhov S.B., Pronin N.V.* Tetramethylbenzenes in Oils as New Geochemical Indicators to Establish Anoxic Sedimentation Conditions // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2023. Vol. 59. Iss. 1. P. 40-46. DOI: [10.1007/s10553-023-01500-0](https://doi.org/10.1007/s10553-023-01500-0)
44. *Zhao-Wen Zhan, Guo-Xiang Wang, Yankuan Tian et al.* Determination and petroleum geochemical significance of short-chain alkylbenzenes in lacustrine source rocks // *Organic Geochemistry*. 2023. Vol. 185. № 104685. DOI: [10.1016/j.orggeochem.2023.104685](https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2023.104685)
45. *Bin Cheng, Tieguan Wang, Haiping Huang et al.* Ratios of low molecular weight alkylbenzenes (C₀–C₄) in Chinese crude oils as indicators of maturity and depositional environment // *Organic Geochemistry*. 2015. Vol. 88. P. 78-90. DOI: [10.1016/j.orggeochem.2015.08.008](https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2015.08.008)

Авторы: И.Н.Плотникова, д-р геол.-минерал. наук, директор, irena-2005@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4807-1679> (Институт прикладных исследований АН Республики Татарстан, Казань, Республика Татарстан, Россия), С.Б.Остроухов, канд. хим. наук, старший научный сотрудник, <https://orcid.org/0009-0003-4209-6290> (Институт прикладных исследований АН Республики Татарстан, Казань, Республика Татарстан, Россия), Н.В.Пронин, заведующий лабораторией, <https://orcid.org/0009-0006-8270-3659> (ООО «РН-БашНИПИнефть», Уфа, Республика Башкортостан, Россия).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.