

Новый метод «геохимического каротажа» для изучения доманиковых отложений

С.Б. Остроухов¹, Н.В. Пронин¹, И.Н. Плотникова^{1,2*}, Р.К. Хайртдинов³

¹Академия наук Республики Татарстан, Казань, Россия

²Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

³ЗАО «Предприятие Кара-Алтын», Альметьевск, Россия

На основе изучения пород семилукского горизонта на участке северо-западного склона Южно-Татарского свода получены новые данные о соотношении в породах-доманикитах рассеянного органического вещества, карбонатной и кремнистой составляющих. По результатам геохимических исследований битумоидов этих пород получена новая информация о закономерностях распределения ароматических биомаркеров в породах различного литологического состава. Выявлены особенности распределения в таких породах палеонериатана и изорениератана. Благодаря использованию ароматических биомаркеров разработан ряд новых геохимических коэффициентов, позволяющих охарактеризовать не только доманиковые толщи по разрезу отложений, но и процессы их преобразования, начиная со стадии формирования биоты.

Приведено обоснование использования данных геохимических коэффициентов при проведении геохимического каротажа по разрезу скважин для установления границ развития доманиковых толщ и продуктивных интервалов в них, а также для оценки фациальных условий их формирования. При этом, закономерности, установленные данными коэффициентами, хорошо коррелируют с другими геохимическими и геологическими параметрами. Выполненные исследования показали, что в толще доманикитов присутствуют минимум два типа органического вещества – миграционное, более зрелое и термokatалитически преобразованное, и сингенетичное, менее зрелое с низкой степенью термokatалитической преобразованности.

Применение разработанных геохимических коэффициентов определяет новый подход к использованию «геохимического каротажа» в общем комплексе экспрессных геолого-технологических исследований в процессе бурения скважины. При исследовании шлама данные коэффициенты позволяют выявлять интервалы-коллекторы, зоны трещиноватости и разуплотнения, содержащие следы миграционных углеводородных флюидов, подвижные углеводороды, что может указывать на наличие залежей нефти. Комплексирование геохимических исследований шлама с его экспрессным изучением методами пиролиза и рентгенографического анализа может значительно повысить точность выделения в разрезе пород-доманикитов пропластков с высоким содержанием органического вещества, а также потенциальных коллекторов с подвижными миграционными углеводородами.

Ключевые слова: семилукский горизонт, доманик, доманикиты, ароматические углеводороды, геохимические коэффициенты, геохимический каротаж, миграционные битумоиды

Для цитирования: Остроухов С.Б., Пронин Н.В., Плотникова И.Н., Хайртдинов Р.К. (2020). Новый метод «геохимического каротажа» для изучения доманиковых отложений. *Георесурсы*, 22(3), с. 28–37. DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.2020.3.28-37>

Введение

В настоящее время вопросам исследования отложений доманикового типа уделяется большое внимание. Оценка перспектив добычи сланцевой нефти из высокоуглеродистых толщ семилукско-речицкого комплекса инициировала начало более детальных работ по их изучению, в том числе и геохимических исследований. Новый этап изучения семилукско-речицких высокоуглеродистых пород (Остроухов и др., 2015; Плотникова и др., 2017а, б) наглядно показал, что на современном этапе необходимы более детальные знания об условиях их формирования и размещении в недрах. Для этого требуется расширить созданный ранее и применяемый сегодня комплекс геохимических исследований, поскольку выделение высокоуглеродистых толщ в разрезе только по количеству содержания в породах органического вещества (ОВ) с оценкой

его катагенетической зрелости является недостаточным и далеко не в полной мере характеризует геологическую историю формирования ОВ и его распространения по разрезу осадочного чехла. Кроме этого, до конца не решена проблема выделения перспективных нефтенасыщенных интервалов в разрезе доманиковых отложений методами ГИС, а используемый комплекс геолого-технических исследований нуждается в дополнении мобильными экспрессными методами пиролиза, рентгенографических исследований матрицы породы и геохимического изучения рассеянного органического вещества и подвижных углеводородов. Применение новых геохимических коэффициентов позволит дифференцировать разрез доманиковых отложений по характеру насыщающего флюида и выделить участки с преимущественным развитием неподвижной сингенетичной органики в плотных карбонатно-кремнистых породах и подвижных миграционных битумоидов, отвечающих за формирование промышленных скоплений.

Отложения семилукско-речицкого возраста на территории Республики Татарстан относятся к так называемым

* Ответственный автор: Ирина Николаевна Плотникова
E-mail: irena-2005@rambler.ru

отложениям «доманикового типа». Они выделяются среди выше и ниже залегающих пород определенным минералогическим составом и высоким содержанием рассеянного органического вещества (общий органический углерод, Total Organic Carbon, TOC, от 5 до 20 % и выше), что дает основание отнести их к горючим сланцам. Используемый на современном этапе стандартный набор геохимических исследований не всегда позволяет в полном объеме оценить их особенности, характер распространения и условия формирования. Это вызывает необходимость в создании и применении новых подходов к геохимическим исследованиям ОБ, что позволит расширить их практическую значимость как на стадии поисково-разведочных работ, так и в период эксплуатации выявленных залежей.

Материалы и методы исследований

В настоящей работе объектом изучения явились породы семилукского горизонта франского яруса верхнего девона, вскрытые в интервале 1775–1800 м скважиной №5055 на Тавельском нефтяном месторождении на территории Республики Татарстан. Стоит отметить, что данные отложения литологически неоднородны и представлены чередованием известняков, известняков доломитизированных, кремнисто-карбонатных, карбонатно-кремнистых и преимущественно кремнистых пород. Для их изучения проведены исследования методом рентгенографического фазового анализа (12 образцов), пиролизические исследования (16 образцов) геохимические исследования битумоидов (25 образцов), экстрагированных из пород, наиболее полно характеризующих указанный интервал разреза. В связи с высокой литологической неоднородностью исследуемого интервала разреза проведены работы по выделению и изучению прослоев различного литологического типа, что способствовало получению более полной информации для данных отложений.

Выполненные исследования сконцентрированы преимущественно на геохимическом изучении на молекулярном уровне битумоидов пород доманиковой фации, характеристических соединений этих битумоидов в породах различного литологического состава. Для этих целей использованы новые геохимические коэффициенты, позволяющие дифференцировать битумоиды по условиям образования, по степени термокаталитического преобразования, а также по их приуроченности к определенным типам пород изучаемого разреза.

Для изучения ОБ пород рассматриваемых отложений на первом этапе был использован стандартный комплекс геохимических исследований, включающий пробоподготовку образцов с использованием горячей хлороформной экстракции, определение содержания битумоида с последующим его делением на группы методом жидкостной колоночной хроматографии.

Масляные фракции ОБ пород были проанализированы на хромато-масс-спектрометре «Thermo Fisher Scientific» (США), с использованием компьютерной обработки данных в режиме SCAN. Разделение углеводов (УВ) велось на капиллярной колонке длиной 30 м, диаметром 0,32 мм с фазой PE-XLB. Хроматографирование проводилось в режиме линейного программирования от 100 °С до 300 °С, в диапазоне температур от 100 °С до 150 °С скорость подъема температуры составляла 12,5 °С в минуту и 3 °С в минуту

в диапазоне от 150 °С до 300 °С. Изотермический режим при начальной температуре длился 2 минуты, при конечной (300 °С) – 14 минут. Температура испарителя – 300 °С. Газ-носитель – гелий, скорость потока – 2 мл/мин. Особое внимание при данных условиях хроматографирования было уделено анализу изорениератана – высокомолекулярному ароматическому соединению состава C40.

Для сопоставления данных хромато-масс-спектрометрии (ХМС) был проведен пиролиз образцов пород на приборе «HAWK Resource Workstation» (Wildcat Technologies, USA) в режиме BulkRock до и после экстракции, а также рентгенографические исследования образцов пород.

Результаты

Изученный участок геологического разреза скважины в интервале глубин 1775–1800 м характеризуется высокой литологической неоднородностью и представлен чередующимися прослоями известняков серых или светло-серых, кремнистых известняков темно-серого цвета, а также карбонатно-кремнистых, карбонатно-кремнисто-углеродистых и преимущественно кремнисто-углеродистых пород черного цвета. Толщина чередующихся прослоев варьирует от первых миллиметров до 10–15 сантиметров.

В ряду известняк→кремнистый известняк→карбонатно-кремнистая порода→карбонатно-кремнисто-углеродистая порода→кремнисто-углеродистая порода (рис. 1) наблюдается уменьшение содержания карбонатной составляющей (от 100 до 11 %, здесь и далее использованы масс. %), увеличение содержания кремнезема (от 0 до 80 %) и увеличение содержания TOC (от 0,7 до 23,6 %).

Содержание TOC и широкий разброс его значений связан с литотипом пород (рис. 2). Наиболее низкое содержание ОБ, не превышающее 0,7 %, характерно для известняков (рис. 3, А). В одном образце кремневой породы без карбонатных прослоев зафиксировано аномально высокое значение TOC – 23,6 % (рис. 3, Г). Основное же содержание ОБ, заключенное в пределах от 3,5 и до 6,5 %, связано с кремнисто-карбонатными и карбонатно-кремнистыми породами с известняковыми прослоями (рис. 3, Б, В).

На рисунке 4 приведена зависимость содержания свободных подвижных углеводов S1 от TOC пород рассматриваемого интервала изучаемого разреза. Основная часть значений на нём группируется в достаточно узком диапазоне, равномерно увеличивающимся с ростом TOC (голубые точки), что вполне закономерно. Однако часть образцов (красные точки) указывает на наличие повышенного содержания в ряде образцов подвижных (аллохтонных) УВ, что может свидетельствовать о разных типах УВ в изучаемых образцах.

В составе хлороформного битумоида А (ХБА) пород по результатам группового анализа преобладают смолы с содержанием – от 24,31 % и до 64,47 %, и асфальтены – от 14,08 % до 72,62 %. В основном это характерно для прослоев известняков. Содержание же масел изменяется от 5 до 34 % и напрямую связано с содержанием ОБ в породе.

Сложность геологического разреза семилукского горизонта и необходимость создания новых решений в поиске и разведке приуроченных к нему промышленных залежей нефти обуславливает актуальность создания новых геохимических подходов к разработке эффективного комплекса методов поиска нефти в доманикитах на

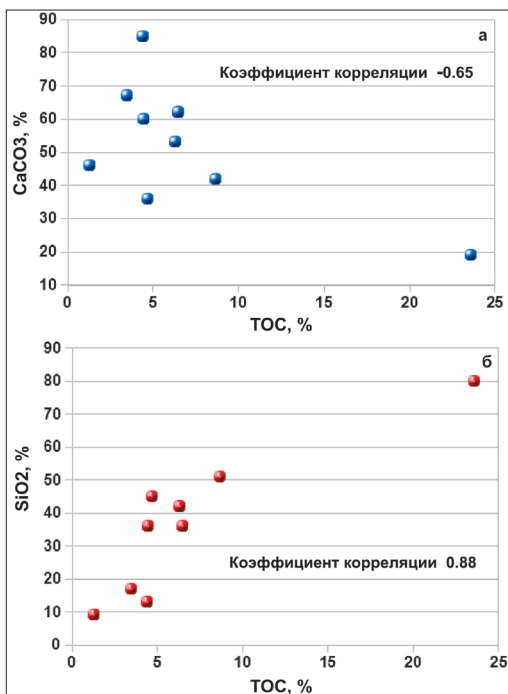


Рис. 1. Зависимость содержания общего органического углерода (ТОС) от содержания в породе карбонатной (а) и кремнистой (б) составляющих

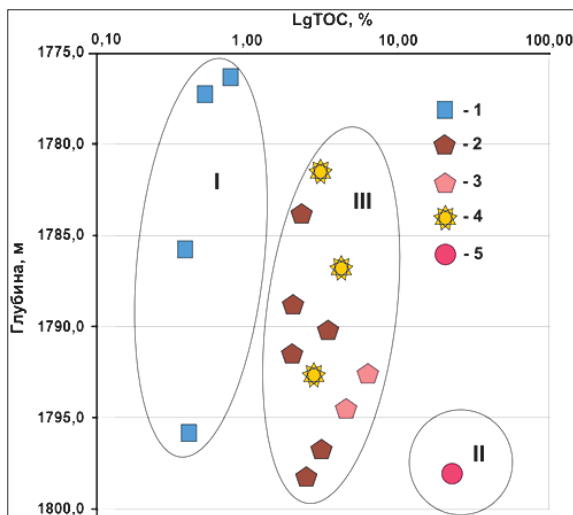


Рис. 2. Значения ТОС в образцах пород из интервала 1775–1800 м. 1 – известняки, 2 – кремнисто-карбонатные породы, 3 – карбонатно-кремнистые породы, 4 – тонкое чередование кремнисто-карбонатных, карбонатно-кремнистых, кремневых пород и прослоев известняка, 5 – кремневая порода (силицит).

базе ранее созданных и активно используемых критериев и геохимических коэффициентов (Петров 1984; Peters et al., 2005).

Расширенные геохимические исследования углеводородного состава ОБ пород семилукского горизонта позволили выявить характерную для данных отложений группу соединений. Они представляют собой моноциклические ароматические соединения состава C10–C30 с изопреноидной алкильной цепью нерегулярного строения (Ostroukhov et al., 1982), являющиеся производными природного ароматического каротиноида (АК) состава C40 (изорениератена). Изорениератен (ISR) широко представлен в живой природе начиная с возраста Земли 1,6

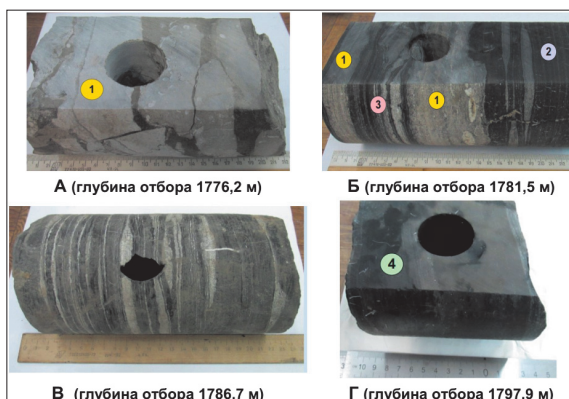


Рис. 3. Примеры образцов пород семилукского горизонта. А – известняк; Б, В – чередование прослоев карбонатно-кремнистых и кремнисто-карбонатных пород с прослоями светлого известняка; Г – карбонатно-кремнистая порода без прослоев известняка; 1 – известняк, 2 – тонкое переслаивание карбонатно-кремнистых и кремнисто-карбонатных пород, 3 – тонкая слоистость известняков и карбонатно-кремнистых пород, 4 – кремневая порода (SiO₂ – 80 %).

млрд лет (Paleoproterozoic) (Brocks et al., 2005, 2008) и по настоящее время. При этом его содержание в природной среде за всё геологическое время не было постоянным. В определённые периоды содержание изорениератана (диагенетического продукта ISR) в живой природе, а затем и в отложениях, либо значительно возрастало, либо практически исчезало (French et al., 2015). К одному из периодов с повышенным содержанием изорениератана относятся отложения франско-фаменского возраста позднего девона.

ISR относится к изопреноидным пигментам, производимым фотосинтезируемыми коричневыми и зелеными серными бактериями (Chlorobiaceae) (Maresca et al., 2008a). Поскольку метаболизм бактерий требует одновременного доступа как к свету, так и к H₂S в водной среде их обитания, то обнаружение их диагенетических и катагенетических продуктов в ОБ пород или нефтях рассматривается в качестве доказательства существования сульфидной эвксидной зоны палеобассейна (Summons, Powell, 1987; Brocks et al., 2005; Connock et al., 2018). Это позволяет при проведении геохимического каротажа выявлять в исследуемых отложениях подобные участки с определением их граничных значений.

Впервые на территории Республики Татарстан изорениератан, его диагенетические и каталитические продукты установлены в отложениях семилукского возраста в 2013–2014 гг. и описаны в работе (Остроухов и др., 2015). Аналогичные соединения наблюдаются в породах доманиковой фации и на сопредельных территориях Татарстана, что указывает на масштабность проявления единых геолого-фациальных условий осадконакопления, способствующих периодическому активному развитию биоты.

На масс-фрагментограмме, сканированной по ионам m/z 133+134 (рис. 5А), приведена группа ароматических каротиноидов состава C14–C22 (УВ этого ряда обозначены значком Δ) с метильным замещением бензольного кольца в положении 2,3,6- по отношению алкильной цепи и индивидуальное соединение II (изорениератан) с метильным замещением двух бензольных колец в положении 2,3,6-/2,3,6- (Kooftmans et al., 1996b), являющиеся производными от природного ISR состава C40 (рис. 6).

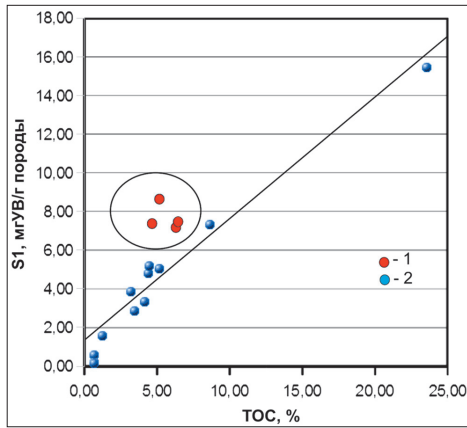


Рис. 4. Характер зависимости S_1 (по данным пиролиза) от ТОС. 1 – значения S_1 , указывающие на наличие миграционных УВ; 2 – значения S_1 , предположительно не связанные с миграционными УВ.

На масс-фрагментограммах (рис. 5) также наблюдается присутствие второго гомологического ряда (на масс-фрагментограммах УВ этого ряда обозначены значком ∇) и индивидуального соединения I (палеорениератан) по составу и распределению в ряду аналогичных соединений ряда Δ и соединению II. Строение соединений указанного ряда принято на основании исследований, описанных в работах (Hartgers et al., 1993, 1994; Clifford et al., 1998), согласно которым соединения, обозначенные ∇ , имеют метильное замещение бензольного кольца в положении 3,4,5- и соединение I (палеонииератан) с метильным замещением бензольных колец в положении 3,4,5-/2,3,6- (рис. 7).

Присутствие палеорениератана (I) отмечается в составе ОВ всех пород по разрезу семилукского горизонта. При этом необходимо отметить, что его содержание всегда выше содержания изорениератана (II). Высокая представительность соединения I подразумевает его широкое использование в комплексе геохимических исследований доманиковых отложений. Но для этого необходимо понимание условий его образования и преобразования в природной среде. Однако в настоящее время существует проблема, связанная с невозможностью установления его природного аналога. В составе более 700 установленных природных соединений не выявлены соединения каротиноидного строения с метильным замещением 3,4,5-/2,3,6- в кольце (Maresca et al., 2008a). В то же время, значительное количество соединения I присутствует в отложениях позднего девона (French et al., 2015). Это вызывает определённый интерес как к его происхождению, так и к приуроченности к отложениям доманикового типа.

В природной среде конечным продуктом биохимического процесса преобразования каротиноидов в структуре зеленых серных бактерий Chlorobiaceae в условиях эвксидной обстановки является изорениератан (ISR) (Koormans et al., 1996a, b). Это происходит в результате действия генома crtU, приводящего к разрушению геминальных метильных групп циклогексеновых колец при их ароматизации с сохранением в нём количества метильных заместителей с замещением 2,3,6-/2,3,6- по отношению к алкильной цепи (Maresca et al., 2008b). У палеорениератана в отличие от изорениератана метильное замещение одного из колец составляет 3,4,5-.

Термокаталическое воздействие на циклические соединения с диметильным геминальным замещением в процессе их ароматизации приводит к разрушению метильной группы. В результате происходит перемещение одного из метилов группы с образованием двух возможных соединений с метильным замещением 2,3,6- и 2,4,6- (Ostroukhov et al., 1982). Образование соединений с метильным замещением 3,4,5- установлено не было. Из продуктов реакции только одно соединение с замещением 2,3,6- соответствовало нефтяному, в то время как соединения с замещением 2,4,6- в составе ОВ пород и нефти не обнаружены. Необходимо добавить, что основным продуктом термокатализа являются триметильные алкилбензолы с метильным замещением 2,6-, также не выявленные в составе нефти и ОВ пород.

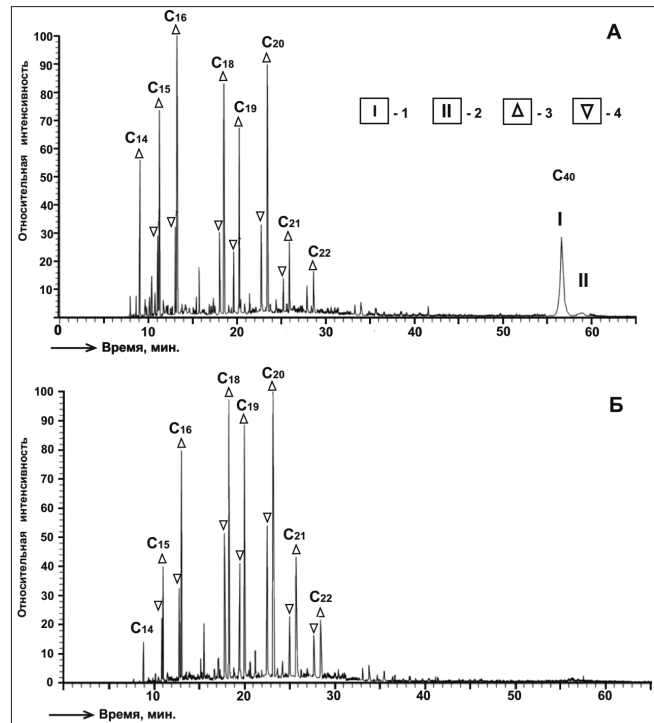


Рис. 5. Состав ароматических каротиноидов в составе ОВ пород семилукского горизонта скв. 5055. А – глубина 1781,0 м; Б – глубина 1790,5 м. 1 – 3,4,5-/2,3,6-палеонииератан; 2 – 2,3,6/2,3,6-изорениератан; 3 – 2,3,6-триметил-1-изолкилбензолы; 4 – 3,4,5-триметил-1-изолкилбензолы (m/z 133+134).

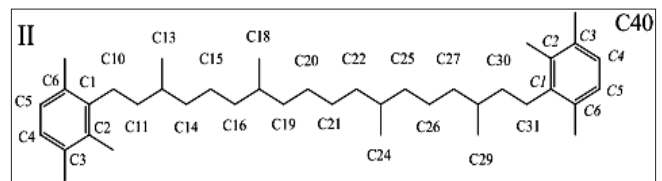


Рис. 6. Строение изорениератана с метильным замещением двух бензольных колец в положении 2,3,6-/2,3,6-, являющиеся производными от природного ISR состава C40

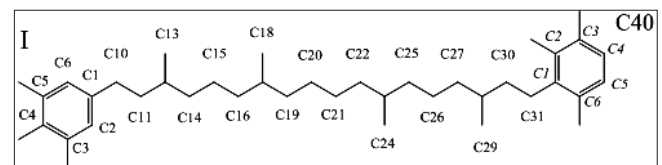


Рис. 7. Строение палеонииератана с метильным замещением бензольных колец в положении 3,4,5-/2,3,6-

В качестве одного из вариантов образования палеорениератана может быть рассмотрена изомеризация одного из бензольных колец рениератана (рис. 8).

Рениератан является производным природного соединения рениератена (RNR), классифицируемого как каротиноид (Schaeffle et al., 1977, 1997). Рениератан присутствует в составе ОБ пород и нефтей (Connock et al., 2018; Wanglu et al., 2007) определённого возраста и условий формирования нефтематеринского вещества. Изомеризация высокомолекулярных алкилбензолов происходит преимущественно за счёт изменения позиции алкильной цепи в бензольном кольце. В рассматриваемом варианте предполагается миграция алкильной цепи по кольцу из положения 1 в положение 2 с образованием самого стабильного изомера с метильным замещением 3,4,5-. Но в этом есть некоторое несоответствие, связанное с тем, что метильное замещение изопреноидной цепи, в отличие от регулярного её строения, при термокатализе блокирует процесс миграции. В связи с этим не исключена возможность изомеризации бензольного кольца природного RNR в результате биологического процесса, протекающего на ранней стадии преобразования рассеянного органического вещества.

В настоящее время в связи с отсутствием установленного исходного природного соединения для палеорениератана в качестве его предшественника можно принять, по аналогии с соединениями изорениератеном и рениератеном, псевдопалеорениератен (PAR). Это позволяет полноценно использовать его для решения геохимических задач с участием палеорениератена.

Представительность и информативность АК нефтяного ряда позволяет использовать их в комплексе геохимических исследований. В первую очередь, это касается особенностей молекулярно-массового распределения (ММР) членов их гомологических рядов. Ранее в работе (Schwark, Frimmel, 2004) был предложен коэффициент AIR (aryl isoprenoid ratio), отражающий соотношение между составами C13-C17 и C18-C22 АК с целью оценки изменчивости и стабильности фотической зоны палеобассейна в условиях возникновения аноксидной обстановки. Данный коэффициент имеет узкую направленность и не способен решать другие геохимические задачи. В этой связи, в данной работе предложен ряд геохимических коэффициентов, позволяющих через состав АК охарактеризовать некоторые процессы, связанные с образованием и преобразованием исходного ОБ в составе пород доманикового типа.

Одним из основных показателей в комплексе геохимических исследований является термокаталитическая преобразованность ОБ. Данную характеристику можно получить, основываясь на преобразованности ряда соединений АК, выраженной посредством коэффициента:

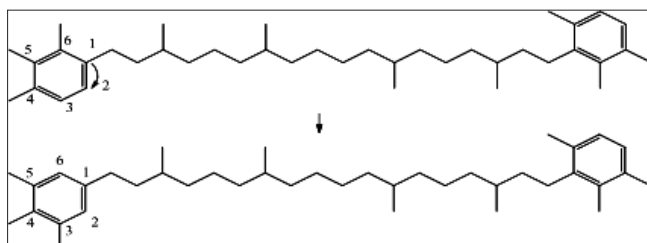


Рис. 8. Схема образования палеорениератана в результате изомеризации одного из бензольных колец рениератана

$$KacI = [\sum C_{10} / (\sum C_{10} + C_I + C_{II})],$$

где $\sum C_{10}$ – сумма пренитола и изодурола; C_I – содержание палеорениератана (I); C_{II} – содержание изорениератана (II).

В основу коэффициента положено отношение содержаний соединений I и II и алкилбензолов состава C10 с метильным замещением бензольного кольца в положении 1,2,3,4- (пренитол) и 1,2,3,5- (изодурол), представленное на рис. 9. Выбор этих соединений основан на том, что алкилюензолы состава C10 являются основными продуктами термической деструкции индивидуальных соединений I и II. Данный процесс подтверждён лабораторными исследованиями на образцах пород с высоким содержанием соединений I и II. Во всех продуктах флеш-пиролиза до 650°C исследованных пород наблюдалось высокое содержание двух новообразованных целевых соединений состава C10 и полное отсутствие исходных соединений I и II (рис. 10А, Б). При этом также наблюдалось сохранение

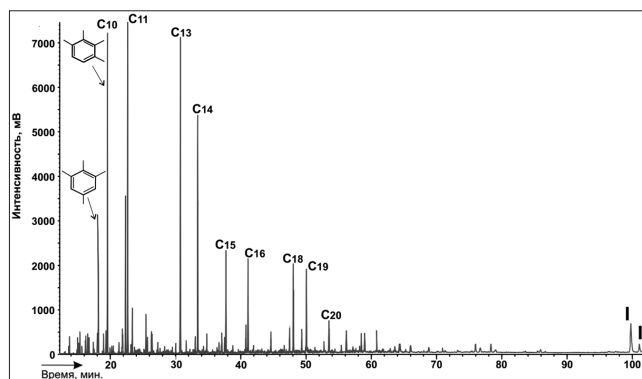


Рис. 9. Состав ароматических каротиноидов в нефти (m/z 133+134). C10-C20 – число атомов углерода в молекуле; I – 3,4,5/2,3,6-палеониератан; II – 2,3,6/2,3,6-изорениератан.

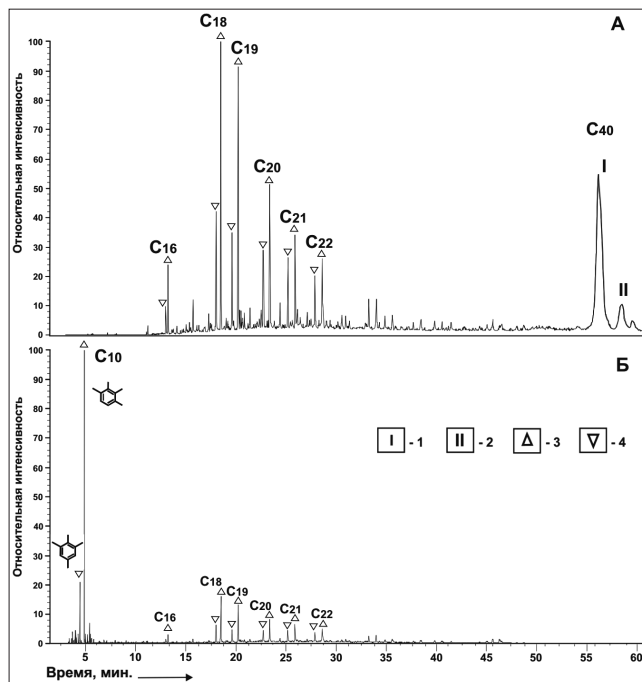


Рис. 10. Состав ароматических каротиноидов в экстракте исходного образца (А), и в продукте его флеш-пиролиза (Б). 1 – 3,4,5/2,3,6-палеониератан; 2 – 2,3,6/2,3,6-изорениератан; 3 – 2,3,6-триметил-1-изоалкилбензолы; 4 – 3,4,5-триметил-1-изолкилбензолы (m/z 133+134).

исходных соединений АК состава C16-C22, что указывает на высокую термokatалитическую устойчивость этих соединений и отсутствие их влияния на образования C10. На это указывает и их доминирование в составе продуктов пиролиза в отличие от экстрактов.

Особо необходимо отметить отсутствие в продуктах пиролиза низкомолекулярных соединений АК состава C11-C15. Известно, что состав продуктов пиролиза ОБ пород представлен в основном низкомолекулярными алифатическими и циклическими соединениями, образованными за счёт деструкции высокомолекулярных соединений. Отсутствие же низкомолекулярных АК указывает на невозможность высокомолекулярных аналогов при данных условиях образовывать иные соединения кроме C10. При этом, их присутствие в составе нефтей вызывает интерес к процессу, способствующему их образованию. Вероятнее всего, он реализуется на ранней стадии преобразования исходного нефтематеринского вещества.

Значение коэффициента K_{ac1} отражает степень преобразования (деструкции) соединений I и II. Максимальное значение K_{ac1} связано с полным отсутствием соединений I и II в составе нефти. Значения K_{ac1} для нефтей семи-лукского горизонта Татарстана располагаются в пределах от 0,7 до 1,0. То есть в ряде исследованных нефтей соединения I и II практически отсутствуют.

Использование данного коэффициента для оценки ОБ пород в большинстве случаев затруднено из-за отсутствия в гомологическом ряду соединений состава до C14, включая и алкилбензолы C10 (рис. 5А, Б). Несмотря на это, образцы пород, не содержащие соединения I и II (рис. 6Б) могут быть отнесены к высокопреобразованным. К ним, в рассматриваемом интервале глубин относятся все пробы ОБ из отложений известняка, не содержащих или содержащих на уровне фона соединения I и II (рис. 5Б).

В составе ОБ всех карбонатно-кремнисто-углеродистых пород наблюдается присутствие в достаточно большом количестве соединения I при незначительном содержании соединения II (рис. 5А). К сожалению, отсутствие алкилбензола C10 в составе образцов не позволяет определить степень их преобразования, но наличие соединений I и II указывает на то, что она значительно ниже, чем для отложений известняка.

Состав гомологических рядов ∇ и Δ АК органического вещества пород доманиковой фации представлен соединениями C14-C22 разной интенсивности, в отличие от нефракционированных нефтей, в которых состав гомологического ряда начинается с C10. Но тот факт, что низкомолекулярные соединения C10-C13 могли быть в их составе, не вызывает сомнений, поскольку они являются неотъемлемой частью гомологических рядов в составе нефтей доманиковых отложений, представляя собой полноценные продукты единого процесса деструкции исходных природных соединений ISR и PAR.

При рассмотрении состава гомологических рядов наблюдается отсутствие в них членов ряда выше C23-C30. При наличии высокого содержания соединений состава C10-C19, образующихся в результате деструкции цепи соединений ISR и PAR состава C40, логично ожидать присутствие, соответственно, и фрагментов состава C21-C30 с таким же содержанием. Тем не менее, в составе ОБ пород они практически отсутствуют или присутствуют в

небольшом количестве. Данный факт требует дополнительных исследований. Но такое распределение возможно за счет деструкции природных соединений Chlorobactene состава C40 (Maresca et al., 2008b), имеющих в структуре одно бензольное кольцо.

Несмотря на выше отмеченные особенности образования АК, молекулярно-массовое распределение членов их гомологических рядов имеет высокую информативность и может быть успешно использовано при изучении ОБ доманиковых отложений. Соединения гомологических рядов ∇ и Δ имеют свои закономерности, отражающие широкий спектр природных процессов, связанных с формированием залежей УВ. К этому необходимо отнести генетическую связь между соединениями ряда Δ и I, поскольку они, предположительно, являются продуктами природного соединения PAR, содержащего одно из двух бензольных колец с метильным замещением 3,4,5-. В свою очередь, члены ряда Δ представлены суммой продуктов деструкции исходных природных соединений PAR и ISR, содержащих бензольные кольца с метильным замещением 2,3,6-.

Поскольку в составе нефтей и ОБ пород наблюдается значительное доминирование соединения I над II, то интересно проследить данную закономерность и для низкомолекулярных соединений одного состава. Преобладание того или иного природного соединения (PAR или ISR) в процессе формирования состава рядов Δ и ∇ можно оценить на основании следующего коэффициента:

$$K_{ac2} = \text{PAR}/(\text{PAR} + \text{ISR}) = 2\sum C\nabla / (2\sum C\nabla + \sum C\Delta),$$

где $2\sum C\nabla$ характеризует вклад PAR в образование членов гомологического ряда ∇ , $\sum C\nabla$ является суммой значения высот H или площадь S хроматографических пиков C15-C22.

Значение $\sum C\Delta$ характеризует долю ISR в составе членов ряда Δ . Их количество определяется в результате вычета от общего содержания члена ряда Δ доли C ∇ .

В связи с тем, что в большинстве случаев соотношение между пиками одного состава в рядах Δ и ∇ остаётся практически неизменным, то в расчёте данного коэффициента можно использовать значения АК C18.

В составе ОБ отложений карбонатно-кремнисто-углеродистых пород значение коэффициента K_{ac2} составляет 0,40, это указывает на преобладание ISR над PAR в процессе формирования соединений рядов ∇ и Δ . В составе ОБ известняков также наблюдается преобладание ISR на это указывает значение рассматриваемого коэффициента, которое составляет 0,45. Имеющееся между ними различие в достаточной степени указывает на отсутствие прямой генетической связи. Значения ОБ пород, имеющих прослой, попадают в промежуточную область с интервалом 0,41–0,44. При этом, в зависимости от преобладания и природы прослоя они тяготеют к тому или другому району его расположения.

Сопоставление полученных результатов с целью установления влияния природных соединений ISR и PAR на состав членов гомологических рядов ∇ и Δ и соединений I и II выявило определённую закономерность. Можно было бы ожидать, что при формировании состава нефти или ОБ пород как для низкомолекулярных УВ, так и для высокомолекулярных соединений I и II состава C40 должен преобладать один тип исходного вещества, но это не так. На практике выявляется, что для доманиковых отложений

Татарстана в составе гомологических рядов АК V и Δ наблюдается преобладание продуктов ISR над PAR, на что указывают значения $K = 0,35 - 0,49$. При этом, для этих же отложений среди соединений I и II всегда преобладает продукт PAR над ISR в соотношении от 2 и до 10 раз. Из этого следует, что ISR практически полностью преобразовался в низкомолекулярные соединения в то время, как PAR больше сохранился и представлен в высокомолекулярном соединении I. Это указывает на достаточно сложный характер преобразования исходных природных веществ каротиноидного типа в недрах.

Для комплексной характеристики ОБ доманиковых отложений использовался также коэффициент $K_{ac3} = (C_{\Delta} + C_V) / (C_{\Delta} + C_V + C_I + C_{II})$, разработанный на базе соединений I и II и членов рядов V и Δ состава C20. Члены, указанных рядов приняты на основании их нахождения в представительной области состава образца. Особенно, это касается ОБ пород, подверженных наибольшим изменениям. Коэффициент K_{ac3} дополняет получаемую при использовании коэффициентов K_{ac1} и K_{ac2} информацию о процессах, связанных с образованием и изменением состава данной группы соединений. В основу K_{ac3} положено отношение соединений I и II к продуктам деструкции исходного биологического вещества. Основные изменения значений коэффициента в едином геологическом объекте связаны с содержанием C1 и CII, на которое значительно влияет как термическое воздействие, так и миграция через пористые среды. Уточнение доминирования одного из этих процессов при необходимости осуществляется по результатам сопоставления с другими профильными методами анализа.

Для рассматриваемых доманиковых отложений, вскрытых в пределах Республики Татарстан, в связи с отсутствием или крайне низким содержанием в составе ОБ пород соединения II (CII) использовался коэффициент с упрощенным набором параметров:

$$K_{ac3} = 2C_V / (2C_V + C_I).$$

На рисунке 11 представлено изменение значения данного коэффициента (K_{ac3}) с глубиной залегания пород в разрезе рассматриваемого интервала. Его значения изменяются в достаточно широком диапазоне от 0,3–1,0. При этом, низкие значения K_{ac3} связаны с высоким содержанием соединения I в составе ОБ пород, а высокие – с его снижением.

Сопоставление значений K_{ac3} с литологическим типом пород, выявляет определённую связь между ними. Например установлено, что самые низкие его значения (до 0,55) характерны для состава ОБ карбонатно-кремнисто-углеродистых пород, что связано с высоким содержанием в них соединения I. Самые высокие его значения (более 0,8) характерны для ОБ в прослоях светло-серых известняков. Необходимо обратить внимание на область значений коэффициента K_{ac3} в интервале 0,55–0,8. Эти значения характерны для образцов пород из переходной области между карбонатно-кремнисто-углеродистыми разностями, содержащими палеорениератан, и светло-серыми известняками, не содержащими палеорениератан. Литология этих пород имеет более сложный состав и представлена тонкими трудноразделимыми при пробоподготовке прослоями. Это сказывается на значениях коэффициента, характеризующего суммарный состав ОБ данных прослоев.

Для сравнительной оценки преобразованности состава ОБ пород использованы изомеры гопана состава C27 с конфигурацией Ts и Tm, традиционно применяемые в комплексе геохимических исследований. Использование гопанов связано с высокой бактериальной активностью (Kannenberget al., 1999) в анаэробной сульфидной окислительной среде рассматриваемого палеобассейна.

Термокаталитическое воздействие на насыщенные полициклические соединения приводит к их изомеризации с накоплением в смеси более термодинамически устойчивых изомеров. Необходимая тепловая энергия в недрах с глубиной залегания ОБ увеличивается, активизируя тем самым изомеризацию в составе гопана состава C27 с конфигурацией Tm в Ts. Для оценки данного процесса на практике широко используется коэффициент $K_g = T_s / (T_s + T_m)$, значения которого располагаются в интервале 0–1. Максимальное значение K_g указывает на полное превращение гопана с конфигурацией Tm в Ts и, соответственно, на высокую степень термокаталитического процесса.

Значения коэффициента K_g для исследованных образцов изменяются в интервале от 0,1 и до 0,4 и указывают на невысокую степень термокаталитического преобразования. На рисунке 11 представлено распределение значений с глубиной залегания образцов. Вполне естественно, что вследствие небольшой мощности исследуемого интервала это распределение не выявляет какую-либо определённую связь с глубиной залегания образцов. Однако наблюдается зависимость значений коэффициента K_g от литологии пород. Наиболее низкие значения K_g (до 0,15) характерны для карбонатно-кремнисто-углеродистых пород, обогащенных ОБ, и с самым высоким содержанием соединения I. Значения K_g выше 0,27 характерны для ОБ известняков или кремнисто-карбонатных пород с низким содержанием кремнезема, которые обеднены ОБ. Палеорениератан в их составе отсутствует или находится на уровне фона.

Значения K_g , равные 0,15 и 0,27, характеризуют переходную область, связанную с неоднородностью породы за счёт наличия в ней тонкого переслаивания известняков и карбонатно-кремнисто-углеродистых разностей. Доминирование того или иного прослоя в образце приближает его значение либо к группе известняков, либо к группе карбонатно-кремнистых пород, обогащенных ОБ.

В небольшом интервале глубин широкий разброс значений коэффициента K_g , отражающего активность изомеризационного процесса, требует особого объяснения. Связать это с различием каталитической активности пород при практически одинаковом тепловом воздействии на пласт не представляется возможным. Катагенетическая преобразованность ОБ в чистых известняках, исходя из значений коэффициента, в 2 раза превышает таковую для карбонатно-кремнистых и кремневых пород. При этом, обращает на себя внимание четкое разделение ОБ по значениям преобразованности на границах прослоев. Это указывает на отсутствие генетической связи между ОБ известняков и ОБ карбонатно-кремнистых прослоев.

Сравнительный анализ значений коэффициентов K_{ac2} и K_g от глубин залегания показал определённую взаимосвязь между ними. Отмечаются следующие основные закономерности:

– в отложениях с низкой изомеризацией гопана C27 наблюдается высокое содержание палеорениератана;

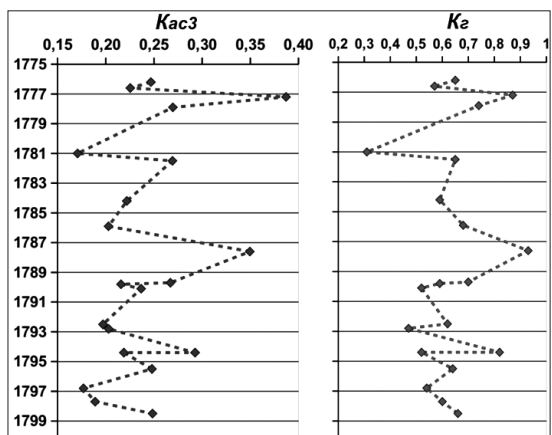


Рис. 11. Распределение значений коэффициентов $Kac3$ и Kz в интервале глубин 1775–1800 м

– в отложениях с высокой изомеризацией гопана C_{27} наблюдаются отсутствие палеорениератана;

– в слоистых породах преобразованность гопана и палеорениератана изменяется синхронно в зависимости от состава породы.

Корреляционную связь между значениями $Kac3$ и Kz хорошо иллюстрирует рисунок 11. Снижение и увеличение значений данных коэффициентов наблюдается синхронно в узком интервале глубин, что свидетельствует о том, что углеводороды с высокой степенью катагенетической преобразованности связаны преимущественно с прослоями, выполненными чистым известняком (в котором, по данным пиролиза, присутствие сингенетического ОВ минимально). Таким образом, в узком интервале мощностью 15 м одновременно присутствуют УВ, сформированные при различных катагенетических условиях. Учитывая, то, что разность температур за все время геологической эволюции изучаемого интервала разреза (15 м) не превышала $2^{\circ}C$, присутствие в данном интервале УВ, образованных при более высоких температурах, однозначно указывает на наличие в изучаемой части разреза как минимум двух УВ-систем – сингенетического рассеянного ОВ, катагенетическая степень преобразования которого невелика, и миграционных УВ, мигрировавших в трещиноватые прослои известняков из другого источника и имеющих иной генезис. Вопрос наличия миграционных битумоидов в доманиковой толще и в других вышележащих горизонтах осадочного чехла рассматривался и ранее (Плотникова и др., 2017а, б).

Следовательно, наблюдаемые закономерности в изменении состава ОВ пород указывают на влияние на него миграционного процесса УВ, пришедших в изучаемые породы из другого источника своего формирования.

В нашем случае более высокая изомеризация гопана и отсутствие соединений I и II в битумоидах из прослоев чистого известняка указывает на более высокую термokatалитическую преобразованность данных УВ по сравнению с исходным сингенетическим веществом кремнисто-углеродисто-карбонатных прослоев семилукского горизонта.

Учитывая практическое отсутствие сингенетического ОВ в известняковых прослоях и их низкую каталитическую активность, а также условия их формирования, не способствующие высокому преобразованию сингенетической органики, можно предположить следующее. Одной из причин наличия в узком интервале геологического разреза

углеводородов, значительно отличающихся по степени катагенетической преобразованности, является то, что УВ, характеризующиеся высокой термokatалитической преобразованностью, являются миграционными, то есть мигрировавшими в исследуемые породы семилукского горизонта из другого источника генерации, связанного с высокотемпературными условиями образования углеводородов. При этом, карбонатные прослои, имеющие по сравнению с плотными кремнисто-углеродистыми повышенную пористость и проницаемость, обладают более благоприятными условиями для миграции по ним подвижных УВ. Также установлено, что источник формирования данных миграционных битумоидов не связан с сингенетическим ОВ кремнисто-углеродистых пород семилукского горизонта в районе исследований, а имеет, вероятно, глубинный характер.

Выводы

Выполненные исследования показали, что в толще доманикитов присутствуют минимум два типа битумоидов – миграционные, более зрелые и термokatалитически преобразованные, и сингенетические, менее зрелые с низкой степенью термokatалитического преобразования (автохтонный и аллохтонный битумоиды, как это было принято называть ранее). Данный вывод полностью подтверждает полученные ранее результаты (Остроухов и др., 2017; Плотникова и др., 2017а, б), свидетельствующие о присутствии в породах осадочного чехла и в семилукском горизонте миграционных битумоидов, по своему генезису не связанных с рассеянным органическим веществом доманикового комплекса пород в пределах изучаемой территории. Применение новых геохимических коэффициентов на основе характерных для доманиковых отложений ароматических каротиноидов позволяет на новом уровне в режиме «геохимического каротажа» проводить оценку наличия в породах «подвижных» миграционных и «неподвижных» сингенетических УВ. Это позволит дифференцировать разрез семилукского горизонта и выявить в нем плотные прослои с высоким содержанием сингенетического ОВ, интервалы-коллекторы и зоны трещиноватости.

Логично предположить, что миграционные УВ преимущественно связаны с более проницаемыми и трещиноватыми породами, к которым можно отнести прослои известняков и кремнисто-карбонатных пород. Карбонато-кремнисто-углеродистые и кремневые породы, обогащенные ОВ, из-за более низкой проницаемости, по-видимому, хуже принимают «подвижные» миграционные УВ, сохраняя при этом состав сингенетической органики и показатели низкой степени её преобразованности.

Разработанные геохимические коэффициенты являются основой нового подхода к использованию «геохимического каротажа» в общем комплексе экспрессных геолого-технологических исследований в процессе бурения скважин. Такой подход может быть весьма эффективным при определении концентраций ОВ в высокоуглеродистых толщах, дополняя данные гамма-каротажа, поскольку существует положительная корреляция между содержанием ОВ и ураном. Данные новые коэффициенты могут быть успешно применены при исследовании шлама для определения интервалов-коллекторов, зон трещиноватости и разуплотнения, в которых присутствуют следы миграции

УВ-флюидов, подвижные УВ, что может указывать на наличие залежей нефти.

Комплексирование геохимических исследований шлама с его экспрессным изучением методами пиролиза и рентгенографического анализа значительно повысит точность выделения в разрезе семилукского горизонта пропластков с высоким содержанием ОВ, а также потенциальных коллекторов с подвижными углеводородами.

Благодарности

Авторы выражают искреннюю признательность и благодарность рецензентам данной статьи за конструктивные советы и критические замечания, позволившие значительно улучшить содержание и восприятие статьи.

Литература

Остроухов С.Б., Пронин Н.В., Плотникова И.Н. (2015). К вопросу о геохимических критериях изучения фациальных условий формирования сланцевых отложений. *Георесурсы*, 3(62), с. 42–47. <http://dx.doi.org/10.18599/grs.62.3.8>

Петров А.А. (1984). Углеводороды нефти. М.: Наука, 260 с.

Плотникова И.Н., Остроухов С.Б., Газизов И.Г., Емельянов В.В., Пронин Н.В., Салихов А.Д., Носова Ф.Ф. (2017а). Миграционный аспект формирования нефтеносности доманика Татарстана. *Георесурсы*, 4(19), с. 348–355. <https://doi.org/10.18599/grs.19.4.7>

Плотникова И.Н., Остроухов С.Б., Пронин Н.В. Фациальные особенности и условия образования высокоуглеродистых пород семилукского горизонта (на примере территории Татарстана) (2017б). *Сб.: Новые направления нефтегазовой геологии и геохимии. Развитие геологоразведочных работ*. Москва: МГУ, с. 316–325.

Brocks J.J., Love G.D., Summons R.E. et al. (2005). Biomarker evidence for green and purple sulphur bacteria in a stratified Palaeoproterozoic sea. *Nature*, 437, pp. 866–870. <https://doi.org/10.1038/nature04068>

Brocks J.J., Schaeffer P. (2008). Okenane, a biomarker for purple sulfur bacteria (Chromatiaceae), and other new carotenoid derivatives from the 1640 Ma Barney Creek Formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(5), pp. 1396–1414. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.12.006>

Clifford D.J., Clayton J.L., Sinninghe Damste J.S. (1998). 2,3,6-/3,4,5-Trimethyl substituted diaryl carotenoid derivatives (Chlorobiaceae) in petroleum of the Belarussian Pripyat River Basin Org. *Geochem*, 29(5–7), pp. 1253–1267. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(98\)00086-2](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(98)00086-2)

Connock G.T., Nguyen T.X., Philp.R.P. (2018). The development and extent of photic-zone euxinic concomitant with Woodford Shale deposition. *AAPG Bulletin*, 102(6), pp. 959–986. <https://doi.org/10.1306/0726171602017224>

French, K.L., Rocher, D., Zumberge, J.E., Summons, R.E. (2015). Assessing the distribution of sedimentary C40 carotenoids through time. *Geobiology*, 13, pp. 139–151. <https://doi.org/10.1111/gbi.12126>

Hartgers W.A., Sinninghe Damste J.S., Koopmans M.P. and de Leeuw J.W. (1993). Sedimentary evidence for a diaromatic carotenoid with an unprecedented aromatic substitution pattern. *Journal of the Chemical Society, Chem. Commun.*, pp. 1715–1716. <https://doi.org/10.1039/C39930001715>

Hartgers W.A., Sinninghe Damste J.S., Requejo A.G., Allan J., Hayes J.M., Ling Y., Xie T.-M., Primack J., de Leeuw J.W. (1994). A molecular and carbon isotopic study toward the origin and diagenetic fate of diaromatic carotenoids. *Org. Geochem.*, 22(3–5), pp. 703–725. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(94\)90134-1](https://doi.org/10.1016/0146-6380(94)90134-1)

Kannenbergh E.L., Poralla K. (1999). Hopanoid biosynthesis and function in bacteria. *Naturwissenschaften*, 86, pp. 168–176. <https://doi.org/10.1007/s001140050592>

Koopmans M.P., Koster J., Van Kaam-Peters H.M.E., Kenig F., Schouten S., Hartgers W.A., De Leeuw J.W. and Sinninghe Damste J.S. (1996a).

Diagenetic and catagenetic products of isorenieratene: molecular indicators for photic zone anoxia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, pp. 4467–4496. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(96\)00238-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(96)00238-4)

Koopmans M.P., Schouten S., Kohnen M.E.L. and Sinninghe Damste J.S. (1996b). Restricted utility of aryl isoprenoids for photic zone anoxia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, pp. 4873–4876. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(96\)00303-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(96)00303-1)

Maresca, J.A., Graham, J.E., Bryant, D.A. (2008a). The biochemical basis for structural diversity in the carotenoids of chlorophototrophic bacteria. *Photosynth. Res.*, 97, pp. 121–140. <https://doi.org/10.1007/s11120-008-9312-3>

Maresca, J.A., Romberger S.P., Bryant D.A. (2008b). Isorenieratene biosynthesis in green sulfur bacteria requires the cooperative actions of two carotenoid cyclases. *J.Bacteriol.*, 190(19), pp. 6384–6391. <https://doi.org/10.1128/JB.00758-08>

Ostroukhov S.B., Arefyev O.A., Makusina V.M., Zabrodina M.N., Petrov A.A. (1982). Monocyclic aromatic hydrocarbons with isoprenoid side chains. *Neftekhimia*, 22, pp. 723–788.

Ostroukhov S.B., Plotnikova I.N., Nosova F.F., Salakhidina G.T., Pronin N.V. (2015). Characteristic features of the composition and structure of crude oil from the Pervomai and Romashkino fields in Tatarstan. *Chem Technol Fuels Oils*, 50, pp. 561–568. <https://doi.org/10.1007/s10553-015-0564-2>

Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. (2005). *The Biomarker Guide*. 2nd Ed. Cambridge: Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511524868>

Schaeffle J., Ludwig B. (1977). Ourisson G. Hydrocarbures aromatiques d'origine geologique. II: *Tetrahedron Letters*, 18, pp. 3673–3676. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(01\)83324-4](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)83324-4)

Schaeffle J., Adam P., Wehrung P., Albrecht P. (1997). Novel aromatic carotenoid derivatives from sulfur photosynthetic bacterial in sediments. *Tetrahedron Letters*, 38(48), pp. 8413–8416. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(97\)10235-0](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(97)10235-0)

Schwark L., Frimmel A. (2004). Chemostratigraphy of the Posidonia Black Shale, SWGermany: II. Assessment of extent and persistence of photic-zone anoxia using aryl isoprenoid distributions. *Chem. Geol.*, 206, pp. 231–248. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.12.008>

Summons R.E., Powell T.G. (1987). Identification of aryl isoprenoids in source rocks and crude oils: biological markers for the green sulphur bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, pp. 557–566. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(87\)90069-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90069-X)

Wanglu J., Ping'an P., Chiling Y., Zhongyao X. (2007). Source of 1,2,3,4-tetramethylbenzene in asphaltenes from the tarim basin. *Journal of Asian earth sciences*, 30, pp. 591–598. <https://doi.org/10.1016/j.jseas.2006.09.003>

Сведения об авторах

Сергей Борисович Остроухов – канд. хим. наук, научный сотрудник, Академия наук Республики Татарстан
Россия, 420111, Казань, ул. Баумана, 20

Никита Владимирович Пронин – инженер, Академия наук Республики Татарстан
Россия, 420111, Казань, ул. Баумана, 20

Ирина Николаевна Плотникова – ведущий научный сотрудник, Академия наук Республики Татарстан; профессор, Казанский национальный исследовательский технологический университет
Россия, 420111, Казань, ул. Баумана, 20

Руслан Камилевич Хайртдинов – заместитель генерального директора – главный геолог, ЗАО «Предприятие Кара Алтын»
Россия, 423450, Альметьевск, ул. Шевченко, 48

Статья поступила в редакцию 03.02.2020;

Принята к публикации 10.08.2020;

Опубликована 30.09.2020

IN ENGLISH

A new method of «geochemical logging» for studying Domanic deposits

S.B. Ostroukhov¹, N.V. Pronin¹, I.N. Plotnikova^{1,2*}, R.K. Khairtdinov³

¹Academy of Sciences of the Republic of Tatarstan, Kazan, Russian Federation

²Kazan National Research Technological University, Kazan, Russian Federation

³CJSC «Predpriyatie Kara Alтын», Almet'yevsk, Russian Federation

*Corresponding author: Irina N. Plotnikova, e-mail: irena-2005@rambler.ru

Abstract. Based on the study of the rocks of the Semiluksky horizon from the northwestern slope of the South Tatar arch (Tatarstan Republic), new data on the ratio of scattered organic matter, carbonate and siliceous components in domanicite rocks were obtained. Based on the results of geochemical studies of the bitumoids of these rocks, new information was obtained on the distribution patterns of aromatic biomarkers in rocks of various lithological composition. Peculiarities of distribution of paleonyerathane and isorenierathane in such rocks are revealed. Due to the use of aromatic biomarkers, a number of new geochemical coefficients have been developed, which make it possible to characterize not only Domanic strata along the sediment section, but also the processes of their transformation, starting from the stage of biota formation. The substantiation of the use of these geochemical coefficients when carrying out geochemical logging along the well column to establish the boundaries of the Domanic strata formation and productive intervals in them, as well as to assess the facies conditions of their formation, is given. At the same time, the patterns established by these coefficients correlate well with other geochemical and geological parameters. The studies performed have shown that at least two types of organic matter are present in the domanicite sequence: migrational, more mature and thermocatalytically transformed, and syngenetic, less mature with a low degree of thermocatalytic transformation. The application of the developed geochemical coefficients determines a new approach to the use of «geochemical logging» in the complex of express logging while drilling. When studying cuttings, these coefficients make it possible to identify reservoir intervals, zones of fracturing and decompression, containing traces of migrational hydrocarbon fluids, moved hydrocarbons, which may indicate the presence of oil deposits. The integration of geochemical studies of cuttings with its rapid study by pyrolysis and X-ray analysis methods can significantly increase the accuracy of identifying interlayers with a high content of organic matter in the section of domanicite rocks, as well as potential reservoirs with moved migrational hydrocarbons.

Keywords: Domanic, domanicites, aromatic hydrocarbons, geochemical coefficients, geochemical logging, migrational bitumoids

Recommended citation: Ostroukhov S.B., Pronin N.V., Plotnikova I.N., Khairtdinov R.K. (2020). A new method of «geochemical logging» for studying Domanic deposits. *Georesursy = Georesources*, 22(3), pp. 28–37. DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.2020.3.28-37>

References

- Brocks J.J., Love G.D., Summons R.E. et al. (2005). Biomarker evidence for green and purple sulphur bacteria in a stratified Palaeoproterozoic sea. *Nature*, 437, pp. 866–870. <https://doi.org/10.1038/nature04068>
- Brocks J.J., Schaeffer P. (2008). Okenane, a biomarker for purple sulfur bacteria (Chromatiaceae), and other new carotenoid derivatives from the 1640 Ma Barney Creek Formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(5), pp. 1396–1414. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.12.006>
- Clifford D.J., Clayton J.L., Sinninghe Damste J.S. (1998). 2,3,6–/3,4,5–Trimethyl substituted diaryl carotenoid derivatives (Chlorobiaceae) in petroleum of the Belarussian Pripyat River Basin. *Geochem*, 29(5–7), pp. 1253–1267. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(98\)00086-2](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(98)00086-2)
- Connock G.T., Nguyen T.X., Philp R.P. (2018). The development and extent of photic-zone euxinic concomitant with Woodford Shale deposition. *AAPG Bulletin*, 102(6), pp. 959–986. <https://doi.org/10.1306/0726171602017224>
- French, K.L., Rocher, D., Zumberge, J.E., Summons, R.E. (2015). Assessing the distribution of sedimentary C40 carotenoids through time. *Geobiology*, 13, pp. 139–151. <https://doi.org/10.1111/gbi.12126>
- Hartgers W.A., Sinninghe Damste J.S., Koopmans M.P. and de Leeuw J.W. (1993). Sedimentary evidence for a diaromatic carotenoid with an unprecedented aromatic substitution pattern. *Journal of the Chemical Society, Chem. Commun.*, pp. 1715–1716. <https://doi.org/10.1039/C39930001715>
- Hartgers W.A., Sinninghe Damste J.S., Requejo A.G., Allan J., Hayes J.M., Ling Y., Xie T.-M., Primack J., de Leeuw J.W. (1994). A molecular and carbon isotopic study toward the origin and diagenetic fate of diaromatic carotenoids. *Org. Geochem.*, 22(3–5), pp. 703–725. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(94\)90134-1](https://doi.org/10.1016/0146-6380(94)90134-1)
- Kannenberg E.L., Poralla K. (1999). Hopanoid biosynthesis and function in bacteria. *Naturwissenschaften*, 86, pp. 168–176. <https://doi.org/10.1007/s001140050592>

Koopmans M.P., Koster J., Van Kaam-Peters H.M.E., Kenig F., Schouten S., Hartgers W.A., De Leeuw J.W. and Sinninghe Damste J.S. (1996a). Diagenetic and catagenetic products of isorenierathene: molecular indicators for photic zone anoxia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, pp. 4467–4496. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(96\)00238-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(96)00238-4)

Koopmans M.P., Schouten S., Kohnen M.E.L. and Sinninghe Damste J.S. (1996b). Restricted utility of aryl isoprenoids for photic zone anoxia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, pp. 4873–4876. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(96\)00303-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(96)00303-1)

Maresca, J.A., Graham, J.E., Bryant, D.A. (2008a). The biochemical basis for structural diversity in the carotenoids of chlorophototrophic bacteria. *Photosynth. Res.*, 97, pp. 121–140. <https://doi.org/10.1007/s11120-008-9312-3>

Maresca, J.A., Romberger S.P., Bryant D.A. (2008b). Isorenierathene biosynthesis in green sulfur bacteria requires the cooperative actions of two carotenoid cyclases. *J.Bacteriol.*, 190(19), pp. 6384–6391. <https://doi.org/10.1128/JB.00758-08>

Ostroukhov S.B., Arefyev O.A., Makusina V.M., Zabrodina M.N., Petrov A.A. (1982). Monocyclic aromatic hydrocarbons with isoprenoid side chains. *Neftehimia*, 22, pp. 723–788.

Ostroukhov S.B., Plotnikova I.N., Nosova F.F., Pronin N.V. (2015). Geochemical Criteria for Facies Conditions in the Formation of Shale Deposits. *Georesursy = Georesources*, 3(62), pp. 42–47. <http://dx.doi.org/10.18599/grs.62.3.8>

Ostroukhov S.B., Plotnikova I.N., Nosova F.F., Salakhidinova G.T., Pronin N.V. (2015). Characteristic features of the composition and structure of crude oil from the Pervomai and Romashkino fields in Tatarstan. *Chem Technol Fuels Oils*, 50, pp. 561–568. <https://doi.org/10.1007/s10553-015-0564-2>

Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. (2005). *The Biomarker Guide*. 2nd Ed. Cambridge: Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511524868>

Petrov A.A. (1984). *Hydrocarbons of oil*. Moscow: Nauka, 260 p. (In Russ.) Plotnikova I.N., Ostroukhov S.B., Laptev A.A., Gazizov I.G., Emelyanov V.V., Pronin N.V., Nosova F.F., Salikhov A.D. (2017). Migration aspect in the oil-bearing capacity of the Domanic formation in Tatarstan. *Georesursy = Georesources*, 4(19), pp. 348–355. <https://doi.org/10.18599/grs.19.4.7>

Plotnikova I.N., Ostroukhov S.B., Pronin N.V. (2017b). Facies features and conditions for the formation of high-carbon rocks of the Semiluk horizon (on the example of the territory of Tatarstan). *New directions of oil and gas geology and geochemistry. Development of geological exploration works: Coll. papers*. Moscow: MSU, pp. 316–325. (In Russ.)

Schaeffe J., Ludwig B. (1977). Ourisson G. Hydrocarbures aromatiques d'origine geologique. II. *Tetrahedron Letters*, 18, pp. 3673–3676. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(01\)83324-4](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)83324-4)

Schaeffe J., Adam P., Wehrung P., Albrecht P. (1997). Novel aromatic carotenoid derivatives from sulfur photosynthetic bacterial in sediments. *Tetrahedron Letters*, 38(48), pp. 8413–8416. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(97\)10235-0](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(97)10235-0)

Schwark L., Frimmel A. (2004). Chemostratigraphy of the Posidonia Black Shale, SWGermany: II. Assessment of extent and persistence of photic-zone anoxia using aryl isoprenoid distributions. *Chem. Geol.*, 206, pp. 231–248. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.12.008>

Summons R.E., Powell T.G. (1987). Identification of aryl isoprenoids in source rocks and crude oils: biological markers for the green sulphur bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, pp. 557–566. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(87\)90069-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90069-X)

Wanglu J., Ping'an P., Chiling Y., Zhongyao X. (2007). Source of 1,2,3,4-tetramethylbenzene in asphaltenes from the tarim basin. *Journal of Asian earth sciences*, 30, pp. 591–598. <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2006.09.003>

About the Authors

Sergey B. Ostroukhov – Cand. Sci. (Chemistry), Researcher, Academy of Sciences of the Republic of Tatarstan
20 Bauman st., Kazan, 420111, Russian Federation

Nikita V. Pronin – Engineer, Academy of Sciences of the Republic of Tatarstan

20 Bauman st., Kazan, 420111, Russian Federation

Irina N. Plotnikova – Leading Researcher, Academy of Sciences of the Republic of Tatarstan; Professor, Kazan National Research Technological University

20 Bauman st., Kazan, 420111, Russian Federation

Ruslan K. Khairtdinov – Deputy General Director – Chief Geologist, CJSC «Predpriyatye Kara Altyn»

48 Shevchenko st., Almetyevsk, 423450, Russian Federation

Manuscript received 3 February 2020;

Accepted 10 August 2020; Published 30 September 2020