

Научная статья

УДК 550.4:552.578.3; 551.461.8

DOI: 10.31084/2619-0087/2023-1-2

## ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ УВ-ПРОЯВЛЕНИЯ В КАРБОНАТАХ МИНЬЯРСКОЙ СВИТЫ ВЕРХНЕГО РИФЕЯ, БАШКИРСКИЙ МЕГАНТИКЛИНОРИЙ, ЮЖНЫЙ УРАЛ

**В. М. Горожанин**

*Институт геологии — обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, 450077, г. Уфа, ул. К. Маркса, 16/2, gorozhanin@ufaras.ru*

Представлены результаты геохимического изучения органического вещества, обнаруженного в карбонатных отложениях типового разреза миньярской свиты верхнего рифея, обнажающихся в пределах Каратауского структурного комплекса в западной части Башкирского мегантиклинория.

Аналитическими методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии в экстрагированных углеводородах диагностированы диамтанты, алканы и специфические биомаркеры — трициклические терпаны, гопаны и стераны. По диамтантам определена термическая зрелость, соответствующая верхней части нефтяного окна. Количественные соотношения других углеводородов сильно зависят от фациальной природы карбонатов — в тонкослоистых лагунных карбонатах, где их существенно больше, они признаны автохтонными, в расположенных рядом с ними строматолитовом биогерме легкие алканы были утеряны, органическое вещество вероятно было подвержено конседиментационной биodeградации вследствие периодической субэвальной экспозиции. В органическом веществе обнаружен также дибензотиофен — сераорганический биомаркер, по которому можно оценить содержание сульфатов в бассейне осадконакопления. Концентрация дибензотиофена существенно больше концентраций в проявлениях углеводородов в неопротерозойских отложениях других регионов мира, что указывает на существование сильных региональных различий в содержании сульфата в позднедокембрийской морской воде.

*Ключевые слова:* Южный Урал, верхний рифей, миньярская свита; нефтяное окно; биомаркеры; сульфат

*Благодарности:* Работа выполнена в рамках Государственного задания (тема № FMRS-2022-0015).

Original article

## GEOCHEMICAL FEATURES OF HC- OCCURRENCE IN CARBONATES OF THE MINYAR FORMATION OF THE UPPER RIPHEAN, BASHKIR MEGANTICLINORIUM, SOUTHERN URALS

**V. M. Gorozhanin**

*Institute of Geology — Subdivision of the Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences, K. Marx St., 16/2, Ufa, Russia, 450077, gorozhanin@ufaras.ru*

The results of a geochemical study of organic matter found in carbonate deposits of a typical section of the Minyar formation of the Upper Riphean, exposed within the Karatau structural complex in the western part of the Bashkir meganticlinorium, are presented.

**Для цитирования:** В. М. Горожанин Геохимические особенности УВ-проявления в карбонатах миньярской свиты верхнего рифея, Башкирский мегантиклинорий, Южный Урал // Геологический вестник. 2023. № 1. С. 13–23. DOI: 10.31084/2619-0087/2023-1-2

**For citation:** V. M. Gorozhanin (2023) Geochemical features of HC- occurrence in carbonates of the Minyar formation of the Upper Riphean, Bashkir Meganticlinorium, Southern Urals. *Geologicheskii vestnik*. 2023. No. 1. P. 13–23. DOI: 10.31084/2619-0087/2023-1-2

© В. М. Горожанин, 2023

Analytical methods of gas chromatography and chromato-mass spectrometry in extracted hydrocarbons have been used to diagnose diamantanes, alkanes and specific biomarkers — tricyclic terpanes, gopanes and steranes. The thermal maturity corresponding to the upper part of the oil window is determined by the diamantanes. The quantitative ratios of other hydrocarbons strongly depend on the facies nature of carbonates — in thin-layered lagoon carbonates, where there are significantly more of them, they are recognized as autochthonous, in the stromatolite bioherm located next to them, light alkanes were lost, organic matter was probably subject to consedimentary biodegradation due to periodic subaerial exposure. Dibenzothiophene, an organosulfur biomarker, was also found in organic matter, which can be used to assess the content of sulfates in the sedimentation basin. The concentration of dibenzothiophene is significantly higher than the concentrations in the occurrence of hydrocarbons in Neoproterozoic sediments of other regions of the world, which indicates the existence of strong regional differences in the content of sulfate in Late Precambrian seawater.

*Keywords:* Southern Urals, Upper Riphean, Minyar formation; oil window; biomarkers; sulfate

*Acknowledgements:* The work was carried out within the framework of the State Assignment (№ FMRS-2022–0015).

## Введение

Верхнедокембрийские отложения, составляющие около 4/5 мощности платформенного чехла Башкирии, рассматриваются многими исследователями как потенциальный, еще мало изученный резерв для поисков углеводородов (УВ), особенно, учитывая наличие крупных зон нефтенакопления в верхнем докембрии как Юрубчено-Тухомской зоны Восточной Сибири.

Проявления УВ в рифейских отложениях Башкирии отмечались на разных стратиграфических горизонтах — от нижнего рифея до венда [Белоконь и др., 2001; Масагутов, 2002 и др.]. Однако, в связи с ограниченным числом скважин, вскрывшим разрез рифея и венда на достаточно большую глубину, их нельзя признать многочисленными. В связи с этим представляет интерес анализ распределения нефтепроявлений или следов их былого присутствия в толщах верхнего докембрия в горной области Южного Урала, где в пределах Башкирского мегантиклинория (БМА) обнажены деформированные более поздними складкообразующими процессами отложения заполнения платформенного Камско-Бельского авлакогена. УВ-проявления в виде пиробитума, антраколита и других твердых углеводородов, испытавших метаморфизацию и деградацию вследствие нагрева и окисления первичных углеводородов, отмечались в рифейских отложениях БМА многими исследователями [Грановская, Ларионов, 2008; Филиппов, 2008 и др.]. В. А. Филиппов [2008] предположил, что в неметаморфизованном виде УВ-проявления можно ожидать только в зоне Каратауского структурного комплекса БМА, где докембрийские отложения характеризуются наименьшей степенью вторичных преобразований.

В 2013 г. во время проведения полевых работ по поиску биомаркеров в верхнедокембрийских отложениях, осуществлявшихся совместно с К. Холлманом (Университет г. Бремен, Германия), нами обнаружено новое, ранее не известное проявление УВ в верхнерифейских отложениях, слагающих Каратауский структурный комплекс западной части БМА. Оно представляет собой небольшой, около 1 м мощности, прослой темно-серого с буровато-коричневым оттенком доломитизированного тонкослоистого глинистого известняка, который при раскалывании издает сильный «бензиновый» запах, что свидетельствует о присутствии углеводородов, связанных с органическим веществом в этой породе. Порода залегает среди обычных карбонатных пород — строматолитовых известняков и доломитов, не имеющих запаха углеводородов, слагающих типовой разрез миньярской свиты верхнего рифея в районе г. Миньяр [Стратотип рифея..., 1983].

Тёмно-бурю окраску известняков и сильный запах УВ в них мы связываем с присутствием органического вещества — с тонкорассеянным реликтовым битумом, генезис которого без изучения геохимических особенностей определить проблематично.

Мы полагаем, что геохимическое изучение УВ позволит сделать выбор из двух альтернативных гипотез — автохтонной и миграционной. Первая предполагает бактериальную природу органического вещества, т. е. образование УВ на месте и сохранение его в породе с докембрийского времени.

Миграционная гипотеза предполагает вторичное нефтенасыщение из нижележащих отложений по разломным зонам. Для Каратауского структурного комплекса в настоящее время имеются различные представления о тектоническом строении, некоторые из них предполагают суще-

ствование отложений платформенного палеозоя под пакетом тектонических пластин сложенных рифеем, вендом и палеозоем [Камалетдинов 1974; Казанцев 1984]. Такие масштабные тектонические перемещения, представляются, однако, проблематичными, и не подтверждаются имеющимися на сегодняшний день сейсмическими профилями, подходящими к структурному комплексу Каратау со стороны Предуральского прогиба. Следует также отметить, что УВ вещество в зонах надвигов обычно превращено в достаточно высокотемпературные пиробитумы вследствие термического разогрева [Горожанин, Горожанина 2015], в нашем же случае сохранившиеся углеводородные газы, а возможно и присутствующая жидкая фракция, свидетельствуют об отсутствии прогрева. Об этом же свидетельствует и относительно слабая деструкция хорошо известной бывшей палеозалежи нефти в палеозойских отложениях в районе Киселева Ключа (г. Аша) [Тимергазин 1960], где потерявшая легкие фракции нефть превращена в слабометаморфизованный битум, который легко экстрагируется органическими растворителями и имеет невысокую температуру плавления.

С целью решения указанных выше вопросов в проявлении «Миньяр» проведены геохимические исследования органического вещества, которые включали изучение степени зрелости органического вещества, качественного состава УВ и определения в нем специфических биомаркеров.

Аналитические работы выполнены Кристофером Холлманом и Арни Лейдером в центре MARUM университета г. Бремен и институте биогеохимии им. Макса Планка, г. Бремен, Германия, в рамках совместного научного проекта.

### **Местоположение и геологическая позиция точки с УВ-проявлением**

Точка проявления УВ находится в черте города Миньяр Челябинской области, в стратотипическом разрезе пород миньярской свиты верхнего рифея, обнажающихся по северному берегу пруда на р. Миньяр в 1 км выше горнолыжной базы (рис. 1). Географические координаты точки, где найдена порода с запахом УВ составляют 55°05'N 57°33'E. Стратиграфически карбонаты относятся к верхам нижней, миньской части миньярской свиты [Стратотип рифея. . ., 1983]. Простираение пород в этой части разреза совпадает с положением излучины р. Миньяр, вследствие чего часть слоев миньской толщи миньярской свиты повторяется в разрезе.

Тектоническое положение разреза определяется его нахождением в северо-восточной части Аджигардакской антиклинали, сложенной отложениями верхнего рифея, венда и палеозоя. Эта структура, наряду с другими антиклиналями и синклиналями, слагает Каратауский структурный комплекс (КСК) — краевую часть Башкирского мегантиклинория, частично занимающую территорию Предуральского краевого прогиба, в связи с чем его образование трактовалась как приподнятое тектоникой ложе прогиба [Шатский, 1945]. Общее простираение структур, имеющее на юге БМА субмеридиональную ориентировку, на широте КСК меняется на северо-восточное. В пределах самого КСК тектонические структуры имеют субширотную ориентировку.

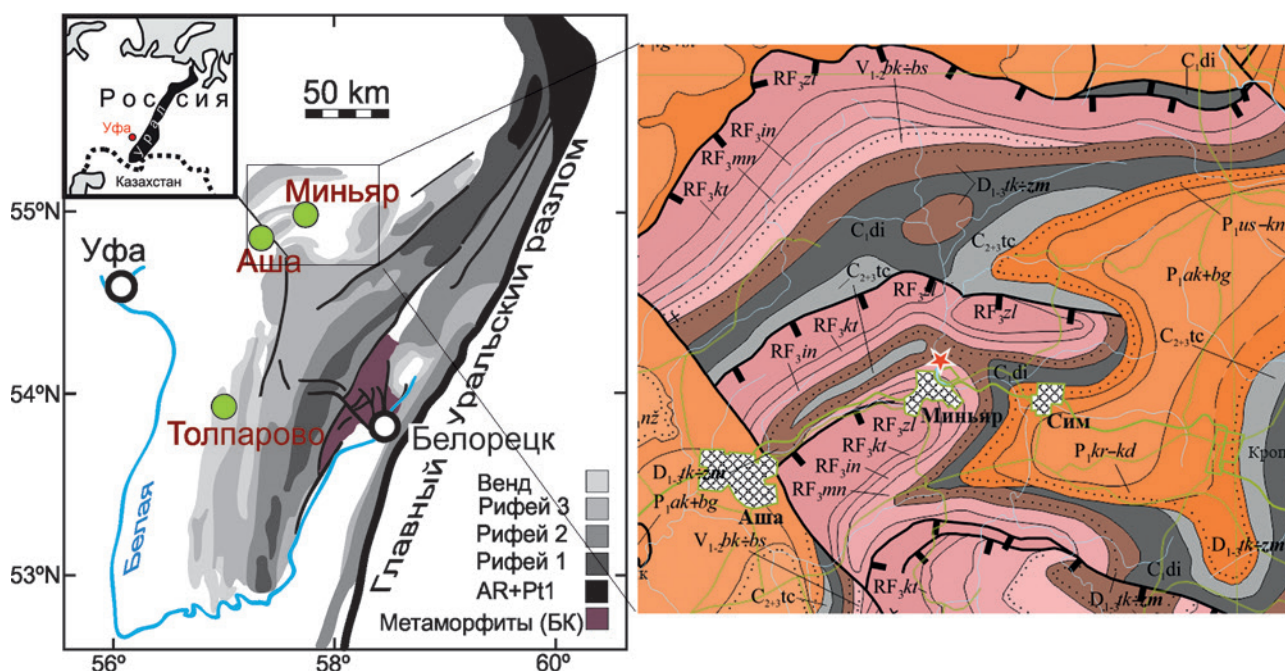
Темно-бурые, с запахом УВ доломитизированные известняки имеют слоистый, тонкоплитчатый характер, обусловленный присутствием глинистого материала; они залегают на более светлых, массивных строматолитовых породах биогермного облика, перекрывая, а, возможно, и облекая его. В слоистых разновидностях тонкие слои несут слабо выраженный сдвоенный характер, что может указывать на их отложение в приливно-отливной зоне. В строматолитовом биогерме сдвоенность глинистых слоев не различима.

В фаціальном отношении породы миньярской свиты в целом могут быть отнесены к отложениям карбонатного мелководья, где росли небольшие строматолитовые биогермы, подвергавшиеся периодическому осушению и затапливанию. Кроме строматолитов, на это указывают многочисленные прослой онколитовых известняков и плоскогалечных синседиментационных брекчий обрушения («бамбуколист»). Отметим, что именно такой набор мелководных литотипов, который включает также и намывные косослоистые пески карбонатного состава, является наиболее продуктивным в нефтегазоносном отношении.

Как слоистые, так и строматолитово-биогермные мелкокристаллические разновидности пород обладают слабой трещиноватостью и, вероятно, тонкой пористостью; при раскалывании они издадут сильный углеводородный запах, связанный с присутствием тонкорассеянного реликтового битума.

Каменный материал для геохимического исследования органического вещества был отобран из указанных выше двух разновидностей карбонатов — тонкослоистых доломитизированных известняков и пород строматолитового биогерма (рис. 2).

Для сравнения были отобраны образцы карбонатов (строматолитовые разновидности) из другой,



**Рис. 1.** Местоположение UV-проявлений в структуре Южного Урала (а) и на геологической карте Каратауского структурного комплекса (б), отмечено звездочкой

Геологическая карта — фрагмент листа N-40 м-ба 1:000000, по [Князев и др. 2013] с изменениями.

Условные обозначения: RF<sub>3</sub> — верхний рифей; формации: zl — зильмердакская, kt — катавская, in — инзерская, mn — миньярская, V<sub>1-2</sub> bk+bs — нижний-верхний венд, объединенные, бакеевская + басинская формации; D<sub>1-3</sub> — верхний — нижний девон, объединенные, такатинская + зилимская формации; C<sub>1</sub>di — нижний карбон, доломито-известняковая формация, C<sub>2-3</sub>tc — средний — верхний карбон объединенные, терригенно-карбонатная формация; C<sub>3</sub>-P<sub>1</sub>cg — верхний карбон — нижняя пермь объединенные, чишиганская формация; P<sub>1</sub> — нижняя пермь, формации: us-kn — ускальская и шафеевская, kr-kd — карамурунская и кондууровская, ak+bg — актастинская + байгенджинская. Заштриховано — территории населенных пунктов

**Fig. 1.** The location of UV-occurrence in the structure of the Southern Urals (a) and on the geological map of the Karatau structural complex (b), marked with an asterisk

Geological map — fragment of sheet N-40 m-ba 1:000000, according to [Knyazev et al. 2013] with changes.

Legend: RF<sub>3</sub> — Upper Riphean; formations: zl — Zilmerdak, kt — Katav, in — Inzer, mn — Mynyar, V<sub>1-2</sub> bk+bs — Lower-Upper Vend, combined, Bakeyevskaya + Basinskaya formations; D<sub>1-3</sub> — Upper — Lower Devonian, combined, Takatinskaya + Zilim formations; C<sub>1</sub>di — Lower Carboniferous, dolomite-limestone formation, C<sub>2-3</sub>tc — Middle-Upper Carboniferous combined, terrigenous-carbonate formation; C<sub>3</sub>-P<sub>1</sub>cg — Upper Carboniferous — Lower Permian combined, Chishigan formation; P<sub>1</sub> — Lower Permian, formations: us-kn — Uskalyskaya and Shafeevskaya, kr-kd — Karamurunskaaya and Kondurovskaya, ak+bg — Aktastinskaya + Baigenzhinskaya. Shaded — territories of settlements.

более южной части западного крыла БМА — в разрезе миньярской свиты по р. Зилим в районе д. Толпарово.

### Методика работ

Для выделения органического веществ образцы карбонатов были разделены на внутреннюю (I) и внешнюю (E) части (методами распиловки и микроабляции) и измельчены в порошок, который подвергался экстракции дихлорметаном при нагревании в микроволновой печи и концентрированию по методике, описанной в работах [Hallmann et al. 2011; Jarrett et al. 2013]. Фракционированные экстракты анализировали методом газовой хроматографии и масс-спектрометрии (GC-MS) по ме-

тодике, описанной в [Leider et al. 2016] (полное сканирование всего спектра) и [French et al. 2015].

Аналитические данные, полученные из внутренних (I) и наружных частей образцов (E) сравнивались между собой. Только смеси с E/I ~1.0 рассматривались как сингенетичные, повышенное значение E/I является указанием на аллохтонность битумоидов.

### Результаты работ и их интерпретация

*Определение термической зрелости органических соединений.* В образцах карбонатов из миньярского обнажения обнаружены диамантоидные углеводороды, по распределению которых рассчитаны индексы (MAI = 0.58; MDI = 0.33–0.37) и опре-



**Рис. 2. Фотографии обнажения известняков миньярской свиты по северному берегу пруда на р. Миньяр в городе Миньяр**

Условные обозначения: Стрелками отмечены места взятия образцов: 1 — тонкослоистых доломитизированных известняков (лагунная фация), 2 — строматолитовых известняков (биогерм)

**Fig. 2. Photos of limestone outcrops of the Minyar formation along the northern shore of the pond on the Minyar River in the city of Minyar**

Legend: Arrows mark the places where samples are taken: 1 — thin — layered dolomitized limestones (lagoon facies), 2 — stromatolite limestones (bioherm)

делена термическая зрелость, соответствующая отражательной способности витринита, близкая верхней части нефтяного окна (ок. 1.1–1.3%  $R_c$ ). Эти значения согласуются с данными А. Найберга и Дж. Шопфа [Nyberg, Schopf, 1984], которые описали аморфное желто-оранжевое и желто-коричневое углеродсодержащее вещество в породах миньярской свиты в ее стратотипическом разрезе. Следует отметить, что диамантоидные индексы в породах из более восточных разрезов БМА существенно повышены, достигая значения 3.5.

Для сравнения аналогичные параметры определены в карбонатах из разреза миньярской свиты на р. Зилим в районе д. Толпарово, находящегося также в западной части БМА, но за пре-

делами Каратауского структурного комплекса. Карбонатные отложения в районе д. Толпарово содержат диамантаны с индексами ( $MAI = 0.85–0.94$ ;  $MDI = 0.60–0.70$ ), соответствующими более высокому прогреву — 1.9–2.0%  $R_c$  и не сохраняют местные алканы, пристан или фитан. Это может быть обусловлено большей степенью эпигенетических преобразований миньярских карбонатов в разрезе Толпарово, и, связано, скорее всего, с влиянием даек габбро-долеритов, которые встречаются в этом районе и отсутствуют в районе Миньяра.

Реконструкции термической зрелости для образцов миньярской свиты на основе диамантоидов неплохо согласуются с реконструкциями, основанными на ароматических углеводородах

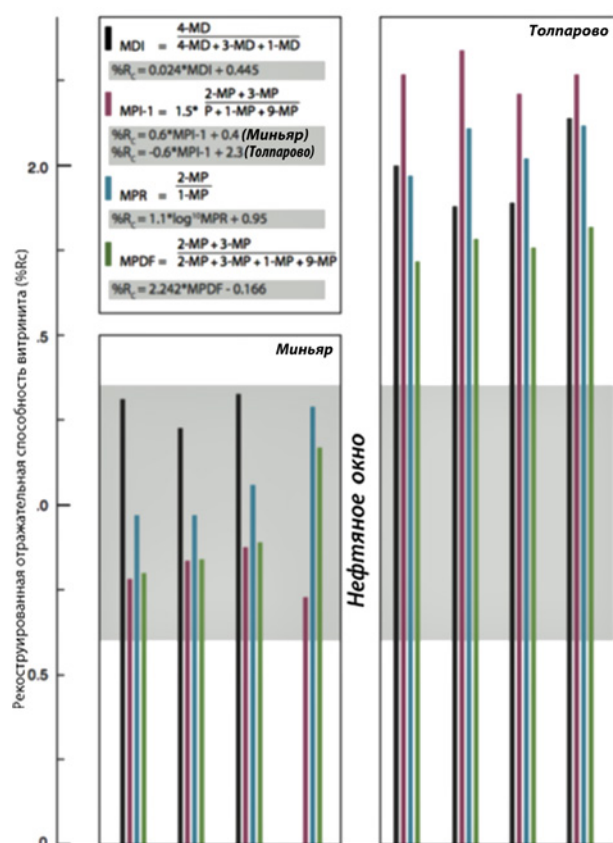
метилфенатренового ряда. В образцах миньярской свиты из разреза в г. Миньяр рассчитаны индексы  $MPI = 1.0-2.0$  (соответствует  $1.0-1.3\% R_c$ ),  $MPD = 0.4-0.6$  ( $0.8-1.2\% R_c$ ) а из разреза в д. Толпарово характерны значения:  $MPI = 8.4-8.6$  ( $2.0-2.1\% R_c$ ), и  $MPDF = 0.8-0.9$  ( $1.7-1.8\% R_c$ ).

Сводка значений зрелости показана на диаграмме (рис. 3). В отличие от значительно более зрелых образцов, взятых около д. Толпарово, образцы миньярской свиты из района г. Миньяр расположены в пределах окна генерации нефти и характеризуются термической зрелостью менее  $1.3\% R_c$  (диамантоиды) или около  $1.0\% R_c$  (ароматика).

#### Компонентный состав углеводородов:

**Алканы.** Результаты литологических и хроматографических исследований показывают, что карбонаты слоистых известняков, которые осаждались между биогермами и интерпретируются как лагунные, демонстрируют повышенное содержание битума во внутренних частях образцов с обилием алканов ряда  $n-C_{12} - n-C_{38}$  в диапазоне концентраций от 154 до 329 нг/г (рис. 4). Состав битума в этих слоистых породах представляется необычным для его геологического возраста на основании ряда наблюдений. Прежде всего, образцы, похоже, не имеют какой-либо формы значительного горба или гало (UCM), указывающих на присутствие неразрешимой спектрометром смеси органических соединений, которые обнаруживались в образцах верхнего протерозоя в других районах мира. Во-вторых, битум в образце, отобранном в районе г. Миньяр, можно охарактеризовать как явно парафиновый на основе его диапазона  $n$ -алканов ( $n-C_{11} - n-C_{38}$ ) и их заметного доминирования над разветвленными, циклическими и изопреноидальными насыщенными углеводородами (см. рис. 4). Состав алкана является инситу в слоистом известняке. Об этом свидетельствует соотношение  $E/I$ , равное  $\sim 1.0$  (но неопределенное в биогерме, см. рис. 4), которое можно предположительно объяснить повышенной стадией термического созревания. Содержания алканов во внутренних и внешних слоях образцов подтверждает коренную природу этих соединений в слоистых отложениях, в то время как автохтонность битумов в биогерме сомнительна и предварительно ее можно объяснить длительной стадией термического созревания. Хотя коренные пристан и фитан все ещё присутствуют в образцах, следует отметить, что деградация легких алканов протекает только при термической зрелости  $> 1.5\% R_c$  [Mißbach et al., 2016].

Однако, вряд ли карбонаты строматолитового биогерма, непосредственно контактирующие



**Рис. 3. Термальная зрелость пород миньярской свиты из разреза в районе г. Миньяр и из разреза на р. Зилим (район д. Толпарово)**

Условные обозначения: MDI — метил-диамтан индекс;  $\% R_c$  рассчитаны как  $\% R_c = 0.024 * MDI + 0.445$ ; MPI-1, метилфенатрен индекс [Boreham et al., 1988]; MPR, метилфенатрен отношение [Radke et al., 1984]; MPDF, метилфенатрен — фактор распределения [Kvaldheim et al., 1987].

**Fig. 3. Fig. 3. Thermal maturity of rocks of the Minyar formation from the section in the area of Minyar and from the section on the Zilim River (the area of Tolparovo)**

Legend: MDI — methyl-diamantane index;  $\% R_c$  calculated as  $\% R_c = 0.024 * MDI + 0.445$ ; MPI-1, methylphenatrene index [Boreham et al., 1988]; MPR, methylphenatrene ratio [Radke et al., 1984]; MPDF, methylphenatrene distribution factor [Kvaldheim et al., 1987].

со слоистыми породами, имели различную термальную историю. Возможно, в приливно-отливной зоне первичная органика бактериальных пленок, формирующая биогермы, с большей вероятностью могла деградировать при контакте с кислородом атмосферы при кратковременных осушениях по сравнению с органикой, накопившейся в тонкослоистых лагунных карбонатно-глинистых осадках, т. е. биогермы изначально могли быть лишены органики уже во время осадконакопления.

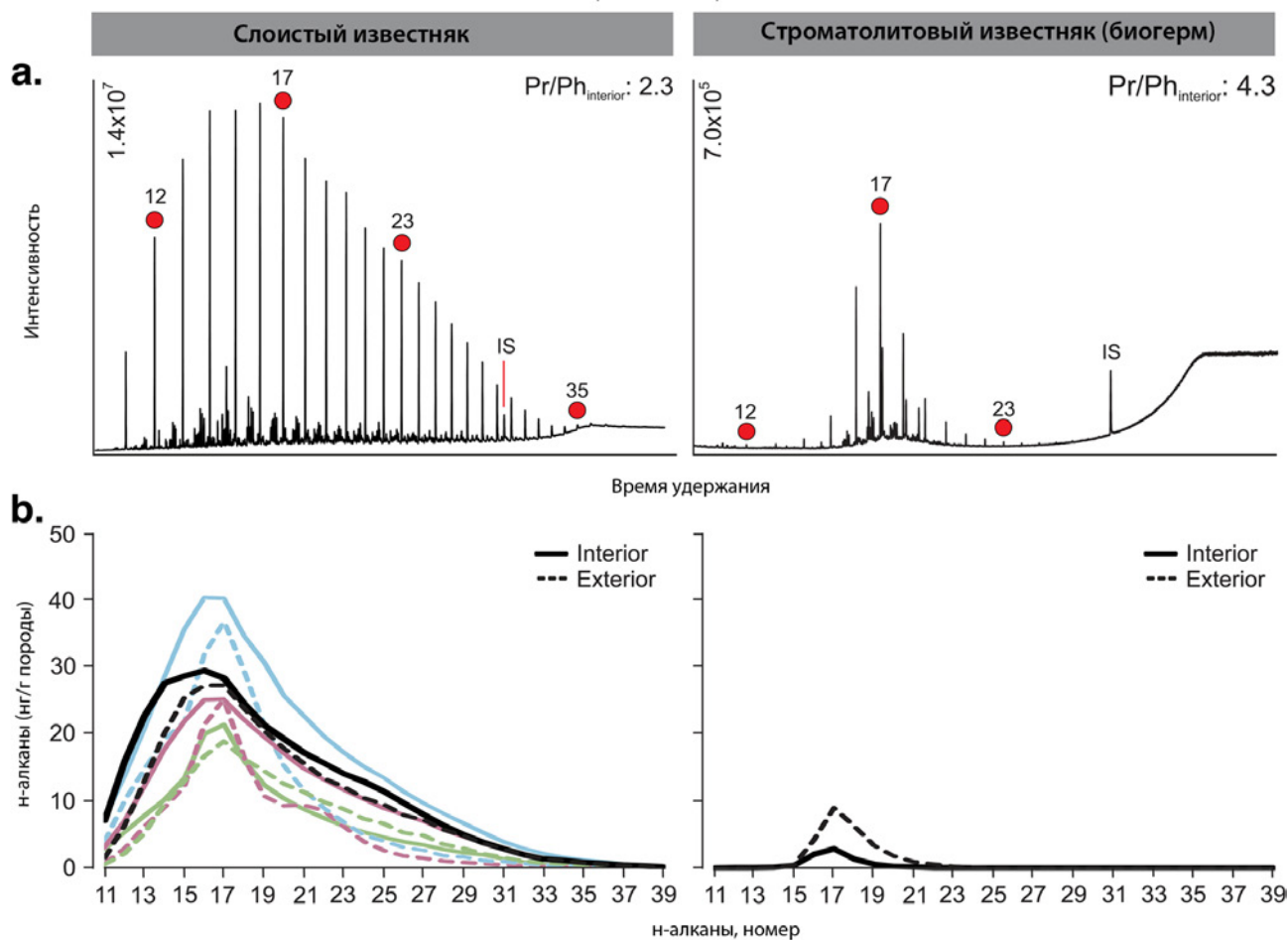


Рис. 4. Хроматограмма органического вещества (а) и концентрация алканов в углеводородах, экстрагированных из слоистых известняков и строматолитового биогерма миньярской свиты

Условные обозначения: IS — внутренний стандарт. Числа над пиками и красные залитые кружки указывают на n-алканы соответствующего углеродного числа.

Fig. 4. Fig. 4. Chromatogram of organic matter (a) and concentration of alkanes in hydrocarbons extracted from layered limestones and stromatolite bioherm of the Minyar formation

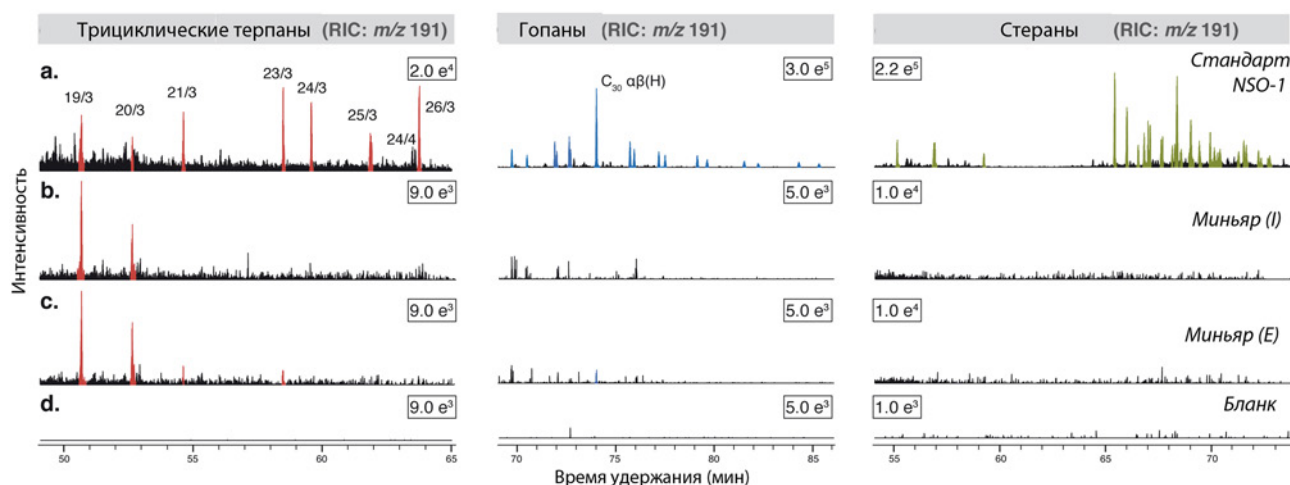
Legend: IS — internal standard. The numbers above the peaks and the red filled circles indicate the n-alkanes of the corresponding carbon number

Биомаркеры: *трициклические терпеноиды, гопаны и стераны*. Масс-хроматографией иона с  $m/z = 191$  в карбонатах из разреза Миньяр установлены сложные органические соединения, являющиеся биомаркерами: пристан и фитан, трициклические терпеноиды (рис. 5). Как пристан, так и фитан, по-видимому, в образцах слоистого известняка являются автохтонными ( $E/I$  в диапазоне 1.0–1.3), в строматолитовом биогерме же, вероятно — аллохтонными ( $E/I = 4–6$ ).

Трициклические терпаны присутствуют, начиная с C19 и C20, с коэффициентами  $E/I$  0.8–1.2 в двух из изученных образцов слоистого известняка и  $E/I$  1.8–3.0 в третьей выборке. Учитывая полное отсутствие стеранов на внешних частях

образцов и почти полное отсутствие загрязняющих гопанов, весьма высока вероятность того, что эти трициклические углеводороды являются репрезентативными и указывают на инситуальность углеводородной органики.

Сильное относительное обогащение C19 и C20 по сравнению с другими трициклическими терпанами также, по-видимому, характерно для терригенного органического вещества, что обычно сопровождается повышенным содержанием тетрациклических терпеноидов C24. Пока еще мало известно о характере докембрийских биомаркеров и о трициклических терпеноидах, в частности. Поэтому нельзя исключать, что трициклики в миньярской свите являются продуктом изменения гопанов, которые были



**Рис. 5. Хромато-масс-спектрограмма органического вещества из образца «Миньяр», показывающая наличие трициклических терпеноидов, гопанов и стеранов**

Условные обозначения: а — стандартный образец; b — c — разные части миньярского образца: b — внутренняя; c — внешняя; d — уровень фона.

**Fig. 5. Chromato-mass spectrogram of organic matter from the «Minyar» sample, showing the presence of tricyclic terpenoids, gopans and sterans**

Legend: a — standard sample; b — c — different parts of the Minyar sample: b — internal; c — external; d — background level.

разрушены в результате термического прогрева в различных геологических процессах. Как нельзя исключить и возможность того, что эти соединения могут быть коренными и, возможно, связанными с остатком древней микробиоты.

*Сераорганические соединения и концентрация сульфата в морской воде верхнего рифея.* Среди органических соединений, выделенных из углеводородов в образце карбоната миньярской свиты, весьма важным оказался еще один биомаркер — дибензотиофен (ДБТ) — серосодержащая органика. ДБТ является одним из органических соединений, по которому можно реконструировать концентрацию сульфатов в бассейне осадконакопления. Обычно используют нормализованное на фенатрен значение — ДБТ/Р. Этот параметр показывает систематические отличия между морскими и пресноводными озерными отложениями [Hughes et al., 1995]: первые характеризуются повышенными значениями концентрации сульфатов, а вторые — пониженными. Уровень концентраций в морской воде фанерозоя составляет 8–20 ммоль, в современной морской воде — 29 ммоль. Что касается полученных данных, то концентрация ДБТ в миньярском карбонате почти на порядок выше, чем в изученных докембрийских объектах из других регионов мира (1.77 против 0.1–0.45, табл.). Это указывает на уровень концентрации сульфатов, близкий современной морской воде.

Необычно высокий уровень ДБТ, обнаруженный в микробальном карбонате миньярской свиты, требует специального обсуждения.

Следует отметить, что для верхнедокембрийского стратиграфического уровня некоторыми исследователями были рассчитаны очень низкие концентрации сульфатов: в отложениях на границе эдиакарий-кембрий — 1–5 ммоль [Algeo et al., 2015], в мезопротерозое — <2 ммоль, в неопротерозое — до 7–10 ммоль [Kah et al., 2004; Planavsky et al., 2012; Luo et al., 2015]. Низкие концентрации трактуются в рамках глобальной эволюции океанической воды. Полученные нами данные противоречат этой преобладающей в настоящее время точке зрения о низких концентрациях сульфата в морской воде позднего протерозоя и показывают ограниченность наших знаний о роли и содержании сульфата в докембрийской воде.

Можно отметить также, что некоторые исследователи, изучавшие распределение  $\delta^{34}\text{S}$  в сульфатных отложениях фанерозоя, ранее пришли к выводу о принципиальном сходстве параметров морской воды неопротерозоя и современного океана [Виноградов, Пустыльников 1994; Виноградов 2007, 2008]. Это также нашло подтверждение в обнаружении пластовых и нодулярных включений седиментогенных сульфатов в более древних отложениях — мезопротерозое. Выполненное ранее исследование изотопного состава серы по сульфатам



Таблица. Относительная распространенность дибензотиофена (DBT/P нормализованное по фенатрену значение) в верхнедокембрийских отложениях из различных регионов мира  
Table. Relative prevalence of dibenzothiophene (DBT/P normalized by phenanthrene value) in Upper Precambrian sediments from various regions of the world

Возраст, млн. лет	1600	1500	1500	1100	800-900	800	700
Формация	Barny Creek	Gaoyuzhuang	Velkerry Fm.	Nonesuch Fm	Миньярская	Капча/Hussar Fm	Chuar Gr.
Источник		Luo et al. 2018	Jarrett et al. 2016	*		*	*
DBT/P	не обнаружен	<0,1 (n=41)	0,06-0,21 (n=5) 0,35-0,82 (n=10)	0,07 0,16 0,07 0,05	1,96 1,64 1,71	0,1 0,05 0,11 0,1	0,62 0,27 0,16 0,56
<b>Среднее</b>	<b>0</b>	<b>&lt;0,1</b>	<b>&lt;1</b>	<b>0,09+/-0,05</b>	<b>1,77+/-0,17</b>	<b>0,09+/-0,03</b>	<b>0,45+/-0,31</b>

\* - неопубликованные данные К. Холлмана

в отложениях нижнего рифея в Камско-Бельском авлакогене (платформенном аналоге Башкирского мегантиклинория) выявили изотопный состав, мало отличающийся от современной морской воды [Gorozhanin, Michurin 2008]. Такое сходство вряд ли возможно при низком уровне концентрации сульфата в морской воде неопротерозоя и отсутствии процессов сульфат-редукции. Конечно, вполне возможно допустить, что могли существовать и региональные отличия, связанные с ограниченностью и палеогеографическим положением различных докембрийских бассейнов мира. В частности, еще более древние, нижнепротерозойские сульфаты, обнаруженные недавно в Онежской мульде Балтийского щита, показали уже заметные отличия параметра  $\delta^{34}\text{S}$  от современной воды.

### Выводы

В карбонатных отложениях верхнего рифея (миньярская свита) в Каратауском комплексе Башкирского мегантиклинория обнаружено проявление углеводородов автохтонного типа с концентрациями 154–329 нг/г. Органическое вещество исследовано методами газовой хроматографии и масс-спектрометрии. В результате определены алканы и различные биомаркеры — трициклические терпеноиды (гопаны, стераны), диамантоиды и ароматические УВ. Соотношение C19/C20 равно ~1.0, что предполагает их сингенетичность. На основе распределения диамантоидов определена термическая зрелость — 1.1–1.3% RC (верхи нефтяного окна). Обнаружены также сераорганические биомаркеры — дибензотиофены (DBT) и метилдибензотиофены (MDBT). Концентрация дибензотиофена в органическом веществе миньярского образца существенно больше концентрации его в проявлениях

УВ в докембрийских отложениях других регионов мира. Это указывает на существование сильных региональных неоднородностей в содержании сульфата в позднедокембрийской морской воде.

### Список литературы

- Белоконь Т. В., Горбачев В. И., Балашова М. М. Строение и нефтегазоносность рифейско-вендских отложений востока Русской платформы. — Пермь: ИПК «Звезда», 2001. — 108 с.
- Виноградов В. И. Изотопный состав серы на рубеже неопротерозой-кембрий — пограничный конфликт? // Литология и полезные ископаемые. — 2007. — № 1. С. 3–17.
- Виноградов В. И. Изотопный состав углерода и кислорода венд-кембрийских карбонатных пород и палеоэкологические реконструкция. // Литология и полезные ископаемые. 2008. — № 1. — С. 51–65.
- Виноградов В. И., Пустыльников А. М. Изотопный состав серы кембрийских эвапоритов Сибирской платформы как показатели активности биосферы и условия осадконакопления. Литология и полезные ископаемые. — 1994. — № 5. — С. 119–123.
- Горожанин В. М. Горожанина Е. Н. Особенности строения зоны Ташлинского взбросо-надвига на Южном Урале. // Геологический сборник № 12. ИГ УНЦ РАН. Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 2015. — С. 69–78.
- Грановская Н. В., Ларионов Н. Н. Перспективы нефтегазоносности автохтонных рифейских комплексов Башкирского антиклинория. Геология, полезные ископаемые и проблемы геоэкологии Башкортостана, Урала и сопредельных территорий: Материалы/8-я Межрегиональная научно-практическая конференция. Уфа, 19–21 ноября, 2008 г. — Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 2008. — С. 242–243.
- Казанцев Ю. В. Структурная геология Предуральяского прогиба. — М.: Наука, 1984. — 185 с.
- Камалетдинов М. А. Покровные структуры Урала. — М.: Наука, 1974. — 230 с.
- Князев Ю. Г., Князева О. Ю., Сначев В. И., Жданов А. В. Государственная геологическая карта Российской

Федерации. Масштаб 1:1000000 (третье поколение). Серия Уральская. Лист N40 — Уфа. ВСЕГЕИ, 2013.

Масагутов Р.Х. Литолого-стратиграфическая характеристика и палеогеография позднего докембрия Башкирского Приуралья. — М.: Недра, 2002. — 224 с.

Стратотип рифея. Стратиграфия. Геохронология. — М.: Наука, 1983. — 183 с. (Тр. ГИН АН СССР. Вып. 377).

Тимергазин К.Р. Бывшее нефтяное месторождение на западном склоне Южного Урала. // Вопросы геологии восточной окраины Русской платформы и Южного Урала. — Уфа: ГГИ БФАН СССР, 1960. Вып. 6. — С. 61–66.

Филиппов В. А. Башкирский мегантиклинорий как зона деструкции нефтегазоносного бассейна. // Доклады РАН. — 2008. — Т. 422. — № 6. — С. 798–801.

Шатский Н.С. Очерки тектоники Волго-Уральской нефтеносной области и их классификация. Материалы к познанию геол. Строения СССР, М., нов. серия, 1945. Вып.2 [6].

Algeo T. J., Luo G. M., Song H. Y., Lyons T. W., Canfield D. E. (2015). Reconstruction of secular variation in seawater sulfate concentrations. *Biogeosciences* 12. P. 2131–2151.

Boreham C. J., Crick I. H., Powell T. G. (1988). Alternative calibration of the Methylphenanthrene Index against vitrinite reflectance: Application to maturity measurements on oils and sediments. *Organic Geochemistry* 12. P. 289–294.

French K. L., Hallmann C., Hope J. M., Schoon P. L., Zumberge J. A. (2015). Reappraisal of hydrocarbon biomarkers in Archean rocks. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 112 (19). P. 5915–5920.

Gorozhanin V., Michurin S., (2008). Sulfur isotopic composition of the sulfates and sulfides in Mesoproterozoic in the Volga-Uralian province and Southern Urals. Abstracts of the 33rd IGC. Oslo.

Hallmann C., Kelly A. E., Gupta S. N., Summons R. E. (2011). Reconstructing deep-time biology with molecular fossils. In: Laflamme, M., Schiffbauer, J. D., Dornbos, S. Q. (Eds.), *Quantifying the evolution of early life (Topics in Geobiology, Vol. 36)*. Springer. P. 355–401.

Hughes W. B., Holba A. G., Dzou L. I. P. (1995). The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59. P. 3581–3598.

Jarrett A. J. M., Schinteie R., Hope J. M., Brocks J. J. (2013). Micro-ablation, a new technique to remove drilling fluids and other contaminants from fragmented and fissile rock material. *Organic Geochemistry*, 61. P. 57–65.

Kah L. C., Lyons T. W., Frank T. D. (2004). Low marine sulphate and protracted oxygenation of the Proterozoic biosphere. *Nature*, 431, 834–838.

Kvaldheim O. M., Christy A. A., Telnaes N., Bjørseth A. (1987). Maturity determination of organic matter in coals using methylphenanthrene distribution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 1883–1888.

Leider A., Schumacher T. C., Hallmann C. (2016). Enhanced procedural blank control for organic geochemical studies of critical sample material. *Geobiology*, 14 (5), 469–482.

Luo G., Ono S., Huang J. (2015). Decline in oceanic sulfate levels during the early Mesoproterozoic. *Precambrian Research* 258, p. 36–47.

Mißbach H., Duda J. P., Lünsdorf N. K., Schmidt B. C., Thiel V. (2016). Testing the preservation of biomarkers during experimental maturation of an immature kerogen. *International Journal of Astrobiology* 15, p. 165–175.

Nyberg A. W., Schopf J. W. (1984). Microfossils in stromatolitic cherts from the upper Proterozoic Minyar Formation, southern Ural Mountains, USSR. *Journal of Paleontology* 58, 738–772.

Planavsky N. J., Bekker A., Hofmann A., Owens J. D., Lyons T. W. (2012). Sulfur record of rising and falling marine oxygen and sulfate levels during the Lomagundi event. *Proceedings of the National Academy of Sciences USA* 109, p. 18300–18305.

Radke M., Leythaeuser D., Teichmüller M. (1984). Relationship between rank and composition of aromatic hydrocarbons for coals of different origins. *Organic Geochemistry* 6, p. 423–430.

## References

Algeo T. J., Luo G. M., Song H. Y., Lyons T. W., Canfield, D. E. (2015). Reconstruction of secular variation in seawater sulfate concentrations. *Biogeosciences* 12, p. 2131–2151.

Belokon T. V., Gorbachev V. I., Balashova M. M. (2001). *Stroenie i neftegazonosnost» rifejsko-vendских otlozhenij vostoka Russkoj platformy.* — Perm»: ИПК «Zvezda». 108 s. (in Russian).

Boreham C. J., Crick I. H., Powell T. G. (1988). Alternative calibration of the Methylphenanthrene Index against vitrinite reflectance: Application to maturity measurements on oils and sediments. *Organic Geochemistry* 12, p. 289–294.

Filippov V. A. (2008). *Bashkirskij megantiklinorij kak zona destrucii neftegazonosnogo bassejna.* *Doklady RAN*, t. 422, № 6, p. 798–801. (in Russian).

French K. L., Hallmann C., Hope J. M., Schoon P. L., Zumberge J. A. (2015). Reappraisal of hydrocarbon biomarkers in Archean rocks. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 112 (19), p. 5915–5920.

Gorozhanin V., Michurin S. (2008). Sulfur isotopic composition of the sulfates and sulfides in Mesoproterozoic in the Volga-Uralian province and Southern Urals. Abstracts of the 33rd IGC. Oslo.

Gorozhanin V. M., Gorozhanina E. N. (2015). *Osobennosti stroeniya zony Tashlinskogo vzbroso-nadviga na Yuzhnom Urale.* *Geologicheskij sbornik № 12.* IG UNC RAN. Ufa: DizajnPoligrafServis, p. 69–78. (in Russian).

Granovskaya N. V., Larionov N. N. (2008). *Perspektivy neftegazonosnosti avtohtonnyh rifejskih kompleksov Bashkirskogo antiklinoriya.* *Geologiya, poleznye iskopayemye i problemy geoekologii Bashkortostana, Urala i sopredelnyh territorij: Materialy/8-ya Mezhhregionalnaya nauchno-prakticheskaya konferenciya.* Ufa, 19–21 noyabrya. Ufa: DizajnPoligrafServis, 2008, p. 242–243. (in Russian).

Hallmann C., Kelly A. E., Gupta S. N., Summons R. E. (2011). Reconstructing deep-time biology with molecular

fossils. In: Laflamme, M., Schiffbauer, J. D., Dornbos, S. Q. (Eds.), *Quantifying the evolution of early life (Topics in Geobiology, Vol. 36)*, Springer, p. 355–401.

Hughes W.B., Holba A.G., Dzou L.I. P. (1995). The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, p. 3581–3598.

Jarrett A. J. M., Schinteie R., Hope J.M., Brocks J.J. (2013). Micro-ablation, a new technique to remove drilling fluids and other contaminants from fragmented and fissile rock material. *Organic Geochemistry* 61, p. 57–65.

Kah L. C., Lyons T. W., Frank T. D. (2004). Low marine sulphate and protracted oxygenation of the Proterozoic biosphere. *Nature* 431, 834–838.

Kamaletdinov M. A. (1974). *Pokrovnye struktury Urala [Integumentary structures of the Urals]*. M.: Nauka. 230 p. (in Russian).

Kazantsev Yu. V. (1984). *Strukturnaya geologiya Predural'skogo progiba [Structural geology of the Cis-Ural trough]*. M.: Nauka, 185 p. (in Russian).

Knyazev Yu. G., Knyazeva O. Yu., Snachev V. I., Zhdanov A. V. (2013). *Gosudarstvennaya geologicheskaya karta Rossiiskoi Federatsii. Masshtab 1:1 000 000 (tret'ye pokolenie) [State geological map of the Russian Federation. Scale 1:1 000 000 (third generation). Ural series. Sheet N40]. Seriya Ural'skaya. List N40 — Ufa. VSEGEI*. (in Russian).

Kvaldheim O. M., Christy A. A., Telnaes N., Bjørseth A. (1987). Maturity determination of organic matter in coals using methylphenanthrene distribution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 1883–1888.

Leider A., Schumacher T. C., Hallmann C. (2016). Enhanced procedural blank control for organic geochemical studies of critical sample material. *Geobiology* 14 (5), 469–482.

Luo G., Ono S., Huang J. (2015). Decline in oceanic sulfate levels during the early Mesoproterozoic. *Precambrian Research* 258, p. 36–47.

Masagutov R. Kh. (2002). *Litologo-stratigraficheskaya kharakteristika i paleogeografiya pozdnego dokembriya Bashkirskogo Priural'ya [Lithological-stratigraphic characteristics and paleogeography of the late Precambrian of the Bashkir Cisurals]*. M.: Nedra. 224 p. (in Russian).

Mißbach H., Duda J. P., Lünsdorf N. K., Schmidt B. C., Thiel V. (2016). Testing the preservation of biomarkers during experimental maturation of an immature kerogen. *International Journal of Astrobiology* 15, p. 165–175.

Nyberg A. W., Schopf J. W. (1984). Microfossils in stromatolitic cherts from the upper Proterozoic Min'yarskaya Formation, southern Ural Mountains, USSR. *Journal of Paleontology* 58, 738–772.

Planavsky N.J., Bekker A., Hofmann A., Owens, J.D. Lyons, T. W. (2012). Sulfur record of rising and falling marine oxygen and sulfate levels during the Lomagundi event. *Proceedings of the National Academy of Sciences USA* 109, p. 18300–18305.

Radke M., Leythaeuser D., Teichmüller M. (1984). Relationship between rank and composition of aromatic hydrocarbons for coals of different origins. *Organic Geochemistry* 6, p. 423–430.

Shatskij N. S. (1945). *Ocherki tektoniki Volgo-Ural'skoy neftenosnoj oblasti i ih klassifikatsiya. Materialy k poznaniyu geol. Stroeniya SSSR, M., nov. seriya., V. 2 [6]*. (in Russian).

Stratotip rifeya. *Stratigrafiya. Geohronologiya*. (1983). M.: Nauka. 183 p. (Tr. GIN AN SSSR. Vyp. 377) [Stratotype of Riphean Stratigraphy, Geochronology./Keller B.M. (ed.)] (in Russian).

Timergazin K. R. (1960). *Byvshee neftyanoe mestorozhdenie na zapadnom sklone YUzhnogo Urala. // Voprosy geologii vostochnoj okrainy Russkoj platformy i YUzhnogo Urala. Ufa: GGI BFAN SSSR, v. 6, p. 61–66*. (in Russian).

Vinogradov V. I. (2007). Isotopic composition of sulfur at the turn of the Neoproterozoic-Cambrian border conflict? *Lithology and mineral resources* 2007 (1), p. 3–17.

Vinogradov V. I. (2008). Isotopic composition of carbon and oxygen of Vendian-Cambrian carbonate rocks and paleoecological reconstruction. *Lithology and mineral resources* 2008 (1), p. 51–65.

Vinogradov V. I., Pustyl'nikov A. M. (1994). *Izotopnyj sostav sery kembrijskih evaporitov Sibirskoj platformy kak pokazateli aktivnosti biosfery i usloviya osadkonakopleniya. Litologiya i poleznye iskopaemye, 5 [The Isotopic composition of sulfur of biosphere and the Cambrian evaporites of the Siberian platform as indicators of activity of the depositional environment]* p. 119–123. (in Russian).

#### *Сведения об авторах:*

**Горожанин Валерий Михайлович**, канд. геол.-мин. наук, Институт геологии — обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ИГ УФИЦ РАН). gorozhanin@ufaras.ru

#### *About the authors:*

**Gorozhanin Valery Michailovich**, Institute of Geology — Subdivision of the Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences (IG UFRC RAS), Ufa, Russia. gorozhanin@ufaras.ru

Статья поступила в редакцию 13.02.2023; одобрена после рецензирования 15.02.2023; принята к публикации 13.03.2023

The article was submitted 13.02.2023; approved after reviewing 15.02.2023; accepted for publication 13.03.2023