МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЁРДЫХ БИТУМОВ В КОНТЕКСТЕ ПРОГНОЗА НЕФТЕГАЗОНОСНОСТИ (НА ПРИМЕРЕ МИНУСИНСКОГО МЕЖГОРНОГО ПРОГИБА)

В. И. Силаев¹, М. А. Т. М. Брокманс², В. А. Петровский¹, А. Е. Сухарев¹, А. Ф. Хазов¹

¹Институт геологии Коми научного центра УрО РАН, Сыктывкар, Россия; silaev@geo.komisc.ru

²Геологическая служба Норвегии (NGU), Тронхейм, Норвегия; marten.atm.broekmans@gmail.com

Охарактеризована геологическая ситуация битумопроявлений в девонских андезибазальтовых лавах в Минусинском межгорном прогибе. Обсуждаются особенности химического и молекулярного составов, рентгеноструктурных, спектроскопических, термических и изотопно-геохимических свойств природных битумов. Сделан вывод о важной роли твердых миграционных битумов для прогноза региональной нефтегазоносности.

Ключевые слова: Минусинский прогиб, кериты, минералого-геохимические исследования, нефтегазоносность

MINERAL-GEOCHEMICAL PROPERTIES OF SOLID BITUMEN IN THE CONTEXT OF FORECAST FOR OIL AND GAS (ON THE EXAMPLE OF MINUSINSK INTERMOUNTAIN TROUGH)

V. I. Silaev¹, M. A. T. M. Broekmans², V. A. Petrovsky¹, A. E. Sukharev¹, A. F. Khazov¹

¹Institute of Geology, Komi Science Center Ural Branch of RAS, Syktyvkar, Russia

²Geological Survey of Norway, Trondheim, Norway

The geological situation of bitumen manifestations in the Devonian andesite basalts lavas in the Minusinsk intermountain trough has been characterized. The features of chemical and molecular compositions, X-ray diffraction, spectroscopic, thermal and isotope-geochemical properties of natural bitumen are discussed. A conclusion is made about the important role of solid migratory bitumens for forecasting for regional oil and gas potential.

Keywords: Minusinsk trough, kerites, mineralogical-geochemical studies, oil and gas potential

Исследования природных конденсированных битумных веществ представляют собой одно из важнейших направлений современной минералогии, во многом определившееся академиком Н. П. Юшкиным. Актуальность этого направления может быть обоснована композицией нескольких фундаментальных и прикладных научных задач: 1) развитием систематической минералогии в части знаний о минералоидах и минералоид-минеральных взаимодействиях [35, 37]; 2) изучением конституции природных битумов и познанием закономерностей их трансформации в геологических условиях [21—23, 25, 31—34]; 3) оценкой роли миграционно-переотложенных битумов в формировании рудных месторождений и перспективностью самих битумов как минерального сырья [6, 10, 24, 28]; 4) изучением твердых битумов в качестве дистальных индикаторов региональной нефтегазоносности и анализом нефтегазоносности как феноменального следствия геосферного развития [5, 17, 29].

Очевидным подтверждением практической полезности фундаментальных исследований природных битумов является раскрывающаяся буквально на наших глазах их ценность как поискового признака, указывающего на существование еще не вскрытых нефтегазовых аномалий, которые могут достигать гигантских масштабов. Одним из примеров такого рода может служить история топоминералогических исследований в пределах Пайхой-Вайгач-Южно-Новоземельской складчатой области. В результате многолетних исследований в этом регионе были выявлены и изучены многие десятки, если не сотни проявлений наложенной антраксолитизации [2, 6, 10, 24, 34, 36], объединяющихся в громадную дугу с центром кривизны в Карском море. А недавно вблизи этого центра были открыты не только крупное нефтяное месторождение, но и весьма перспективная нефтегазовая провинция (рис. 1).

Рис. 1. Дуга антраксолитовых минерализаций, окаймляющая гигантскую нефтегазовую аномалию под Карским морем

Fig. 1. An arc of anthraxolite mineralization, bordering a giant oil and gas anomaly Under the Kara Sea

Предметом наших исследований послужили проявления природных твёрдых битумов, выявленных на территории Минусинского межгорного прогиба [4, 15, 16] и уже неоднократно рассматривавшихся в качестве индикаторов нефтегазоносности [15, 17, 19].

Геологическая обстановка

Минусинский прогиб общей площадью около 50 тыс. км² располагается между горными сооружениями Куз-

нецкого Алатау (с запада), Западного (с юга) и Восточно-Саяна (с востока), представляя собой серию девонских впадин (с севера на юг) — Назаровской, Агульской, Северо-Минусинской, Средне-Минусинской, Кузнецкой, Южно-Минусинской (рис. 2). Котловины заполнены фациально-изменчивыми вулканогенно-осадочными отложениями девонского возраста, залегающими с региональным несогласием на породах фундамента молодой платформы — карбонатолитах раннесреднекембрийского возраста и эффузивах дацит-трахибазальтовой и риолит-базальтовой серий [14, 15]. Особенностью известняков, прорванных ордовикскими гранитоидами *тигертышского* комплекса, является их серая, в отдельных слоях до черной окраска, косвенно указывающая на наличие тонкодисперсного битумного вещества.

Рис. 2. Геологическое строение и местонахождения твердых битумов (звездочки) и нефтегазопоявлений (треугольники) в Минусинском межгорном прогибе (северная часть Алтае-Саянской складчатой области): 1 — кембро-ордовикский фундамент; 2 — быскарская вулканогенно-осадочная серия D_{1-2} , интродуцированная долеритовыми силлами; 3 — терригенные отложения D_{2-3} с лавами миндалекаменных андезибазальтов; 4 — тектонические нарушения. Девонские впадины: I — Назаровская, II — Северо-Минусинская, III — Средне-Минусинская, IV — Южно-Минусинская, V — Кузнецкая, VI — Агульская. Местонахождения твердых битумов: 1 — Сохочульское и Мельничное (Ширинско-Марченгашский участок), 2 — Красногорское и Шунетское (Шунет-Матаракский участок). Нефтегазопоявления: 3 — Соль-Заводское, 4 — Тагарское, 5 — Алтайское

Fig. 2. Geological structure and locations of solid bitumens (asterisks) and oil and gas occurrences (triangles) in the Minusinsk intermountain trough (northern part of the Altai-Sayan folded region): 1 — Cambridge-Ordovician basement; 2 — the Byskarskaya-volcanogenic sedimentary series D_{1-2} , intruded by dolerite sills; 3 — terrigenous deposits D_{2-3} with lavas of amygdaloid andesite-basalts; 4 — tectonic dislocations. Devonian depressions: I — Nazarovskaya, II — North Minusinsk, III — Middle Minusinsk, IV — South Minusinsk, V — Kuznetsk, VI — Agul'skaya. Locations of solid bitumens: 1 — Sochukulskoye and Melnichnoye (Shirinsk-Marchengashsky site), 2 — Krasnogorskoye and Shunetskoye (Shunet-Mataraksky area). Oil and Gas: 3 — Sol-Zavodskoye, 4 — Tagarskoye, 5 — Altai

В разрезе девонского платформенного чехла наблюдаются красноцветные терригенные, эффузивно-осадочные и эффузивные отложения, а также пёстроцветные лагунно-морские терригенно-карбонатные осадки. Магматиты на территории Минусинского прогиба представлены долеритовыми силлами, телами нефелинит-фонолитов и лавами базальтоидов, трахидацитов, трахириолитов. Кроме того, в центральных частях некоторых впадин встречаются карбон-пермские и юрские отложения, иногда угленосные.

В тектоническом отношении Минусинский прогиб рассматривается как часть обширной рифтогенной области. Его расчленение на впадины было обусловлено несколькими поперечными валами субширотного простирания [12]. В процессе предыдущих исследований в пределах рассматриваемого прогиба было выявлено несколько локальных куполовидных поднятий с нефтегазовыми проявлениями, а на юго-западном фланге Северо-Минусинской впадины на двух участках — Ширинско-Марченгашском и Шунет-Матаракском — найдены проявления твердых битумов [13].

На Ширинско-Марченгашском участке (Сохочульское и Мельничное битумопоявления) разрез раннедевонских отложений начинается *сохочульской* свитой, залегающей на гранитоидах *улень-туимского* плутона. В составе свиты преобладают трахиандезитовые лавобрекчии и туфоконгломераты, перекрытые пачкой чередующихся туфов и туфолав среднего состава с редкими прослоями туфогравелитов, туфопесчаников и алевролитов. В нижней части свиты имеется пластовое тело крупнопорфировых долеритов. Среди отложений верхней части свиты отмечены трахириодациты и трахиандезиобазальты, а также силлы долеритов. Выше располагается *придорожная* свита, состоящая из трех пачек (снизу вверх) — гравелито-известняковой, известняково-песчаниковой и туфопесчаниковой с пластовыми телами базальтоидов, в миндаликах которых содержатся твердые битумы. Эта свита с предполагаемым несогласием перекрыта проблематичной *марченгашской* свитой, сложенной лавами базальтов, андезибазальтов, трахибазальтов с прослоями и линзами конгломератов, гравелитов и красноцветных песчаников с растительными остатками. По всему ее разрезу распределены силлы и штоки долеритов.

В геологическом строении Шунет-Матаракского участка (Красногорское и Шунетское битумопоявления) принимают участие отложения (снизу вверх) имирской, матаракской, шунетской и арамчакской свит, составляющих быскарскую серию, несогласно залегающую на сложнодислоцированных кембрийских известняках. К *имирской* свите отнесены литокластические туфы кисло-среднего состава, переслаивающиеся с потоками трахириодацитов и трахиандезитов и интродуцированные маломощными силлами крупнопорфировых долеритов. В *шунетскую* свиту включены зеленовато-серые известковые алевролиты. В разных ее частях обнаружены от двух до четырех долеритовых силлов *кузьменского* комплекса, характерной особенностью которых являются эндоконтактовые зоны из миндалекаменных базальтов. Мощность таких зон зависит от состава вмещающих пород, достигая максимума на контактах с алевролитами и туфобрекчиями. Миндалины сложены кальцитом, пренитом и твердым битумом. *Арамчакская* свита представлена преимущественно красноцветными терригенными псефитами с незначительным участием вулканогенных пород.

Объекты и методы исследований

Твердые битумы на рассматриваемой территории обнаружены главным образом в связи с лавами миндалекаменных базальтоидов и в гораздо меньшей степени — в силлах долеритов [4, 16, 30]. Кроме того, в Сохочульском местонахождении в трещинах базальтоидов наблюдались вязкие битумы. Следует отметить, что локализация природных битумов в эффузивных магматитах далеко не редкость [1, 3]. В рассматриваемом случае такие лавы сложены массивной буроватой породой с первично-пузыристой текстурой, преобразованной в миндалекаменную вследствие заполнения полостей твердыми битумами, карбонатами, пренитом и слюдисто-хлоритовым материалом (рис. 3, а, б). По форме миндалины варьируются от субизометричных, иногда угловатых, до линзовидных (коэффициент удлинения — 1.55 ± 0.46). Поперечный размер миндалин колеблется от первых мм до 10 см (рис. 3, с–f).

В ходе исследований битумоносных базальтоидов нами были использованы следующие методы: оптическая микроскопия (компьютеризированный комплекс OLYMPUS BX51), аналитическая СЭМ (JSM-6400 Jeol),

рентгенофлуоресцентный анализ (XRF-1800 Shimadzu), определение содержания $C_{\text{орг}}$ в горных породах методом кулонометрического титрования по величине pH (АН-7529М), полуколичественный спектральный анализ, термография (автоматический дериватограф Shimadzu DTG-60A/60AH), рентгеновская дифрактометрия (Shimadzu XRD-6000), рамановская спектроскопия (LABRAM HR800, лазер Ar 488 нм), элементный анализ битумов (газовый хроматограф EA 1110 (CHNO–O)), изотопная масс-спектрометрия (Delta V Advantage).

Согласно полученным данным, битумоносные базальтоиды представляют собой титанистые, глиноземистые и умеренно-магнезиальные трахиандезибазальты (мас. %): SiO_2 (52.40–52.84); TiO_2 (1.29–1.40); ZrO_2 (0–0.03); Al_2O_3 (18.98–19.34); Cr_2O_3 (0.04–0.05); Fe_2O_3 (9.53–10.0); MnO (0.02–0.2); NiO (0–0.01); MgO (5.79–6.07); CaO (4.20–4.52); SrO (0–0.02); Na_2O (5.0–5.13); K_2O (0.28–0.42); P_2O_5 (0.94–1.21). Валовое содержание $C_{\text{орг}}$ в андезибазальтах колеблется в пределах 7.96–8.5 мас. %. Твердые битумы, заполняющие миндалины, характеризуются буровато-черным цветом, матовой поверхностью, низкой твердостью и существенной микрокавернозностью (рис. 4). Содержание золы, оцененное по потере мас-

Рис. 3. Лавы миндалекаменных базальтоидов с заполнением первичных пустот твердыми битумами (показаны стрелками)

Fig. 3. Lavas of amygdaloid basalts with filling of primary voids with solid bitumens (shown by arrows)

Рис. 4. Внешний вид (а) и микрокавернозность (б, СЭМ-изображение в режиме вторичных электронов) твердых битумов из миндалекаменных андезибазальтов

Fig. 4. Appearance (a) and microporosity (b, SEM image in the secondary electron mode) of solid bitumen selected from amygdaloid andesite basalts

сы при нагревании до 600 °С, колеблется в пределах 15—20 %. Химический состав неорганической примеси в битумах существенно отличается от вышеприведенного состава вмещающих андезитабазальтов (мас. %): SiO_2 (24.73—41.33); TiO_2 (1.65); Al_2O_3 (9.19—14.51); Fe_2O_3 (9.23—13.07); MgO (5.00—6.26); CaO (10.07—18.57); Na_2O (0—2.75); K_2O (1.22—1.82); P_2O_5 (1.22—2.13); SO_3 (7.01—30.35). Из микроэлементов установлены типичные для битумов (г/т) Ba (20—40); Sr (10—20); Ni (20—25); V (3—4); Cu (3—5). Под сканирующим электронным микроскопом в минусинских битумах не выявляются псевдоминеральные металл-углеродные образования, весьма характерные для антраксолитов [22], что свидетельствует о низкой степени карбонизации исследуемых объектов.

Химизм битумов

Элементный состав органического матрикса в исследуемых твердых битумах (мас. %): C = 86.08; H = 9.89; N = 0.59; O = 3.44. Отсюда значения водородного и кислородного атомных индексов составят соответственно 1.38 и 0.03. На диаграмме Кревелена—Корнелиуса [38] полученные данные отвечают асфальтитам—низшим ке-

ритам, т. е. слабокарбонизированным твердым битумам, а именно растворимому в CS_2 гилсониту и нерастворимому в CS_2 альбертиту (рис. 5, а). На диаграмме твердых битумов Европейского Северо-Востока России [24] исследуемые образцы едва достигают уровня низших керитов (рис. 5, б). На диаграмме первоисточников [8] точка исследуемых твердых битумов располагается в поле нефтей (рис. 5, с), указывая тем самым на нефтяное происхождение битумного органического вещества. Таким образом, можно прийти к выводу, что локализованные в миндалинах андезитабазальтовых лав в Минусинском прогибе твердые битумы являются по первоисточнику нефтяными, по способу образования — миграционными [39], но подверглись карбонизации вследствие экстракций и переотложений (рис. 5, d) лишь в незначительной степени.

Молекулярный состав

Органическая химия рассматриваемых битумов исследовалась Ву Ван Хаем и проф. О. В. Серебрянниковой масс-хроматографическим методом [9, 19, 20]. В результате были получены следующие данные (рис. 6).

Рис. 5. Степень карбонизации (а, б), определение первоисточника (с) и схема образования (d) твердых битумов, локализованных в миндалинах андезитабазальтовых лав в Минусинском прогибе

Fig. 5. The degree of carbonization (a, b), the determination of the primary source (c), and the scheme of formation (d) of solid bitumens localized in the amygdulites of andesite basalt lavas in Minusinsk trough

Рис. 6. Состав насыщенных углеводородов в твердых битумах из андезибазальтовых лав (а), долеритовых силлов (б) и в вязких битумах из трещин в андезибазальтах (с)

Fig. 6. The composition of saturated hydrocarbons in solid bitumen from andesitebasalt lavas (a), dolerite sills (b) and in viscous bitumen from cracks in andesitebasalt (c)

Углеводородный состав твердых и вязких битумов из миндалекаменных андезибазальтов и долеритов Минусинского прогиба определяется композицией н-алканов, алкилзамещенных циклогексанов, би- и полициклических терпанов, стеранов и ароматических соединений. Пропорции между указанными группами углеводородов кардинально и при этом упорядоченно изменяются в направлении от твердых битумов в миндалекаменных андезибазальтах к твердым битумам в долеритах и вязким битумам в трещинах в базальтоидах. Это изменение выражается в сокращении почти на два порядка содержания н-алканов и пропорциональном возрастании суммарного содержания терпанов и стеранов. Кроме того, наблюдаются многократное увеличение содержания циклогексанов и ароматических углеводородов, а также рост относительного содержания изопреноидных алканов (Ki) и величины пристан-фитанового отношения (Pr/Ph).

Таким образом, данные органической химии свидетельствуют о том, что твердые и вязкие битумы из миндалекаменных андезибазальтов и долеритов весьма существенно различаются по степени биodeградации, показателем которой является пропорция между полициклическими соединениями и алканами (КБД = (терпаны + стераны)/алканы). Так, наименее измененными в рассматриваемом ряду являются твердые битумы в миндалекаменных андезибазальтах, сложенные на 87–88 % алканами (КБД = 0.01). Твердые битумы в долеритах характеризуются более чем двукратным преобладанием суммы терпанов и стеранов над содержанием алканов (КБД = 2.24). Вязкие битумы из трещин в андезибазальтах почти нацело состоят из терпанов и стеранов (КБД = 38.96), что свидетельствует о наибольшей степени изменения. Можно предполагать, что столь существенные колебания степени биodeградации обусловлены не разным возрастом битумов и не различием геологических условий локализации, а их консистенцией: чем конденсированней битум, тем медленней он подвергается биопереработке.

Фазовая диагностика

Фазовая диагностика твердых битумов осуществлялась рентгеноструктурным и КР-спектроскопическим методами.

На рентгеновской дифрактограмме исследуемых образцов (рис. 7, а) наблюдается один довольно интенсивный, но диффузный пик в области 15–30° углов 2θ с максимумом при d/n = 0.42 нм и незначительным перегибом на плече пика при 25° углов 2θ. Кроме того, в области 40–45° углов 2θ наблюдается еще один очень малоинтенсивный и весьма диффузный пик. Эти данные свидетельствуют о некоторой структурной трансформации минусинских битумов. Как известно, углеродистое вещество первичных битумов дает еще более диффузный рентгеновский пик при 0.5 нм, обусловленный сильным рассеянием непосредственно на структурах алифатических и алициклических групп органических соединений [41]. В рассматриваемом случае доминантный пик в малоугловой области может быть приписан так называемой полинафтенной фазе (Нф), образующейся пачками парафиновых цепей с шагом 0.40–0.54 нм. Более слабые отражения с максимумом около 25° и 43° углов 2θ отвечают

Рис. 7. Рентгеновская дифрактограмма твердого битума из миндалекаменных андезибазальтов (а) в сравнении с типичной дифрактограммой новоземельского атраксолита (б)

Fig. 7. X-ray diffraction pattern of solid bitumen of their amygdaloid andesite-basalts (a) in comparison with a typical diffraction pattern of the Novaya Zemlya anthraxolite (b)

Рис. 8. Исходный (а) и отфильтрованный от люминесценции (б) КР-спектры, характеризующие твердые битумы из миндалекаменных андезибазальтов

Fig. 8. Initial (a) and filtered from luminescence (b) Raman spectrum, characterizing solid bitumen from amygdaloid andesite basalt

так называемой графитоподобной фазе (Гф), в основе строения которой лежат гексагональные сетки, как у графита, но короткие, дефектные и разупорядоченные. Известно [11, 18], что в сильно карбонизированных твердых битумах — вышших керитах и антраксолитах — резко преобладает именно графитоподобная фаза. Это приводит к доминированию в рентгеновских дифрактограммах интенсивных уширенных пиков, приходящихся на область отражений от плоскостей (002), (100) и (101) в структуре графита (рис. 7, b).

Таким образом, полученные рентгеновские результаты показывают, что исследуемые нами минусинские твердые битумы на 75—80 % сложены полинафтенной фазой, что характеризует их как слабокарбонизированные асфальтиты—низшие кериты.

KР-спектры исследуемых битумов сильно аккомпанированы люминесценцией с максимумами в красной области (рис. 8, а). В спектре отфильтрованной рамановской компоненты (рис. 8, б) присутствуют три сильно уширенные линии первого порядка — D_1 ($1340\text{--}1346\text{ см}^{-1}$), G ($1595\text{--}1605\text{ см}^{-1}$), D_2 ($1650\text{--}1700\text{ см}^{-1}$) и серия плохо дифференцированных линий второго порядка в области $2500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Отношение интенсивностей линий первого порядка D_1/G варьируется в пределах $0.63\text{--}0.70$, что характерно для термически немодифицированных битумов [33]. Значения FWHM, отражающие степень уширения этих линий, составляют для линии D_1 $125\text{--}150\text{ см}^{-1}$, а для линии G $80\text{--}85\text{ см}^{-1}$. Все полученные спектроскопические данные значительно отличаются от аналогичных параметров высших керитов-антраксолитов [7, 18, 25], что подтверждает сделанные выше выводы о низкой степени карбонизации исследуемых твердых битумов.

Термические свойства

На кривых нагревания исследуемых битумов наблюдаются два сильных и довольно устойчивых по положению экзотермических эффекта, отвечающих выгоранию углеродистого вещества (рис. 9). Температурные параметры эффектов оцениваются следующим образом: низкотемпературный пик — начало выгорания 230—250 °С, экстремум 345—350 °С; высокотемпературный пик — начало выгорания 350—355 °С, экстремум 375—380 °С. На кривой взвешивания этим термическим эф-

Рис. 9. Термические свойства твердых битумов из миндалекаменных андезибазальтов. 1, 2 — кривые соответственно нагревания и взвешивания

Fig. 9. Thermal properties of solid bitumens from amygdaloid andesite basalts. 1, 2 — curves for heating and weighing, respectively

фактам отвечает плоходифференцированный этап потери 78—86 % исходной массы образцов. На генеральной диаграмме термических свойств углеродных веществ [23] исследуемые битумы попадают на ступень низших керитов, что вполне комплементируется со всеми вышеприведенными данными.

Изотопный состав углерода

Изотопный состав углерода, а часто углерода и азота является традиционным и эффективным источником генетической информации об органических веществах [26]. В настоящее время известно, что в биогенных твердых битумах изотопный состав углерода варьируется в широком диапазоне значений коэффициента $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ от -25 до -42 ‰, в рамках которого объединяются интервалы колебаний углеродного изотопного коэффициента во всех основных органических резервуарах — морском планктоне, гумино-сапропелевом органическом веществе морских илов, в углях и нефтях [27]. Важно подчеркнуть, что именно нефти наиболее полно перекрывают диапазон колебаний $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ в твердых битумах (рис. 10).

Установлено, что природные твердые битумы характеризуются двумя модами значений углеродного изотоп-

Рис. 10. Изотопный состав углерода в природных битумах. 1—6 — антраксолиты из шунгитонесных пород из проявлений в Онежской структуре Карельского кратона [31], соответственно Максаково, Захогино, Красная Горка, Шардонские острова, Шуньга, Нигозеро; 7 — антраксолит из углеродистых Ag-Pb-Zn руд Павловского месторождения на Новой Земле [24]; 8 — исследуемые твердые битумы из миндалекаменных андезибазальтов. I, II — твердые битумы с соответственно изотопно-тяжелым и изотопно-лёгким углеродом. Вариационная кривая — распределение по изотопному составу органического углерода протерозойских углеродистых пород из эталонных углеродистых формаций докембрия в структуре Садбери [40]. Ниже оси абсцисс показаны интервалы варьирования изотопного состава в важнейших органических веществах земной коры [27].

Fig. 10. Isotopic composition of carbon in natural bitumen. 1—6 — anthraxolites from shungitonic rocks from manifestations in the Onega structure of Karelia [31], respectively Maksakovo, Zazhogino, Krasnaya Gorka, Chardonnay islands, Shunga, Nigerozero; 7 — anthraxolite from carbonaceous Ag-Pb-Zn ores of Pavlov deposit on Novaya Zemlya [24]; 8 — investigated solid bitumens from amygdaloidal andesite-basalts. I, II — solid bitumens with respectively isotope-heavy and isotopically-light carbon. The variation curve is the distribution by the isotope composition of organic carbon of Proterozoic carbonaceous rocks from the Precambrian reference carbonaceous formations in the Sudbury structure [40]. Below the axis of abscissas, the ranges of variation of the isotope composition in the most important organic substances of the earth's crust are shown [27].

ного коэффициента: при $-26...-28$ и $-35...-38$ ‰. Считается [31, 32], что причиной этой бимодальности послужили различия в природе первичного ОВ и в протяженности миграции битумообразующего вещества. Антраксолиты первого типа (с относительно изотопно-тяжелым углеродом) имели источником автотрофную биоту и более длинную миграционную историю. Антраксолиты второго типа (с более изотопно-лёгким углеродом) образовались за счет метанотрофной биоты, и их вещество претерпело меньшую миграцию.

Проведенные исследования показали, что твердые битумы из Минусинского прогиба характеризуются устойчивым и при этом весьма изотопно-легким углеродом, сближаясь по этому признаку с антраксолитами второго типа. Возможно, это свидетельствует об относительно короткой миграционной истории вещества исследуемых битумов, на что указывают и приведенные выше данные

об относительно низкой степени их карбонизации. Следует также отметить, что, принимая для исследуемых битумов с аномально изотопно-лёгким углеродом нефтяную модель первоисточника, можно предположить и дофанерозойский возраст соответствующего нефтяного коллектора, поскольку именно с такими коллекторами статистически коррелируются наиболее изотопно-лёгкие по углероду нефти.

Заклучение

Таким образом, твердые битумы, выявленные в Миусинском прогибе в связи с миндалекаменными андезибазальтами являются пассивно наложенными по отношению к вмещающим породам, нефтяными по природе первоисточника углеродистого вещества, миграционными и незрелыми — карбонизированными лишь до степени асфальтитов-нижних керитов. Судя по этим данным, минусинские битумы имели относительно короткую миграционную историю, т. е. нефтяной первоисточник их углеродистого вещества был, возможно, местным. На основании аномально-легкого изотопного состава углерода в битумах можно предполагать, что упомянутый нефтяной первоисточник локализуется не в чехле, а в фундаменте прогиба. В целом, полученные данные указывают на вероятную нефтегазонасыщенность Северо-Минусинской впадины.

Статья подготовлена в сотрудничестве с д. г.-м. н., проф. Г. С. Федосеевым (часть образцов и раздел «Геологическая обстановка»), к. г.-м. н. М. Л. Махлаевым, к. г.-м. н. Ю. С. Симаковой, инженерами-исследователями И. В. Смоленской, С. Т. Неверовым и Е. А. Тропниковым, которым авторы выражают глубокую признательность.

Исследования выполнены при поддержке гранта программы фундаментальных исследований РАН № 15-11-5-33 «Развитие инновационных технологий эффективного и комплексного использования минерального сырья и получение новых материалов на минеральной основе».

Литература

1. Александров А. И. Шунгит в породах и жилах спилито-альбитофировой формации окрестностей г. Красноуральска (Средний Урал) // Записки ВМО. 1956. Ч. 85. № 3. С. 418—419.
2. Алфёров Б. А. Геологические исследования в районе Костина Шара // Труды Арктического института. 1935. Т. 26. 97 с.
3. Аршинов В. В. О включениях антраксолита в изверженных горных породах Крыма. М., 1914. 14 с.
4. Баженов В. А., Макаренко Н. А., Родыгин С. А. Битумопроявления в вулканогенных породах Хакасии // Вопросы геологии Сибири. Томск: Изд-во Томского ун-та, 1992. Вып. 1. С. 155—160.
5. Баженова Т. К., Кушмар И. А. Основные черты геологии и геохимии природных битумов домезозойского мегабассейна Сибирской платформы // Природные битумы и тяжелые нефти. СПб.: Недра, 2006. С. 132—145.
6. Безруков В. М., Винокуров И. Ю., Суханов А. А. Антраксолиты Новой Земли как ванадийсодержащее сырье // Углерод. Минералогия, геохимия, космохимия: Материалы международной конференции. Сыктывкар: Геопринт, 2003. С. 126—127.
7. Бискэ Н. С. Рамановские спектры углеродного вещества контактово-метаморфизованных пород: на примере шунгитовой залежи Лебещина // Геология и полезные ископаемые Карелии. Вып. 15. Петрозаводск, 2012. С. 70—76.

8. Ван Кревелен Д. В. Графостатистический метод изучения структуры и процессов образования угля // Химия твердого топлива. Сборник № 2. М.: Изд-во ИЛ, 1951. С 11—44.
9. Ву Ван Хай, Серебренникова О. В. Состав насыщенных углеводородов битумов Северной Хакасии // Известия ТПУ. 2012. Т. 321. № 3. С. 161—165.
10. Клубов Б. А., Безруков В. М. Антраксолиты Новой Земли // Советская геология. 1992. № 4. С. 55—64.
11. Королёв Ю. М. Рентгенографическая характеристика нафтидов // Литология и полезные ископаемые. 1998. № 6. С. 955—968.
12. Лучицкий И. В. Вулканизм и тектоника девонских впадин Минусинского межгорного прогиба. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 276 с.
13. Макаренко Н. А., Архипов А. Л., Парначёв В. П. Некоторые проблемы генезиса нафтидов урочища Сохочул (Республика Хакасия) // Вестник Томского государственного университета. 2013. № 372. С. 180—183.
14. Метелкин Д. В., Козьмин Д. Г. Палеомагнитная характеристика кембрия Батеневского кряжа: к вопросу эволюции Кузнецко-Алатауской островной дуги на Юге Сибири // Геология и геофизика. 2012. Т. 53 (1). С. 50—66.
15. Парначев В. П. Геология и полезные ископаемые Северной Хакасии. Томск: Изд-во Томского университета, 1998. С. 97.
16. Петровский В. А., Федосеев Г. С., Силаев В. И., Сухарев А. Е. Твердые битумы из базальтов Северной Хакасии // Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения — 2016). Сыктывкар: Геопринт, 2016. С. 158—159.
17. Ростовцев В. Н., Ростовцев В. В. От дискуссий к поиску палеозойской нефти // Вестник науки Сибири. 2012. № 5 (6). С. 12—19.
18. Сафронов А. Н., Германов Е. П. Структурные особенности шунгитов из анализа дифракционного профиля (002) // Структура и типоморфизм нерудных минералов Карелии. Петрозаводск: Изд-во Кар НЦ РАН, 1988. С. 29—34.
19. Серебренникова О. Б., Васильев Б. Д., Туров Ю. П. Нефтепроявление «Сохочул» в Северной Хакасии // Известия Томского политехнического университета. 2002. Т. 305. С. 78—82.
20. Серебренникова О. В., Васильев Б. Д., Туров Ю. П., Филиппова Т. Ю. Нафтиды в базальтах нижнего девона Северо-Минусинской впадины // Доклады РАН, 2003. Т. 390. № 4. С. 525—527.
21. Силаев В. И., Голубев Е. А., Симакова Ю. С., Петровский В. А., Хазов А. Ф. Сравнительное исследование графита, антраксолита и шунгита в связи с оценкой характера и пределов трансформации конденсированных углеродистых веществ в геологических условиях // Кристаллическое и твердое некристаллическое состояние минерального вещества: Материалы минералогического семинара с международным участием. Сыктывкар: Геопринт, 2012. С. 182—187.
22. Силаев В. И., Ильченко В. О., Лютоев В. П., Филиппов В. Н., Голубев Е. А., Ковалева О. В. Аутигенная псевдоминерализация в антраксолите // Проблемы геологии и минералогии. Сыктывкар: Геопринт, 2006. С. 283—314.
23. Силаев В. И., Ковалева О. В., Меньшикова Е. А., Петровский В. А. «Лестница сгорания» Шарля Жерара, или Шкала термической устойчивости углеродистых веществ в приложении к геологии // Органическая минералогия: Материалы III Российского совещания по органической минералогии. Сыктывкар: Геопринт, 2009. С. 42—47.
24. Силаев В. И., Лютоев В. П., Ильченко В. О., Голубев Е. А., Ковалева О. В. Твердые битумы в рудных месторождениях (на примере Новоземельского антраксолита) // Проблема минералогии, петрографии и металлогении: Материалы научных чтений памяти П. Н. Чирвинского. Пермь: Изд-во Пермского ун-та, 2006. Вып. 9. С. 56—76.
25. Силаев В. И., Лютоев В. П., Петровский В. А., Хазов А. Ф. Опыт исследований природных углеродистых веществ и некоторых их синтетических аналогов методом рамановской спектроскопии // Минералогический журнал, 2013. Т. 35. № 3. С. 33—47.
26. Силаев В. И., Смолева И. В., Антошкина А. И., Чайковский И. И. Опыт сопряженного анализа изотопного состава углерода и азота в углеродистых веществах разного происхождения // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении: Материалы научных чтений памяти П. Н. Чирвинского. Пермь: Изд-во ПГУ, 2012. № 15. С. 342—366.
27. Силаев В. И., Хазов А. Ф. Изотопное диспропорционирование карбоатного углерода в процессах гипергенно-экзогенной перегруппировки вещества земной коры: Программа фундаментальных исследований РАН. № 3. Сыктывкар: Геопринт, 2003. 41 с.
28. Силаев В. И., Хазов А. Ф., Пискунова Н. Н. Оценка минеральных месторождений: химия, геохимия или минералогия // Минералого-технологическая оценка месторождений полезных ископаемых и проблемы раскрытия минералов. Петрозаводск: Карельский НЦ УрО, 2011. С. 35—47.
29. Соколов Б. А. Феноменальные особенности нефтегазовой геологии // Соросовский образовательный журнал. 1998. № 9. С. 66—72.
30. Федосеев Г. С., Фадеева В. П., Меленевский В. Н. Жильный пиробитум в долеритах Кузьминского комплекса (Минусинский межгорный прогиб) // Геология и геофизика. 2001. Т. 42. № 7. С. 1110—1117.
31. Филиппов М. М. Антраксолиты. СПб.: ВНИГРИ. 2013. 296 с.
32. Филиппов М. М., Черевко Н. К., Голубев Е. А. Антраксолиты нафтидного, нафтидо-нафтоидного и нафтоидного рядов природных битумов // Углерод. Минералогия, геохимия, космохимия: Материалы международной конференции. Сыктывкар: Геопринт, 2003. С. 113—115.
33. Холодкевич С. В., Березкин В. И., Давыдов В. Ю. Особенности структуры и температурная стойкость шунгитового углерода к графитизации // Физика твердого тела, 1999. Т. 41. Вып. 8. С. 1412—1415.
34. Черевко Н. К. Твердые битумы Европейского Северо-Востока России. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 1999. 101 с.
35. Юшкин Н. П. Биоминеральные взаимодействия. М.: Наука, 2002. 60 с.
36. Юшкин Н. П. Опыт среднемасштабной топоминералогии. Л.: Наука, 1980. 376 с.
37. Юшкин Н. П. Теория и методы минералогии (избранные проблемы). Л.: Наука, 1977. 291 с.
38. Cornelli C. D. Classification of Natural Bitumen: A Physical and Chemical Approach // Exploration for Heavy Crude Oil and Natural Bitumen. 1984. P. 165—170.
39. Curiale J. A. Origin of solid bitumens with emphasis on biological marker results // Aav. Org. Geochem., 1986. V. 10. P. 559—580.
40. Heymann D., Dressler B., Bissada K. Biogenic carbon in rocks of the Sudbery impact Structure // Lunar and Planetary Science. Abstr. Conf. Houston, 2000. V. 28. P. 268—269.
41. Yen T. F. Structure of petroleum asphaltene and its significance // Energy Sources, 1974. V. 1. P. 447—463.

References

- Aleksandrov A. I. *Shungit v porodah zhilah spilito-al'bitirovoj formacii okrestnostej g. Krasnoural'ska (Srednij Ural)* (Shungite in the veins of the spili-albitophyre formation in the vicinity of Krasnouralsk (Middle Urals)) // *Zapiski VMO*, 1956. V. 85. № 3. P. 418—419.
- Alferov B. A. *Geologicheskie issledovaniya v rajone Kostina Shara* (Geological investigations in the area of Kostin Shara) // *Proceedings of the Arctic Institute*, 1935. Vol. 26. 97.
- Arshinov V. V. *O vkluchenijah antraksolita v izverzhennyyh gornyyh porodah Kryma*. (On inclusions of anthraxolite in igneous rocks of the Crimea). M., 1914. 14 p.
- Bazhenov V. A., Makarenko N. A., Rodygin S. A. *Bitumoprojaveniya v vulkanogennyh porodah Hakassii* (Bitumen reinforcement in volcanogenic rocks of the Khakassia) // *Questions of geology of Siberia*. Tomsk: Publishing house of Tomsk University, 1992. Issue. 1. P. 155—160.
- Bazhenova T. K., Kushmar I. A. *Osnovnye cherty geologii i geohimii prirodnih bitumov domezozojского megabassejna Sibirskoj platformy* (Basic features of geology and geochemistry of natural bitumens of the Domo-zozoic megabasin of the Siberian platform) // *Natural bitumen and heavy oil*. St. Petersburg: Nedra, 2006. pp. 132—145.
- Bezrukov V. M., Vinokurov I. Yu., Sukhanov A. A. *Antrak-solity Novoj Zemli kak vanadijsoderzhashhee syr'e* (Anthraxolites of Novaya Zemlya as Vanadium-containing raw materials) // *Carbon. Mineralogy, geochemistry, cosmochemistry: Materials of the international conference*. Syktyvkar: Geoprint, 2003. pp. 126—127.
- Biske N. S. *Ramanovskie spektry uglerodnogo veshhestva kontaktovo-metamorfizovannyh porod: na primere shungitovoj zalezhi Lebeskhina* (Raman spectra of carbon matter of contact-metamorphosed rocks: on the example of shungite deposit, Lebeskhina) // *Geology and Minerals of Karelia*. Issue. 15. Petrozavodsk, 2012. P. 70—76.
- Van Crevelen D. V. *Grafostatisticheskij metod izuchenija struktury i processov obrazovaniya uglja* (Graphostatistical method for studying the structure and processes of coal formation) // *Chemistry of Solid Fuel*. Collection № 2. Moscow: Izd-vo IL, 1951. From 11—44.
- Wu Wang Hai, Serebrennikova O. V. *Sostav nasyshhennyh uglevodorodov bitumov Severnoj Hakassii* (The composition of saturated hydrocarbons of bitumen of Northern Khakassia) // *Izvestia TPU*, 2012. Vol. 321. № 3. P. 161—165.
- Klubov B. A., Bezrukov V. M. *Antrak-solity Novoj Zemli* (Anthraxolites of the New Earth) // *Soviet Geology*, 1992. № 4. P. 55—64.
- Korolev Yu. M. *Rentgenograficheskaja karakteristika naftidov* (X-ray diffraction of naphthydes) // *Lithology and Minerals*, 1998, № 6. P. 955—968.
- Luchickij I. V. *Vulkanizm i tektonika devonskih vpadin Minusinskogo mezhgornogo progiba* (Volcanism and tectonics of the Devonian basins of the Minusinsk intermountain trough). M.: Izd-vo AN SSSR, 1960. 276 s.
- Makarenko N. A., Arhipov A. L., Parnachjov V. P. *Nekotorye problemy genezisa naftidov urochishha Sohochul (Respublika Hakassija)* [Some problems of the genesis of naftides of the tract of Sohochul (Republic of Khakassia)] // *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2013. № 372. S. 180—183.
- Metelkin D. V., Koz'min D. G. *Paleomagnitnaja karakteristika kembrija Batenevskogo krjazha: k voprosu jevoljucii Kuznecko-Alatau-skoj ostrovnogoj dugi na Juge Sibiri* (Paleomagnetic characteristics of the Cambrian of the Batenevsky ridge: the evolution of the Kuznetsk-Alatau island arc in the South of Siberia) // *Geologija i geofizika*, 2012. T. 53 (1). S. 50—66.
- Parnachev V. P. *Geologija i poleznye iskopaemye Severnoj Hakassii* (Geology and minerals of Northern Khakassia). Tomsk: Publishing House of Tomsk University, 1998. P. 97.
- Petrovsky V. A., Fedoseev G. S., Silaev V. I., Sukharev A. E. *Tverdye bitumy iz bazal'tov Severnoj Hakassii* (Solid bitumens from the basalts of Northern Khakassia) // *Modern problems of theoretical, experimental and applied mineralogy (Yushkin readings — 2016)*. Syktyvkar: Geoprint, 2016. P. 158—159.
- Rostovtsev V. N., Rostovtsev V. V. *Ot diskussij k poisku paleozojskoj nefti* (From discussions to the search for Paleozoic oil) // *Bulletin of Science in Siberia*, 2012. № 5 (6). Pp. 12—19.
- Safronov A. N., Germanov E. P. *Strukturnye osobennosti shungitov iz analiza difrakcionnogo profilja (002)* (Structural features of shungites from the analysis of the diffraction profile (002)) // *Structure and typomorphism of nonmetallic minerals in Karelia*. Petrozavodsk: Publishing House KarRC RAS, 1988. P. 29—34.
- Serebrennikova O. B., Vasilyev B. D., Turov Yu. P. *Nefteprojavlenie «Sohchul» v Severnoj Hakassii* (Oil manifestation of “Sokhchul” in Northern Khakassia) // *Izvestiya of Tomsk Polytechnic University*, 2002. T. 305. P. 78—82.
- Serebrennikova O. V., Vasilyev B. D., Turov Yu. P., Filip-pova T. Yu. *Naftidy v bazal'tah nizhnego devona Severo-Minusinskoj vpadiny* (Naphthydes in the Basalts of the Lower Devonian of the North Minusinsk Depression) // *Doklady RAS*, 2003. T. 390. № 4. P. 525—527.
- Silaev V. I., Golubev E. A., Simakova Yu. S., Petrovsky V. A., Khazov A. F. *Sravnitel'noe issledovanie grafit, antraksolita i shungita v svyazi s ocenкой haraktera i predelov transformacii kondensirovannyh uglerodistykh veshhestv v geologicheskikh usloviyakh* (A comparative study of graphite, anthraxolite and shungite in connection with the evaluation of the character and limits of transformation of condensed carbonaceous materials in Geological conditions) // *Crystalline and solid non-crystalline state of a mineral substance: Materials of a mineralogical seminar with international participation*. Syktyvkar: Geoprint, 2012. P. 182—187.
- Silaev V. I., Il'chenko V. O., Lytoev V. P., Filippov V. N., Golubev E. A., Kovaleva O. V. *Autigennaja psevdomineralizacija v antrak-solite* (Authigenic pseudomineralization in the anthraxolite) // *Problems of geology and mineralogy*. Syktyvkar: Geoprint, 2006. pp. 283—314.
- Silaev V. I., Kovaleva O. V., Men'shikova E. A., Petrovsky V. A. *«Lestnica sgoranija» Sharlja Zherara ili shkala termicheskoj ustojchivosti uglerodistykh veshhestv v prilozhenii k geologii* (“The Ladder of Combustion” by Charles Gerard or the scale of thermal stability of carbonaceous substances in application to geology) // *Organic Mineralogy: Proceedings of the III Russian Meeting On organic mineralogy*. Syktyvkar: Geoprint, 2009. S. 42—47.
- Silaev V. I., Lutoev V. P., Il'chenko V. O., Golubev E. A., Kovaleva O. V. *Tverdye bitumy v rudnyh mestorozhdenijah (na primere Novozemel'skogo antrak-solita)* (Solid bitumens in ore deposits (on the example of the Novozemelsky anthraxolite)) // *The problem of mineralogy, petrography and metallogeny: Materials of scientific readings in memory of P. N. Chirvinsky*. Perm: Publishing House of Perm University, 2006. Issue. 9. P. 56—76.
- Silaev V. I., Lutoev V. P., Petrovsky V. A., Khazov A. F. *Opyt issledovanij prirodnih uglerodistykh veshhestv i nekotoryh ih sinteticheskikh analogov metodom ramanovskoj spektroskopii* (Experience of studies of natural carbonaceous substances and some of their synthetic analogs using the Raman spectroscopy method) // *Mineralogical Journal*, 2013. Vol. 35. № 3. P. 33—47.
- Silaev V. I., Smoleva I. V., Antoshkina A. I., Tchaikovskiy I. I. *Opyt soprazhennogo analiza izotopnogo sostava ugleroda i azota v uglerodistykh veshhestvakh raznogo proishozhdenija* (The experience of the conjugate analysis of the isotope composition of carbon and ni-

trogen in carbonaceous substances of different origin) // Problems of Mineralogy, Petrography and Metallogeny: Proceedings of Scientific Readings Memory of P.N. Chirvinsky. Perm: Izd-vo PGU, 2012. № 15. S. 342—366.

27. Silaev V. I., Khazov A. F. *Izotopnoe disproportionirovanie karboatnogo ugleroda v processah gipergenno-jekzogennoj peregruppirovki veshhestva zemnoj kory* (Isotopic disproportionation of carbonate carbon in the processes of hypergenic-exogenous rearrangement of the crustal matter): The Program of Basic Research of the Russian Academy of Sciences. №. 3. Syktyvkar: Geoprit, 2003. 41 p.

28. Silaev V. I., Khazov A. F., Piskunova N. N. *Ocenka mineral'nyh mestorozhdenij: himija, geohimija ili mineralogija* (Evaluation of mineral deposits: chemistry, geochemistry or mineralogy) // Mineralogical and technological assessment of mineral deposits and the problem of the disclosure of minerals. Petrozavodsk: Karelian Center of UrO, 2011. P. 35—47.

29. Sokolov B. A. *Fenomenal'nye osobennosti neftegazovoj geologii* (Phenomenal features of oil and gas geology) // Soros Educational Journal, 1998. № 9. P. 66—72.

30. Fedoseev G. S., Fadeeva V. P., Melenevsky V. N. *Zhil'nyj pirobitum v doleritah Kuz'minskogo kompleksa (Minusinskij mezhgornyj progib)* (Residential pyrobitumen in the dolerites of the Kuzminsky complex (Minusinsk intermountain trough)) // Geology and Geophysics, 2001. 42. №. 7. P. 1110—1117.

31. Filippov M. M. *Antraksolity* (Anthraxolites). SPb: FGUP "VNIGRI". 2013. 296 p.

32. Filippov M. M., Cherevko N. K., Golubev E. A. *Antraksolity naftidnogo, naftido-naftoidnogo i naftoidnogo rjadov prirodnih bitumov*

(Anthraxolites of naphthoid, naphthid-naphthoid and naphthoid series of natural bitumens) // Carbon. Mineralogy, geochemistry, cosmochemistry: Materials of the international conference. Syktyvkar: Geoprint, 2003. pp. 113—115.

33. Holodkevich S. V., Berezkin V. I., Davydov V. Ju. *Osobennosti struktury i temperaturnaja stojkost' shungitovogo ugleroda k grafitizacii* (Features of the structure and thermal resistance of shungite carbon to graphitization) // Fizika tverdogo tela, 1999. Vol. 41. Issue 8. S. 1412—1415.

34. Cherevko N. K. *Tverdye bitумы Evropejskogo Severo-Vostoka Rossii* (Solid bitumen of the European North-East of Russia). Ekaterinburg: Izd-vo UB RAS, 1999. 101 p.

35. Yushkin N. P. *Biomineal'nye vzaimodejstvija* (Biomineal interactions). Moscow: Nauka, 2002. 60 pp.

36. Yushkin N. P. *Opyt srednemashtabnoj topomineralologii* (Experience of medium-scale toponomy). L.: Nauka, 1980. 376 p.

37. Yushkin N. P. *Teorija i metody mineralologii (izbrannye problemy)* (Theory and methods of mineralogy (selected problems)). L.: Nauka, 1977. 291 p.

38. Corneliuss C. D. Classification of Natural Bitumen: A Physical and Chemical Approach // Exploration for Heavy Crude Oil and Natural Bitumen. 1984. P. 165—170.

39. Curiale J. A. Origin of solid bitumens with emphasis on biological marker results // Aav. Org. Geochem., 1986. V. 10. P. 559—580.

40. Heymann D., Dressler B., Bissada K. Biogenic carbon in rocks of the Sudbury impact Structure // Lunar and Planetary Science. Abstr. Conf. Houston, 2000. V. 28. P. 268—269.

41. Yen T. F. Structure of petroleum asphaltene and its significance // Energy Sources. 1974. V. 1. P. 447—463.