УДК 550.47:553.96(571.17) DOI 10.47148/0016-7894-2024-2-73-86

Геохимия органического вещества бурых углей Барзасского месторождения Кузбасса

© 2024 г. | И.Д. Тимошина, А.Н. Фомин, А.Э. Конторович

ФГБУН «Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН», Новосибирск, Россия; TimoshinaID@ipgg.sbras.ru; FominAN@ipgg.sbras.ru

Поступила 11.01.2024 г.
Доработана 26.01.2024 г. Принята к печати 30.01.2024 г.

Ключевые слова: ***девон; бурые угли; органический углерод; пиролиз; углеводороды-биомаркеры.***

Аннотация: В статье приведены результаты изучения девонских бурых углей (R^{o}_{vt} = 0,48–0,49 %, градация $ПК_3$) барзасской свиты Барзасского месторождения Кузнецкого бассейна. По изотопному составу органического углерода ($\delta^{13}C$ изменяется от −24 до −18 ‰) угли относятся к керогену III типа, состоящему из остатков высшей наземной растительности. Пиролитические параметры углей не согласуются с этим выводом – высокий водородный индекс HI (в среднем около 450 мг УВ/г $C_{орг}$) отвечает в основном керогену II типа морского генезиса. Элементный состав керогена (содержание водорода — 8–8,5 %) углей также характерен слабозрелому аквагенному органическому веществу. Примерно в половине образцов углей об этом же свидетельствуют и другие геохимические данные: *n*-алканы в битумоидах имеют $n\text{-}C_{27}/n\text{-}C_{17} < 1$; в ациклических углеводородах $P_{aq} > 0,5$, Pr/Ph в основном < 1; в ароматической фракции ТАС/МАС > 5. При этом угли имеют свойственные терригенному органическому веществу распределения стеранов ($C_{29}/C_{27} >> 1$) и трициклоанов ($2C_{19–20}/C_{23–26} > 1$), содержат биомаркеры хвойных растений филлокладаны и каураны. Геохимические данные демонстрируют противоречивые результаты о генетической природе этих углей. Но на основании сочетания изотопных и пиролитических характеристик, элементного состава керогена, мацерального состава угля, барзасситы можно отнести к кутикуловым липтобиолитам, исходным материалом которых служили первые примитивные высшие растения.

Тимошина И.Д., Фомин А.Н., Конторович А.Э. Геохимия органического вещества бурых углей Барзасского месторождения Кузбасса // Геология нефти и газа. – 2024. – № 2. – С. 73–86. DOI: 10.47148/0016-7894-2024-2-73-86.
Финансирование: Работа выполнена при поддержке проекта ФНИ № FWZZ-2022-0011.

Geochemistry of brown coal Organic Matter in Barzassky field, Kuznetsk Basin

© 2024 | I.D. Timoshina, A.N. Fomin, A.E. Kontorovich

Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of the Siberian branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia; TimoshinaID@ipgg.sbras.ru; FominAN@ipgg.sbras.ru

Received 11.01.2024
Revised 26.01.2024 Accepted for publication 30.01.2024

Key words: ***Devonian; brown coal; Organic Carbon; pyrolysis; biomarker hydrocarbons.***

Abstract: The authors present the results of studies the Devonian barzassky brown coal (R^{o}_{vt} = 0.48–0.49 %, $ПК_3$ stage) in the Barzassky field (the Kuznetsk Basin). According to Organic Carbon isotope composition ($\delta^{13}C$ ranges from −24 to −18 ‰), the coal belongs to Type III kerogen that consists of higher ground vegetation remains. Pyrolytic parameters of the coal do not accord with this conclusion as the high Hydrogen Index (average HI is about 450 mg HC/g C_{org}) corresponds mainly to Type II kerogen having marine genesis. The kerogen elemental composition (hydrogen content is 8 to 8,5 %) of the coal is also typical of immature aquatic Organic Matter. In about half of the coal samples, other geochemical data are also indicative of the same: n-alkanes in bitumoids have $n\text{-}C_{27}/n\text{-}C_{17} < 1$; in acyclic hydrocarbons Paq> 0.5, Pr/Ph mostly < 1; in aromatic fraction TAC/MAS > 5. At the same time, the coals demonstrate sterane ($C_{29}/C_{27} >> 1$) and tricyclane ($2C_{19–20}/C_{23–26} > 1$) distributions typical of terragenous Organic Matter, and contain biomarkers of coniferous plants (phyllocladanes and kauranes). As for genetic origin of these coals, geochemical data show the contradicting results. However, based on the combination of isotopic and pyrolytic characteristics, elemental composition of kerogen, and maceral composition of coal, the barzassites can be attributed to cuticular liptobiolites, and the first protomorphic higher plants were the source material for them.

For citation: Timoshina I.D., Fomin A.N., Kontorovich A.E. Geochemistry of brown coal Organic Matter in Barzassky field, Kuznetsk Basin. *Geologiya nefti i gaza*. 2024;(2):73–86. DOI: 10.47148/0016-7894-2024-2-73-86. In Russ.

Funding: The article was supported by the the Russian Foundation for Basic Research, project № FWZZ-2022-0011.

Введение

В конце силурийского периода в истории жизни на Земле произошло важное событие — растения начали осваивать сушу. Уже в начале девона появились плауновидные, папоротниковидные, членистостебельные. Выход растений на сушу привел к захоронению их в рассеянной и концентрированной формах ОВ в осадочных толщах. Девонские угли

представляют большой интерес как свидетельства древнейшего на Земле угленакопления, обусловленного появлением и расцветом наземной флоры. Залежи этих редких углей известны в некоторых регионах мира, в том числе и в Кузбассе. Здесь они встречены в среднедевонских прибрежно-морских толщах (барзасская свита, живетский ярус), обнажающихся по р. Барзас в ~50 км севернее г. Кемерово. Барзасская свита лагунно-континентального генезиса [1] залегает на эффузивно-туфогенных образованиях и сложена светло-серыми аргиллитами с прослоями песчаников, конгломератов и известняков, в нижней части свита содержит пласт сапромикситового угля Основной. Два триасовых долеритовых силла залегают выше пласта и один — под ним. Барзасская свита перекрыта песчаниками, алевролитами, аргиллитами нижней красноцветной толщи (D_2zv) и яйской свитой мощностью 1,2–102 м, в которой помимо перечисленного присутствуют известняки и конгломераты.

С 1927 по 1935 г. в бассейне р. Барзас проводились поиски и разведка углей и горючих сланцев. Результаты этих работ обобщены и опубликованы А.В. Тыжновым в 1938 г. Он отмечал, что угли характеризуются повышенными значениями битуминозности, содержания водорода, теплотворной способности горючей массы. При изысканиях в породах были обнаружены многочисленные нефтепроявления, повысившие интерес к этому району. Барзасское месторождение сложено двумя пластами углей — Основным и Верхним (нерабочим). Первый расположен в нижней части барзасской свиты, мощность его изменяется от 0,7 до 4,8 м (рабочая 1,5–2,5 м). Строение пласта от простого до сложного с частым переслаиванием угольных и породных прослоев мощностью от 0,01 до 0,1 м. Эти угли формировались в период постепенного перехода морских (низших) растений на сушу, поэтому их исходным материалом могло быть ОВ разной генетической природы. Не удивительно, что в барзасситах выделяется несколько разновидностей: кларевидный — по внешнему виду напоминающий типичный гумусовый витреновый уголь; кучерявчик — линзовидные или мелкоскладчатые обособления среди плитчатого угля; брекчиевидный — уголь низкого качества, которым сложен пласт Верхний; сливной (плотный) — самый ценный по технологическим свойствам; наиболее часто встречается листоватый или плитчатый. По внешнему виду последний представляет сравнительно небольшие по мощности плитки, которые легко расслаиваются на отдельные тонкие пластинки, каждая из которых состоит из спрессованных и перепутанных лентовидных тел. При выветривании они обособляются и образуют так называемую барзасскую рогожку [1]. Именно такой уголь, отобранный около бывшей шахты в пос. Барзас, и был объектом исследований авторов статьи.

Постепенное снижение со временем природных запасов нефти и газа ставит актуальной задачу поиска альтернативных источников УВ. Ими могут служить сапропелитовые и липтобиолитовые угли, а также горючие сланцы. В 1930–1940-е гг. из барзасситов уже пытались получать жидкие УВ. Для создания более экономически эффективной технологии данного процесса необходимо знать генетический тип слагающего их органического материала. Это и является целью проведенной авторами статьи работы. Несмотря на длительную историю изучения этих углей, природа слагающего их исходного вещества остается дискуссионной. Палеоботаник М.Д. Залесский [2], впервые изучивший образцы, найденные на отмели р. Томь, обнаружил в них растения *Orestovia* и *Petzia* и остатки высших растений — плауновых *Barsassia ornate Zal*. Низших наземных организмов в виде плесени и др. не было установлено. Он назвал уголь «сапромикситом». З.В. Ергольская [3] отнесла *Orestovia* и *Petzia* к высшим наземным растениям (псилофитам) и предложила классифицировать барзасские угли не как сапромикситы, а как кутикуловые липтобиолиты. Использование современных микроскопов с выводом изображения на монитор компьютера позволяет отчетливо рассмотреть, что он сложен спрессованными листьями. На поперечном срезе каждый слой выглядит более или менее обособленным и четко отграниченным от соседних. При этом сечение каждого слоя чаще всего неоднородно и состоит из трех последовательных полос различной окраски. Обычно сердцевина более темная (различные оттенки красного цвета), а две крайние полоски всегда схожи между собой и в проходящем свете имеют более светлую, желтую или оранжевую окраску (рис. 1). Каждые три слоя в целом представляют продольный разрез стебля, крайние полоски которого являются его кожицей (кутикулой). Ткани центральной его части превратились в гомогенную витреноподобную массу, сильно сократившуюся в объеме. При оценке мацерального состава разных образцов плитчатых углей получаются не всегда однозначные результаты — в одних пробах отмечается преобладание гомогенной витреноподобной массы, в других — кутиноподобной. Усредненные данные мацерального состава по нескольким пробам таких углей показали следующие содержания групп мацералов: витринит (коллинит) — 59 %, лейптинит (кутинит) — 40 %, фюзинит — 1 %. Хотя в единичных срезах отмечается преобладание лейптинита [4]. По вещественно-петрографической классификации гумусовых углей барзассит относится к группе гумолитов, классу гелитолитов, подклассу гелititов, типу липоидо-гелititов, подтипу смешанных гелititов, кутикуловой разновидности.

Биогеохимическое изучение образца [5] показало, что ОВ представляет собой смесь из террагенного и аквагенного материала — распределение *n*-алканов бимодальное (максимумы на C_{19} и C_{25}). В барзассите идентифицированы би-, три- и тетрациклические дитерпаны, отмечаются гомологи филлокладана и каурана. Источником хемофосси-

лий могли быть смолы ранних *Conifers*. В стеранах концентрации холестанов и этилхолестанов примерно одинаковы и на масс-хроматограмме отмечаются высокие концентрации УВ ряда андростана и прегнана. Трицикланы имеют высокие содержания и максимум на C_{23}. Авторы статьи считают, что девонские бурые угли формировались в паралических прибрежно-морских условиях, источником молекул-биомаркеров были липиды морских и континентальных биот. В.Н. Меленевский и др. [6] изучили аквапиролизом и флеш-пиролизом слабозрелый образец барзассита и отметили, что высокий HI (660 мг УВ/г $C_{орг}$), изотопный состав ОВ ($\delta^{13}C$ = = −29,1…−29,8 ‰), близость концентраций стеранов $C_{27–29}$ в аквапиролизе являются признаками аквагенного материала, однако максимум в *n*-алканах смещен в высокомолекулярную область.

Несмотря на то, что ОВ барзасской свиты уже исследовалось, выводы о его генезисе сделаны на единичных образцах. Авторы настоящей статьи существенно расширили изучаемую коллекцию для геохимических анализов, что значительно повышает достоверность выводов.

Материалы и методика

Бурые угли барзасской свиты (D_2) Барзасского месторождения изучены по 25 образцам пласта Основной из обнажений у пос. Барзас (рис. 2). В лаборатории геохимии нефти и газа ИНГГ СО РАН по стандартным методикам [7, 8] в пробах определены отражательная способность мацералов (10 образцов), концентрации $C_{орг}$ и пиролитические характеристики (25 образцов), проведена экстракция битумоидов хлороформом (14 образцов), а в лаборатории изотопно-аналитических методов ИГМ СО РАН выполнен изотопный анализ органического углерода (23 образца). В битумоидах установлен групповой состав по методикам, принятым в ИНГГ СО РАН [8], при этом битумоиды двух окисленных бурых углей были объединены. В битумоидах бурых углей (13 проб) проведены исследования методами газожидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии по методикам [8]. Выделен кероген и проведен элементный анализ в пяти образцах по методике [9].

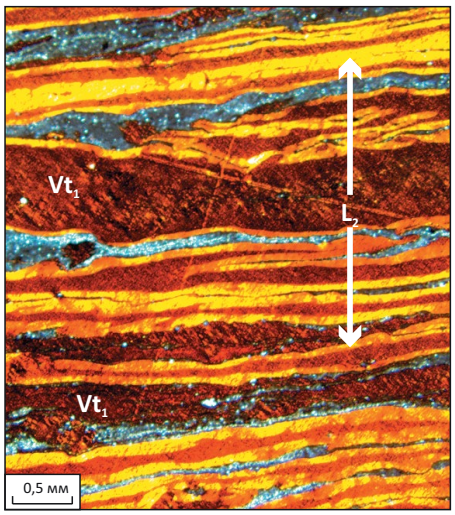
Результаты исследований и обсуждение

Обогащенные $C_{орг}$ бурые угли Барзасского месторождения (табл. 1, см. рис. 2) по изотопному составу углерода (рис. 3 В, см. табл. 1) соответствуют террагенному ОВ [10], а по результатам пиролиза относятся в основном к аквагенному — керогену II и I типов (см. табл. 1, см. рис. 3 А).

По элементному анализу керогена (высокие содержания водорода — 8–8,5 %) [11] можно предположить, что угли сложены аквагенным слабозрелым материалом (табл. 2, см. рис. 3 С). На основании сочетания изотопных и пиролитических характеристик, элементного состава керогена, мацерального состава угля (см. рис. 1) барзасситы можно отнести к кутикуловым липтобиолитам.

Рис. 1. Поперечный разрез плитки барзассита под микроскопом в проходящем свете

Fig. 1. Cross section of barzassite plate under microscope in transmitted light

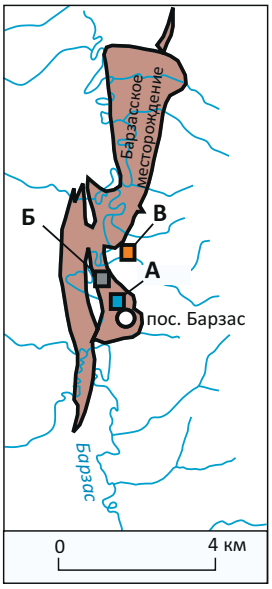


Мацералы: Vt_1 — витринит (коллинит); L_2 — лейптинит (кутинит) [4]

Macerals (micropetrological units): Vt_1 — vitrinite (collinite); L_2 — leptynite (cutinite) [4]

Рис. 2. Схема отбора проб из среднедевонской барзасской свиты Барзасского месторождения Кузнецкого бассейна

Fig. 2. Map of sampling of Middle Devonian Barzassky Formation in the Barzassky field, the Kuznetsk Basin



Образцы: А — 1–8; В — 9–23; С — 24, 25 (см. табл. 1–5)

Samples: A — 1–8; B — 9–23; C — 24, 25 (see tables 1 to 5)

Табл. 1. Концентрация, пиролитические, изотопные и углепетрографические характеристики ОВ в бурых углях среднедевонской барзасской свиты Барзасского месторождения Кузбасса

Tab. 1. Concentration, pyrolytic, isotopic, and coal petrography characteristics of Organic Matter in brown coal of Middle Devonian Barzassky Formation in the Barzassky field, the Kuznetsk Basin

Локация на схеме (см. рис. 1)	Номер образца	$C_{орг}$, % на породу	Пиролиз				$\delta^{13}C$, ‰	R^o_{vt}, %	$b_{хл}$, % на породу	β, %
			мг УВ/г породы		HI, мг УВ/г $C_{орг}$	T_{max}, °C				
			S_1	S_2						
A	1	73,3	3,1	450	614	447	−18,5	0,49	1,103	1,1
	2	54,1	0,2	252	465	444	−19,7	–	–	–
	3	54,3	0,6	251	461	443	−19,8	–	–	–
	4	56,1	1	297	529	445	−19,6	0,48	–	–
	5	17,2	0,2	43	252	440	−19,7	–	0,097	0,4
	6	64,4	1,9	281	436	445	−19,3	0,48	0,988	1,1
	7	48,2	1,3	217	451	444	−20,3	0,48	–	–
	8	48,2	1,5	199	413	441	−20,5	–	0,622	0,9
B	9	62,4	8,5	399	654	445	–	0,48	3,162	3,5
	10	56,4	0,6	257	456	443	−19,5	–	–	–
	11	57,4	2,1	197	343	430	−21,4	–	1,743	2,1
	12	61,9	1,9	308	498	443	−19,9	–	–	–
	13	58,2	2	289	496	444	−19,1	–	–	–
	14	64,7	1,9	288	445	444	−20,2	–	1,178	1,3
	15	63	2	218	348	449	–	0,48	1,004	1,1
	16	62,8	1,8	331	527	443	−17,8	–	0,821	0,9
	17	66,4	2	367	553	442	−18	0,45	–	–
	18	55	1,7	237	431	440	−19,4	0,5	–	–
	19	58,6	2,5	244	416	441	−19,3	0,48	1,080	1,3
	20	67,9	2	319	470	442	−20,4	–	–	–
	21	67,4	6,4	387	575	443	−19,8	–	3,465	3,6
	22	57,7	1,5	320	555	443	−19	–	–	–
	23	63,7	3,4	327	514	446	−19,4	0,48	1,094	1,2
C	24	10,8	0,2	1,4	13	450	−23,7	–	0,010	0,1
	25	6,2	0,1	0,3	0	434	−20,9	–	0,010	0,1

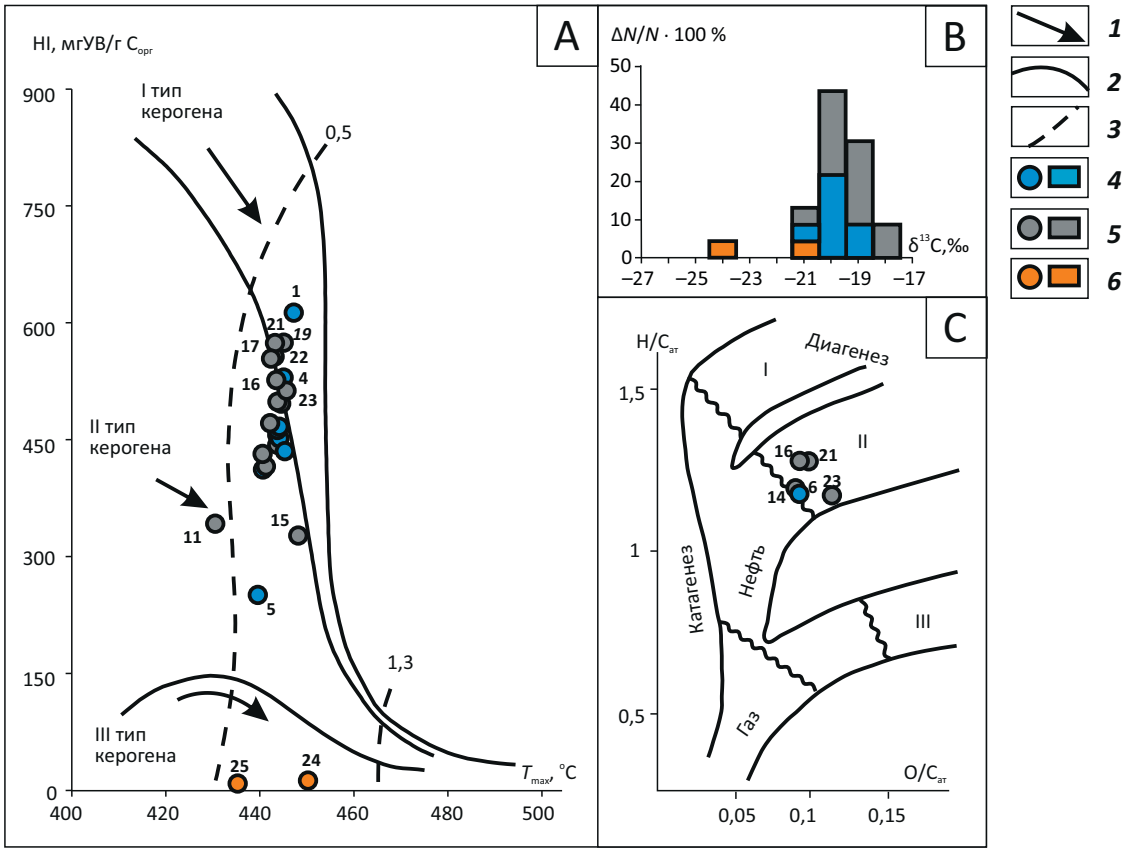
Два образца бурых углей (24 и 25) принадлежат слою зольного окисленного угля из одного и того же обнажения. Вероятно, снижение водородного индекса HI связано с окислением. Присутствие в образцах керогенов I и II типов позволяет предположить существование на территории в девоне не только проточных торфяных болот и лагунно-континентальных обстановок [1, 12], но и фаций больших озер. Преобразованность ОВ по данным пиролиза (T_{max} изменяется в пределах 430–450 °C, в среднем 443 °C) соответствует протокатагенезу и мезокатагенезу, в среднем $МК_1^2$; R^o_{vt} составляет 0,45–0,5 %, в среднем 0,48 % (градация $ПК_3$), т. е. ОВ слабозрелое, полностью сохранившее нефтегенерационный потенциал.

Проведенная экстракция показала, что образцы обогащены битумоидами (см. табл. 1). Судя по битумоидному коэффициенту (β < 5 %), барзасситы содержат только автохтонный битумоид. Два образца (9 и 15) имеют повышенное содержание УВ (47,3 и 43 % на битумоид) (рис. 4), но за счет ароматических УВ (34,8 и 25,4 % соответственно), тогда как в других образцах ароматических УВ обычно < 5 %, лишь еще в двух (11 и 14) ароматических УВ > 5, но < 10 %. Концентрация и групповой состав этих битумоидов должны быть учтены при дальнейших исследованиях. Наиболее обильный компонент битумоидов — смолы (см. рис. 4), асфальтенов немного — обычно не больше 5–6 %, лишь в четырех образцах (1, 9, 11, 21) — 8,3–11,7 %. В битумоидах зольных углей (образцы 24–25), объединенных для дальнейших анализов из-за низких навесок, отмечено наибольшее количество насыщенных УВ (26,4 %), а асфальтенов не обнаружено.

Максимумы распределения углеродных атомов в *n*-алканах барзасской свиты находятся в широком интервале C_{18}–C_{25} (табл. 3, рис. 5) и в пяти образцах приходятся на *n*-C_{19}, в двух — на *n*-C_{18}, в одном — на *n*-C_{20}, в одном — на *n*-C_{21}, в четырех — на *n*-C_{25}. В последних отношение *n*-C_{27}/*n*-C_{17} повышено, в то

Рис. 3. Диаграмма HI–T_{max} (A), гистограмма изотопного состава ($\delta^{13}C$) органического углерода (B) и диаграмма Ван-Кревелена для керогенов (C) барзасситов

Fig. 3. HI–T_{max} diagram (A), histogram of Organic Carbon isotopic signature ($\delta^{13}C$) (B), and Van Krevelen diagram for barzassite kerogen (C)



1 — направленность изменений значений HI и T_{max} в катагенезе; ***2*** — линии, ограничивающие максимальные значения водородного индекса HI для трех типов ОВ (I — аквагенного озерного, II — аквагенного морского, III — террагенного, связанного с высшей наземной растительностью); ***3*** — изолинии R^o_{vt}, ограничивающие главную зону нефтеобразования; **локации образцов на схеме (см. рис. 2)** (***4–6***): ***4*** — A, ***5*** — B, ***6*** — C.

Номера образцов на графике соответствуют таблицам

1 — trend of HI and T_{max} changes in catagenesis; ***2*** — lines limiting the maximum values of the hydrogen index (HI) for three OM types (I — lacustrine hydrogenic, II — marine hydrogenic, III — terragenous, associated with higher ground vegetation); ***3*** — R^o_{vt} contour lines delineating oil window; **sample locations on the map (see Fig. 2)** (***4–6***): ***4*** — A, 5 — B, ***6*** — C.

Sample numbers on the diagram are the same as in the tables

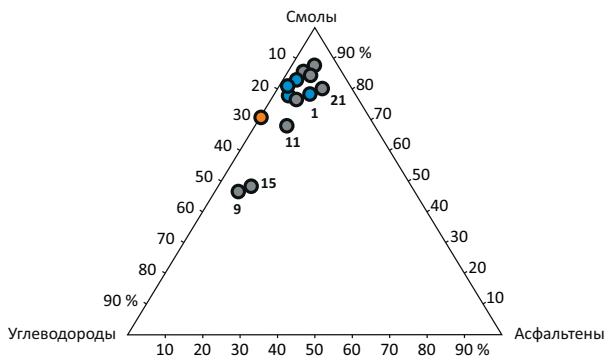
Табл. 2. Элементный, изотопный состав и пиролитические характеристики керогенов барзасситов

Tab. 2. Elemental, isotope composition and pyrolytic characteristics of Barzassite kerogen

Номер образца	Элементный состав, % на ОВ					$(H/C)_{ат}$	$(O/C)_{ат}$	$\delta^{13}C_{кер}$, ‰	S_1	S_2	HI, мг УВ/г $C_{орг}$	T_{max}, °C
	C	H	S	N	O				мг УВ/г породы			
6	79,8	7,9	0,7	0,6	11	1,2	0,1	–	–	–	–	–
14	80,5	8,1	0,9	0,7	9,9	1,2	0,1	−20,2	3,1	500	582	444
16	78,8	8,4	0,6	0,7	11,5	1,3	0,1	–	–	–	–	–
21	78,8	8,5	0,7	0,7	11,2	1,3	0,1	–	–	–	–	–
23	77,7	8,2	1	0,7	12,4	1,3	0,1	−19,6	–	–	–	–

Рис. 4. Тригонограмма группового состава в битумоидах барзасситов

Fig. 4. Triangular diagram of barzassite bitumoid group analysis



Усл. обозначения см. на рис. 2

For Legend see Fig. 2

время как в большинстве образцов оно меньше 1 и характерно для аквагенных битумоидов. Коэффициент нечетности CPI в углях равен 1,2–1,8, что не противоречит заключению о низкой зрелости ОВ и его террагенной природе с вероятной примесью аквагенного ОВ.

В области высокомолекулярных соединений среди молекул с нечетным числом атомов углерода наиболее высокие концентрации у n-C_{25} и n-C_{27}, что четко отражается в усредненном распределении (см. рис. 5 В) и прослеживается по отдельным образцам (см. рис. 5 А). Интересно отношение параметров, предложенных для озерного ОВ — $P_{aq} = (n\text{-}C_{23} + n\text{-}C_{25})/(n\text{-}C_{23} + n\text{-}C_{25} + n\text{-}C_{29} + n\text{-}C_{31})$ [13] и $P_{wax} = (n\text{-}C_{27} + n\text{-}C_{29} + n\text{-}C_{31})/(n\text{-}C_{23} + n\text{-}C_{25} + n\text{-}C_{27} + n\text{-}C_{29} + n\text{-}C_{31})$ [14], превышение P_{aq} над P_{wax} во всех образцах свидетельствует о большем вкладе водной растительности, чем наземной [15, 16]. В последней, судя по низкому отношению n-C_{27}/n-C_{31} (0,1–0,3), древесные растения преобладали над травами [17, 18].

Ациклические изопреноиды по содержанию уступают n-алканам — $\Sigma n\text{-}C_i/\Sigma izoC_i$ составляет 5,7–15,1 (см. табл. 3). Максимумы в них приходятся большей частью на фитан, кроме образцов 5, 9, 11. Отношения Pr/n-C_{17} и Ph/n-C_{18} в основном < 1, что характерно для не подвергшегося биодеградации ОВ, кроме образца 14, где Ph/n-C_{18} составляет 1,3.

В изученном ранее барзасском угле [5] отмечались примерно равные доли холестанов (C_{27}) и этилхолестанов (C_{29}). Во всех образцах настоящей коллекции среди стерановых УВ в разной степени доминирует этилхолестан (табл. 4, рис. 6 А). Превышение его над холестаном обычно весьма контрастно ($C_{29}/C_{27} > 3$, в основном $5 < C_{29}/C_{27} < 10$), а в трех образцах (1, 14, 21) это превышение больше, чем в 10 раз (см. табл. 4, рис. 6 В). Высокие концентрации этилхолестанов характерны для террагенного материала, а также для аквагенных протерозойских нефтей и ОВ ([19, 20] и др.).

Следовательно, распределение стеранов в барзасских битумоидах может быть признаком принадлежности к древней морской биоте, про-

Табл. 3. Характеристики ациклических углеводородов-биомаркеров в битумоидах барзасситов

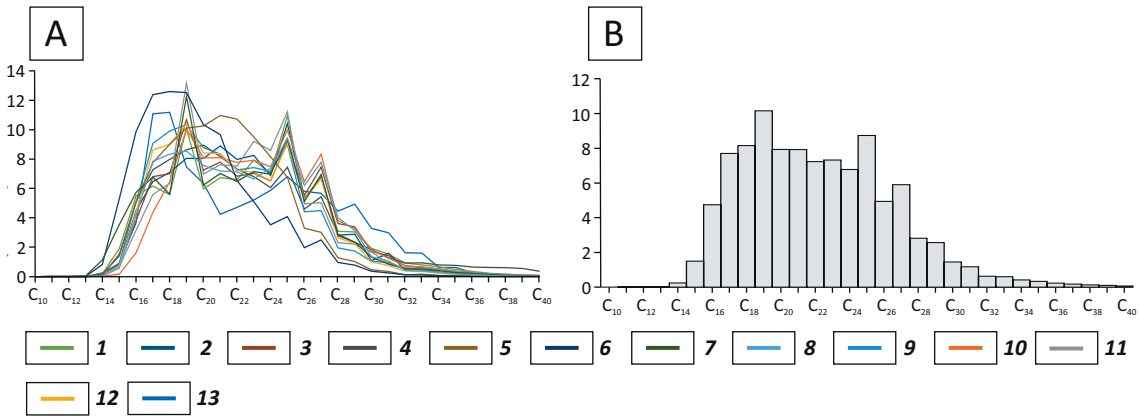
Tab. 3. Characteristics of acyclic biomarker hydrocarbons in Barzassite bitumoids

Номер образца	Максимум в n-алканах	P_{aq}	P_{wax}	n-C_{27}/ n-C_{31}	n-C_{27}/ n-C_{17}	CPI	Максимум в изопреноидах	Pr/Ph	Pr/n-C_{17}	Ph/n-C_{18}	Σn-C_i/ $\Sigma izoC_i$
1	C_{25}	0,8	0,4	0,2	1,1	1,6	C_{20}	0,4	0,3	0,9	8,1
5	C_{25}	0,8	0,4	0,2	1	1,8	C_{20}	1	0,3	0,3	15,1
6	C_{19}	0,8	0,4	0,2	1,1	1,5	C_{20}	0,6	0,4	0,6	9,2
8	C_{20}	0,8	0,4	0,2	0,7	1,3	C_{20}	0,8	0,3	0,3	11,9
9	C_{21}	0,9	0,2	0,1	0,4	1,5	C_{19}	1,1	0,3	0,3	10,2
11	C_{18}	0,9	0,3	0,1	0,2	1,7	C_{19}	1,5	0,1	0,1	15,1
14	C_{19}	0,8	0,4	0,2	1	1,6	C_{20}	0,5	0,5	1,3	5,7
15	C_{25}	0,8	0,4	0,3	1	1,4	C_{20}	0,8	0,5	0,6	8
16	C_{19}	0,9	0,3	0,1	0,5	1,6	C_{20}	0,8	0,3	0,3	11,5
19	C_{19}, C_{25}	0,8	0,4	0,3	1,9	1,5	C_{20}	0,5	0,4	0,5	10,8
21	C_{19}	0,9	0,3	0,2	0,9	1,5	C_{20}	0,2	0,2	0,9	7,1
23	C_{19}	0,8	0,4	0,2	0,8	1,6	C_{20}	0,7	0,3	0,4	10,8
24, 25	C_{18}	0,6	0,5	0,2	0,5	1,2	C_{20}	0,9	0,3	0,3	6,9

Примечание. $P_{aq} = (n\text{-}C_{23} + n\text{-}C_{25})/(n\text{-}C_{23} + n\text{-}C_{25} + n\text{-}C_{29} + n\text{-}C_{31})$; $P_{wax} = (n\text{-}C_{27} + n\text{-}C_{29} + n\text{-}C_{31})/(n\text{-}C_{23} + n\text{-}C_{25} + n\text{-}C_{27} + n\text{-}C_{29} + n\text{-}C_{31})$; $CPI = [n\text{-}C_{23} + 2(n\text{-}C_{25} + n\text{-}C_{27} + n\text{-}C_{29} + n\text{-}C_{31}) + n\text{-}C_{33}]/2/(n\text{-}C_{24} + n\text{-}C_{26} + n\text{-}C_{28} + n\text{-}C_{30} + n\text{-}C_{32})$.

Note. $P_{aq} = (n\text{-}C_{23} + n\text{-}C_{25})/(n\text{-}C_{23} + n\text{-}C_{25} + n\text{-}C_{29} + n\text{-}C_{31})$; $P_{wax} = (n\text{-}C_{27} + n\text{-}C_{29} + n\text{-}C_{31})/(n\text{-}C_{23} + n\text{-}C_{25} + n\text{-}C_{27} + n\text{-}C_{29} + n\text{-}C_{31})$; $CPI = [n\text{-}C_{23} + 2(n\text{-}C_{25} + n\text{-}C_{27} + n\text{-}C_{29} + n\text{-}C_{31}) + n\text{-}C_{33}]/2/(n\text{-}C_{24} + n\text{-}C_{26} + n\text{-}C_{28} + n\text{-}C_{30} + n\text{-}C_{32})$.

Рис. 5. Нормальные алканы в битумоидах барзасситов, % на сумму нормальных алканов
Fig. 5. Normal alkanes in barzassite bitumoids, % of the amount of normal alkanes



А — распределение по отдельным образцам (номера проб соответствуют таблицам), В — усредненное распределение.
Номера образцов: ***1*** — 1, ***2*** — 5, ***3*** — 6, ***4*** — 8, ***5*** — 9, ***6*** — 11, ***7*** — 14, ***8*** — 15, ***9*** — 16, ***10*** — 19, ***11*** — 21, ***12*** — 23, ***13*** — 24, 25

A — distributions for individual samples (sample numbers are the same as in the tables), B — averaged distribution.
Sample numbers: ***1*** — 1, ***2*** — 5, ***3*** — 6, ***4*** — 8, ***5*** — 9, ***6*** — 11, ***7*** — 14, ***8*** — 15, ***9*** — 16, ***10*** — 19, ***11*** — 21, ***12*** — 23, ***13*** — 24, 25

Табл. 4. Характеристики циклических насыщенных углеводородов-биомаркеров в битумоидах барзасситов
Tab. 4. Characteristics of cyclic saturated biomarker hydrocarbons in Barzassite bitumoids

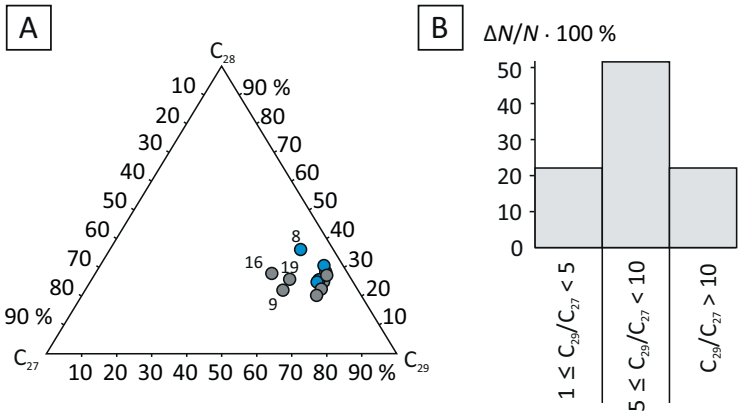
Номер образца	Стераны			Терпаны			
	βα/(αα + ββ)	C_{29}/C_{27}	K_2 в стеранах C_{29}	Ts/Tm в гопанах	C_{35}/C_{34} в гомогопанах	I_{TC} в трициклканах	гопаны C_{27-35}/трициклканы
1	0,4	11,5	2,1	0,5	0,3	2,7	2,7
5	0,4	6,9	1,7	0,4	0,4	2	5,4
6	0,5	6,3	2,1	0,3	0,4	3,6	4,3
8	0,3	5,8	2,1	1,2	0,5	1,4	2,5
9	0,6	5,4	3,1	0,1	0,5	4,2	7,9
11	0,8	2,6	2,6	0,1	0,3	6,1	3,8
14	0,4	10,9	1,8	0,3	0,3	3	3,1
15	0,5	6,7	2,8	0,1	0,5	3,1	7,5
16	0,4	3,2	1,7	0,2	0,6	1,7	4,9
19	0,5	7,9	1,8	0,4	0,4	2,1	4,8
21	0,5	10,7	1,8	0,5	0,3	2,5	3,1
23	0,5	6,8	2,2	0,3	0,4	3,3	4
24, 25	0,8	2,3	2	0,2	0,1	1,5	1,3

Примечание. $K_2 = C_{29}ββ(20S + 20R)/C_{29}αα20R$; $I_{TC} = 2C_{19-20}/C_{23-26}$.
Note. $K_2 = C_{29}ββ(20S + 20R)/C_{29}αα20R$; $I_{TC} = 2C_{19-20}/C_{23-26}$.

слеживающейся от протерозоя до девона [21]. Концентрации стеранов C_{28} значительно ниже, чем C_{29} (см. рис. 6 А). Содержание диастеранов высокое (βα/(αα + ββ) — 0,3–0,8) (см. табл. 4), что свидетельствует о диагенетической переработке исходного ОВ в существенно глинистом осадке [20]. Коэффициент зрелости по А.А. Петрову [20] ($K_2 = C_{29}ββ(20S + 20R)/C_{29}αα20R$) соответствует в основном слабозрелому ОВ, лишь в трех образцах (9, 11, 15) наблюдается некоторое повышение зрелости. Как и в работе [5], в барзасситах отмечены соединения гомологических рядов андростана и прегнана (рис. 7). В битумоидах не обнаружено стеренов, гопанов, биогопанов, которые были найдены в слабозрелых девонских углях Северного Тимана [22].

Распределение групп терпанов в среднем образует ряд гопаны C_{27-30} > гомогопаны C_{31-35} > трициклканы C_{19-31} > моретаны C_{31-35} > тетрациклканы C_{31-35} (рис. 8 В). От этой схемы отклоняются образцы 24, 25 и 9, 11 — в первых доминируют трициклканы, во вторых — гомогопаны C_{31-35} (см. рис. 8 А). Отношение суммы гопанов C_{27-35} к сумме трициклканов C_{19-31}

Рис. 6. Распределение стеранов C_{27-29}
Fig. 5. Distribution of C_{27-29} steranes



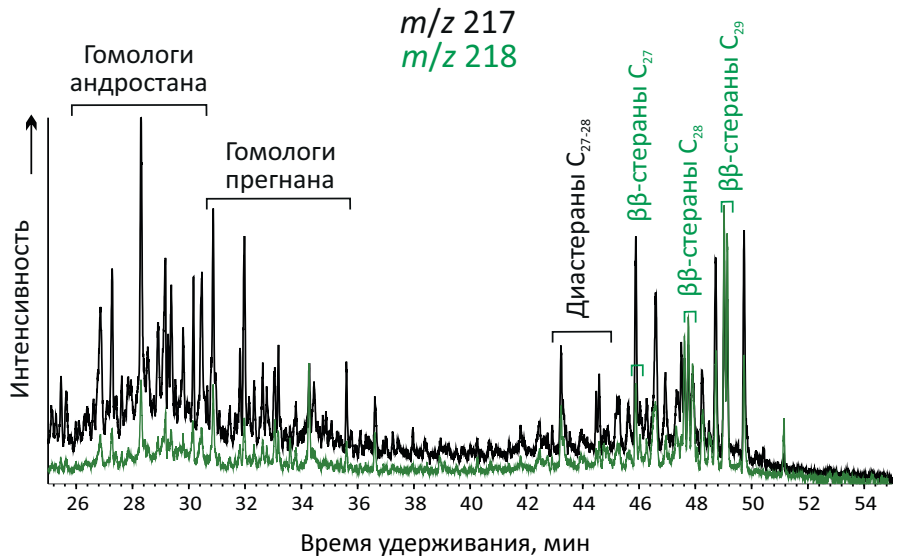
A — тригонограмма для стеранов C_{27-29}, B — гистограмма отношений стеранов C_{29}/C_{27} в битумоидах барзасситов (номера проб соответствуют таблицам).

Усл. обозначения см. на рис. 2

A — triangular diagram for C_{27-29} steranes, B — histogram of C_{29}/C_{27} steranes ratio in barzassite bitumoids (sample numbers are the same as in the tables).

For Legend see Fig. 2

Рис. 7. Масс-фрагментограммы по *m/z* 217 и 218 (образец 21)
Fig. 7. Mass fragmentograms for *m/z* 217 and 218 (sample 21)



изменяется соответственно в пределах 1,3–7,9 при среднем значении 4,3 (см. табл. 4), что характерно для террагенного ОВ [20].

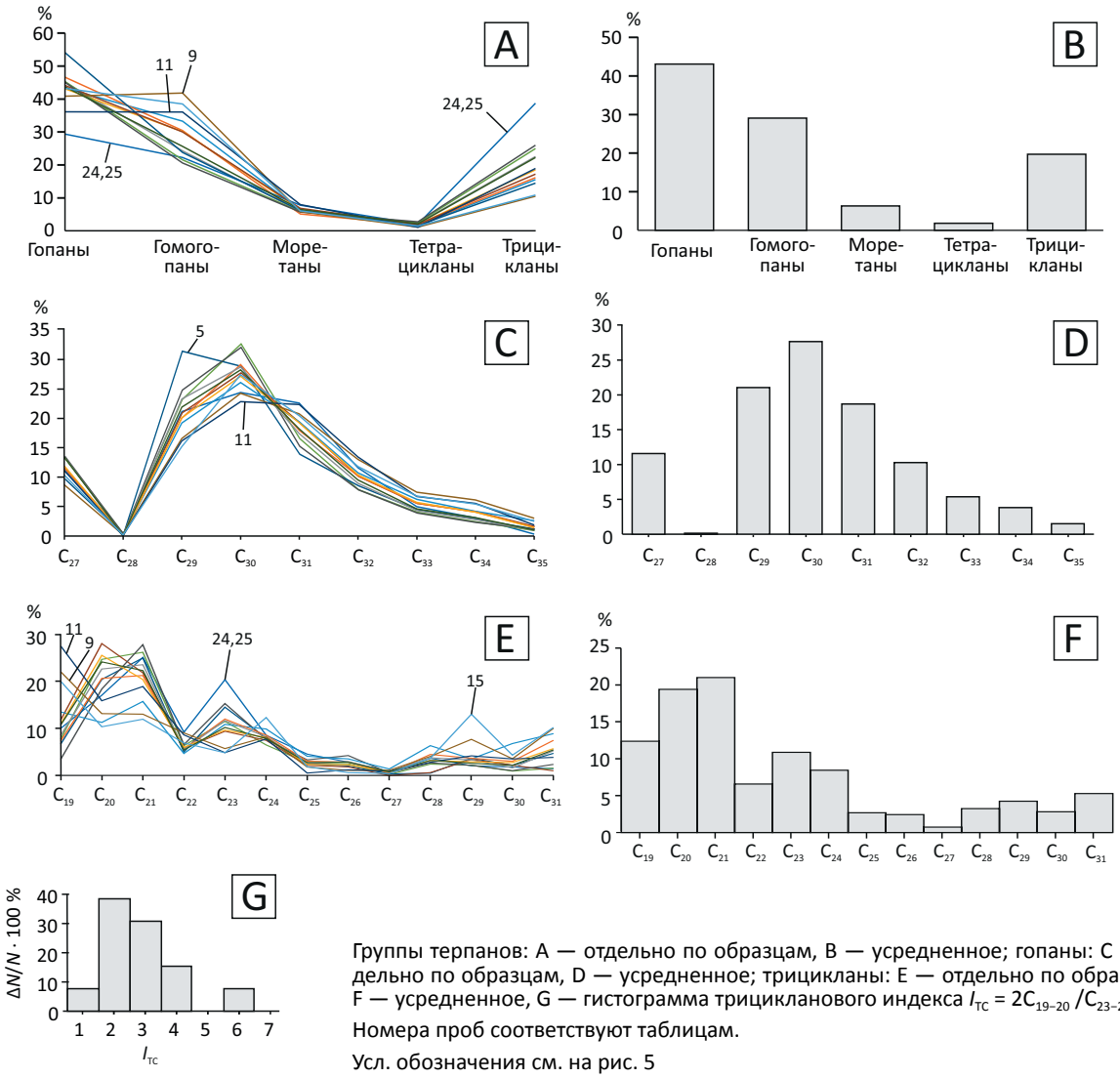
Профили ряда гопановых УВ довольно единообразны (см. рис. 8 D). В них доминируют гопаны C_{30}, кроме одного образца (5), в котором адиантан C_{29} превышает гопан C_{30} (см. рис. 8 C). Отношение Ts/Tm < 1 и даже ⩽ 0,5, кроме одного образца (8), в котором Ts/Tm = 1,2 (см. табл. 4). Гомогопаны C_{34} превышают C_{35} (см. табл. 4, см. рис. 8 C), что указывает на отсутствие сероводородного заражения в осадке при диагенезе исходного ОВ.

Содержания трицикланов невысоки — 10–38,7 %, максимальная концентрация в окисленном образце (см. рис. 8 A). Низкие концентрации трицикланов по сравнению с гопанами характерны для террагенного слабозрелого ОВ [19, 20]. Трицикланов в барзасситах значительно меньше, чем гопанов — в 3–18 раз (см. табл. 4). Трицикланы во всех образцах обогащены низкомолекулярными соединениями (см. рис. 8 E–G), и трицикланый индекс I_{TC} = = $2C_{19-20}/C_{23-26}$ >1 (см. табл. 4, рис. 8 G) соответствует террагенному ОВ [23] даже в образцах 24–25 с наибольшей концентрацией C_{23} (рис. 8 E), I_{TC} > 1 (см. табл. 4).

В битумоидах обнаружены биомаркеры хвойных растений филлокладаны и каураны ([19] и др.) (рис. 9), найденные ранее в образце барзассита [5], а также в слабозрелых девонских углях Северного Тимана [22].

Высокие содержания фенантренов в ароматической фракции, характерные для террагенного ОВ [24], встречены в семи образцах — 9, 11, 14, 15, 16, 23, 24–25 (табл. 5). В остальных битумоидах фенантренов меньше 70 %, в четырех образцах (5, 6, 8, 19) концентрация промежуточная между террагенным и аквагенным ОВ (63,1–69,6 %), в двух образцах (1, 21) слишком низкая даже для аквагенного — 37 %.

Рис. 8. Распределение терпановых углеводородов-биомаркеров
Fig. 8. Distribution of terpane biomarker hydrocarbons



Группы терпанов: A — отдельно по образцам, B — усредненное; гопаны: C — отдельно по образцам, D — усредненное; трицикланы: E — отдельно по образцам, F — усредненное, G — гистограмма трициклановго индекса $I_{TC} = 2C_{19-20}/C_{23-26}$.
Номера проб соответствуют таблицам.
Усл. обозначения см. на рис. 5

Terpane groups: A — for individual samples, B — averaged; hopanes: C — for individual samples, D — averaged; tricyclanes: E — for individual samples, F — averaged, G — histogram of tricyclane index $I_{TC} = 2C_{19-20}/C_{23-26}$.
Sample numbers are the same as in the tables.
For Legend see Fig. 5

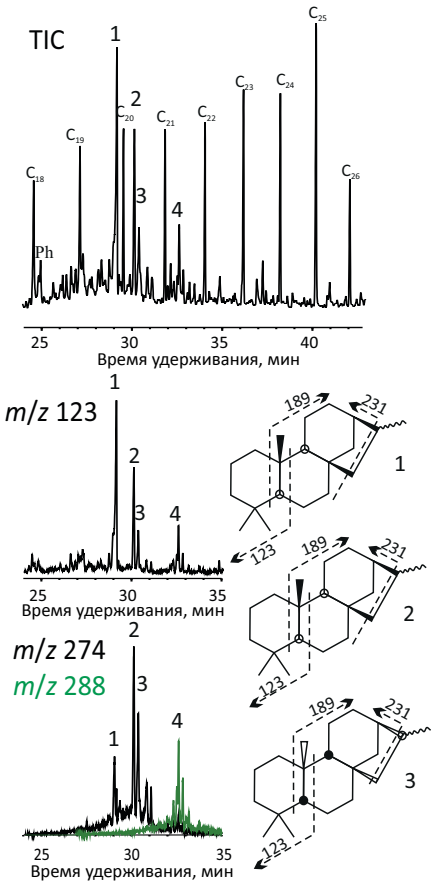
Моноароматических стероидов (МАС) мало (< 3 %), что соответствует террагенному ОВ [24], а количество триароматических стероидов (ТАС) имеет широкий разброс значений — 1,9–50,4 %, отношение ТАС/МАС во всех образцах высокое (см. табл. 5), свойственное аквагенному ОВ [24].

На рис. 10 видно, что ТАС и МАС, связанные между собой положительной зависимостью, имеют негативную корреляцию с суммой фенантренов, что естественно. Сильная корреляция между суммой фенантренов и суммой дибензотиофенов характерна для большинства образцов, кроме отдельно расположенных образцов 1, 5, 19, 21. В целом корреляции, представленные на рис. 10, довольно отчетливые, коэффициенты корреляции составляют 0,81–0,95, но для их достоверного использования образцов недостаточно. Зрелость ОВ, определенная по разным параметрам, очень различается.

Коэффициенты зрелости ароматической фракции (см. табл. 5) по сравнению с отражательной способностью витринита (среднее $R_o$vt = 0,48 %, $ПК_3$) показывают в основном более высокую преобразованность (градации $МК_1^2$–$МК_2$): ТАСИ = ($TASC_{20}$ + + $TASC_{21}$)/ ТАС (лишь в образцах 5, 6 ⩽ $МК_1^1$) [19, 25]; MPI-1 = 1,5(2MP + 3MP)/(P + 1MP + 9MP) (в образцах 6, 11, 14, 15, 23 ⩽ $МК_1^1$) [26]; MDR = 4MDBT/1MDBT (образцы 5, 9, 11, 15, 19, 24–25) [25–27], а в образцах 1 и 21 — до $МК_3^{1-2}$. Изменение пиролитического параметра T_{max} в пределах 434–450 °С также свидетельствует о катагенезе ОВ до градаций $МК_1^2$–

Рис. 9. Хроматограмма по общему ионному току (TIC) и масс-фрагментограммы по *m/z* 123, 274 и 288 (образец 21)

Fig. 9. Chromatogram for total ion current (TIC) and mass fragmentograms for *m/z* 123, 274, and 288 (sample 21)



1 — 16β-филлокладан; 2 — 16α-филлокладан; 3 — 16α-кауран; 4 — 16β-метилфиллокладан

1 — 16β-phyllocladane; 2 — 16α-phyllocladane; 3 — 16α-kaurane; 4 — 16β-methyl phyllocladane

$МК_2$. По стерановому коэффициенту зрелости K_2 ОВ в основном слабозрелое. Таким образом, геохимические данные дают противоречивые и завышенные показатели уровня зрелости, не характерные для бурых углей.

Заключение

В процессе исследования 25 образцов уточнены условия формирования, тип и уровень катагенеза среднедевонских бурых углей Барзасского месторождения Кузбасса. Результаты изучения ОВ барзасской свиты показывают:

– свита весьма обогащена ОВ ($C_{орг}$ составляет 6,2–73,3 %, в среднем 54,3 %);

– содержит автохтонные битумоиды (высокий пик S_2 — выход УВ разложения керогена, значение битумоидного коэффициента β < 5 %, в групповом составе битумоида концентрация УВ менее 50 %), следовательно, их характеристики можно соотносить с вмещающими породами;

– ОВ накапливалось и претерпело диагенетическую переработку в бассейне с существенно глинистой седиментацией (высокие концентрации диастеранов, βα/(αα+ββ) > 0,3);

– ряд характеристик указывает на терригенный тип ОВ барзасских углей — $\delta^{13}C_{орг}$ составляет –24...–18 ‰, в шести битумоидах n-C_{27}/n-C_{17} ⩾ 1 и во всех битумоидах CPI > 1, в стеранах доминирует C_{29}, отношение суммы гопанов $C_{27–35}$ к трициклананам $C_{19–31}$ в основном >> 1, максимум в трициклананах приходится в основном на $C_{19–21}$ и во всех битумоидах трицикланновый индекс > 1, найдены биомаркеры хвойных растений филлокладаны и каураны, во всех образцах концентрации моноароматических стероидов низкие – < 3 %;

Табл. 5. Характеристики ароматических и серосодержащих соединений в битумоидах

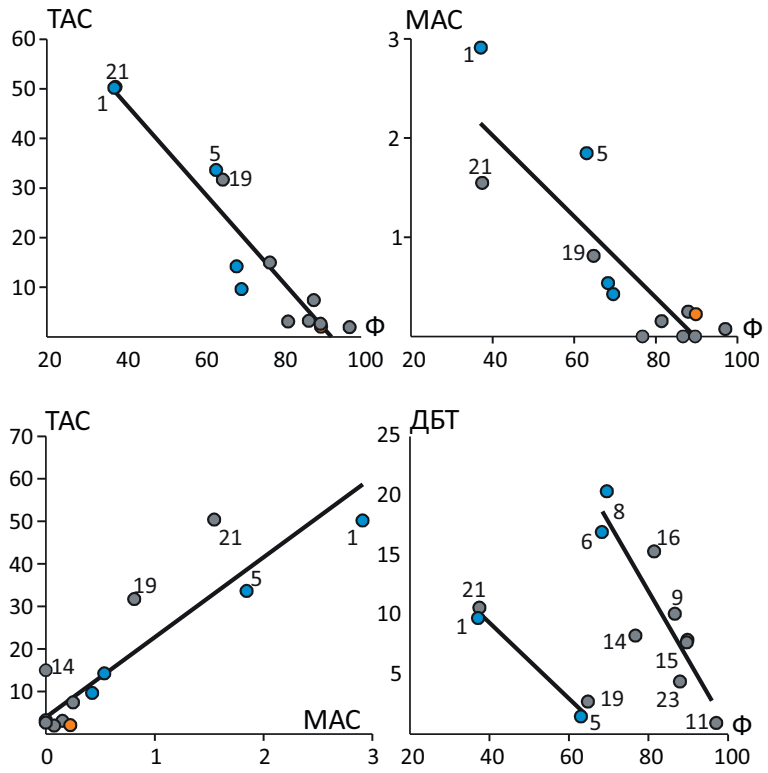
Tab. 5. Characteristics of aromatic and sulfur compounds in bitumoids

Номер образца	В % на ароматические и серосодержащие соединения				ТАС/МАС	Ф/ДБТ	ТАСИ	MPI-1	MDR
	Ф	ДБТ	МАС	ТАС					
1	37,2	9,7	2,9	50,2	17,2	3,8	0,1	0,53	42,3
5	63,1	1,5	1,8	33,6	18,2	42,8	0,05	0,6	3,3
6	68,3	16,9	0,5	14,2	26,4	4	0,07	0,46	25,6
8	69,6	20,4	0,4	9,6	22,6	3,4	0,1	0,63	8,7
9	86,7	10,1	0	3,2	–	8,6	0,2	0,5	2,2
11	97,1	0,9	0,1	1,9	25,5	105	0,2	0,3	3,4
14	76,8	8,3	0	15	–	9,3	0,1	0,38	23,4
15	89,7	7,7	0	2,6	–	11,7	0,2	0,36	2,1
16	81,4	15,3	0,2	3,1	20,1	5,3	0,2	0,5	19,2
19	64,8	2,7	0,8	31,7	39	23,8	0,1	0,65	4,4
21	37,5	10,6	1,5	50,4	32,6	3,5	0,1	0,59	30,8
23	88	4,4	0,3	7,4	29,5	20	0,1	0,26	14,3
24, 25	89,8	7,9	0,2	2,1	9,1	11,4	0,6	0,78	3,9

Примечание к табл. 5. Ф — сумма фенантренов; ДБТ — сумма дибензотиофенов; МАС — сумма моноароматических стероидов; ТАС — сумма триароматических стероидов; ТАС/МАС — отношение суммы триароматических стероидов к сумме моноароматических стероидов; Ф/ДБТ — отношение суммы фенантренов к сумме дибензотиофенов; ТАСИ = ($TASC_{20}$ + $TASC_{21}$)/ТАС — отношение суммы триароматических стероидов C_{20} и C_{21} к сумме триароматических стероидов; MPI-1 = 1,5(2MP + 3MP)/(P + 1MP + 9MP) — отношение умноженной на 1,5 суммы 2-метилфенантрена и 3-метилфенантрена к сумме фенантрена, 1-метилфенантрена и 9-метилфенантрена; MDR = 4MDBT/1MDBT — отношение 4-метилдибензотиофена к 1-метилдибензотиофену.

Note to Tab. 5. Ф — total phenanthrenes; ДБТ — total dibenzothiophenes; MAC — total monoaromatic steroids; TAC — total triaromatic steroids; TAC/MAC — total triaromatic steroids to total monoaromatic steroids ratio ; Ф/ДБТ — total phenanthrenes to total dibenzothiophenes ratio; ТАСИ = ($TASC_{20}$ + + $TASC_{21}$)/TAC — total C_{20} and C_{21} triaromatic steroids to total triaromatic steroids ratio; MPI-1 = 1.5(2MP + 3MP)/(P + 1MP + 9MP) — 1.5 total 2-methyl phenanthrene and 3-methyl phenanthrene to total phenanthrene, 1-methyl phenanthrene, and 9-methyl phenanthrene ratio; MDR = 4MDBT/1MDBT — 4-methyl dibenzothiophene to 1-methyl dibenzothiophene ratio.

Рис. 10. Отношение ароматических и серосодержащих соединений в битумоидах барзасситов, %
Fig. 10. Aromatic to sulfur compounds ratio in barzassite bitumoids, %



Номера проб соответствуют таблицам.
См. примечание к табл. 5

Sample numbers are the same as in the tables.
See Note to Table 5.

– вместе с тем, многие параметры свойственны аквагенному ОВ — присущий керогенам II и даже I типа высокий HI, обилие водорода (8–8,5 %) в керогенах, в семи битумоидах n-C_{27}/n-C_{17} < 1, по отношению P_{aq} > 0,5 вклад водной растительности выше вклада наземной, Pr/Ph в основном несколько ниже 1, во всех образцах отношение триароматических стероидов к моноароматическим > 5 — сочетание геохимических признаков террагенного и аквагенного ОВ и мацеральный состав угля, позволяют отнести барзасситы к кутикуловым липтобиолитам;

– диагенез ОВ происходил при недостатке серы в осадке (гомогопаны C_{34} превышают C_{35}), но иногда наступало и сероводородное заражение (концентрации дибензотиофенов в 6 битумоидах > 9 %);

– катагенетические характеристики часто противоречивы: по данным углепетрографии ОВ барзасских углей слабозрелое (R^o_{vt} ⩽ 0,5 %), чему соответствует сохранившийся высокий нефтегенерационный потенциал (повышенный пиролитический параметр HI), высокие содержания водорода в керогенах, по стерановому коэффициенту зрелости K_2 ОВ также в основном слабозрелое (< 2,6), лишь в трех образцах зрелое (2,6–3,1); ароматические параметры показывают в основном более высокую зрелость ОВ — по ТАСИ и MPI-1 только два (⩽ 0,07) и пять (⩽ 0,46) образцов соответствуют градациям ⩽ $МК_1^1$, остальные — градациям $МК_1^2$-$МК_2$, по MDR градации еще выше, вероятно, показатели ароматической фракции не применимы для слабозрелого ОВ барзасситов.

Таким образом, бурые угли Барзасского месторождения обладают рядом специфических черт, которые могут быть связаны с их возрастом и спецификой исходной биоты и/или с низкой степенью зрелости. Наряду с признаками террагенного ОВ ($\delta^{13}C_{орг}$, распределение стеранов, наличие биомаркеров хвойных растений филлокладанов и кауранов) угли имеют характеристики, свойственные аквагенному ОВ (водородный индекс HI в среднем около 450 мг УВ/ г $C_{орг}$, в элементном анализе керогена H > 8 %, в половине образцов n-C_{27}/n-C_{17} < 1, в ациклических УВ P_{aq} > 0,5, Pr/Ph в основном < 1, в ароматической фракции ТАС/МАС > 5) — подобное сочетание может отражать двойственный облик растений во время выхода их на сушу и позволяет отнести барзасситы к кутикуловым липтобиолитовым углям. Кроме того, распределение стеранов (C_{29} >> >> C_{27}) в углях может указывать как на террагенное ОВ, так и на принадлежность к более древней морской биоте, чьи признаки прослеживаются от протерозоя до девона. Судя по данным пиролиза, угли обладают высоким нефтегенерационным потенциалом. Микроскопические исследования показывают, что уголь сложен спрессованными листьями первых примитивных высших растений, превращенных в витрено- и кутикулообразные массы примерно в равных соотношениях.

Литература

1. *Тыжнов А.В*. Геологический очерк Барзасского района Кузнецкого бассейна // Материалы по геологии Западной Сибири. – Томск, 1938 – Т. 45. – № 3. – С. 91–131.

2. *Залесский М.Д*. О генезисе барзасских сапромикситов // Изв. АН СССР: Сер. Отд. матем. и естеств. наук. – 1931. – Т. VII. – № 3. – С. 401–402.

3. *Ергольская З.В*. Петрографическое изучение барзасских углей. – Л. : ОНТИНКТП, 1936. – С. 5–54.

4. *Фомин А.Н*. Об исходном материале барзасских углей Кузбасса // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири. – 2023. – Т. 56. – № 4–2. – С. 179–185. DOI: 10.20403/2078-0575-2023-4b-179-185.

5. *Каширцев В.А., Москвин В.И., Фомин А.Н., Чалая О.Н*. Терпановые и стерановые углеводороды в углях различных генетических типов Сибири // Геология и геофизика. – 2010. – Т. 51. – № 4. – С. 516–524.

6. *Меленевский В.Н., Конторович А.Э., Каширцев В.А., Фомин А.Н*. Молекулярная геохимия процессов раннекатагенетического преобразования органического вещества барзассита // Геология нефти и газа. – 2011. – № 5. – С. 39–47.

7. *Лопатин Н.В., Емец Т.П*. Пиролиз в нефтегазовой геохимии. – М.: Наука, 1987. – 144 с.

8. *Борисова Л.С., Фурсенко Е.А., Костырева Е.А., Тимошина И.Д*. Комплекс химических и физических методов получения и исследования компонентов органического вещества пород и нафтидов: Учебно-методическое пособие. – Новосибирск: ИПЦ НГУ, 2019. – 84 с.

9. *Богородская Л.И., Конторович А.Э., Ларичев А.И*. Кероген: Методы изучения, геохимическая интерпретация. – Новосибирск : Гео, 2005. – 254 с.

10. *Конторович А.Э., Верховская Н.А., Тимошина И.Д., Фомичев А.С*. Изотопный состав углерода рассеянного органического вещества и битумоидов и некоторые спорные вопросы теории образования нефти // Геология и геофизика. – 1986. – № 5. – С. 3–12.

11. *Борисова Л.С., Тимошина И.Д., Бурухина А.И*. Состав и структура керогенов горючих сланцев и бурых углей Кузбасса // Геохимия и петрография угля, горючих сланцев и битуминозных пород : мат-лы Российской научной конф-ции (Сыктывкар, 02–05 октября 2023 г.). – Сыктывкар : Геопринт, 2023. – С. 14–15.

12. *Грицко Г.И., Каширцев В.А., Кузнецов Б.Н., Кочетков В.Н., Москвин В.И., Пармон В.Н., Старцев А.Н., Федорин В.А*. Сапропелиты Барзасского месторождения Кузбасса. – Новосибирск : ИНГГ СО РАН, 2011. – 126 с.

13. *Ficken K.J., Li B., Swain D.L., Eglinton G*. An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes // Organic geochemistry. – 2000. – V. 31. – pp. 745–749. DOI: 10.1016/S0146-6380(00)00081-4.

14. *Zheng Y., Zhou W., Meyers P.A., Xie S*. Lipid biomarkers in the Zoigê-Hongyuan peat deposit: indicators of Holocene climate changes in West China // Organic Geochemistry. – 2007. – № 38. – pp. 1927–1940. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2007.06.012.

15. C*oolen M.J.L., Orsi W.D*. The transcriptional response of microbial communities in thawing Alaskan permafrost soils // Frontiers in Microbiology. – 2015. – Т. 6. – С. 1–14. DOI: 10.3389/fmicb.2015.00197.

16. *Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Рябинкин С.В., Кузьмин Д.В., Мокеев М.В*. Уголь Воркутского района: состав углеводородов биомаркеров, возможности получения обеззоленного концентрата // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. – 2017. – № 9. – С. 3–11. DOI: 10.19110/2221-1381-2017-9-3-11.

17. *Meyers P.A., Ishiwatari R*. Lacustrine organic geochemistry — an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments // Organic geochemistry. – 1993. – Т. 20. – № 7. – С. 867–900. DOI: 10.1016/0146-6380(93)90100-P.

18. *Affouri H., Sahraoui O.* The sedimentary organic matter from a Lake Ichkeul core (far northern Tunisia): Rock-Eval and biomarker approach // Journal of African Earth Scien-Ces. – 2017. – Т. 129. – С. 248–259. DOI: 10.1016/j.jafrearsci.2017.01.017.

19. *Peters K.E., Moldowan J.M*. The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and an-Cient sediments. – New Jersey: Prentice Hall, Englwood Cliffs, 1993. – 363 p.

20. *Петров А.А*. Геохимическая типизация нефтей // Геохимия. – 1994. – № 6. – С. 876–891.

21. *Конторович А.Э*. Эволюция нафтидогенеза в истории Земли // Геология и геофизика. – 2004. – Т. 45. – № 7. – С. 784–802.

22. *Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Снигиревский С.М., Безносов П.А., Котик О.С., Пронина Н.В., Гринько А.А.* Геолого-геохимические особенности верхнедевонских углей Северного Тимана (углепроявление по р. Суле) // Геология и геофизика. – 2024. – Т. 65. – № 1. – С. 516– 524. DOI: 10.15372/GiG2023139.

23. *Конторович А.Э., Бахтуров С.Ф., Башарин А.К., Беляев С.Ю., Бурштейн Л.М., Конторович А.А., Кринин В.А., Ларичев А.И., Году Л., Меленевский В.Н., Тимошина И.Д., Фрадкин Г.С., Хоменко А.В.* Разновозрастные очаги нафтидообразования и нафтидонакопления на Северо-Азиатском кратоне // Геология и геофизика. – 1999. – Т. 40. – № 11. – С. 1676–1693.

24. *Конторович А.Э., Меленевский В.Н., Иванова Е.Н., Фомин А.Н.* Фенантрены, ароматические стераны и дибензотиофены в юрских отложениях Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна и их значение для органической геохимии // Геология и геофизика. – 2004. – Т. 45. – № 7. – С. 873–883. DOI: 10.15372/GiG20181013.

25. *Чахмахчев В.А., Карцев А.А., Прасолов Э.М.* Геохимические показатели биогенной природы нафтидов // Геология нефти и газа. – 2005. – № 1. – С. 47–52.

26. *Radke M., Welte D.H., Willsch H.* Distribution of alkylated aromatic hydrocarbons and dibenzothiophenes in rocks of the Upper Rhine Graben // Chemical Geology. – 1991. – Т. 93. – № 3–4. – С. 325–41. DOI: 10.1016/0009-2541(91)90122-8.

27. *Чахмахчев А.В., Виноградова Т.Л., Агафонова З.Г., Гордадзе Т.И., Чахмахчев В.А.* Бензотиофены – высокомолекулярные показатели катагенеза углеводородных систем // Геология нефти и газа. – 1995. – № 7. – С. 32–37.

References

1. *Tyzhnov A.V.* Geologicheskii ocherk Barzasskogo raiona Kuznetskogo basseina [Geological outline of the Barzas region of the Kuznetsk basin]. *Materialy po geologii Zapadnoi Sibiri*. Tomsk. 1938;45(3):91–131. In Russ.

2. *Zalesskii M.D.* O genezise barzasskikh sapromiksitov [On the genesis of Barzas sapromixites]. *Izv. AN SSSR: Ser. Otd. matem. i estestv. Nauk*. 1931;VII(3):401–402. In Russ.

3. *Ergol'skaya Z.V.* Petrograficheskoe izuchenie barzasskikh uglei [Petrographic study of Barzas coals]. Leningrad: ONTINKTP; 1936. pp. 5–54. In Russ.

4. *Fomin A.N.* Ob iskhodnom materiale barzasskikh uglei Kuzbassa [On the source material of Barzas coals of Kuzbass]. *Geologiya i mineral'no-syr'evye resursy Sibiri*. 2023;56(4–2):179–185. DOI 10.20403/2078-0575-2023-4б-177-185. In Russ.

5. *Kashirtsev V.A., Moskvin V.I., Fomin A.N., Chalaya O.N.* Terpanes and steranes in coals of different genetic types in Siberia. *Russian Geology and Geophysics*. 2010;51(4):404–411. DOI: 10.1016/j.rgg.2010.03.007.

6. *Melenevskii V.N., Kontorovich A.E., Kashirtsev V.A., Fomin A.N.* Molecular geochemistry of the processes of early catagenetic transformation of organic matter of barzassite. *Geologiya nefti i gaza.* 2011;(5):39–47. In Russ.

7. Lopatin N.V., Emec T.P. Piroliz v neftegazovoj geohimii [Pyrolysis in oil and gas geochemistry]. Moscow: Nauka; 1987. 144 p. In Russ.

8. *Borisova L.S., Fursenko E.A., Kostyreva E.A., Timoshina I.D.* Kompleks khimicheskikh i fizicheskikh metodov polucheniya i issledovaniya komponentov organicheskogo veshchestva porod i naftidov: Uchebno-metodicheskoe posobie [The complex of chemical and physical methods for obtaining and researching components of organic matter of rocks and naphthides: An educational and methodological guide]. Novosibirsk: IPTS NGU; 2019. 84 p. In Russ.

9. *Bogorodskaya L.I., Kontorovich A.E., Larichev A.I.* Kerogen: Metody izucheniya, geokhimicheskaya interpretatsiya [Kerogen: Methods of study, geochemical interpretation]. Novosibirsk: Geo; 2005. 254 p. In Russ.

10. *Kontorovich A.E., Verkhovskaya N.A., Timoshina I.D., Fomichev A.S.* Isotopic composition of carbon of dispersed organic matter and bitumoids and some controversial issues of the theory of oil formation. *Russian Geology and Geophysics*. 1986;(5):3–12. In Russ.

11. *Borisova L.S., Timoshina I.D., Burukhina A.I.* Sostav i struktura kerogenov goryuchikh slantsev i burykh uglei Kuzbassa [Composition and structure of kerogens of combustible shales and brown coals of Kuzbass]. In: Geokhimiya i petrografiya uglya, goryuchikh slantsev i bituminoznykh porod: mat-ly Rossiiskoi nauch. konf. (Syktyvkar, 02–05 October 2023). Syktyvkar: Geoprint; 2023. pp. 14–15. In Russ.

12. *Gritsko G.I., Kashirtsev V.A., Kuznetsov B.N., Kochetkov V.N., Moskvin V.I., Parmon V.N., Startsev A.N., Fedorin V.A.* Sapropelity Barzasskogo mestorozhdeniya Kuzbassa [Sapropelites of the Barzasskoye field of Kuzbass]. Novosibirsk: INGG SO RAN; 2011. 126 p. In Russ.

13. *Ficken K.J., Li B., Swain D.L., Eglinton G.* An *n*-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. *Organic geochemistry*. 2000;31:745–749. DOI: 10.1016/S0146-6380(00)00081-4.

14. *Zheng Y., Zhou W., Meyers P.A., Xie S.* Lipid biomarkers in the Zoigê-Hongyuan peat deposit: indicators of Holocene climate changes in West China. *Organic Geochemistry*. 2007;(38):1927–1940. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2007.06.012.

15. *Coolen M.J.L., Orsi W.D.* The transcriptional response of microbial communities in thawing Alaskan permafrost soils. *Frontiers in Microbiology*. 2015;6:1–14. DOI: 10.3389/fmicb.2015.00197.

16. *Bushnev D.A., Burdel'naya N.S., Ryabinkin S.V., Kuz'min D.V., Mokeev M.V.* Vorkuta district coal: composition of biomarker hydrocarbons, possibilities of obtaining a de-salted con-Centrate. *Vestnik IG Komi NTS URO RAN*. 2017;(9):3–11. DOI: 10.19110/2221-1381-2017-9-3-11. In Russ.

17. *Meyers P.A., Ishiwatari R.* Lacustrine organic geochemistry — an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Organic geochemistry*. 1993;20(7):867–900. DOI: 10.1016/0146-6380(93)90100-P.

18. *Affouri H., Sahraoui O.* The sedimentary organic matter from a Lake Ichkeul core (far northern Tunisia): Rock-Eval and biomarker approach. *Journal of African Earth Scien-Ces*. 2017;129:248–259. DOI: 10.1016/j.jafrearsci.2017.01.017.

19. *Peters K.E., Moldowan J.M.* The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and an-Cient sediments. – New Jersey: Prentice Hall, Englwood Cliffs; 1993. 363 p.

20. *Petrov A.A.* Geochemical typing of oils. *Geochemistry International*. 1994;(6):876–891. In Russ.

21. *Kontorovich A.E.* Evolution of oil generation in the Earth's history. *Russian Geology and Geophysics*. 2004;45(7):738–754. In Russ.

22. *Bushnev D.A., Burdel'naya N.S., Snigirevskii S.M., Beznosov P.A., Kotik O.S., Pronina N.V., Grin'ko A.A.* Geologic and geochemical features of the upper devonian coals of the North Timan (the Sula River Coal Field). *Russian Geology and Geophysics*. 2024;65(1):516-524. DOI: 10.15372/GiG2023139.

23. *Kontorovich A.E., Bakhturov S.F., Basharin A.K., Belyaev S.Yu., Burshtein L.M., Kontorovich A.A., Krinin V.A., Larichev A.I., Guodu L., Melenevskii V.N., Timoshina I.D., Fradkin G.S., Khomenko A.V.* Heterochronous centers of naphthide formation and accumulation in the North-Asian craton. *Russian Geology and Geophysics*. 1999;40(11):1676–1693.

24. *Kontorovich A.E., Melenevsky V.N., Ivanova E.N., Fomin A.N.* Phenanthrenes, aromatic steranes, and dibenzothiophenes in jurassic deposits of the West Siberian petroleum provin-Ce: implications for organic geochemistry. *Russian Geology and Geophysics*. 2004;45(7):873–883. DOI: 10.15372/GiG20181013. In Russ.

25. *Chakhmakhchev V.A., Kartsev A.A., Prasolov E.M.* Geochemical indicators of the biogenic nature of naphthides. *Geologiya nefti i gaza*. 2005;(1):47–52. In Russ.

26. *Radke M., Welte D.H., Willsch H.* Distribution of alkylated aromatic hydrocarbons and dibenzothiophenes in rocks of the Upper Rhine Graben. *Chemical Geology*. 1991;93(3–4):325–41. DOI: 10.1016/0009-2541(91)90122-8.

27. *Chakhmakhchev A.V., Vinogradova T.L., Agafonova Z.G., Gordadze T.I., Chakhmakhchev V.A.* Benzothiophenes are high molecular weight indicators of the catagenesis of hydrocarbon systems. *Geologiya nefti i gaza*. 1995;(7):32–37. In Russ.

Информация об авторах

Тимошина Ирина Дмитриевна

Кандидат геолого-минералогических наук,

старший научный сотрудник

ФГБУН «Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН»,

630090 Новосибирск, пр-кт Коптюга, д. 3

e-mail: TimoshinaID@ipgg.sbras.ru

ORCID ID: 0000-0002-0338-3866

Фомин Александр Николаевич

Доктор геолого-минералогических наук,

главный научный сотрудник

ФГБУН «Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН»,

630090 Новосибирск, пр-кт Коптюга, д. 3

e-mail: FominAN@ipgg.sbras.ru

ORCID ID: 0000-0002-5174-4304

Конторович Алексей Эмильевич

Доктор геолого-минералогических наук,
академик РАН,

главный научный сотрудник

ФГБУН «Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН»,

630090 Новосибирск, пр-кт Коптюга, д. 3

ORCID ID: 0000-0001-8239-811X

Information about authors

Irina D. Timoshina

Candidate of Geological and Mineralogical Sciences,

Senior Researcher

The Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,

3, prospekt Koptyuga, Novosibirsk, 630090, Russia

e-mail: TimoshinaID@ipgg.sbras.ru

ORCID ID: 0000-0002-0338-3866

Aleksandr N. Fomin

Doctor of Geological and Mineralogical Sciences,

Head of Department

The Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,

3, prospekt Koptyuga, Novosibirsk, 630090, Russia

e-mail: FominAN@ipgg.sbras.ru

ORCID ID: 0000-0002-5174-4304

Aleksei E. Kontorovich

Doctor of Geological and Mineralogical Sciences,
Member of the RAS,

Chief Researcher

The Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,

3, prospekt Koptyuga, Novosibirsk, 630090, Russia

ORCID ID: 0000-0001-8239-811X