

ГЕОХИМИЯ СЕРЫ И СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ КУОНАМСКОГО КОМПЛЕКСА НИЖНЕГО И СРЕДНЕГО КЕМБРИЯ (ВОСТОК СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ)

Т.М. Парфенова

Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия

В работе представлены новые результаты геохимического исследования серы пород и органического вещества (ОВ) куонамского комплекса нижнего и среднего кембрия востока Сибирской платформы. Показано, что в породах, обогащенных ОВ, количество органического углерода контролирует не только общее содержание серы и серы сульфидной, но и содержание серы сульфатной. Установлено, что в битумоидах черных сланцев кембрия на северо-востоке Сибирской платформы с увеличением углерода и водорода уменьшается содержание серы. Высказана гипотеза, что в диагенезе внедрение серы в структуру ОВ приводило к дегидрированию и декарбонизации. Интенсивность этих процессов не связана ни с минеральным составом осадка, ни с его обогащенностью ОВ. Обсуждаются состав и закономерности распределения сернистых соединений битумоидов ОВ в породах куонамского комплекса опорных разрезов северо- и юго-востока Сибирской платформы.

Ключевые слова: геохимия, битумоид, сера, сернистые соединения, диагенез, катагенез, куонамский комплекс, кембрий, Сибирская платформа

DOI: <http://doi.org/10.18599/grs.19.1.8>

Для цитирования: Парфенова Т.М. Геохимия серы и сернистых соединений куонамского комплекса нижнего и среднего кембрия (восток Сибирской платформы). *Георесурсы*. 2017. Т. 19. № 1. С. 45-51. DOI: <http://doi.org/10.18599/grs.19.1.8>

Введение

Черносланцевый куонамский комплекс (формация) нижнего и среднего кембрия (Бахтуров и др., 1988; Конторович, Савицкий, 1970 и др.), широко распространенный на севере и востоке Сибирской платформы, рассматривается геологами как один из главных возможных источников, производивших нефть и газ (Геохимия нефтегазоносных..., 1972; Савицкий и др., 1972; Баженова и др., 1981 и др.), а также ресурс горючих сланцев (Геология месторождений..., 1968; Гурари и др., 1987; Каширцев, 2003 и др.) и продуктов химической их переработки. Изучение серы в породах и органическом веществе (ОВ) необходимо для понимания условий формирования обогащенных ОВ пород кембрия, состава генерированных ими нефтяных и газовых компонентов.

Согласно методическим рекомендациям по технико-экологическому обоснованию кондиций для подсчета запасов месторождений углей и горючих сланцев (утверждено РСО №37-р МПР России от 05.06.2007), разрабатывая основные параметры кондиций, следует учитывать попутные компоненты, связанные с качеством горючих сланцев (выход смолы, содержание серы и др.). Таким образом, изучение серы в породах и ОВ необходимо для оценки качества черных сланцев и «синтетических» нефтепродуктов, для разработки эффективных и экологически безопасных технологий добычи и переработки нетрадиционного углеводородного сырья.

Цель настоящей работы – выявить закономерности формирования и распространения серы и сернистых соединений в породах и компонентах ОВ куонамского комплекса на востоке Сибирской платформы.

Материалы и методы исследования

Материалами для анализа послужили коллекции образцов пород из обнажений на р. Молодо (29 обр.), скв. Хоточу-7 (43 обр. из интервалов 309-332, 339-346 и 354-388 м). Схема отбора образцов представлена на рисунке 1.

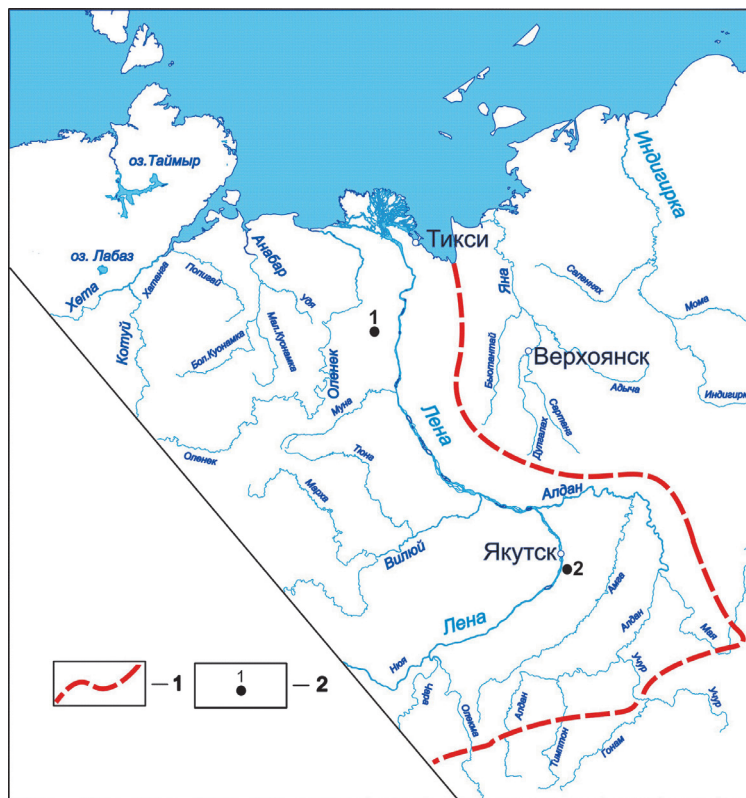


Рис. 1. Схема отбора образцов пород куонамского комплекса на востоке Сибирской платформы. 1 – восточная граница Сибирской платформы; 2 – местоположение изученных разрезов (1 – р. Молодо, 2 – скв. Хоточу-7).

Анализ общего содержания серы ($S_{\text{общ}}$), серы сульфидной и сульфатной ($S_{\text{сульфат}}$) в породах выполнен в аналитическом центре Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения РАН.

Комплексное исследование компонентов ОБ проведено в лаборатории геохимии нефти и газа Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука Сибирского отделения РАН. Содержание органического углерода ($C_{\text{орг}}$) в породах определяли на экспресс-анализаторе АН-7529 методом сжигания в кислороде предварительно декарбонатизированных 10 % соляной кислотой проб нерастворимого остатка (НО). Битумоид экстрагировали из 50 граммовых навесок хлороформом при комнатной температуре с использованием центрифуги. Очистку экстракта от элементарной серы проводили ртутью. Для определения элементного состава битумоида использовали прибор EA1110 – CHNS-анализатор (28 обр. из обнажения на р. Молодо). Определяли групповой состав битумоидов. Для этого избытком петролейного эфира из битумоидов выделяли асфальтены. Далее мальтены делили на фракции насыщенных углеводородов (УВ), ароматических соединений и смол. Сернистые соединения и высокомолекулярные УВ ароматических фракций (29 обр. из обнажения на р. Молодо, 22 обр. – скв. Хоточу-7) изучали на хромато-масс-спектрометрической системе Agilent 5973N (газовый хроматограф 6890 с высокоэффективным масс-селективным детектором и компьютерной

системой регистрации) при температуре от 100 до 320°C. Хроматограф снабжен кварцевой капиллярной колонкой длиной 30 м, диаметром 0,25 мм с импрегнированной фазой HP-5MS. Скорость потока газа-носителя гелия – 1 мл/мин. Идентификация соединений осуществлялась по времени удерживания путем сравнения с уже известными соединениями и опубликованными данными.

Результаты и их обсуждение

Серя в породах. По содержанию $C_{\text{орг}}$, литологии, структурным особенностям в куонамском комплексе р. Молодо выделены группы и подгруппы высокоуглеродистых и углеродистых пород (Парфенова и др., 2004), скв. Хоточу-7 – углеродистых и низкоуглеродистых пород (Парфенова и др., 2009). Установлено, что общее содержание серы ($S_{\text{общ}}$) в породах изученной коллекции р. Молодо изменяется от 0,3 до 2,7 %, $S_{\text{общ}}$ в породах скв. Хоточу-7 варьирует от 0,02 до 2,6 % (Табл. 1, 2). Следует обратить внимание, что $S_{\text{общ}}$ достигает значений более 1 % в породах из скв. Хоточу-7 уже при содержании $C_{\text{орг}}$ меньше 5 %.

Известно, что по сравнению с обедненными ОБ отложениями Сибирской платформы породы куонамского комплекса обогащены серой (Савицкий и др., 1972 и др.). Новые и опубликованные материалы (Баженова и др., 1981; Бахтуров и др., 1988; Савицкий и др., 1972; Конторович и др., 2005) показывают, что в северо- и юго-восточных разрезах куонамского комплекса наблюдается

Группа	Подгруппа	Литология	Кол-во образцов	Содержание в породе		Элементный состав битумоидов, в %					Содержание дибензотиофенов**
				$C_{\text{орг}}$, %	$S_{\text{общ}}$, %	C	H	S	N	O	
I	Ia	аргиллиты, глинисто-кремнистые породы	7	<u>12,1-20,9</u> 15,3	<u>1,2-2,7</u> 1,8	<u>86,4-87,1</u> 86,7	<u>9,4-10,0</u> 9,7	<u>2,5-3,2</u> 3,1	<u>0,4-0,6</u> 0,5	<u>5,6-10,1</u> 7,3	<u>32,7-48,5</u> 43,2
	Iб	породы глинисто-карбонатно-кремнистого составов	4	<u>6,7-17,4</u> 11,2	<u>1,1-1,7</u> 1,4	<u>86,4-88,0</u> 87,0	<u>9,7-10,3</u> 10,0	<u>1,6-3,1</u> 2,4	<u>0,4-0,7</u> 0,6	<u>4,0-6,2</u> 5,1	<u>29,1-42,9</u> 38,5
II	IIa	породы глинисто-карбонатно-кремнистого составов	11	<u>3,1-9,2(14,2)*</u> 6,9	<u>0,6-1,5</u> 0,9	<u>85,7-87,4</u> 86,8	<u>9,9-11,3</u> 10,7	<u>1,2-3,4</u> 2,0	<u>0,3-0,7</u> 0,5	<u>1,4-5,1</u> 3,0	<u>6,7-44,4</u> 22,6
	IIб	доломитовые известняки	3	<u>2,9-5,0</u> 3,8	<u>0,3-0,5</u> 0,4	<u>85,9-86,4</u> 86,2	<u>9,2-10,1</u> 9,8	<u>2,7-3,8</u> 3,1	<u>0,5-1,2</u> 0,9	<u>2,0-5,1</u> 3,3	<u>14,8-43,3</u> 26,8
	IIв	кремни	4	<u>1,5-5,1</u> 3,2	<u>0,4-0,6</u> 0,5	<u>86,1-87,2</u> 86,6	<u>10,2-10,8</u> 10,5	<u>1,5-3,0</u> 2,1	<u>0,6-0,9</u> 0,7	<u>1,7-3,6</u> 2,9	<u>9,4-18,9</u> 15,8

Табл. 1. Геохимические характеристики пород и битумоидов куонамского комплекса (р. Молодо, северо-восток Сибирской платформы). Примечание. Над чертой – разброс значений, под чертой – среднее. * Обр. 9 – единственный образец из подгруппы IIa с $C_{\text{орг}} > 10$ %. ** – количественная оценка по (Конторович и др., 2004).

Группа	Подгруппа	Литология	Количество образцов	$C_{\text{орг}}$, %	$S_{\text{общ}}$, %	Количество образцов	C_{0-1} ДБТ, %
I	Ia	глинисто-кремневые породы, кремни	13	<u>2,2-7,5</u> 4,5	<u>0,7-2,6</u> 1,4	7	<u>17,4-71,7</u> 45,3
	Iб	известняки	8	<u>0,3-2,9</u> 1,4	<u>0,02-0,5</u> 0,3	6	<u>19,2-66,1</u> 39,4
II		кремнистые известняки, силицыты, известняки	22	<u>0,6-4,1</u> 1,6	<u>0,4-2,0</u> 1,0	9	<u>3,3-35,5</u> 18,7

Табл. 2. Геохимические характеристики пород и битумоидов куонамского комплекса (скв. Хоточу-7, юго-восток Сибирской платформы)

известная для черносланцевых отложений закономерность: с увеличением содержания $C_{\text{орг}}$ растет концентрация $S_{\text{общ}}$ и серы сульфидной в породах. Это, как известно, является косвенным свидетельством генезиса серы за счет микробиологической редукции сульфата, растворенного в морской воде.

Анализ минерального вещества образцов из обнажения р. Молодо и керна скв. Хоточу-7 показал, что связей общего содержания серы в породах с НО , кремнистой и карбонатной составляющими по отдельности не наблюдается. Закономерное увеличение $S_{\text{общ}}$, как и $C_{\text{орг}}$, происходит с уменьшением суммарного содержания кремнистого и карбонатного вещества. В большинстве проб определено содержание серы сульфатной ($S_{\text{сульфат}}$). Оно изменяется от 0 % (в единичных образцах) и следовых количеств до 0,92 % в породах р. Молодо и до 0,12 % – скв. Хоточу-7 (Рис. 2). Как правило, содержание $S_{\text{сульфат}}$ больше в высокоуглеродистых породах с $C_{\text{орг}} > 10\%$ по сравнению с породами, содержащими $C_{\text{орг}} < 10\%$.

В тонкодисперсной фракции куонамских пород из разреза р. Молодо методом рентгено-структурного анализа обнаружены вторичные содержащие серу минералы (гипс и ярозит). Выявлено, что в основном они сопутствуют породам с $C_{\text{орг}} > 10\%$. Только в четырех образцах коллекции, охарактеризованных $C_{\text{орг}} < 10\%$, идентифицированы эти минералы в малых и следовых количествах. Гипс и ярозит, по всей видимости, являются продуктами разрушения неорганических сульфидов и сернистых компонентов ОВ в зоне гипергенеза. Вторичная минерализация пород куонамского комплекса наблюдается на обнажениях (Рис. 3). Природа арктического гипергенеза черных сланцев изучена для районов Пай-Хоя (Юшкин, 1980; Юдович и др., 1998). Исследователями показана последовательность процессов серно-кислого низкотемпературного окисления пирита и других минералов. По-видимому, в районах вечной мерзлоты на Сибирской платформе черные сланцы куонамского комплекса в приповерхностных условиях подвержены такому же криогенному выветриванию.

Сера в керогенах. Анализ элементного состава керогенов коллекции р. Молодо показал, что содержание

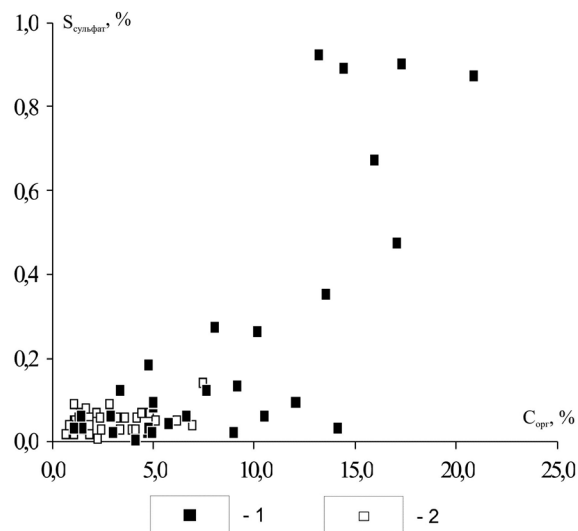


Рис. 2. Зависимость содержания серы сульфатной от концентрации органического углерода в породах куонамского комплекса Сибирской платформы: 1 – р. Молодо, 2 – скв. Хоточу-7.

серы в нем изменяется от 0,5 до 6,4 % (Парфенова и др., 2010). Оно не зависит от содержания $S_{\text{общ}}$ и $C_{\text{орг}}$ в породах, а также от содержания углерода, водорода, кислорода и азота в керогене. Это подтверждает известное наблюдение исследователей ВНИГРИ об отсутствии прямой связи между осерненностью нерастворимого ОВ , достигающей 10-15 % (с. 39-40, Баженова и др., 1981), и каким-либо геохимическим параметром пород или ОВ . Выполненное обобщение и анализ опубликованных материалов по элементному составу керогенов (Парфенова и др., 2010) куонамского комплекса востока Сибирской платформы показали, что содержание $S_{\text{кероген}}$ лежит в пределах 1,03-3,29 % в разрезах р. Оленек, р. Некекит, междуречья р. Майында и Сенкю. Кероген пород из обнажения на р. Синей отличается аномально высокой концентрацией серы ($S_{\text{кероген}} = 6,8\%$).

Исследование керогенов р. Молодо позволило выявить несколько закономерностей (Парфенова и др., 2010). В связи с изучением геохимии серы куонамского комплекса отметим несколько из них. Во-первых, влажность керогенов куонамских отложений из разреза на р. Молодо, как правило, повышается с ростом содержания вторичной сульфатной серы в породах, которая образовалась при окислении сульфидов серы. Во-вторых, с увеличением содержания $S_{\text{сульфат}}$ в породах повышается концентрация кислорода в керогенах. Следовательно, высокая влажность керогенов, изменяющаяся от 3,5 до 5,0 %, а также повышенные концентрации кислорода в пробах высокоуглеродистых пород, указывают на экзогенное окисление ОВ . Высказано предположение, что степень вторичного преобразования в зоне гипергенеза обусловлена структурой пород. Органическое вещество легких, рыхлых тонкослоистых горючих сланцев и трещиноватого силицита сильнее окислено в гипергенезе, чем других глинисто-кремнистых, карбонатных или кремневых более плотных пород куонамского комплекса нижнего и среднего кембрия.

Сера в битумоидах. Исследование элементного состава автохтонных (сингенетических) битумоидов ОВ из обнажения на р. Молодо показало, что, как правило, в высокоуглеродистых породах содержание $S_{\text{битумоид}}$ изменяется от 1,57 до 3,25 % (Табл. 1), в углеродистых – от 1,24 до 3,75 %. Зависимость осерненности битумоида от состава пород и обогащенности их $C_{\text{орг}}$ не наблюдается.

Попытка сопоставить содержание $S_{\text{битумоид}}$ с концентрацией в битумоиде углерода и водорода, показала наличие обратных связей с высокими коэффициентами корреляции (Рис. 4а, 5а). Зависимость между содержанием $S_{\text{битумоид}}$ и кислорода в битумоиде ($O_{\text{битумоид}}$) отсутствует.

По-видимому, концентрация кислорода связана с содержанием $C_{\text{орг}}$ в породах. В высокоуглеродистых сланцах ($C_{\text{орг}} > 10\%$) значения $O_{\text{битумоид}}$ изменяются от 4,02 до 10,14 %, в породах с $C_{\text{орг}} < 10\%$ значение $O_{\text{битумоид}}$ обычно лежит в интервале 1,37-4,34 %, а в двух образцах повышается до 5,13 %.



Рис. 3. Вторичная минерализация пород куонамской свиты в обнажении на р. Молодо (фото автора, 2008).

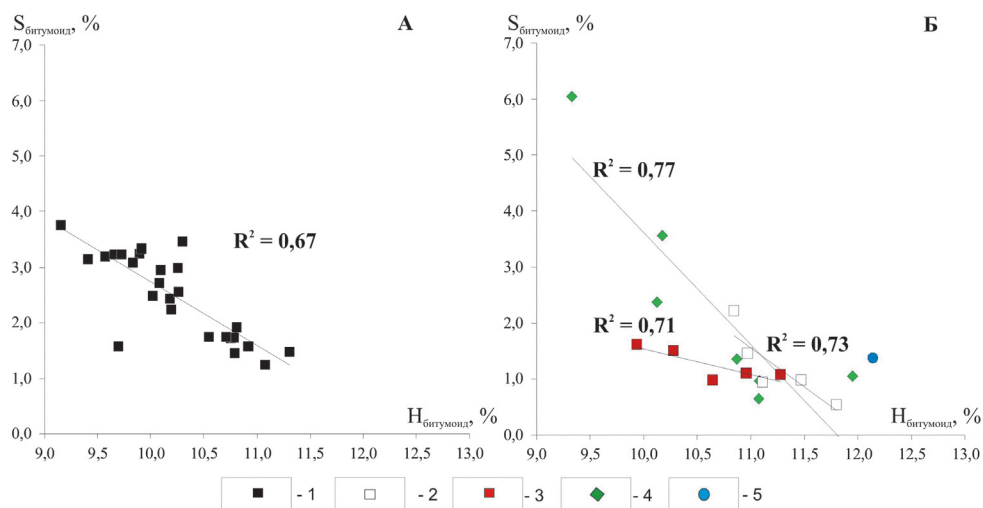


Рис. 4. Связь между содержанием серы и водорода в битумоидах пород куонамского комплекса на востоке Сибирской платформы: А – материалы, представленные впервые (1 – р. Молодо); Б – обобщение опубликованной фактуры (2 – р. Оленек, водораздел рр. Маиынды и Сенкю (Богородицкая, 1966), 3 – р. Оленек по данным К.К. Макарова (1969) (Савицкий и др., 1972), 4 – р. Оленек, (Биккенина, 1964), 5 – р. Мая (Неволин и др., 1974)).

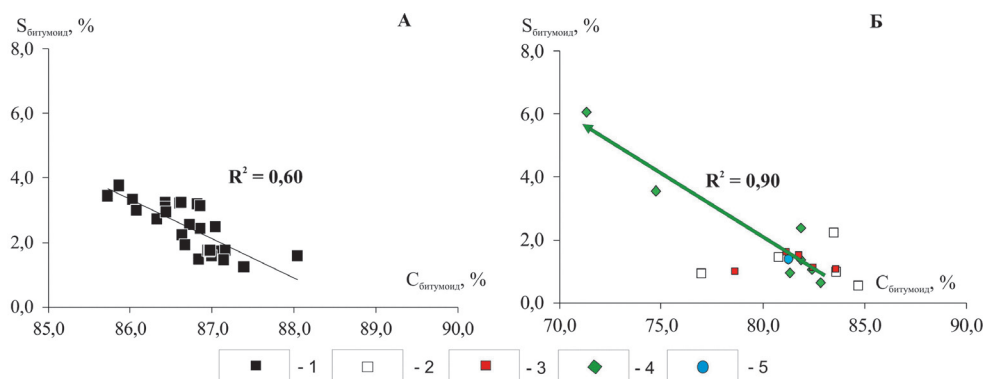


Рис. 5. Связь между содержанием серы и углерода в битумоидах пород куонамского комплекса на востоке Сибирской платформы: А – материалы, представленные впервые (1 – р. Молодо); Б – обобщение опубликованной фактуры (2 – р. Оленек, водораздел рр. Маиынды и Сенкю (Богородицкая, 1966), 3 – р. Оленек по данным К.К. Макарова (1969) (Савицкий и др., 1972), 4 – р. Оленек, (Биккенина, 1964), 5 – р. Мая (Неволин и др., 1974)).

Изучение автором настоящей работы элементного состава битумоидов, представленного в научных публикациях (Биккенина, 1964; 1966; Богородицкая, 1966; Неволин и др., 1974; Савицкий и др., 1972) подтвердило наличие связи $S_{\text{битумоид}}$ с содержанием водорода и углерода в битумоидах из разрезов востока Сибирской платформы (Рис. 4б, 5б).

Сернистые соединения

Применение количественной оценки относительных концентраций отдельных соединений по высоте пиков, когда за 100 % принимают сумму всех идентифицированных соединений (Конторович и др., 2004), позволило установить ряд закономерностей для ОВ куонамского комплекса из разреза на р. Молодо (Конторович и др., 2005). На масс-хроматограммах по m/z 184 и m/z 198 идентифицированы дибензотиофен (C_0 ДБТ) и метилдибензотиофены (C_1 ДБТ) (Рис. 6А). Установлено, что содержание дибензотиофенов (C_0 ДБТ+ C_1 ДБТ) на сумму идентифицированных ароматических соединений увеличивается по мере роста в породах $C_{\text{орг}}$ и $S_{\text{общ}}$ (Табл. 1). Аналогичный подход к количественному анализу ароматических компонентов скв. Хоточу № 7 применен в настоящей работе.

Он также показал, что суммарное содержание дибензотиофенов растет по мере увеличения обогащенности пород $C_{\text{орг}}$ и $S_{\text{общ}}$ (Табл. 2). Но аномально высокие значения дибензотиофенов (до 50-70 %) зафиксированы не только для пород с $C_{\text{орг}}$ больше 5 %, но и для кремней и известняков с низким содержанием $C_{\text{орг}}$ (на уровне 1 %) и $S_{\text{общ}}$ (0,02-0,4 %). Вероятно, накопление больших концентраций дибензотиофенов в сравнительно слабо обогащенных ОВ осадках происходило в диагенезе при избытке сероводорода в водах и осадках кембрийского моря.

Содержание изомеров метилдибензотиофена в пробах из коллекции р. Молодо увеличивается в ряду (2-3)- C_1 ДБТ < 1- C_1 ДБТ < 4- C_1 ДБТ (Рис. 6А). Это характерно для морского аквагенного ОВ (кероген типа II) (Radke et al., 1982; 1986; Schou et al., 1988). Средние отношения 4- C_1 ДБТ/1- C_1 ДБТ в высокоуглеродистых и углеродистых породах изменяются в интервале 1,6-2,3. Распределения метилдибензотиофенов автохтонных битумоидов ОВ скв. Хоточу-7, как правило, такое же как этих соединений из коллекции р. Молодо (Рис. 6А), но иногда отличается. Соотношение изомеров C_1 ДБТ относительно друг

друга изменяются в породах независимо от содержания $C_{\text{орг}}$, $S_{\text{общ}}$ и литологии. Преобладание 4- C_1 ДБТ и 1- C_1 ДБТ над суммой (2+3)- C_1 ДБТ, как правило, характеризуют исследованные пробы куонамского комплекса юго-востока Сибирской платформы и подтверждают аквагенное ОВ (или ОВ II типа). Эмпирически установлено и для осадочных бассейнов мира показано (Schou, Muhr, 1988), что пониженные концентрации 1- C_1 ДБТ относительно содержания 4- C_1 ДБТ и (2+3)- C_1 ДБТ указывают на высокий уровень термического преобразования ОВ или террагенный тип ОВ, источником которого была высшая наземная растительность. В изученной коллекции скв. Хоточу-7 ароматических фракций встречены образцы с такими значениями соотношений изомеров метилдибензотиофенов. Обычно коэффициент 4- C_1 ДБТ/1- C_1 ДБТ варьирует от 0,5 до 2. Низкие менее 1 значения этого параметра интерпретируют как свидетельство незрелого ОВ (Schou, Muhr, 1988). Превосходство 1- C_1 ДБТ над 4- C_1 ДБТ отмечено в единичных образцах скв. Хоточу-7. Чем контролируются в данном случае вариации распределений метилдибензотиофенов еще предстоит выяснить. В основном, значения соотношения метилдибензотиофенов подтверждают (Парфенова и др., 2009), что породы

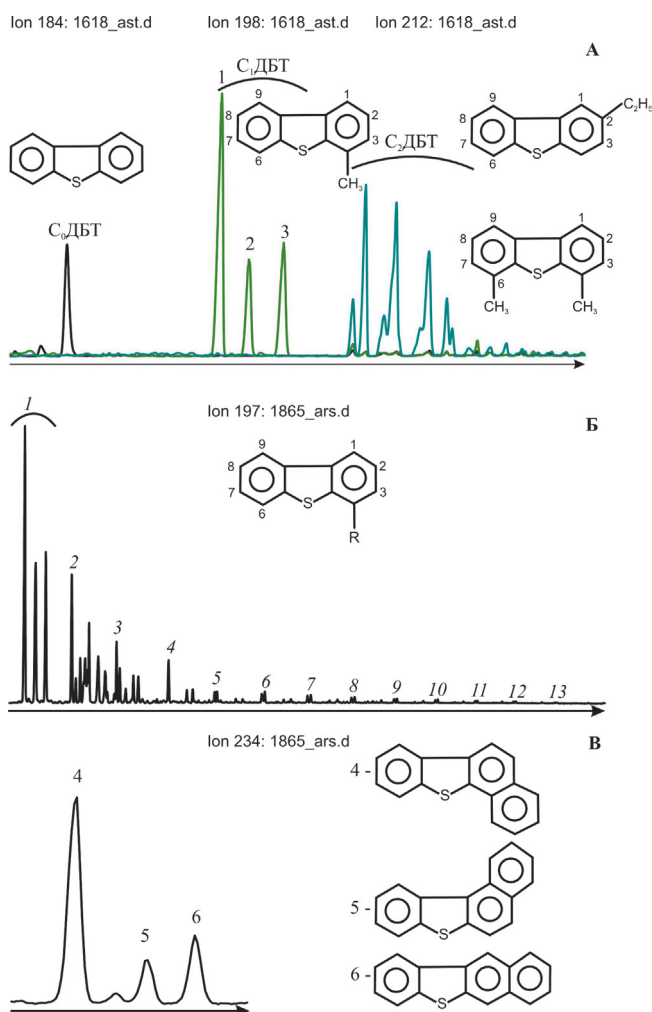


Рис. 6. Типовые хроматограммы: А – дибензотиофена (C_0 ДБТ) по m/z 184, метилдибензотиофенов (C_1 ДБТ) по m/z 198 (подпись пиков: 1-4 – метилдибензотиофен; 2 – сумма (2+3)-метилдибензотиофенов; 3 – 1-метилдибензотиофен), этил- и диметилдибензотиофенов (C_2 ДБТ) по m/z 212, количество углерода в заместителе изменяется от 0 до 2 (C_0 - C_2); Б – 4-алкилдибензотиофенов по m/z 197 (1-13 – количество углеродов в заместителе (R)); В – нафтобензотиофенов по m/z 234 (4-6 – изомеры и их структурные формулы) ароматических фракций битумоидов куонамского комплекса (восток Сибирской платформы)

куонамского комплекса на юго-востоке Сибирской платформы достигли уровня мезокаатагенеза, главной зоны нефтеобразования и могли генерировать нефтяные компоненты. Последнее дополняет выводы, полученные предыдущими исследованиями ОВ этой толщи (Баженова и др., 1981; Геохимия нефтегазоносных ..., 1972; Каширцев, 2003; Савицкий и др., 1972 и др.).

Сегодня активно продолжается идентификация сернистых соединений ОВ куонамского комплекса. Без применения специальных методик по выделению из ОВ пород концентратов, обогащенных сернистыми соединениями, в ароматических фракциях из коллекций р. Молодо и скв. Хоточу-7 удалось выявить этилдибензотиофены и диметилдибензотиофены (C_2 ДБТ по m/z 212, Рис. 6А). Их суммарное содержание сопоставимо с концентрацией метилдибензотиофенов (C_1 ДБТ по m/z 198).

Выявлено, что уменьшение содержания гомологов 4-алкилдибензотиофенов для коллекции р. Молодо и

скв. Хоточу-7 происходит с увеличением их молекулярной массы. Это отражается на хроматограммах по m/z 197 (Рис. 6Б). Изучение ароматических молекул позволило установить среди сернистых соединений куонамского комплекса двух разрезов нафтобензотиофены по m/z 234 с близким распределением изомеров (Рис. 6В).

Детальное изучение методом хромато-масс-спектрометрии гетероорганических соединений масляных фракций битумоидов из пород куонамской свиты р. Молодо показало, что содержание сернистых соединений преобладает над идентифицированными в маслах азот- и кислородсодержащими структурами (Мин и др., 2009). Среди сернистых соединений в минимальных количествах распознаются бензотиофены, преобладают дибензотиофены и нафтобензотиофены. Авторы приходят к выводу, что с ростом $C_{орг}$, как правило, увеличивается содержание дибензотиофенов и уменьшается концентрация нафтобензотиофенов, возрастает содержание более алкилированных бензотиофенов и снижается доля алкилированных дибензо- и нафтобензотиофенов. В маслах куонамской свиты установлено присутствие метил-, этил-, диметилэтил- и тетраметилзамещенных гомологов бензотиофенов, C_1 - C_5 -дибензотиофены и другие алкилгомологи дибензотиофена, а также гомологи тетрагидронафтобензотиофена и тетрациклических нафтобензотиофенов (Мин и др., 2009; Каширцев и др., 2011).

Заключение

Новые результаты исследования серы и сернистых соединений куонамского комплекса и опубликованные материалы позволяют сделать следующие выводы.

На северо- и юго-востоке Сибирской платформы по степени обогащенности ОВ и серой породы куонамского комплекса неоднородны. Количество $C_{орг}$ контролирует не только общее содержание серы и серы сульфидной, но и содержание серы сульфатной.

Установленное закономерное увеличение содержания серы в битумоидах с уменьшением в них углерода и водорода наводят на мысль о декарбонизации и дегидрировании химической структуры ОВ на этапе диагенеза. Интенсивность этих процессов, по-видимому, не контролируется содержанием минерального и органического вещества осадка.

Изменение содержаний серы и сернистых соединений в кембрийских отложениях свидетельствует, что исследуемые породы на этапах осадконакопления и диагенеза формировались в разных окислительно-восстановительных условиях.

Увеличение содержания сернистых соединений с ростом концентрации $C_{орг}$ и $S_{общ}$ характерно для пород куонамской свиты. При отклонении от этой закономерности следует рассматривать гипотезы о сероводородном заражении вод и осадков морского бассейна, гипергенном разрушении компонентов ОВ.

Состав и распределение сернистых соединений ароматических и масляных фракций могут быть использованы для установления связей в системе «нефтепроизводящая порода – нафтид» на Сибирской платформе. Вероятно, битумы и нефти, генетически связанные с ОВ куонамского комплекса, будут обогащены серой и сернистыми соединениями.

Известно, что сера ухудшает качество горючих сланцев, разработка месторождений этого сырья может вызвать негативные последствия для окружающей среды. В свою очередь, сернистые соединения являются ценными продуктами, их применяют в промышленности, сельском хозяйстве и медицине. Рассматривая породы куонамского комплекса на востоке Сибирской платформы в качестве нетрадиционного источника промышленной энергетики и нефтехимии, для успешной добычи и переработки горючих сланцев необходимо учитывать результаты изучения содержания и состава серы и сернистых соединений ОБ.

Финансирование

Работа выполнена в рамках проекта № VIII.73.4.3, программы ОНЗ-1 РАН.

Литература

Баженова Т.К., Белецкая С.Н., Беляева Л.С., Биккенина Д.А., Гурко Н.Н., Ивановская А.В., Ипатов Ю.И., Кичуева У.О., Макаров К.К., Неручев С.Г., Парпарова Г.М., Рогозина Е.А., Рудаевская В.А., Соловьева И.Л., Файзулина Е.М., Шапиро А.И., Шиманский В.К., Шуменкова Ю.М., Арефьев О.А., Гуляева Н.Д., Кулибакина И.Б., Работнов В.Т., Прохоров В.С., Шадский И.П. Органическая геохимия палеозоя и допалеозоя Сибирской платформы и прогноз нефтегазоносности. Л: Недра. 1981. 211 с.

Бахтуров С.Ф., Евтушенко В.М., Переладов В.С. Куонамская битуминозная карбонатно-сланцевая формация. Новосибирск: Наука. 1988. 160 с.

Биккенина Д.А. Битумы куонамской (битуминозной) свиты южного склона Анабарской антеклизы Якутии. *Геология и геофизика*. 1964. № 12. С. 38-43.

Биккенина Д.А. О некоторых результатах изучения органического вещества пород и битумов куонамской свиты южного склона Анабарской антеклизы. *Геология и нефтегазоносность Западной Якутии. Труды ВНИГРИ*. Л: Недра. 1966. Вып. 249. С. 264-279.

Богородицкая Н.И. К вопросу о составе органического вещества и происхождении битума в отложениях куонамской свиты южного склона Анабарской антеклизы. *Геология и нефтегазоносность Западной Якутии. Труды ВНИГРИ*. 1966. Вып. 249. С. 280-290.

Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР. Горючие сланцы СССР. М: Недра. 1968. Т. 11. 607 с.

Геохимия нефтегазоносных толщ кембрия Сибирской платформы. Под ред. А.Э. Конторовича. Новосибирск. *Труды СНИИГГиМС*. Вып. 139. 1972. 112 с.

Гурари Ф.Г., Матвиенко Н.И., Москвин В.И., Юзвицкий А.З. Горючесланцевые формации Сибири. *Геология угленосных и горючесланцевых формаций Сибири*. Новосибирск: СНИИГГиМС. 1987. С. 45-49.

Каширцев В.А. Органическая геохимия нафтидов востока Сибирской платформы. Якутск: ЯФ Изд-ва СО РАН. 2003. 159 с.

Каширцев В.А., Коваленко Е.Ю., Мин Р.С., Сагаченко Т.А. Состав серо- и азоторганических соединений горючего сланца Якутии. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2011. Т. 19. С. 157-164.

Конторович А.Э., Меленевский В.Н., Иванова Е.Н., Фомин А.Н. Фенантры, ароматические стераны и дибензтиофены в юрских отложениях Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна и их значение

для органической геохимии. *Геология и геофизика*. 2004. Т. 5. № 7. С. 873-883.

Конторович А.Э., Парфенова Т.М., Иванова Е.Н. Ароматические углеводороды-биомаркеры и дибензтиофены в битумоиды куонамской свиты (северо-восток Сибирской платформы). *ДАН*. 2005. Т. 402. № 6. С. 804-806.

Конторович А.Э., Савицкий В.Е. К палеографии Сибирской платформы в раннюю и среднюю кембрийские эпохи. Вопросы литологии и палеографии Сибири. *Труды СНИИГГиМС*. Новосибирск. 1970. Вып. 106. С. 95-108.

Мин Р.С., Сагаченко Т.А., Каширцев В.А., Чалая О.Н., Кучкина А.Ю. Гетероароматические соединения битумоидов горючесланцевой формации кембрия (восток Сибирской платформы). *Нефтехимия*. 2009. Т. 49. № 6. С. 469-472.

Неволин Б.С., Потапов С.В., Гудзенко В.Т., Каминской Ф.В. Кембрийские отложения доманикового типа востока Алданского щита. *Советская геология*. 1974. № 3. С. 83-94.

Парфенова Т.М., Бахтуров С.Ф., Шабанов Ю.Я. Органическая геохимия нефтепроизводящих пород куонамской свиты кембрия (восток Сибирской платформы). *Геология и геофизика*. 2004. Т. 45. № 7. С. 911-923.

Парфенова Т.М., Конторович А.Э., Борисова Л.С., Меленевский В.Н. Кероген куонамской свиты кембрия (северо-восток Сибирской платформы). *Геология и геофизика*. 2010. № 3. С. 357-367.

Парфенова Т.М., Коровников И.В., Меленевский В.Н., Эдер В.Г. Геохимические предпосылки нефтеносности кембрийских отложений Лено-Амгинского междуречья (юго-восток Сибирской платформы). *Геология нефти и газа*. 2009. № 1. С. 87-91.

Савицкий В.Е., Евтушенко В.М., Егорова Л.И. Конторович А.Э., Шабанов Ю.Я. Кембрий Сибирской платформы (Юдомо-Оленекский тип разреза. Куонамский комплекс отложений). *Труды СНИИГГиМС*. М: Недра. 1972. Вып. 130. 200 с.

Юдович Я.Э., Беляев А.А., Кетрис М.П. Геохимия и рудогенез черных сланцев Пай-Хоя. СПб.: Наука. 1998. 366 с.

Юшкин Н.П. Опыт среднемасштабной топоминералогии. Пайхойско-Южновоzemельская минералогическая провинция. Л: Наука. 1980. 376 с.

Radke M., Welte D.H., Willsch N. Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: Influences of the organic matter type. *Org. Geochem.* 1986. V. 10. Pp. 51-63.

Radke M., Willsch N., Leuthaeuser D., Teichmuller M. Aromatic components of coal: relation of distribution pattern to rank. *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1982. V. 46. Pp. 1831-1848.

Schou L., Myhr M.B. Sulfur aromatic compounds as maturity parameters. *Org. Geochemistry*. 1988. V. 13. Pp. 61-66.

Сведения об авторе

Татьяна Михайловна Парфенова – канд. геол.-мин. наук, старший научный сотрудник лаборатории геохимии нефти и газа, Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука Сибирского отделения РАН Россия, 630090, Новосибирск, пр-кт Ак. Коптюга, 3
Тел: +7 (383) 333-11-24
e-mail: ParfenovaTM@ipgg.sbras.ru

Статья поступила в редакцию 09.09.2016;

Принята к публикации 02.12.2016; Опубликована 30.03.2017

Geochemistry of Sulfur and Sulfur Compounds of the Cambrian Kuonamka Complex (Eastern Siberian Platform)

T.M. Parfenova

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

Abstract. New results of research of sulfur from rocks and organic matter (OM) for the Kuonamka complex of the Lower and Middle Cambrian in the eastern Siberian platform have been demonstrated. It has been shown that in the rocks

enriched in organic matter the amount of organic carbon controls not only the total content of sulfur and sulfide sulfur, but also the content of sulphate sulfur. It has been revealed that the sulfur content in bitumen extracts of Cambrian

black shales in the northeastern Siberian platform decreases with increasing carbon and hydrogen. It was hypothesized that during diagenesis the introduction of sulfur in the OM structure led to dehydrogenation and decarboxylation. The intensity of these processes is associated neither with the mineral composition of the sediment nor with its enrichment in OM. The paper discusses the structure and patterns of distribution of OM sulfur compounds in the rocks of the Kuonamka complex in the sections of the northern and southeastern Siberian platform.

Keywords: geochemistry, bitumen extract, sulfur, sulfur compounds, diagenesis, catagenesis, Kuonamka complex, Cambrian, Siberian platform

Acknowledgements

The work is performed in the framework of project No. VIII.73.4.3. of the Programm ONZ-1 of the Russian Academy of Sciences.

References

- Bakhturov S.F., Evtushenko V.M., Pereladov V.S. Kuonamskaya bituminoznaya karbonatno-slantsevaya formatsiya [Kuonamka bituminous carbonate-shale formation]. Novosibirsk: Nauka. 1988. 160 p. (In Russ.)
- Bazhenova T.K., Beletskaya S.N., Belyaeva L.S., Bikkenina D.A., Gurko N.N., Ivanovskaya A.V., Ipatov Yu.I., Kichueva U.O., Makarov K.K., Neruchev S.G., Parparova G.M., Rogozina E.A., Rudavskaya V.A., Solov'eva I.L., Faizulina E.M., Shapiro A.I., Shimanskii V.K., Shumenkova Yu.M., Aref'ev O.A., Gulyaeva N.D., Kulibakina I.B., Rabotnov V.T., Prokhorov V.S., Shadskii I.P. Organicheskaya geokhimiya paleozoya i dopaleozoya Sibirskoi platformy i prognoz neftegazonosnosti [Organic geochemistry of Paleozoic and pre-Paleozoic of the Siberian platform and forecast of oil and gas potential]. Leningrad: Nedra. 1981. 211 p. (In Russ.)
- Bikkenina D.A. Bitumens of the Kuonamka (bituminous) suite of the southern slope of the Anabar anticline of Yakutia. *Geologiya i geofizika = Russian Geology and geophysics*. 1964. No. 12. Pp. 38-43. (In Russ.)
- Bikkenina D.A. On some results of the study of the organic matter of rocks and bitumens of the Kuonamka suite of the southern slope of Anabar anticline. *Geology and oil and gas potential of Western Yakutia: Trudy VNIGRI*. Leningrad: Nedra. 1966. Vol. 249. Pp. 264-279. (In Russ.)
- Bogoroditskaya N.I. On the composition of organic matter and the origin of bitumen in the sediments of the Kuonamka suite of the southern slope of Anabar anticline. *Geology and oil and gas content of Western Yakutia: Trudy VNIGRI*. 1966. Vol. 249. Pp. 280-290. (In Russ.)
- Geochemistry of the oil and gas bearing sequences of the Cambrian of Siberian Platform. Ed. A.E. Kontorovich. Novosibirsk. *Trudy SNIIGGiMS*. 1972. Vol. 139. 112 p. (In Russ.)
- Geology of coal deposits and oil shale of the USSR. *Oil shale of the USSR*. Moscow: Nedra. 1968. Vol. 11. 607 p. (In Russ.)
- Gurari F.G., Matvienko N.I., Moskvina V.I., Yuzvitskii A.Z. Goryuchelantsevyye formatsii Sibiri [Oil shale formations of Siberia]. *Geologiya uglenosnykh i goryuchelantsevyykh formatsii Sibiri*. Novosibirsk: SNIIGGiMS. 1987. Pp. 45-49. (In Russ.)
- Kashirtsev V.A. Organicheskaya geokhimiya naftidov vostochno Sibirskoi platformy [Organic geochemistry of naphthydides in the east of the Siberian platform]. Yakutsk: YaF SO RAN Publ. 2003. 159 p. (In Russ.)
- Kashirtsev V.A., Kovalenko E.Yu., Min R.S., Sagachenko T.A. Composition of sulfur and nitrogen-organic compounds of the oil shale of Yakutia. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*. 2011. Vol. 19. Pp. 157-164. (In Russ.)
- Kontorovich A.E., Melenevskii V.N., Ivanova E.N., Fomin A.N. Phenanthrenes, Aromatic Steranes, and Dibenzothiophenes in Jurassic Deposits of the West Siberian Petroleum Province: Implications for Organic Geochemistry. *Geologiya i geofizika = Russian Geology and Geophysics*. 2004. No. 7. Pp. 873-883. (In Russ.)
- Kontorovich A.E., Parfenova T.M., Ivanova E.N. Aromatic biomarker-hydrocarbons and dibenzothiophenes in bitumens of the Kuonamka Formation Northeastern Siberian Platform. *Doklady Earth Sciences*. 2005. V. 402. No. 6. Pp. 804-806. (In Russ.)
- Kontorovich A.E., Savitskiy V.E. Paleogeography of the Siberian platform in the early and middle Cambrian. *Questions of lithology and paleogeography of Siberia. Proc. SNIIGGiMS*. Series: Lithology and paleogeography. Novosibirsk. 1970. Is. 106. Pp. 95-108. (In Russ.)
- Min R.S., Sagachenko T.A., Kashirtsev V.A., Chalaya O.N., Kuchkina A. Yu. Heteroaromatic compounds of bitumenoids from the Cambrian oil shale formation. *Neftekhimiya = Petroleum chemistry*. 2009. V. 49. No. 6. Pp. 469-472.
- Nevolin B.S., Potapov S.V., Gudzenko V.T., Kaminskoi F.V. Cambrian deposits of the domanic type of the east of the Aldan Shield. *Sovetskaya geologiya = Soviet geology*. 1974. No. 3. Pp. 83-94. (In Russ.)
- Parfenova T.M., Bakhturov S.F., Shabanov Yu. Ya. Organic Geochemistry of Oil-Producing Rocks of the Cambrian Kuonamka Formation (Eastern Siberian Platform). *Geologiya i geofizika = Russian Geology and Geophysics*. 2004. No. 7. Pp. 911-923. (In Russ.)
- Parfenova T.M., Kontorovich A.E., Borisova L.S., Melenevskii V.N. Kerogen from the Cambrian Deposits of the Kuonamka Formation (Northeastern Siberian Platform). *Geologiya i geofizika = Russian Geology and Geophysics*. 2010. No. 3. Pp. 357-367. (In Russ.)
- Parfenova T.M., Korovnikov I.V., Melenevskii V.N., Eder V.G. Geochemical preconditions for the oil potential of the Cambrian Leno-Anginsky interfluvium (the southeast of the Siberian platform). *Geologiya nefti i gaza = The geology of oil and gas*. 2009. No. 1. Pp. 87-91. (In Russ.)
- Radke M., Welte D.H., Willsch H. Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: Influences of the organic matter type. *Org. Geochem*. 1986. V. 10. Pp. 51-63.
- Radke M., Willsch H., Leuthaeuser D., Teichmüller M. Aromatic components of coal: relation of distribution pattern to rank. *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1982. V. 46. Pp. 1831-1848.
- Savitskii V.E., Evtushenko V.M., Egorova L.I., Kontorovich A.E., Shabanov Yu. Ya. Cambrian of the Siberian platform (the Yudomo-Olenek type of the section, the Kuonamka sedimentation complex). *Trudy SNIIGGiMS*. Moscow: Nedra. 1972. V. 130. 200 p. (In Russ.)
- Sshou L., Myhr M.B. Sulfur aromatic compounds as maturity parameters. *Org. Geochemistry*. 1988. V. 13. Pp. 61-66.
- Yudovich Ya.E., Belyaev A.A., Ketris M.P. Geokhimiya i rudogenez chernykh slantsev Pai-Khoya [Geochemistry and ore genesis of the black shales of Pai-Khoy]. St. Petersburg: Nauka. 1998. 366 p. (In Russ.)
- Yushkin N.P. Opyt srednemashtabnoi topomineralogii. Paikhoisko-Yuzhnovozemel'skaya mineralogicheskaya provintsiya [Experience of medium-scale topomineralogy. Paikhoisko-Yuzhnovozemel'sky mineralogical province]. Leningrad: Nauka. 1980. 376 p. (In Russ.)

For citation: Parfenova T.M. Geochemistry of Sulfur and Sulfur Compounds of the Cambrian Kuonamka Complex (Eastern Siberian Platform). *Georesursy = Georesources*. 2017. V. 19. No. 1. Pp. 45-51. DOI: <http://doi.org/10.18599/grs.19.1.8>

About the Author

Tatyana M. Parfenova – PhD in Geology and Mineralogy, Senior researcher of the Laboratory of Geochemistry of Oil and Gas, Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

Russia, 630090, Novosibirsk, Ak. Koptug ave., 3

Phone: +7 (383) 333-11-24

e-mail: ParfenovaTM@ipgg.sbras.ru

Manuscript received 9 September 2016; Accepted 2 December 2016;

Published 30 March 2017