

УДК 550.84:543+551.734.5:552.574(234.83):(282.247.118)

ГЕОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВЕРХНЕДЕВОНСКИХ УГЛЕЙ СЕВЕРНОГО ТИМАНА (углепроявление по р. Суле)

Д.А. Бушнев¹, Н.С. Бурдельная¹, С.М. Снигиревский^{2,3}, П.А. Безносков^{1,4},
О.С. Котик¹, Н.В. Пронина⁵, А.А. Гринько⁶

¹Институт геологии им. академика Н.П. Юшкина ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,
167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54, Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет, 199034, Университетская наб., 7—9, Россия

³Ботанический институт им. В.Л. Комарова РАН, 197376, Санкт-Петербург, ул. Попова, 2, Россия

⁴Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008, Казань, ул. Кремлевская, 18, Россия

⁵Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119234, Москва, Ленинские горы, Россия

⁶Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050, Томск, просп. Ленина, 30, Россия

Комплексно исследован состав древнейших углей Тимано-Североуральского региона, приводятся сведения об их углеводородном и микрокомпонентном составе. Показана связь углей с определенными растительными сообществами позднего девона Северного Тимана. В ряде образцов выявлено присутствие микро- и мегаспор и остатков растений, относящихся преимущественно к плауновидным рода *Helenia*; образование гагатов связывается с древесиной археооптерисовых, относимых к роду *Callixylon*. Значения отражательной способности витринита и показателя T_{\max} , а также данные о распределении полициклических биомаркеров и метилфенантронов указывают на невысокий катагенез органического вещества углей. Для битумоида исследованных углей характерно доминирование стеранов и диастер-13(17)-енов состава C_{28} и C_{29} . Идентифицированы дитерпаны: биеран, 16 α (H)-кауран и 16 β (H)-кауран и 16 α (H)-атисан при отсутствии филокладана.

Уголь, углепродуценты, органическая геохимия, углеводороды-биомаркеры, ароматические углеводороды, верхний девон, Северный Тиман

GEOLOGIC AND GEOCHEMICAL FEATURES OF THE UPPER DEVONIAN COALS OF THE NORTH TIMAN (THE SULA RIVER COAL FIELD)

D.A. Bushnev, N.S. Burdel'naya, S.M. Snigirevsky, P.A. Beznosov, O.S. Kotik, N.V. Pronina, A.A. Grin'ko

The composition of the oldest coals of the Timan–northern Urals region has been studied comprehensively, and their hydrocarbon and microcomponent characteristics are given. The relationship between different types of coals and Late Devonian plant communities of the North Timan is revealed. It is also determined that some samples contain microspores, megaspores, and plant remains belonging mainly to the lycopod *Helenia*. The most probable source of jet coals is identified as the wood of the progymnosperm *Callixylon*. The values of vitrinite reflectance and T_{\max} and the data on the distribution of polycyclic biomarkers and methylphenanthrenes indicate the low maturation of the coal organic matter. The coal bitumen investigated here is characterized by the dominance of steranes and diaster-13(17)-enes of compositions C_{28} and C_{29} . The following diterpanes are identified: beyerane, 16 α (H)-kaurane, 16 β (H)-kaurane, and 16 α (H)-atisane. At the same time, phyllocladane is absent.

Coal, coal producers, organic geochemistry, biomarker hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, Upper Devonian, North Timan

ВВЕДЕНИЕ

В геологической летописи нашей планеты древнейшие угли появляются в девонских отложениях. Известно сравнительно небольшое количество маломощных прослоев первых углей, а отсутствие промышленных объемов и невысокие технологические качества, в свою очередь, привели к невысокой заинтересованности в их изучении. Тем не менее проявления девонских углей развиты широко [Volkova, 1994]. Самые древние углистые породы, содержащие растительные остатки (в основном детрит (phytodebris)), были описаны и изучены из пражско-эмских отложений (нижний девон, Нью-Брансуик, Канада) [Kennedy et al., 2013]. Угли среднедевонского возраста известны из Германии, Казахстана, Китая [Song et al., 2017; и др.], США, шт. Иллинойс и др. Среднепозднедевонские угли описаны с о. Мел-

вилл в Арктической Канаде [Goodarzi, Goodbody, 1990]. В России угли среднего девона наиболее известны из отложений в бассейне р. Барзас после публикаций [Залесский, 1915а, 1915б; Снятков, 1915; Ергольская, 1936; и др.]. Детальное обсуждение возраста барзасских углей, природы углеобразующих растений и вопросов их таксономии и номенклатуры было проведено Н.С. Снигиревской [2010]. Среднедевонские угли в России также известны из районов Урала, Северного Тимана, Воронежской области и Алтае-Саянского региона.

Месторождения углей верхнего девона более развиты. Кроме Тимана углистые породы и угли этого возраста встречаются в центральных районах Восточно-Европейской платформы, в многочисленных скважинах на территории Татарстана, в окрестностях Красноярска; широко верхнедевонские угли развиты на арктических островах — Шпицбергене и Медвежьем, в Канадском Арктическом архипелаге (Земля Эллмира, о. Мелвилл), Земле Франца Иосифа [Goodarzi, Goodbody, 1990; Volkova, 1994; Снигиревская, 2010]; на юго-востоке этого архипелага на о. Грэм-Белл имеются интересные с палеоботанической точки зрения гальки девонских углей; на поверхности они не обнажаются и, скорее всего, являются окатанными фрагментами пород, находящихся ниже уровня моря. В низовьях р. Янцзы в Китае верхнедевонские отложения содержат линзы и тонкие прослои углесодержащих пород [Han, 1989]. Отдельные углепроявления и фрагменты углефицированных древесин известны во многих разрезах; недавно они были детально изучены в Бельгии [Prestiani et al., 2010]. Растения, формировавшие первые угли Земли, являлись доминантами первых лесных биоценозов, которые были приурочены к долинам рек, эстуариям и берегам мелких эпиконтинентальных морей [Мейен, 1989; Снигиревский и др., 2017].

Девонские отложения Северного Тимана являются одной из древнейших угленосных формаций мира. Пласты и прослои углей развиты здесь на разных уровнях разреза. Наиболее древние из них имеют эйфель-нижнеживетский возраст. Они впервые были обнаружены А.А. Черновым [1938, 1947] в долине р. Кумушка Белая и изучены А.Е. Первухиной [1940]. Пласты бурых углей (сапромикситов) мощностью до 0.4 м залегают здесь среди глин и кварцевых песчаников травянской свиты. Другие проявления угля были отмечены в кумушкинской (верхний живет—нижний фран), груборучейской (нижний фран), устьбезмошицкой (верхний фран) и покаямской (фамен) [Коссовой, 1963, 1966] свитах. На Северном Тимане в трех районах — Средневолонгском, Песчанском и Сульском [Черепанов и др., 2001] — известны одно месторождение и более десятка проявлений девонских бурых и каменных углей. Накопление и захоронение растительных остатков, по всей видимости, происходило в относительно тиховодных условиях обширной дельтовой равнины — разнообразных заводях, старицах и внутренних лагунах [Безносков и др., 2018]. Основными материнскими растениями северотиманских углей являлись, по нашим данным, плауновидные рода *Helenia*. В составе некоторых углей значительную долю составляют споры растений, встречаются и угли, практически нацело сложенные мега- и микроспорами. Девонские угли Северного Тимана очень разнообразны [Снигиревский и др., 2017].

В настоящей работе представлены результаты геохимических и углепетрографических исследований органического вещества верхнедевонских углей и углистых сланцев, отобранных из разреза, вскрывающегося по р. Сула близ водопада Падун (Северный Тиман).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Содержание органического углерода в породе определялось на экспресс-анализаторе на углерод АН-7529 при предварительном получении нерастворимого в концентрированной соляной кислоте остатка породы (НОП). В качестве стандарта использовалась глюкоза и малоуглеродистая сталь. Данные по $C_{орг}$, полученные при анализе, пересчитывались на исходную породу.

Получение битумоида осуществлялось посредством экстракции пород хлороформом в аппарате Сокслета в течение 40 ч. Для удаления элементной серы в приемник добавлялась губчатая медь. Полученный битумоид подвергался дальнейшему фракционированию. Фракционирование битумоида осуществлялось путем предварительного осаждения асфальтенов *n*-гексаном и последующего их удаления. Полученная мальтеновая фракция разделалась на аполярную (масла) и полярную (смолы) на колонке с оксидом алюминия при элюировании 20 %-м раствором дихлорметана в *n*-гексане и смесью дихлорметан-этанол (1/1) соответственно. Аполярная фракция разделялась на насыщенную и ароматическую на колонке с силикагелем при элюировании *n*-гексаном и бензолом соответственно. Анализ алифатической фракции осуществлялся методами газожидкостной хроматографии (ГЖХ) — для анализа нормальных углеводородов и хромато-масс-спектрометрии (ХМС) — для анализа полициклических биомаркеров (стеранов, гопанов). Состав ароматической фракции исследовали методом ХМС.

Анализ углеводородной фракции битумоидов выполнялся на газовом хроматографе Кристалл-2000М, оснащенный капиллярной колонкой SPB-1 (Supelco) длиной 30 м, внутренним диаметром 0.32 мм, толщина неподвижной фазы составляла 0.25 мкм. Температура термостата колонок программировалась в интервале от 110 до 300 °С со скоростью 5 °С/мин. Температура инжектора составляла 300 °С, температура детектора — 300 °С. В качестве растворителя применяли бензол. Газ-носитель — гелий.

Хромато-масс-спектральный анализ выполнялся на приборе фирмы Shimadzu QP2010 Ultra. Для хроматографического разделения использовалась колонка DB-5 (30 м × 0.25 мм), толщина неподвижной фазы составляла 0.1 мкм. Хроматографирование осуществлялось в режиме программирования температуры от 50 до 300 °С со скоростью 5 °С/мин. Температура инжектора составляла 300 °С, ионного источника — 250 °С. Пробу вводили в режиме деления потока (1:30), объем пробы составлял 1 мкл. Масс-спектрометр — квадрупольный с энергией ионизации 70 эВ.

Для анализа стерановых углеводородов дополнительно была исследована алифатическая фракция битумоида пород методом tandemной хромато-масс-спектрометрии (GC-MS-MS). Анализ проводился на приборе Bruker Scion 436-GC TQ с колонкой HP-1-MS (30 м; 0.25 мм) в режиме линейного программирования температуры (от 75 до 200 °С со скоростью нагрева 5 °С/мин, от 200 до 315 °С со скоростью нагрева 5 °С/мин и выдержкой при 315 °С 15 мин). Сбор и обработка данных производилась с применением программного обеспечения системы MS WorkStation. Вначале методика работы была опробована на стандарте Exxon Mobile. Температура испарителя 350 °С, температура интерфейса 260 °С, температура ионного источника 270 °С. Растворитель — *n*-гексан, объем вводимой пробы 1 мкл, сброс потока 10. Для анализа стеранов состава C₂₇, C₂₈, C₂₉ использовались переходы 372-217, 386-217, 400-217 соответственно.

Выделение керогена проводилось последовательной обработкой концентрированными соляной и плавиковой кислотами. Удаление неорганических компонентов контролировали сжиганием полученного остатка в муфельной печи в течение часа (определением зольности). Температура в печи составляла 1100 °С. Удаление растворимых органических компонентов осуществлялось экстракцией керогена хлороформом. Выделенный кероген был тщательно высушен.

Пиролиз по методу Rock-Eval был проведен в лаборатории геохимии пластовых нефтей ОАО «ТомскНИПИнефть» Р.С. Кашаповым с использованием прибора Rock-Eval 6 Turbo.

Элементный анализ керогена был проведен в Институте биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН ведущим инженером-химиком Е.А. Тумановой с помощью элементного анализатора EA 1110 (CHNS-O) CE Instruments.

Углететрографические исследования проводились в Институте геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (г. Сыктывкар) на микроскопе MeF-2 и Nikon Eclipse E400Pol, а также в лаборатории угля кафедры геологии и геохимии горючих ископаемых геологического факультета МГУ (г. Москва) на установке QD1302 (CraicTechnologies) согласно [ГОСТ Р 55663-2013; ГОСТ Р 55662-2013; ГОСТ Р 55659-2013]. Были исследованы шлифы (в проходящем свете) и аншлифы в простом белом и ультрафиолетовом (УФ) свете. Замеры показателя отражения витринита (*RV*, %) производились согласно [ГОСТ Р 55659-2013; ISO 7404-5..., 2009] в масле с объективом $\times 50$ и эталоном Yttrium-Aluminium (*RV* = 0.905 %).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Особенности геологии района работ и его угленосности. Согласно данным геологической съемки [Шляхова, Шляхов, 1974], в долине р. Сула ниже Сульского водопада вскрывается разрез кумушкинской, выучейской, груборучейской и рассохинской свит (рис. 1). Последние две рассматриваются нами как нижняя часть верхнедевонского комплекса дельтовых отложений, внутри которого выделение местных стратонев ранга свит сильно затруднено [Безносов и др., 2018]. В этой связи расчленение разреза было произведено с использованием региональных биостратиграфических подразделений в ранге горизонтов. Интервал, содержащий исследуемые углистые прослои, на основании его положения в разрезе и встреченных здесь комплексов позвоночных сопоставляется с нижней частью устьярегского (саргаевского) горизонта нижнефранского подъяруса верхнего девона [Зональная стратиграфия..., 2006]. Одновозрастные отложения, развитые южнее, в северной части Среднего Тимана (бассейн р. Цильма), представлены паладинской свитой, сформировавшейся в прибрежно-континентальных условиях. Ее породы, представленные преимущественно мелкозернистыми песчаниками и алевролитами, содержат лишь редкие углефицированные остатки растений и растительный детрит [Тельнова, Шумилов, 2021]. Еще южнее, в бассейне р. Печорская Пижма и на Южном Тимане они сменяются мелководно-морскими глинистыми и глинисто-карбонатными отложениями устьярегской свиты, которые лишены признаков угленосности и содержат обильную фауну морских беспозвоночных [Цыганко, 2006]. К северу от исследованного района, на п-ове Канин в саргаевское время установлен перерыв в осадконакоплении [Безносов и др., 2019].

На Северном Тимане отложения устьярегского (саргаевского) горизонта, рассматривавшиеся ранее в объеме груборучейской свиты, представлены главным образом обломочными породами [Черепанов и др., 2001; Пармузин и др., 2015]. Обнаженность их плохая, в районе Сульского водопада вскрывается один из наиболее полных их разрезов, сложенный преимущественно песчаниками (см. рис. 1, в). Среди них преобладают песчаники зеленовато-серые косо- и горизонтальнослоистые разнозернистые,

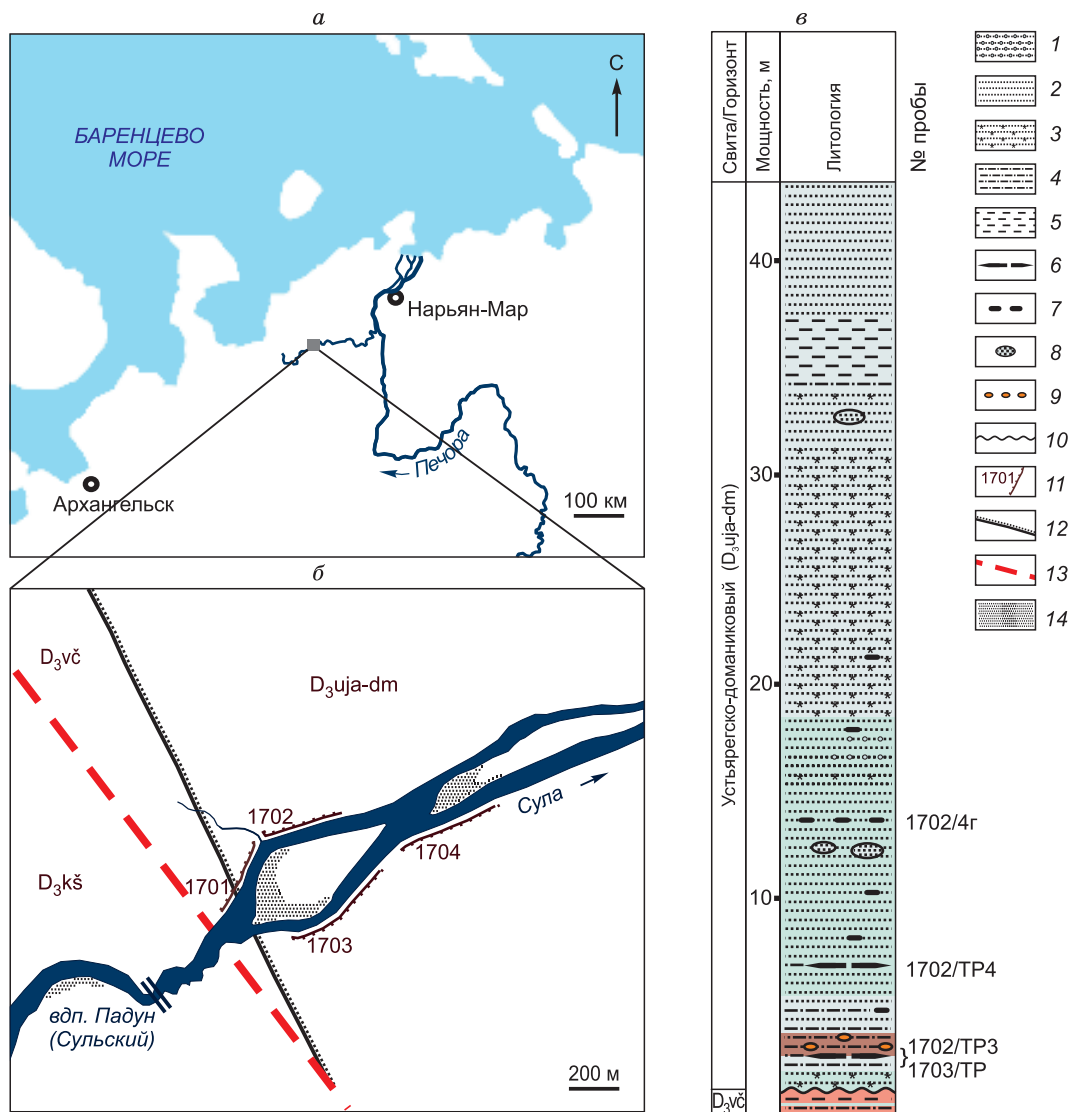


Рис. 1. Географическое и геологическое положение района исследования:

a — схематическая карта северо-запада России; *б* — геологическая схема района водопада Паду́н (Сульский водопад); *в* — обобщенный разрез франкских терригенных отложений, вскрытых на берегах реки ниже Сульского водопада.

1 — конгломерат; 2 — кварцевый песчаник; 3 — полимиктовый песчаник; 4 — алевролит; 5 — аргиллит; 6 — уголь; 7 — линзы углей (гагата); 8 — караваяобразные песчаные конкреции; 9 — конкреции сидерита; 10 — эрозионная поверхность; 11 — естественные выходы девонских пород и номера обнажений; 12 — синхронная стратиграфическая граница; 13 — разлом; 14 — современные аллювиальные отложения.

преимущественно кварцевые в нижней части разреза и полимиктовые в верхней. На поверхностях напластования местами фиксируются знаки ряби, следы волочения и течений, также встречаются гальки глинистых пород. В некоторых слоях отмечены седиментационные подводно-оползневые складки, к которым часто приурочены линзовидные прослои бесструктурных углей типа гагата. В разрезе на разных уровнях встречаются разнообразные по составу конкреции (небольшие округлые пиритовые, сидеритовые и крупные караваяобразные песчаные). Органогенные остатки представлены редкими, часто фрагментированными и окатанными костями рыб, среди которых преобладают пластины *Asterolepis radiata* Roh., *Bothriolepis* cf. *celullosa* Pander и чешуи *Glyptolepis* sp., а также углефицированными частями растений и растительным детритом. Кроме песчаников в разрезе присутствуют редкие пропластки алевролитов темно-серых тонкоплитчатых с отпечатками растений и аргиллитов серо-бурых комковатых со скорлупчатой и мелкооскольчатой отдельностью.

Прослои углей зафиксированы в нижней части изученного разреза. Они имеют линзовидную форму, с максимальной мощностью отдельных прослоев до 0.2 м. Порода характеризуется темной окраской от серовато-коричневого до почти черного цвета, слабовыраженной трещиноватостью и тонкой гори-

зонтальной слоистостью. Местами углистые породы вторично ожелезнены по трещинам. Изредка в них встречаются остатки рыб, среди которых определены *Bothriolepis* sp. и *Sarcopterygii* gen. indet. Наряду с углями в разрезе отмечены прослои углистых алевролитов и небольшие линзы гагата.

Перечисленные выше литологические особенности показывают, что формирование осадков происходило в мелководных прибрежно-морских условиях вблизи устья крупной реки, поставившей в бассейн обильный песчаный материал. Отсутствие остатков морских организмов косвенно свидетельствует о пресном составе вод части бассейна. Гидродинамическая активность, создававшаяся течениями, периодически сменялась на относительно спокойные условия накопления осадков. Их наступление может быть объяснено развитием аккумулятивных форм рельефа (например, баровых тел), обособлявших прибрежную зону от остальной части бассейна. В такие периоды в застойных зонах происходило накопление массы отмерших растительных остатков, сносимых с близлежащей суши. Отложения дельты периодически подвергались инвазиям морских вод, благодаря чему возникали кратковременные условия прибрежно-морского осадконакопления.

Растительные остатки в изученном разрезе имеют в основном плохую сохранность и представлены преимущественно фрагментами листьев и ветвей археоптерисовых. В прослоях углистых пород, наоборот, встречены многочисленные тонкие побеги травянистого плауновидного растения *Helenia karakubensis* (Schmalhausen, 1894), Snigirevskaya, 1987, имеющие относительно хорошую сохранность. Перечисленные группы фитофоссилий относятся к двум разным растительным группировкам. Антракофильное сообщество плауновидных растений представлено хелениями, которые обитали в мелководных бассейнах озерно-болотного или старичного типа. Они вели полуводный образ жизни, образуя густые заросли. Другой тип сообщества древних растений на изученной территории — археоптерисовые леса, произраставшие на определенном удалении от морского берега. На это указывает плохая в основном сохранность остатков растений, обусловленная, скорее всего, сравнительно длительной их транспортировкой. Хорошо сохранились лишь фрагменты древесины археоптерисов, относимые к роду *Callixylon*. Местами они образовывали небольшие скопления в прибрежной зоне на дне морского водоема, создавая небольшие линзы матовых углей и гагата. Фрагменты древесины, не попавшие в скопления, избежали полной углефикации, благодаря чему сохранилась анатомическая структура проводящих тканей, позволяющая изучить анатомические особенности древесины [Lyubarova, Snigirevsky, 2020]. В изученных образцах древесины обнаружены скопления фрамбоидального пирита, которые обычно образуются на стадии диагенеза, во время осадконакопления в местах разложения ОВ вследствие бактериальной сульфатредукции [Астафьева и др., 2005].

Таким образом, угли из разреза на р. Сула относятся к двум генетическим типам. К первому типу относятся углистые сланцы и высокозольные угли, сформировавшиеся в условиях мелких закрытых лагун, располагавшихся на приморской равнине. Второй тип представлен углефицированной древесиной и бесструктурными углями (гагатами), захоронявшимися в виде небольших скоплений растительных остатков в сублиторальной зоне морского бассейна.

Углепетрография

Углепетрографические исследования ОВ высокоуглеродистых отложений применяются многими специалистами для определения типа ОВ и уровня его катагенетической преобразованности [Конторович и др., 1967; Tissot, Welte, 1984; Петрологический атлас..., 2006; Голицын и др., 2012; Petersen et al., 2013; Pickel et al., 2017; Фомин, 2019; Hackley et al., 2020].

Рассматриваемые в данном исследовании породы представляют собой угли и углистые сланцы. ОВ состоит из микрокомпонентов двух основных групп: витринита и липтинита.

Витринитовые компоненты слагают основную массу вещества гагата, представленную коллотелинитом (Vt_{cl}) и реже телинитом (Vt_t). Витринитовое вещество в сланцеподобных породах равномерно распространено по напластованию в виде тонких слоев (часто пористых либо с трещинами), прожилков и линз (рис. 2).

Вторые по распространению микрокомпоненты относятся к спориниту, за исключением обр. 1702/ТР4, где споринита по содержанию немного больше витринита. Он хорошо диагностируется при исследовании в проходящем, отраженном и УФ-свете и представлен мелкими и крупными спорами и целыми спорангиями. Часто эти компоненты образуют целые прослои (см. рис. 2, L_{sp}).

В породах также присутствуют редкие кутикулы (L_k), бесструктурное вещество битуминита (L_{bit}), альгинит и большое количество обломков липтодетринита (L_{det}). В образце гагата (1702/4г) в порах также имеется резинитоподобное вещество (см. рис. 2, L_r). При катагенетическом преобразовании из липтинитовых мацералов образовывались битуминозные компоненты, которые пропитывают всю породу и хорошо диагностируются в УФ-свете (см. рис. 2, Bit). Единично (реже до 5—7 %) встречаются фюзинит и инертдетринит, относящиеся к группе инертинита.

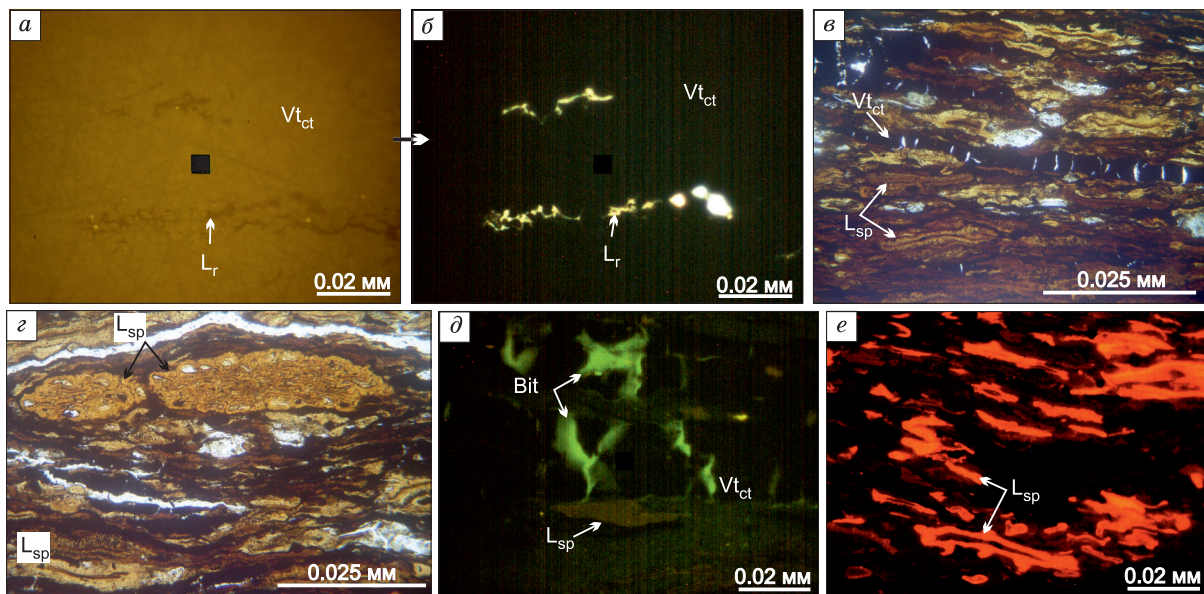


Рис. 2. Микрофотографии компонентов ОВ в исследуемых образцах:

a — отраженный свет, $\times 50$; *b*, *d*, *e* — отраженный ультрафиолетовый свет, $\times 50$; *c* — проходящий свет, $\times 50$; Микрокомпоненты: Vt — группа витринита (Vt_{ct} — коллотелинит), L — группа липтинита (L_{sp} — споринит, L_r — резинитоподобное вещество); Bit — битум.

Замеры показателя отражения осуществлялись по бесструктурным витринитовым компонентам. В образце гагата измерения R_V проводились по коллотелиниту и составили 0.47 %. В остальных образцах измерения показателя отражения были выполнены по распространенным повсеместно в породе витринитовым прослоям с однородными участками. Измеренные значения отражательной способности R_V составляют 0.45—0.55 %, которые соответствуют катагенетической преобразованности ОВ градаций ПК₃—МК₁. Появление новообразованных жидких битуминозных продуктов в породе (см. рис. 2, *e*), свидетельствует о начавшейся генерации и хорошо согласуется со стадией МК₁.

Данные элементного анализа, изотопный состав углерода

Результаты элементного анализа позволяют подтвердить выявленную углететрографическими исследованиями аналогичность ОВ образцов углистых сланцев 1703/ТР, 1702/ТР3, 1702/ТР4 и их отличие от обр. гагата 1702/4г (таблица). Для последнего, существенно витринитового по составу образца угля характерно более низкое соотношение Н/С и повышенная величина отношения О/С. Несмотря на вариативность данных элементного анализа, все четыре исследованных образца содержат кероген III типа.

Диапазон изменения изотопного состава углерода $\delta^{13}C$ углей варьирует от -25.9 до -24.2 ‰, что является характерным для ископаемых углей [Галимов, 1973] и указывает на происхождение ОВ из высшей наземной растительности [Конторович и др., 1985, 1986]. Наиболее обогащен тяжелым изотопом ^{13}C образец гагата 1702/4г (см. таблицу).

Данные пиролиза Rock-Eval

Значения величины T_{max} для изученных образцов 1703/ТР, 1702/ТР3, 1702/ТР4 практически не отличаются друг от друга (см. таблицу). Максимальный выход углеводородов достигается при нагреве образцов до температуры 425—427 °С, что является признаком невысокой стадии преобразования ОВ, а в случае углистого вещества позволяет отнести породы к бурогольной стадии. Обогащенность ОВ породы водородом может быть оценена по величине НI. Значение НI максимально в случае образца 1702/ТР4, здесь органическое вещество образует до 318 мг УВ/г $C_{орг}$ породы. ОВ всех изученных проб слабоокислено, о чем свидетельствуют умеренно повышенные значения кислородного индекса (см. таблицу). ОВ образцов 1702/ТР3 и 1702/ТР4 может быть определено как кероген III типа, способный в благоприятных условиях произвести некоторое количество газообразных углеводородов. НI образца 1702/4г значительно ниже остальных, при таком же ОI, T_{max} обр. 1702/4г незначительно выше, чем у более обогащенных водородом образцов.

Геохимическая характеристика верхнедевонских углей Северного Тимана

Параметр	1702/4г	1702/TP3	1702/TP4	1703/TP
	Гагар	Углистый сланец		
$C_{орг}$, %	63.1	20.3	26.9	39.4
RV , %	0.47	0.52	0.55	0.45
$\delta^{13}C$, ‰	-24.2	-25.1	-25.9	-25.3
Битуминологические данные				
ХБА, %	0.21	0.22	0.28	0.29
$\beta_{ХБ}$, %	0.33	1.38	1.04	0.74
Данные Rock-Eval				
ТОС, %	71.3	20.0	18.5	41.1
T_{max} , °C	427	425	425	422
S2, мг УВ/г породы	36.2	32.1	59.0	161.3
HI, мг УВ/г $C_{орг}$	51	161	318	393
OI, мг УВ/г $C_{орг}$	25	25	26	18
Элементный состав				
C, %	69.2	68.7	70.5	70.6
H	3.8	5.6	6.1	5.4
N	0.75	0.97	1.13	1.11
O	21.1	16.8	17.1	18.7
O/C	0.23	0.19	0.18	0.20
H/C	0.67	0.99	1.05	0.93
<i>n</i>- и изо-алканы				
P_{aq}	1.00	0.71	0.77	0.51
P_{wax}	0.18	0.49	0.49	0.61
Pr/Ph	3.42	7.09	7.43	8.65
Полициклические биомаркеры				
Соотношение сумм всех стеранов, по данным GC-MS-MS				
C_{27}	7	5	10	—
C_{28}	27	36	44	—
C_{29}	58	49	40	—
Соотношение <i>aaa</i> 20R стеранов, по данным GC-MS-MS				
C_{27}	7	6	13	—
C_{28}	32	40	47	—
C_{29}	61	55	41	—
Соотношение <i>aaa</i> 20R стеранов, по данным GC-MS, по пону 217				
C_{27}	7	9	16	8
C_{28}	33	41	50	61
C_{29}	60	49	34	31
Тритерпановые углеводороды				
$\beta\alpha$, % C_{30} моретан	26	40	38	39
$22S/(22S + R) C_{31}$	0.44	0.24	0.27	0.24
$\alpha\beta:\beta\alpha:\beta\beta C_{30}$	66:23:11	46:31:23	46:29:25	43:28:29
Ароматические углеводороды				
MPI-1	0.36	0.12	0.27	0.11
MPI-2	0.55	0.15	0.40	0.14
MNR	0.40	0.45	0.46	0.39
DMR	0.47	0.63	0.71	0.50
R^o , %	0.58	0.44	0.53	0.44

Примечание. $P_{aq} = (C_{23} + C_{25}) / (C_{23} + C_{25} + C_{29} + C_{31})$, $P_{wax} = (C_{27} + C_{29} + C_{31}) / (C_{23} + C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31})$, MPI-1 = $1.5 \times (2-MP + 3-MP) / (P + 1-MP + 9-MP)$, MPI-2 = $3 \times 2-MP / (P + 1-MP + 9-MP)$, MNR = $2-MN / 1-MN$, DMR = $(2,6-DMN + 2,7-DMN) / 1,5-DMN$, $R^o = 0.6 \times MPI-1 + 0.37$ [Radke et al., 1982].

Распределение *n*-алканов и изопреноидов

Распределение ациклических углеводородов в изученных пробах несколько отличается друг от друга (рис. 3). Для битумоидов 1702/ТР3 и 1702/ТР4 характерно доминирование углеводородов нормального строения в высокомолекулярной области. Для 1702/ТР3 это C_{23} , C_{25} , C_{27} и C_{29} , для 1702/ТР4 это преимущественно C_{25} и C_{27} . Считается, что отдельные нечетные *n*-алканы отражают вклад в состав исходного ОБ различных групп продуцентов. Если углеводороды состава C_{27} , C_{29} , C_{31} типичны для остатков наземной растительности [Zheng et al., 2007], то *n*-алканы состава C_{23} , C_{25} рассматриваются как маркеры водной растительности: водорослей, погруженных макрофитов [Ficken et al., 2000]. В нашем случае *Callixylon* представляет высшую наземную растительность, а *Helenia* — водную.

Для образцов битумоидов 1702/ТР3 и 1702/ТР4 значения и соотношения коэффициентов P_{aq} и P_{wax} близки, как близко и их соотношение. P_{aq} при этом несколько превосходит P_{wax} , что может рассматриваться как признак заметного вклада водной растительности в состав ископаемого ОБ. Для образца 1703/ТР распределение ациклических углеводородов несколько отлично. В этом образце фиксируются меньшие концентрации высокомолекулярных *n*-алканов по сравнению с углеводородами состава C_{14} — C_{18} . Значения коэффициентов P_{aq} и P_{wax} в битумоиде отличаются, здесь P_{wax} заметно больше, а P_{aq} — ниже. В этом битумоиде несколько выше относительное содержание нечетных углеводородов C_{15} — C_{19} (см. таблицу). Происхождение последних связано с попаданием в осадок остатков фитопланктона [Hunt, 1995].

Распределение *n*-алканов в обр. 1702/4г резко отличается от первых трех образцов и характеризуется «узким» мономодальным распределением с максимумом в области *n*- C_{15} . Подобное распределение наблюдалось ранее в гагате, обнаруженном в девонских отложениях из обнажения среднего течения р. Цильма на Среднем Тимане [Шумилов, 2015]. Предположительно исходным материалом для гагати-зации послужили остатки археоптерисовых деревьев. Повышенное содержание короткоцепочечных *n*-алканов может указывать на микробиальный источник, а также на формирование угольной органической массы, представленной преобразованными лигниноцеллюлозными фрагментами, в составе которых отсутствуют воски [Ghosh et al., 2022]. Это хорошо согласуется с данными Rock-Eval пиролиза. Повышенное содержание таких структур приводит к снижению показателя водородного индекса (HI).

Важнейший и широко используемый геохимический показатель, основанный на данных о распределении ациклических углеводородов, это величина отношения пристан/фитан (Pr/Ph). В образцах 1703/ТР, 1702/ТР3 и 1702/ТР4 его величина довольно значительная — 7.1—8.6, а в обр. 1702/4г его значение существенно ниже — 3.4 (см. таблицу). Значения величины отношения Pr/Ph выше 3 свидетельствуют о формировании осадка в окислительных обстановках при поступлении значительного количества терригенного материала [Peters et al., 2005]. При этом для углей типично изменение величины показателя Pr/Ph в зависимости от катагенеза [Radke et al., 1980; Diessel, 1992]. Максимальные значения Pr/Ph свойственны углям с показателем отражательной способности *RV* в интервале 0.50—1.12 %.

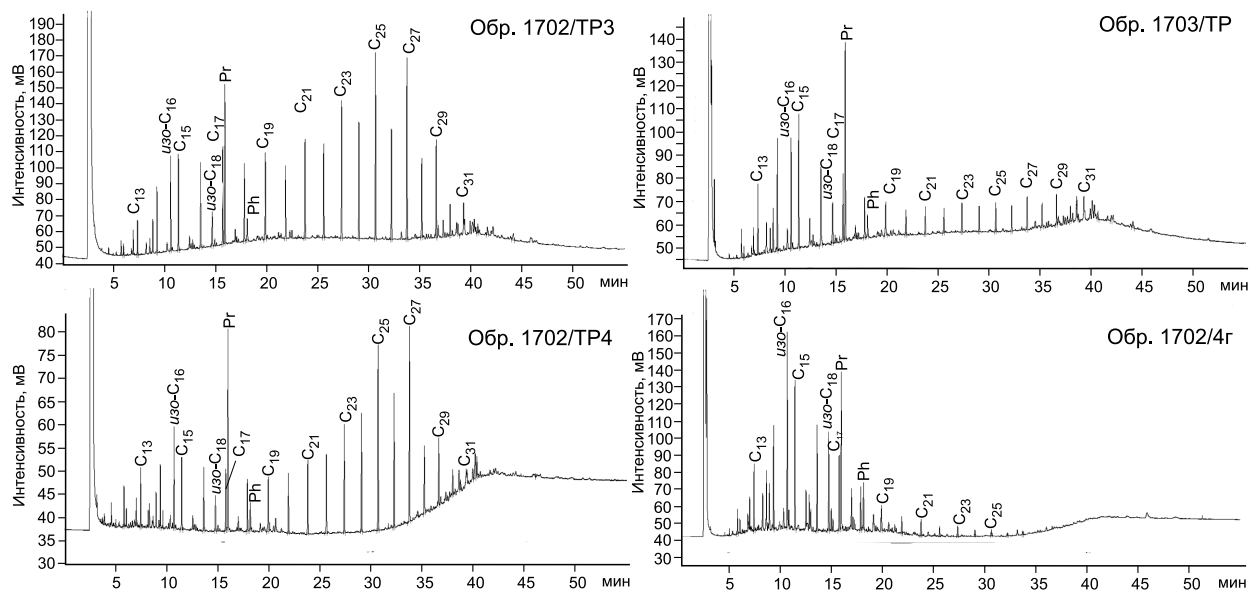


Рис. 3. Распределение *n*- и *изо*-алканов в битумоидах исследуемых образцов.

Pr — пристан, Ph — фитан, $C_{\text{число}}$ — *n*-алканы.

Состав полициклических биомаркеров

Распределение стерановых углеводородов в битумоидах девонских углистых отложений из разреза р. Сула было изучено методами GC-MS и GC-MS/MS. Построение масс-хроматограмм по 217 фрагментарному иону не позволило получить полную информацию о составе стеранов. В исследуемых фракциях были идентифицированы $\alpha\alpha\alpha$ 20R стераны состава C_{27} — C_{29} (см. таблицу). Более надежные результаты были получены методом тандемной масс-спектрометрии. Построение масс-хроматограмм по переходам 372-217, 386-217 и 400-217 позволило с высокой степенью достоверности изучить молекулярно-массовое распределение изомеров и диастереомеров стеранов состава C_{27} — C_{29} (см. таблицу).

Распределение стерановых углеводородов состава C_{27} — C_{29} используется в качестве маркера состава биопродуктов [Huang, Meinschein, 1979; Петров, 1984; Peters et al., 2005]. Известно, что ОВ, продуцируемое морским фитопланктоном, дает преимущественно стераны состава C_{27} , гумусовое ОВ продуцирует стераны состава C_{29} . Так, например, исследованные ранее угли из пермских отложений Печорского бассейна содержат битумоид, в нем резко доминируют стераны состава C_{29} [Бушнев и др., 2016]. Отличием изученных сейчас углесодержащих пород позднего девона Тимана от печорских углей является высокая концентрация стерана состава C_{28} (см. таблицу, рис. 4). Для ряда древних морских отложений, не содержащих остатков высшей растительности, также характерны повышенные концентрации этилхолестана (C_{29}). Высокие концентрации этилхолестанов оказываются типичны и для ряда древних нефтематеринских толщ и соответствующих им нефтей [Конторович и др., 1999; Каширцев и др., 1999]. Например, они найдены в докембрийских нефтях Сибирской и Аравийской платформ [Каширцев и др., 2015].

Высокие концентрации эргостана обычно связывают с присутствием в составе ископаемого органического вещества остатков озерной растительности [Huang, Meinschein, 1979; Zhang et al., 2020]. Распределение регулярных стеранов с высокими концентрациями стерана состава C_{28} ранее отмечено в кеннелевых, содержащих большое количество спор высших растений, углях о. Мелвилл [Fowler et al., 1991] (средний и верхний девон, Арктическая Канада). Здесь доля стерана состава C_{28} растет с возрастанием доли споринита в углях [Fowler et al., 1991]. Повышенные концентрации эргостана свойственны верхнекарбонным битуминозным углям Польского бассейна Люблин [Gola et al., 2013].

Другой особенностью распределения стерановых углеводородов изучаемых отложений является наличие высоких концентраций перегруппированных соединений (рис. 5). Для стеранов C_{27} — C_{29} в образцах 1702/TP3 и 1702/TP4 концентрации 13β , 17α (20R и 20S) соединений превосходят концентрации $\alpha\beta\beta$ регулярных стеранов и лишь немногим уступают по концентрации $\alpha\alpha\alpha$ 20R (биологическому) стерану. В несколько более термически преобразованном обр. 1702/4г пики диастеранов превосходят пики регулярных стеранов.

Фракция алифатических углеводородов исследуемых битумоидов содержит также высокие концентрации диастер-13(17)-енов (см. рис. 5).

Непредельные углеводороды стеранового ряда являются промежуточными соединениями между природными стеролами и стеранами ископаемого органического вещества. Идентификация диастер-13(17)-енов алифатической фракции битумоида основана на данных [Peakman, Maxwell, 1988] о порядке элюирования диастереомеров диастеренов и на данных [Peakman et al., 1988] о масс-спектральных особенностях этих соединений. Как и регулярные стераны, диастер-13(17)-ены преимущественно представлены углеводородами состава C_{28} и C_{29} , концентрация диахолест-13(17)-енов незначительная. Количественное определение соотношения диастер-13(17)-енов C_{27} — C_{29} затруднено из-за соэлюирования.

Распределение терпанов

В образце 1702/TP3 фиксируются заметные концентрации тетрациклических дитерпанов (рис. 6). Анализ опубликованных данных [Noble et al., 1985a; Sheng et al., 1992; Peters et al., 2005; Song et al., 2017] позволяет идентифицировать биеран, 16α (H)-кауран и 16β (H)-кауран, 16α (H)-атисан. В пользу этого свидетельствуют результаты сравнительного анализа масс-спектров кауранов и филокладанов [Sheng et al., 1992], порядок элюирования и относительные времена удерживания [Noble et al., 1985a]. Филокладаны в достаточной для идентификации концентрации в пробах тиманских углей с р. Сула отсутствуют.

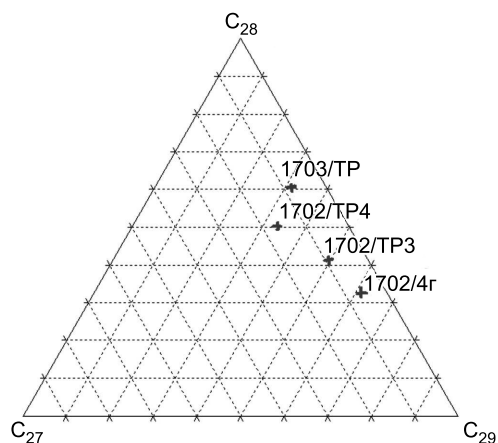


Рис. 4. Треугольная диаграмма распределения $\alpha\beta\beta$ C_{27} — C_{29} стеранов.

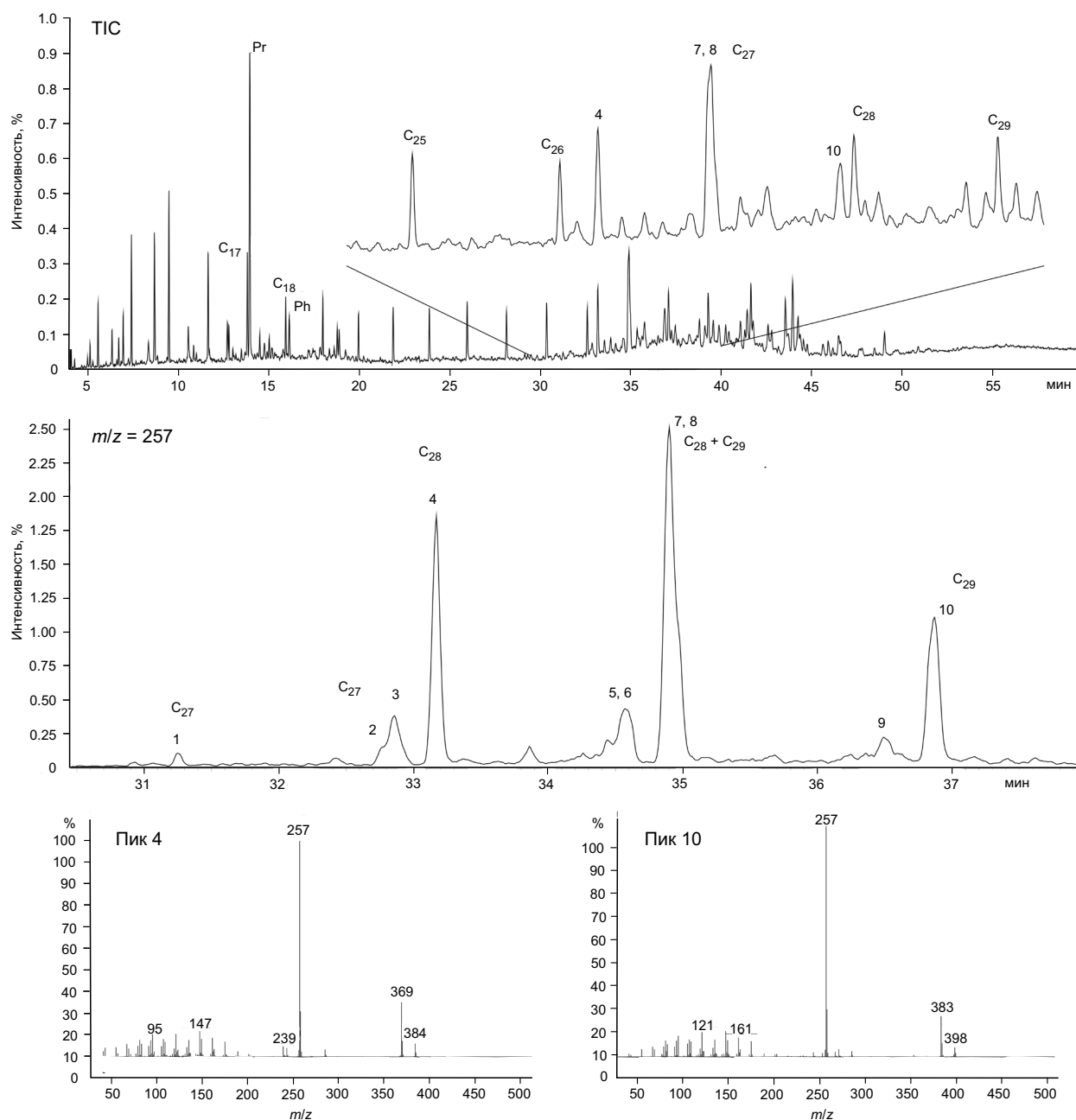


Рис. 5. Масс-фрагментограммы алифатической фракции битумоида, построенные по ТИС и характеристическому иону диастер-13(17)-нов с $m/z = 257$ соответственно.

Номера пиков: 1 — 20S-10 α -24-диахолест-13(17)-ен, 2 — 20R-10 α -24-диахолест-13(17)-ен, 3 — 20S-10 β -24-метилдиахолест-13(17)-ен, 4 — 20S-10 α -24-метилдиахолест-13(17)-ен, 5 — 20R-10 β -24-метилдиахолест-13(17)-ен, 6 — 20S-10 β -24-этилдиахолест-13(17)-ен, 7 — 20R-10 α -24-метилдиахолест-13(17)-ен, 8 — 20S-10 α -24-этилдиахолест-13(17)-ен, 9 — 20R-10 β -24-этилдиахолест-13(17)-ен, 10 — 20R-10 α -24-этилдиахолест-13(17)-ен.

В Китайских углях среднедевонского возраста бассейна Хефенд [Song et al., 2017], а также бассейна Лукуань [Sheng et al., 1992] были идентифицированы только углеводороды рядов каурана и биерана. Ранее [Schulze, Michaelis, 1990; Romero-Sarmiento et al., 2011] филокладан был идентифицирован в пробах каменноугольных углей Германии и Шотландии соответственно и широко распространен в углях более молодого возраста [Noble et al., 1985b]. Таким образом, обнаруженные нами тетрациклические дитерпаны близки по индивидуальному составу изомеров к среднедевонским углям и отсутствием филокладана принципиально отличаются от более молодых углей каменноугольного возраста, идентифицированных в многочисленных пробах разных разрезов. Ряд дитерпановых углеводородов ранее был определен в девонском барзассите Кузбасса [Каширцев и др., 2010].

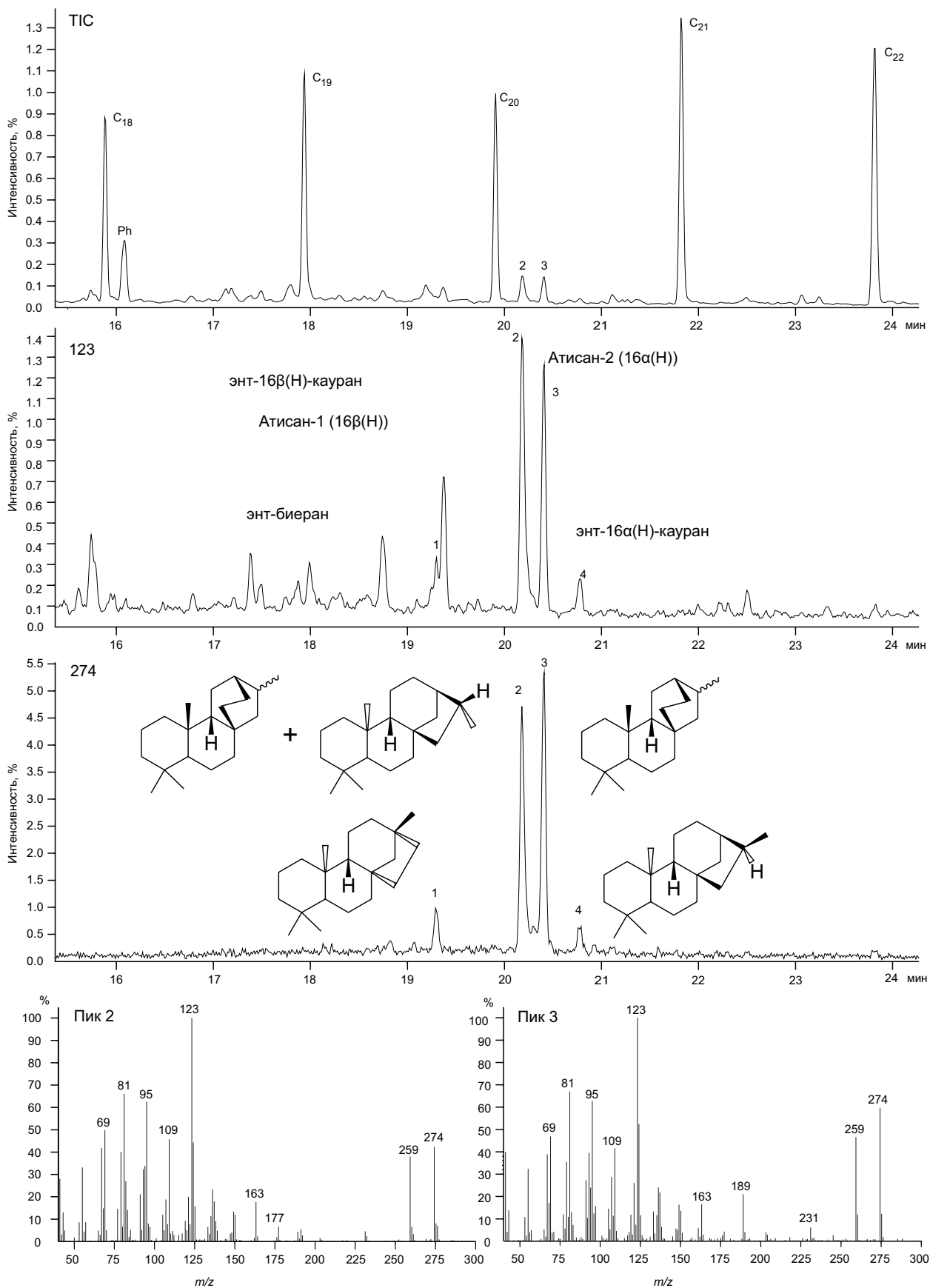


Рис. 6. Масс-фрагментограммы, построенные по ТИС и характеристическим ионам с $m/z = 123$ и $m/z = 274$, типичным для дитерпеновых углеводородов.

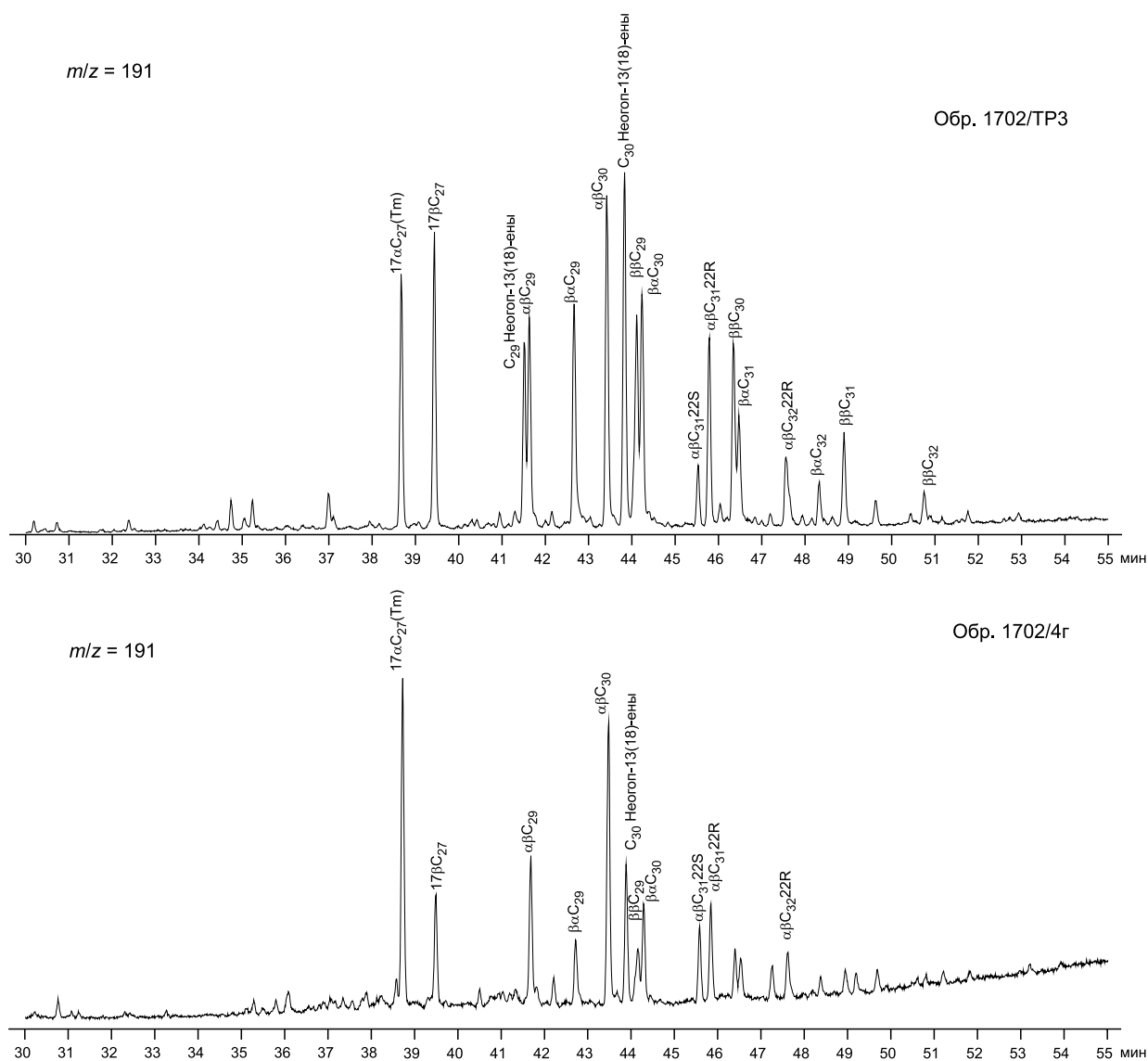


Рис. 7. Распределение трициклических терпанов и углеводородов ряда гопана по иону с $m/z = 191$.

Распределение углеводородов ряда гопана ($m/z = 191$) в составе алифатических фракций изученных битумоидов принципиально не отличается от других ранее изученных объектов, находящихся на невысоких стадиях преобразования ОБ, например, от углей Интинского месторождения [Бушнев и др., 2016]. Здесь присутствуют гопаны, имеющие $\beta\beta$, $\beta\alpha$ и $\alpha\beta$ конфигурацию (рис. 7). Гопаны, имеющие $\beta\beta$ конфигурацию, называются биологическими, их наличие характерно для незрелого ОБ. Например, их много в битумоиде юрских горючих сланцев [Бушнев, Лыньков, 2002]. Также битумоид углистых пород девона содержит высокие концентрации моретана, а величина отношения $22S/(S+R)$ далека от равновесной величины (см. таблицу). Кроме насыщенных углеводородов алифатической фракция битумоида содержит и непредельные углеводороды со структурой гопана. Как и в битумоиде интинского угля здесь идентифицируются неопол-13(18)-ены состава C_{29} и C_{30} (см. рис. 7). Показатели зрелости, рассчитанные по составу гопановых углеводородов, как и данные по стеранам и пиролизу Rock-Eval, свидетельствуют о несколько более высокой преобразованности ОБ из обр. 1702/4г по сравнению с 1703/ТР, 1702/ТР3 и 1702/ТР4.

Ароматические углеводороды битумоида

Ароматическая фракция составляет существенную часть всех исследуемых битумоидов. На ее долю приходится от 27 до 38 % от исходного хлороформенного битумоида. Как правило, ароматизация

является доминирующим химическим процессом при углефикации ОВ [Teichmüller, Teichmüller, 1968]. С другой стороны, молекулярный состав органической массы углей определяется доминированием микрокомпонентов (мацералов) в его составе. Так, высокое содержание ароматических структур в углях связывают с повышенным содержанием витринитовых компонентов [Ghosh et al., 2022].

Исследования по составу полиароматических УВ рассеянного органического вещества разного генетического типа на примере битумоидов из морских отложений верхнеюрских толщ Западной Сибири и среднеюрских отложений Сибирской платформы показали прямую связь его с природой. Так, гумусовое ОВ обогащено УВ ряда антрацена и полиароматикой относительно сапропелевого ОВ, что вполне объясняется спецификой структур-предшественников данных соединений [Конторович и др., 1973].

Основной набор ароматических соединений одинаков для всех образцов и представлен метил- и полиметилнафталинами, фенантреном и его метилпроизводными, пиреном, 1-метилпиреном и диметилзамещенными производными пирена, флуорантеном, метилдибензофуранами, а также хризеном и его метилпроизводными и бензо[а]антраценом (рис. 8).

Идентификация соединений производилась на основе их масс-спектров и времен удерживаний [Romero-Sarmiento et al., 2011; Fabianska et al., 2013]. Наблюдаются некоторые вариации в содержании ароматических компонентов среди образцов, максимальные концентрации приходятся на фенантрен и 1-метилпирен, остальные углеводороды присутствуют в меньших количествах. Наиболее значимые отличия характерны для обр. 1702/4г, где содержание пирена, метил- и диметилпиренов, флуорантена, хризена и бензо[а]антрацена существенно выше, чем в остальных пробах. Для проб 1703/ТР, 1702/ТР3 и 1702/ТР4 типично преобладание би- и трициклических ароматических соединений, тогда как в обр. 1702/4г доминируют преимущественно полиароматические (три- и тетрациклические) углеводороды. Полученные результаты по составу ароматических компонентов хорошо согласуются с углепетрографическими данными, где витринит составляет основную массу вещества гагата (обр. 1702/4г).

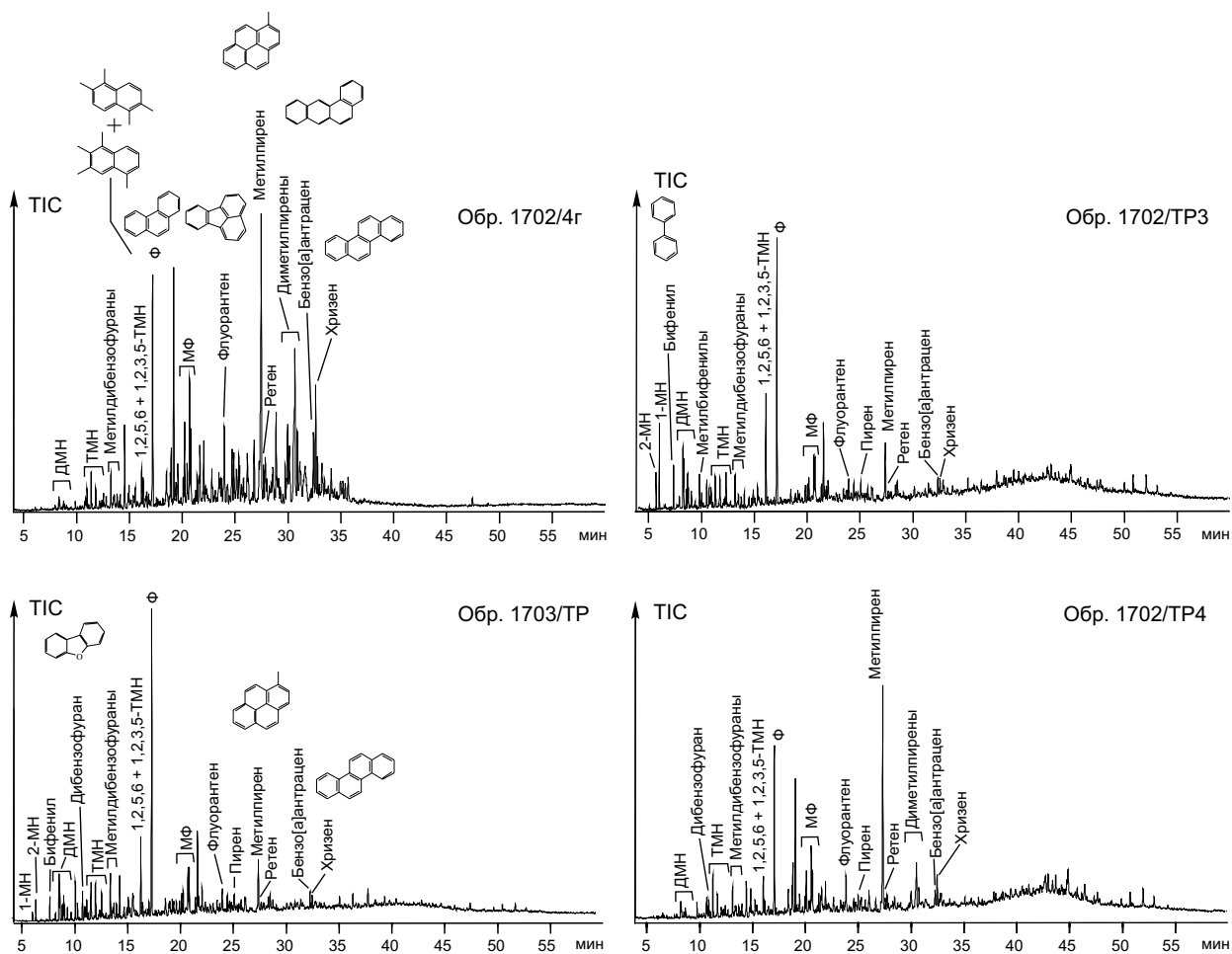


Рис. 8. Масс-хроматограммы ароматической фракции битумоидов исследованных углистых пород, построенные по общему ионному току.

Качественный состав метилзамещенных нафталинов одинаков для всех проб (рис. 9). В пробах 1702/ТРЗ и 1702/4г снижается содержание метил- и диметилнафталинов, возрастает относительное содержание три- и тетраметилнафталинов. Предполагается, что метилпроизводные нафталина являются продуктами деградации природных терпеноидов, каротиноидов, а также циклических сесквитерпеноидов, присутствующих в значительных концентрациях в составе исходной биомассы высших растений [Simoneit, 1985; Püttman, Villar, 1987; Armstroff et al., 2006]. Данные соединения широко распространены в экстрактах углей, осадочных отложений, современных осадках и нефтях различных возрастов [Tissot, Welte, 1984]. Среди метилзамещенных нафталинов в пробах 1702/ТРЗ и 1703/ТР резко выделяется пик, типичный для соэлюирующихся 1,2,5,6- и 1,2,3,5-тетраметилнафталинов (пик 24). Считается, что 1,2,5,6-ТеМН имеет реликтовый характер [Püttmann, Villar, 1987], и его образование совместно с 1,2,5-ТМН связывают с преобразованием в диагенезе пентациклических тритерпеноидов олеананового типа, свойственных покрытосеменным. Поскольку появление покрытосеменных фиксируется начиная с мелового периода, то происхождение этих производных нафталина, обнаруженных в составе ОВ девонских углестых отложений, связывать с олеанановыми структурами весьма сомнительно. Как возможный вариант источника данных соединений рассматриваются бактерии. Такие нафталины образуются при разрушении D-кольца моноароматических 8,14-секогепанов в условиях кислой среды [Puttmann, Villar, 1987; Bastow et al., 2000]. Обнаружение в составе исследуемых проб 1,1,5,6-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидронафталина, который представляет собой промежуточный продукт преобразования секогепаноидов в 1,2,5-ТМН и 1,2,5,6-ТеМН, образующийся за счет ароматизации и расщепления С-кольца [Killops, 1991], может в какой-то степени подтверждать бактериальную природу 1,2,5,6-ТеМН (рис. 10, а).

Фенантрены представлены в основном голоядерным фенантреном и метилзамещенными производными, содержание ди- и триметилзамещенных незначительно. Высокое содержание фенантрена, наблюдаемое для всех проб, как правило, характерно для ОВ, образованного наземной растительностью. В ряде углей, например, в углях верхнего карбона Рурского угольного бассейна (Германия) он составляет более 70 % от общего содержания ароматических компонентов [Radke et al., 2000]. Его высокое

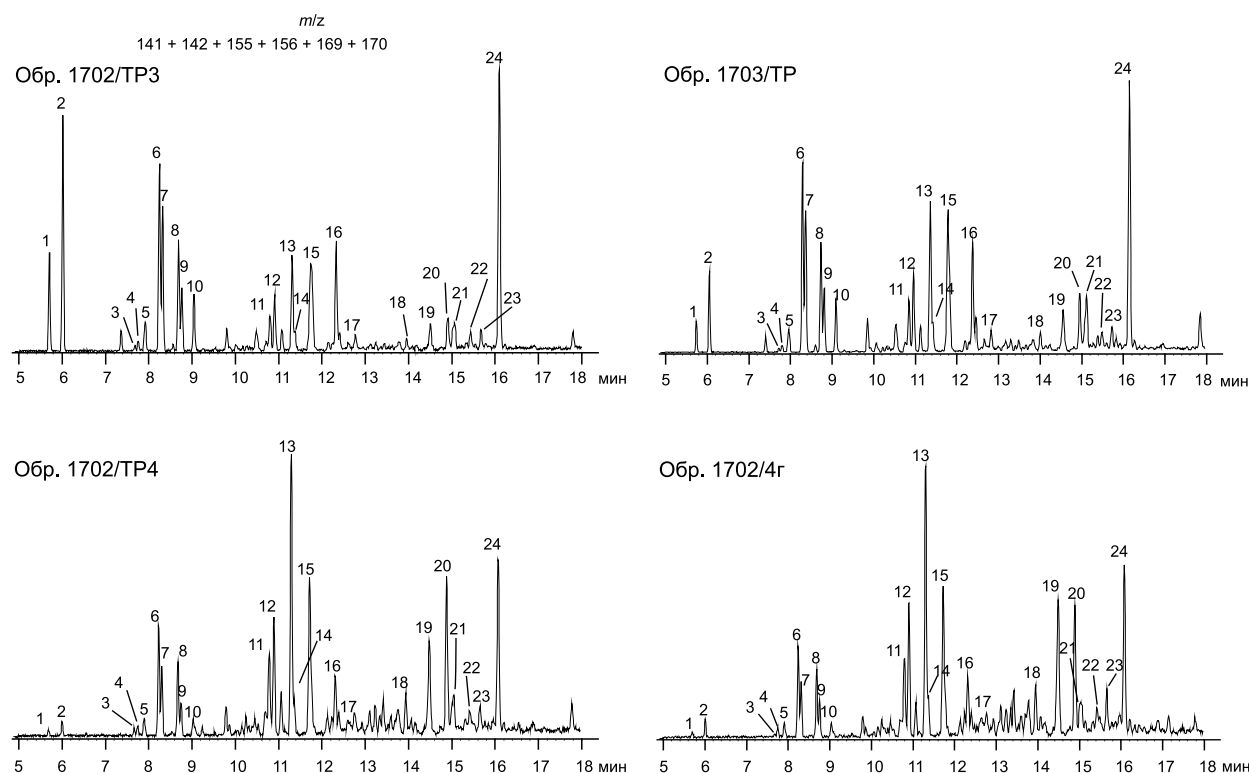


Рис. 9. Масс-хроматограмма метилзамещенных нафталинов, построенная по сумме ионов с $m/z = 141 + 142 + 155 + 156 + 169 + 170$.

Номера пиков: 1 — 2-метилнафталин, 2 — 1-метилнафталин, 3 — 2-этилнафталин, 4 — 1-этилнафталин, 5 — 2,6- + 2,7-диметилнафталины (ДМН), 6 — 1,3- + 1,7-ДМН, 7 — 1,6-ДМН, 8 — 1,4- + 2,3-ДМН, 9 — 1,5-ДМН, 10 — 1,2-ДМН, 11 — 1,3,7-триметилнафталин (ТМН), 12 — 1,3,6-ТМН, 13 — 1,4,6- + 1,3,5-ТМН, 14 — 2,3,6-ТМН, 15 — 1,2,7- + 1,6,7- + 1,2,6-ТМН, 16 — 1,2,5-ТМН, 17 — 1,2,3-ТМН, 18 — 1,3,5,7-тетраметилнафталин (ТеМН), 19 — 1,3,6,7-ТеМН, 20 — 1,2,4,7-ТеМН, 21 — 1,2,5,7-ТеМН, 22 — 1,2,6,7-ТеМН, 23 — 1,2,3,6-ТеМН, 24 — 1,2,5,6- + 1,2,3,5-ТеМН.

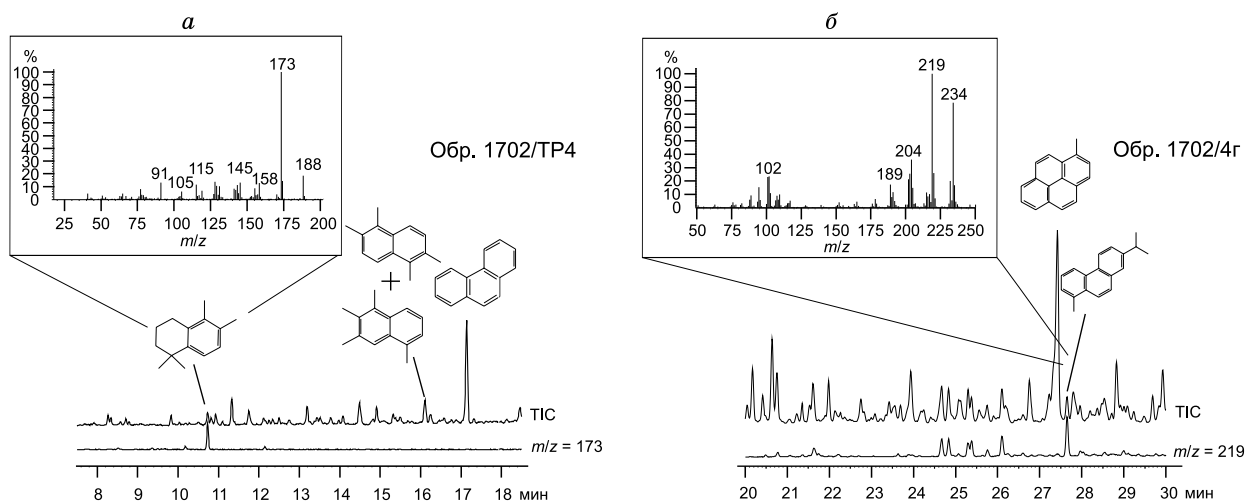


Рис. 10. Идентификация 1,1,5,6-тетрамтил-1,2,3,4-тетрагидронафталина (масс-хроматограмма, построенная по 173 иону и масс-спектр соединения) (а) и ретена (масс-хроматограмма, построенная по 219 иону и соответствующий ретену масс-спектр) (б).

содержание может объясняться наличием различных предшественников стероидного строения [Ellis et al., 1994]. В представленных пробах фенантрен оказывается доминирующим среди его метилзамещенных производных. Расчет коэффициентов по метилнафталиновому (MNR) и диметинафталиновому (DMN) индексам указывают на равномерное преобразование ОБ углей в ходе термической эволюции и полностью соответствуют измеренным значениям RV (см. таблицу), тогда как метилфенантреновые (MPI-1 и MPI-2) индексы свидетельствуют о чуть более повышенной зрелости пр. 1702/4г (см. таблицу). Расчетные значения RV (R° , %), определяемые по формуле $R^\circ = 0.60 \cdot MPI-1 + 0.37$, согласно М. Радке с соавторами [Radke et al., 1982], составили 0.44—0.58 % (см. таблицу) и хорошо согласуются с измеренными показателями отражательной способности витринита, полученными в ходе измерения. В целом значения коэффициентов невысоки и характеризуют ОБ углей как незрелое.

В составе ароматической фракции исследуемых отложений уверенно диагностируется ретен, в образце угля 1702/4г пик, относящийся к ретену, наиболее интенсивен (см. рис. 8). Идентификация ретена (1-метил-7-изопропилфенантрена) осуществлялась на основе масс-спектральных данных (см. рис. 10, б) и сопоставлении индекса удерживания (368) с литературными данными (368.67) [Lee et al., 1979].

Сам ретен представляет собой продукт преобразования абиетиновой кислоты, присутствующей в составе смол хвойных растений, и, как правило, в повышенных концентрациях встречается в органическом веществе углей, образовавшихся в последевонское время [van Aarssen et al., 2000]. Например, в экстрактах пермских каменных углей Печорского угольного бассейна ретен содержится в значительных концентрациях [Бушнев и др., 2017]. В составе менее преобразованных, бурых углей того же бассейна присутствуют также и его гидрированные аналоги — дегидроабитан, дегидроабитин (или 18-норабита-8,11,13-триен) и симмонелит [Бурдельная и др., 2021]. Тем не менее обнаружение ретена также было зафиксировано в экстрактах пород нижнего палеозоя и докембрия [Wen et al., 2000; Каширцев и др., 2018]. Работа [Wen et al., 2000] показала, что при пиролизе чистых штаммов зеленых водорослей *Chlorella protothecoides* и цианобактерий *Synechocystis* sp. образуется целый комплекс соединений, связанных со структурой дегидроабитана, — дегидроабитин, симмонелит, 1,2,3,4-тетрагидроретен и ретен. Это доказывает, что источником ретена современных и древних осадков может являться и фитопланктон. Присутствие ретена также было установлено в верхнесилурийско-нижнедевонских отложениях бассейна Гадамис (Тунис, Северная Африка), возможным источником которого явились бриофиты [Romero-Sarmiento et al., 2010]. Это дало основание авторам данной работы предполагать то, что синтез абиетиновой кислоты протекал до появления голосеменных либо возможными предшественниками ретена являлись соединения с каурановым скелетом, которые активно синтезировались раннепалеозойскими бриофитами [Romero-Sarmiento et al., 2010].

Что касается исследуемых углей, то в этом случае вопрос остается открытым. Стоит отметить, что, по данным углепетрографических исследований, в порах гагата фиксируется резинитоподобное вещество. И именно в битумоиде из обр. 1702/4г (гагат) наблюдаются более высокие концентрации ретена.

Пирен и хризен, обнаруживаемые в составе органического вещества углей, рассматриваются как продукты пиролитического разложения ОБ или продукты «сгорания», чаще всего входящие в состав

угольной смолы [Blumer, 1976; Jiang et al., 1998]. Тем не менее эти соединения также встречаются и в составе незрелых углей и современных осадках, природный источник пирена и хризена до сих пор не известен. Пирен и его метилзамещенные производные фиксируются в значительных концентрациях в нефтях и экстрактах пород различного генезиса [Krug, 2000; Fang et al., 2015].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые дана детальная характеристика индивидуального состава углеводородов-биомаркеров из девонских углей и углистых аргиллитов Северного Тимана. Формирование углесодержащих отложений происходило в мелководных прибрежно-морских условиях с терригенным осадконакоплением и изменчивыми гидродинамическими параметрами среды. Исходным органическим веществом углистых пород послужили преимущественно споры травянистых плауновидных, занимавших прибрежную зону и лесобразующих археоптерисовых, произраставших на определенном удалении от береговой линии. По составу углистых микрокомпонентов органическое вещество трех исследованных образцов представлено в основном витринитом и липтинитом. Четвертый образец (гагат) — в основном состоит из витринита с резинитоподобным веществом. По данным отражательной способности витринита ($RV = 0.45—0.55\%$) уровень катагенетической преобразованности ОВ соответствует грациям ПК₃-МК₁.

Согласно результатам анализа стерановых и гопановых углеводородов, органическое вещество исследуемых углистых пород может быть охарактеризовано как малозрелое, в пользу чего свидетельствуют коэффициенты зрелости $\alpha\beta/\alpha\alpha+\alpha\beta$, $20S/20S+R$, $22S/22S+R$, $\beta\alpha/\alpha\beta+\beta\alpha$, присутствие $\beta\beta$ гопанов, гоп-17(21)-енов, диастеренов. Распределение стероидных структур как насыщенных, имеющих $\alpha\alpha\alpha$ и $\alpha\beta\beta$ конфигурацию, так и перегруппированных непредельных имеет выраженное доминирование компонентов состава C₂₈ и C₂₉. Высокие концентрации метилхолестенов характерны для ряда древних углей, а также озерных сапропелей. Распределение нормальных алканов свидетельствует о существенном вкладе в состав органического вещества пород 1703/ТР—1702/ТР3—1702/ТР4 остатков наземной и водной растительности, что, в частности, подтверждается значениями коэффициентов P_{aq} и P_{wax} .

Тетрациклические дитерпаны обнаружены в заметной концентрации в обр. 1702/ТР3, представлены биераном, атисаном и каураном. Филокладановые структуры закономерно отсутствуют, что согласуется с докамменноугольным возрастом изучаемых пород. Присутствие тетрациклических дитерпанов только в одном образце может являться свидетельством ограниченной распространенности растений-продуцентов данных углеводородных структур и их предшественников, ОВ которых внесло свой вклад не во все местонахождения угля Северного Тимана.

Распределение ароматических компонентов исследуемых углистых пород не содержит каких-то определенных генетических признаков биопродукции, за исключением обнаружения ретена, являющегося производным абиетиновой кислоты. Сам ретен является типичным биомаркером хвойной растительности в последевонское время [Romero-Sarmiento et al., 2011]. Вместе с тем есть ряд предположений существования других источников данного соединения, в частности, бриофитов и/или фитопланктона, полученный на основе обнаружения в незначительных концентрациях в ОВ силурийских и девонских отложениях. Поскольку уже известным фактом является то, что хвойные появились в раннем карбоне, можно предполагать, что развитие процессов биосинтеза абиетиновой кислоты началось гораздо раньше (или задолго до) их появления, в пользу чего свидетельствует обнаружение резинитоподобного вещества в составе обр. 1702/4г. Более значимые отличия в составе ароматических компонентов фиксируются между обр. 1702/4г и группой проб 1703/ТР, 1702/ТР3 и 1702/ТР4, где в первом случае содержание полиароматических компонентов — пирена, метил- и диметилпиренов, флуорантена, хризена и бензо[а]антрацена существенно выше, чем в остальных пробах. Это соответствует данным углепетрографии, по которым витринит составляет основную часть гагата.

Состав ароматических углеводородов также подтверждает низкую зрелость органического вещества исследуемых углей — низкие значения MPI и NR соответствуют буроугольной стадии. Также на невысокую зрелость ОВ в ряде проб могут указывать повышенные концентрации 1,2,5,6-ТеМН, имеющие реликтовое происхождение. Концентрации данного углеводорода максимальны в пр. 1702/ТР3, ниже в пробах 1703/ТР и 1702/ТР4, его пик менее выражен в пр. 1702/4г. Наличие в составе битумоида 1,2,5,6-ТеМН в сочетании с присутствием в пробе 1,1,5,6-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидронафталина свидетельствует о возможном бактериальном происхождении данного углеводорода.

Исследования выполнялись на базе центра коллективного пользования оборудованием (ЦКП) УрО РАН «Геонаука» (ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар).

Работа выполнена в рамках тем НИР ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН 122040600008-5, 122040600014-6, 122040600010-8, Ботанического института им. В.Л. Комарова РАН № АААА-А19-119030190018-1, в рамках инициативного проекта СПбГУ «Девонские и раннекамменноугольные флоры Восточно-Европейской платформы и ее обрамления».

Авторы благодарны Министерству науки и образования РФ за поддержку Томского государственного университета и Казанского федерального университета в рамках проекта Приоритет-2030.

ЛИТЕРАТУРА

Астафьева М.А., Розанов А.Ю., Хувер Р. Фрамбоиды: их структура и происхождение // Палеонтологический журнал, 2005, № 5, с. 3—9.

Безносков П.А., Снигиревский С.М., Наугольных С.В., Лукшевич Э.В. Верхнедевонский комплекс отложений дельтовой равнины на Северном Тимане // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2018, № 1, с. 25—44, doi: 10.19110/2221-1381-2018-1-25-44.

Безносков П.А., Снигиревский С.М., Сивкова А.П., Павлова М.А., Зархидзе Д.В. Осадочный комплекс девонских отложений восточной части полуострова Канин // Геология и минеральные ресурсы европейского северо-востока России. Материалы XVII Геологического съезда Республики Коми. Т. II. Сыктывкар, Изд-во «Геопринт» 2019, с. 135—137.

Бурдельная Н.С., Бушнев Д.А., Котик О.С., Ондар С.А., Безносков П.А. Ароматические биомаркеры экстрактов ряда незрелых углей России // Сборник научных трудов (по материалам Международной научно-практической конференции) «Новые идеи в геологии нефти и газа. Новая реальность-2021». М., МГУ, 2021, с. 45—48.

Бушнев Д.А., Льюров С.В. Органическая геохимия юрских отложений Сысольского сланценосного района (Республика Коми) // Геохимия, 2002, № 2, с. 220—227.

Бушнев Д.А., Валяева О.В., Котик И.С., Бурдельная Н.С., Бурцев И.Н. Состав биомаркеров битумоидов из углей и вмещающих отложений северо-востока Печорского угольного бассейна // Вестник ИГ Коми НЦ, 2016, № 6, с. 3—10, doi: 10.19110/2221-1381-2016-3-10.

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

Галимов Э.М. Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. М., Недра, 1973, 384 с.

Голицын М.В., Голицын А.М., Пронина Н.В., Макарова Е.Ю., Богомолов А.Х. Геология и геохимия горючих ископаемых. Ч. 2. Твердые горючие ископаемые / Ред. В.И. Вялов. М., Изд-во «КДУ», 2012, 236 с.

ГОСТ Р 55662-2013 (ISO 7404-3:2009) Методы петрографического анализа углей. Часть 3. Метод определения мацерального состава. 17 с.

ГОСТ Р 55663-2013 (ISO 7404-2:2009) Методы петрографического анализа углей. Часть 2. Методы подготовки проб углей. 20 с.

ГОСТ Р 55659-2013 (ISO 7404-5:2009) Методы петрографического анализа углей. Часть 5. Метод определения показателя отражения витринита с помощью микроскопа. 20 с.

Ергольская З.В. Петрографическое изучение барзасских углей // Труды ЦНИГРИ, 1936, № 70, с. 5—54.

Залесский М.Д. Естественная история одного угля // Труды Геолкома, нов. сер., 1915а, вып. 139, с. 1—38.

Залесский М.Д. О новом типе угля // Геологический вестник, 1915б, т. I, № 4, с. 234—238.

Зональная стратиграфия фанерозоя России / Ред. Т.Н. Корень. СПб, Изд-во ВСЕГЕИ, 2006, 256 с.

Каширцев В.А., Конторович А.Э., Филп Р.П., Чалая О.Н., Зуева И.Н., Меметова Н.П. Биомаркеры в нефтях восточных районов Сибирской платформы как индикаторы условий формирования нефтепроизводивших отложений // Геология и геофизика, 1999, т. 40 (11), с. 1700—1710.

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.

Каширцев В.А., Конторович А.Э., Ким Н.С., Чалая О.Н., Зуева И.Н. Стераны в неопротерозойских нефтях Непско-Ботуобинской антеклизы Сибирской платформы и Южно-Оманского соленосного бассейна Аравийской платформы // Нефтехимия, 2015, т. 55, № 3, с. 197—205.

Каширцев В.А., Парфенова Т.М., Головки А.К., Никитенко Б.Л., Зуева И.Н., Чалая О.Н. Биомаркеры-фенантрены в органическом веществе докембрийских и фанерозойских отложений и в нефтях Сибирской платформы // Геология и геофизика, 2018, т. 59 (10), с. 1720—1729, doi: 10.15372/GiG20181013.

Конторович А.Э., Парпарова Г.М., Трушков П.А. Метаморфизм органического вещества и некоторые вопросы нефтегазоносности (на примере мезозойских отложений Западно-Сибирской низменности) // Геология и геофизика, 1967 (2), с. 16—29.

Конторович А.Э., Бабина Н.М., Данилова В.П., Зуева Т.В., Мельникова В.М. Полиядерные ароматические углеводороды рассеянного органического вещества // Геология и геофизика, 1973, т. 14 (9), с. 84—91.

- Конторович А.Э., Богородская Л.И., Гольшев С.И.** Закономерности фракционирования изотопов углерода в седикахитах // Геология и геофизика, 1985 (9), с. 34—42.
- 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.
- Конторович А.Э., Бахтуров С.Ф., Башарин А.К., Беляев С.Ю., Бурштейн Л.М., Конторович А.А., Кринин В.А., Ларичев А.И., Ли Году, Меленевский В.Н., Тимошина И.Д., Фрадкин Г.С., Хоменко А.В.** Разновозрастные очаги нефтидообразования и нефтидонакопления на Северо-Азиатском кратоне // Геология и геофизика, 1999, т. 40 (11), с. 1676—1693.
- Коссовой Л.С.** Девонская система: Северный Тиман // Геология СССР, Т. II. Ч. 1. М., Госгеолтехиздат, 1963, с. 290—300.
- Коссовой Л.С.** Геологическое строение Северного Тимана (стратиграфия, магматизм, тектоника и литологическая характеристика осадочных пород палеозоя). Т. I. Стратиграфия. Л., 1966, 795 с. (хранится в Архангельском филиале ТФГИ, инв. № 837).
- Мейен С.В.** Введение в теорию стратиграфии. М., Наука, 1989, 216 с.
- Пармузин Н.М., Мазуркевич К.Н., Семенова Л.Р., Коссовая О.Л.** Государственная геологическая карта Российской Федерации. М-б 1 : 1 000 000 (третье поколение). Серия Мезенская. Лист Q-39 — Нарьян-Мар. СПб, Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2015.
- Петров Ал.А.** Углеводороды нефти. М., Наука, 1984, 264 с.
- Первухина А.Е.** Девонские угли Северного Тимана // Советская геология, 1940, вып. № 8, с. 73—76.
- Петрологический атлас** ископаемого органического вещества России / Ред. О.В. Петров. СПб, ВСЕГЕИ, 2006, 604 с.
- Снигиревская Н.С.** Статус плауновидных и некоторые проблемы девонского углеобразования // Ботанический журнал, 2010, т. 95, № 6, с. 758—776.
- Снигиревский С.М., Кочева Л.С., Безносков П.А., Павлова М.А.** Северный Тиман как один из древнейших угленосных районов земли // Природное геологическое наследие европейского севера России. Материалы Всероссийской научной конференции. Сыктывкар, Изд-во «Геопринт», 2017, с. 77—80.
- Снятков А.** Томит — новая разновидность ископаемого горючего // Геологический вестник, 1915, т. I, № 4, с. 248—249.
- Тельнова О.П., Шумилов И.Х.** Новый стратон в верхнедевонской последовательности в бассейне р. Цильма Среднего Тимана // Литосфера, 2021, т. 21, № 5, с. 625—642.
- Фомин А.Н.** Основы геологии и петрологии твердых горючих ископаемых. Новосибирск, ИПЦ НГУ, 2019, 224 с.
- Цыганко В.С.** Девон Тиманской гряды: основные черты строения и ресурсный потенциал // Проблемы геологии и минералогии. Сыктывкар, Изд-во «Геопринт», 2006, с. 363—384.
- Черепанов А.А., Ерюхина Н.А., Затульская Т.Ю.** Государственная геологическая карта Российской Федерации м-ба 1:200 000. Серия Тиманская, листы Q-39-VII, VIII (Бол. Коврига). СПб, Изд-во ВСЕГЕИ, 2001.
- Чернов А.А.** О полезных ископаемых северной части Северного Тимана // Советский Север. Архангельск, 1938, № 4, с. 40—51.
- Чернов А.А.** Геологические исследования Северного Тимана. 1947, М., Изд-во МОИП, вып. 6 (10), 96 с.
- Шляхова Х.Т., Шляхов В.И.** Геологическая карта СССР м-ба 1 : 200 000. Серия Тиманская, лист Q-39-VIII. М., 1974.
- Шумилов И.Х.** Необычный уголь девона — новый тип гагата // Геология и геофизика, 2015, т. 56 (10), с. 1854—1870, doi: 10.15372/GiG20151008.
- Armstroff A., Wilkes H., Schwarzbauer J., Littke R., Horsfield B.** Aromatic hydrocarbon biomarkers in terrestrial organic matter of Devonian to Permian age // Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol., 2006, v. 240, p. 253—274, doi: 10.1016/j.palaeo.2006.03.052.
- Bastow T.P., Alexander R., Fisher S.J., Singh R.K., van Aarsen B.G.K., Kagi R.I.** Geosynthesis of organic compounds. Part V — methylation of alkyl-naphthalenes // Org. Geochem., 2000, v. 31 (6), p. 523—534, doi: 10.1016/S0146-6380(00)00038-3.
- Blumer M.** Polycyclic aromatic compounds in nature // Sci. Am., 1976, v. 234, p. 35—45.
- Diessel C.F.K.** Coal-Bearing Depositional Systems. Berlin, Heidelberg, Springer, 1992, 721 p.
- Ellis L., Alexander R., Kagi R.I.** Separation of petroleum hydrocarbons using dealuminated mordenite molecular sieve—II. Alkyl-naphthalenes and alkylphenanthrenes // Org. Geochem., 1994, v. 21 (8—9), p. 849—855, doi: 10.1016/0146-6380(94)90044-2.

Fabiańska M.J., Ćmiel S.R., Misz-Kennan M. Biomarkers and aromatic hydrocarbons in bituminous coals of Upper Silesian Coal Basin: Example from 405 coal seam of the Zaleskie Beds (Poland) // *Int. J. Coal Geol.*, 2013, v. 107, p. 96—111, doi: 10.1016/j.coal.2012.08.003.

Fang R., Li M., Wang T.-G., Zhang L., Shi S. Identification and distribution of pyrene, methylpyrenes and their isomers in rock extracts and crude oils // *Org. Geochem.*, 2015, v. 83—84, p. 65—76, doi: 10.1016/j.orggeochem.2015.03.003.

Ficken K.J., Li B., Swain D.L., Eglinton G. An *n*-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes // *Org. Geochem.*, 2000, v. 31, p. 745—749, doi: 10.1016/S0146-6380(00)00081-4.

Fowler M.G., Goodarzi F., Gentzis T., Brooks P.W. Hydrocarbon potential of Middle and Upper Devonian coals from Melville Island, Arctic Canada // *Org. Geochem.*, 1991, v. 17 (6), p. 681—694, doi: 10.1016/0146-6380(91)90012-9.

Ghosh S., Dutta S., Bhattacharyya S., Konar R., Priya T. Paradigms of biomarker and PAH distributions in lower Gondwana bituminous coal lithotypes // *Int. J. Coal Geol.*, 2022, v. 260, 104067, doi: 10.1016/j.coal.2022.104067.

Gola M.R., Karger M., Gazda L., Grafka O. Organic geochemistry of Upper Carboniferous bituminous coals and clastic sediments from the Lublin Coal Basin (Poland) // *Acta Geol. Pol.*, 2013, v. 63 (3), p. 425—442, doi: 10.2478/agp-2013-0018.

Goodarzi F., Goodbody Q. Nature and depositional environment of Devonian coals from western Melville Island, Arctic Canada // *Int. J. Coal Geol.*, 1990, v. 14, p. 175—196, doi: 10.1016/0166-5162(90)90002-G.

Hackley P.C., Araujo C.V., Borrego A.G., Bouzinos A., Cardott B.J., Carvajal-Ortiz H., Rocio López Cely M., Chabalala V., Crosdale P.J., Demchuk T.D., Eble C.F., Flores D., Furmann A., Gentzis T., Gonçalves P.A., Guvad C., Hámor-Vidó M., Jelonek I., Zapata J.E.J., et al. Testing reproducibility of vitrinite and solid bitumen reflectance measurements in North American unconventional source-rock reservoir petroleum systems // *Mar. Pet. Geol.*, 2020, v. 114, p. 1—17, doi: 10.1016/j.marpetgeo.2019.104172.

Han D.X. The features of Devonian coal-bearing deposits in South China, The People's Republic of China // *Int. J. Coal Geol.*, 1989, v. 12, p. 209—223.

Harland W.B., Pickton C.A.G., Wright N.J.R., Croxton C.A., Smith D.G., Cutbill J.L., Henderson W.G. Some coal-bearing strata in Svalbard // *Norsk-Polarinstitutt*, 1976, Skr. 164. Этой ссылки нет в тексте статьи. Надо либо из списка ссылку убрать, либо в текст вставить

Huang W.-Y., Meinschein W.G. Sterols as ecological indicators // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1979, v. 43, p. 739—745.

Hunt J.M. *Petroleum geochemistry and geology*. New York, W.H. Freeman, 1995, 743 p.

ISO 7404-5:2009. Methods for the petrographic analysis of coals — Part 5: Methods of determining microscopically the reflectance of vitrinite. International Organization for Standardization. Geneva, Switzerland, 2009, 22 p.

Jiang C., Alexander R., Kagi R.I., Murray A.P. Polycyclic aromatic hydrocarbons in ancient sediments and their relationships to palaeoclimate // *Org. Geochem.*, 1998, v. 29 (5—7), p. 1721—1735, doi: 10.1016/S0146-6380(98)00083-7.

Kennedy K.L., Gibling M.R., Eble C.F., Gastaldo R.A., Gensel P.G., Werner-Zwanziger U., Wilson R.A. Lower Devonian coaly shales of northern New Brunswick, Canada: Plant accumulations in the early stages of terrestrial colonization // *J. Sediment. Res.*, 2013, v. 83, p. 1202—1215.

Killops S.D. Novel aromatic hydrocarbons of probable bacterial origin in a Jurassic lacustrine sequence // *Org. Geochem.*, 1991, v. 17 (1), p. 25—36, doi: 10.1016/0146-6380(91)90037-K.

Kruege M.A. Determination of thermal maturity and organic matter type by principal components analysis of the distributions of polycyclic aromatic compounds // *Int. J. Coal Geol.*, 2000, v. 43, p. 27—51, doi: 10.1016/S0166-5162(99)00053-1.

Lee M.L., Vassilaros D.L., White C.M., Novotny M. Retention indices for programmed-temperature capillary-column gas chromatography of polycyclic aromatic hydrocarbons // *Anal. Chem.*, 1979, v. 51, p. 768—774.

Lyubarova A., Snigirevsky S.M. New investigations of Upper Devonian wood from the north of the European part of Russia // *Acta Palaeobot.*, 2020, v. 60, p. 143—155, doi: 10.35535/acpa-2020-0006.

Noble R., Knox J., Alexander R., Kagi R. Identification of tetracyclic diterpene hydrocarbons in Australian crude oils and sediments // *J. Chem. Soc. D*, 1985a, p. 32—33.

Noble R., Alexander R., Kagi R., Knox J. Tetracyclic diterpenoid hydrocarbons in some Australian coals, sediments and crude oils // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1985b, v. 49, p. 2141—2147, doi: 10.1016/0016-7037(85)90072-9.

Peakman T.M., Maxwell J.R. Acid-catalysed rearrangements of steroid alkenes. Part 1. Rearrangement of 5 α -cholest-7-ene // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1988, v. 5, p. 1065—1070.

Peakman T.M., Ellis K., Maxwell J.R. Acid-catalysed rearrangements of steroid alkenes. Part 2. A re-investigation of the backbone rearrangement of cholest-5-ene // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1988, v. 5, p. 1071—1075.

Peters K.E., Walters C.W., Moldowan J.M. The biomarker guide. Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2005, 706 p.

Petersen H.I., Schovsbo N.H., Nielsen A.T. Reflectance measurements of zooclasts and solid bitumen in Lower Paleozoic shales, southern Scandinavia: Correlation to vitrinite reflectance // *Int. J. Coal Geol.*, 2013, v. 114, p. 1—18, doi.org/10.1016/j.coal.2013.03.013.

Pickel W., Kus J., Flores D., Kalaitzidis S., Christanis K., Cardott B.J., Misz-Kennan M., Rodrigues S., Hentschel A., Hamor-Vido M., Crosdale P., Wagner N., ICCP. Classification of liptinite – ICCP System 1994 // *Int. J. Coal Geol.*, 2017, v. 169, p. 40—61, doi: 10.1016/j.coal.2016.11.004.

Prestianni C., Decombeix A.-L., Thorez J., Fokan D., Gerrienne P. Famennian charcoal of Belgium // *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 2010, v. 291, p. 60—71, doi: 10.1016/j.palaeo.2009.10.008.

Püttmann W., Villar H. Occurrence and geochemical significance of 1,2,5,6-tetramethylnaphthalene // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1987, v. 51, p. 3023—3029, doi: 10.1016/0016-7037(87)90375-9.

Radke M., Schaefer R.G., Leythaeuser D. Composition of soluble organic matter in coals: relation to rank and liptinite fluorescence // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1980, v. 44, p. 1787—1800, doi: 10.1016/0016-7037(80)90228-8.

Radke M., Welte D.H., Willsch H. Geochemical study on a well in the Western Canada Basin: relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1982, 46, 1—11, doi: 10.1016/0016-7037(82)90285-X.

Radke M., Vriend S.P., Ramanampisoa L.R. Alkyldibenzofurans in terrestrial rocks: Influence of organic facies and maturation // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2000, v. 64 (2), p. 275—286, doi: 10.1016/S0016-7037(99)00287-2.

Romero-Sarmiento M.-F., Riboulleau A., Vecoli M., Versteegh G.J.M. Occurrence of retene in upper Silurian–lower Devonian sediments from North Africa: Origin and implications // *Org. Geochem.*, 2010, v. 41, p. 302—306, doi: 10.1016/j.orggeochem.2009.10.003.

Romero-Sarmiento M.-F., Riboulleau A., Vecoli M., Laggoun-Défarge F., Versteegh G.J.M. Aliphatic and aromatic biomarkers from Carboniferous coal deposits at Dunbar (East Lothian, Scotland): Palaeobotanical and palaeoenvironmental significance // *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 2011, v. 309, p. 309—326, doi: 10.1016/j.palaeo.2011.06.015.

Schulze T., Michaelis W. Structure and origin of terpenoid hydrocarbons in some German coals // *Org. Geochem.*, 1990, v. 16 (4—6), p. 1051—1058, doi: 10.1016/0146-6380(90)90142-M.

Sheng G.Y., Simoneit B.R.T., Leif R.N., Chen X.J., Fu J.M. Tetracyclic terpanes enriched in Devonian cuticle humic coals // *Fuel*, 1992, v. 71, p. 523—532, doi: 10.1016/0016-2361(92)90149-I.

Simoneit B.R.T. Cyclic terpenoids in the geosphere // *Methods in Geochemistry and Geophysics* / Ed. R.B. Johns, v. 25, Elsevier, 1985, p. 43—99.

Song D., Simoneit B.R.T., He D. Abundant tetracyclic terpenoids in a Middle Devonian foliated cuticular liptobiolite coal from northwestern China // *Org. Geochem.*, 2017, v. 107, p. 9—20, doi: 10.1016/j.orggeochem.2017.02.010.

Teichmüller M., Teichmüller R. Cainozoic and Mesozoic coal deposits of Germany // *Coal and Coal-Bearing Strata* / Eds. D.G. Murchison, T.S. Westoll. Edinburgh, Oliver and Boyd, 1968, p. 347—377.

Tissot B.T., Welte D.H. Petroleum formation and occurrences. Berlin, Springer, 1984, 699 p.

van Aarssen B.G.K., Alexander R., Kagi R.I. Higher plant biomarkers reflect palaeovegetation changes during Jurassic times // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2000, v. 64 (8), p. 1417—1424, doi: 10.1016/S0016-7037(99)00432-9.

Volkova I.B. Nature and composition of the Devonian coals of Russia // *Energy Fuels*, 1994, v. 8, p. 1489—1493.

Wen Z., Ruiyong W., Radke M., Qingyu W., Guoying S., Zhili L. Retene in pyrolysates of algal and bacterial organic matter // *Org. Geochem.*, 2000, v. 31, p. 757—762, doi: 10.1016/S0146-6380(00)00064-4.

Zhang Y., Sun Y., Chen J. Stable carbon isotope evidence for the origin of C₂₈ steranes in lacustrine source rocks from the Qikou Sag, Bohai Bay Basin, Eastern China // *Org. Geochem.*, 2020, v. 145, 104028, doi: 10.1016/j.orggeochem.2020.104028.

Zheng Y., Zhou W., Meyers P., Xie S. Lipid biomarkers in the Zoigê-Hongyuan peat deposit: Indicators of Holocene climate changes in West China // *Org. Geochem.*, 2007, v. 38, p. 1927—1940, doi: 10.1016/j.orggeochem.2007.06.012.