

УДК 553.98:550.4(470.62)

Л.Р. Дистанова

УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ НЕФТЕМАТЕРИНСКОГО ПОТЕНЦИАЛА ЭОЦЕНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ БАССЕЙНОВ КРЫМСКО-КАВКАЗСКОГО РЕГИОНА

Статья посвящена комплексному изучению органического вещества (ОВ) эоценовых отложений. В Предкавказье среднее содержание органического углерода в кумских отложениях повышено, понижение качества ОВ отчасти связано с приближением источника сноса. В исследованных районах Предкавказья и Крыма сероводородное заражение фотического слоя эоценовых бассейнов отсутствовало. Углеродсодержащие эоценовые отложения характеризуются повышенным и высоким нефтематеринским потенциалом ОВ. Резкое возрастание первичной биопродуктивности, вероятнее всего, связано с эндогенными процессами.

Нефтематеринский потенциал (НМ) толщи определяется потенциалом содержащегося в ней органического вещества и мощностью толщи. Величина НМ потенциала ОВ зависит главным образом от состава и количества биопродуцентов, условий их отмирания — танатоценоза и захоронения. Потенциал закладывается в живом веществе, начинает формироваться уже в водной толще при осаждении осадка и почти полностью завершает формирование в диагенезе, поэтому его величина в значительной степени определяется условиями седиментации и диагенеза.

Цель работы — установление условий формирования состава ОВ эоценовых отложений разного типа, главным образом пород кумской свиты (и ее аналогов), которая является нефтематеринской толщей бассейнов юга России, в основном Кавказско-Скифского региона. Исследованием эоценовых отложений занимались В.М. Бекетов, Н.Б. Вассоевич, Ю.О. Гаврилов, Д.В. Жабрев, Ю.И. Корчагина, Е.С. Ларская, С.Г. Неручев, Н.П. Фадеева и др. В задачу исследований входило изучение характера распределения и состава ОВ на основе современных методов органической геохимии. Углеводородный состав масляной фракции ОВ изучался методами газожидкостной хроматографии и хромато- и масс-спектрометрии. Наряду с исследованием биомаркеров, входящих в состав алифатической фракции, был изучен состав биомаркеров ароматической фракции битумоида. Кроме того, обращали внимание на признаки проявления сероводородного заражения в бассейне седиментации по присутствию характерных хемофоссилий.

Объекты непосредственного исследования — отложения эоцена в составе кумской свиты юга России, а именно разрезы Западного и Восточного Предкавказья в долинах рек Хеу, Пшиш, Белая, в районе Сочи—Адлер, обнажение в Дагестане около Черкейской ГЭС, в Крыму (около г. Казанташ), а также горючие сланцы Болтышского месторождения на Украине (рис. 1). Кроме того, был обобщен литературный материал по аналогам кумской свиты в Гиссарском прогибе Средней Азии.

Эоценовые кумские отложения Предкавказья и Крыма, обогащенные сапропелевым ОВ, прослеживаются широкой полосой от восточного обрамления Каспийского моря вдоль всего Северного Кавказа и Крыма. Свита сложена глинисто-карбонатными отложениями, в основном мергелями с песчано-алевритовыми прослоями, а в восточной части Западно-Кубанского прогиба — битуминозными мергелями, содержащими как бентосные формы фораминифер, так и планктонные. Свита датируется средним эоценом, ее мощность изменяется от 20 м (на севере и западе Предкавказья) до 800 м (Западно-Кубанский прогиб, Левкинская площадь) и в среднем составляет 80 м.

Содержание $C_{\text{орг}}$ (ТОС) в изученных мергелях Предкавказья изменяется в очень широких пределах — от 0,2 до 10,3% (в среднем 2,0%). Значения генетического потенциала (S_1+S_2) по результатам пиролитических исследований по методу Rock-Eval изменяется от 0,4 до 30 кг УВ/т породы. По значениям водородного индекса HI ($HI=S_2/C_{\text{орг}}$) в тех же разрезах (20—612 мг УВ/г $C_{\text{орг}}$) органическое вещество соответствует керогену от I до III типа, но преимущественно II типа (рис. 2). Степень катагенеза, определенная по максимальной температуре пиролиза, низкая (T_{max} в изученных разрезах Западного Предкавказья изменяется от 415 до 427 °C) и соответствует протокатагенезу (ПК), что хорошо согласуется с битуминологическими показателями: величина битуминоидного коэффициента ($\beta = \text{ХБА}/C_{\text{орг}} \cdot 100\%$) равна 0,4—6,9%, в ультрафиолетовых лучах фиксируются только равномерные битуминозные текстуры, следы перемещения битумоидов не отмечены.

На Западном склоне Кавказа возрастным аналогом кумской свиты является навагинская свита. Она представляет собой флишевую толщу преимущественно карбонатно-глинистого состава с прослоями горючих сланцев. Величина $C_{\text{орг}}$ (ТОС) в углеродистых образцах из района Сочи—Адлер изменяется от 0,78 до 9,4%, значения генетического потенциала (S_1+S_2) находятся в пределах 1,66—56,2 кг УВ/т породы; $HI=160\pm 790$ мг УВ/г $C_{\text{орг}}$, следовательно, породы

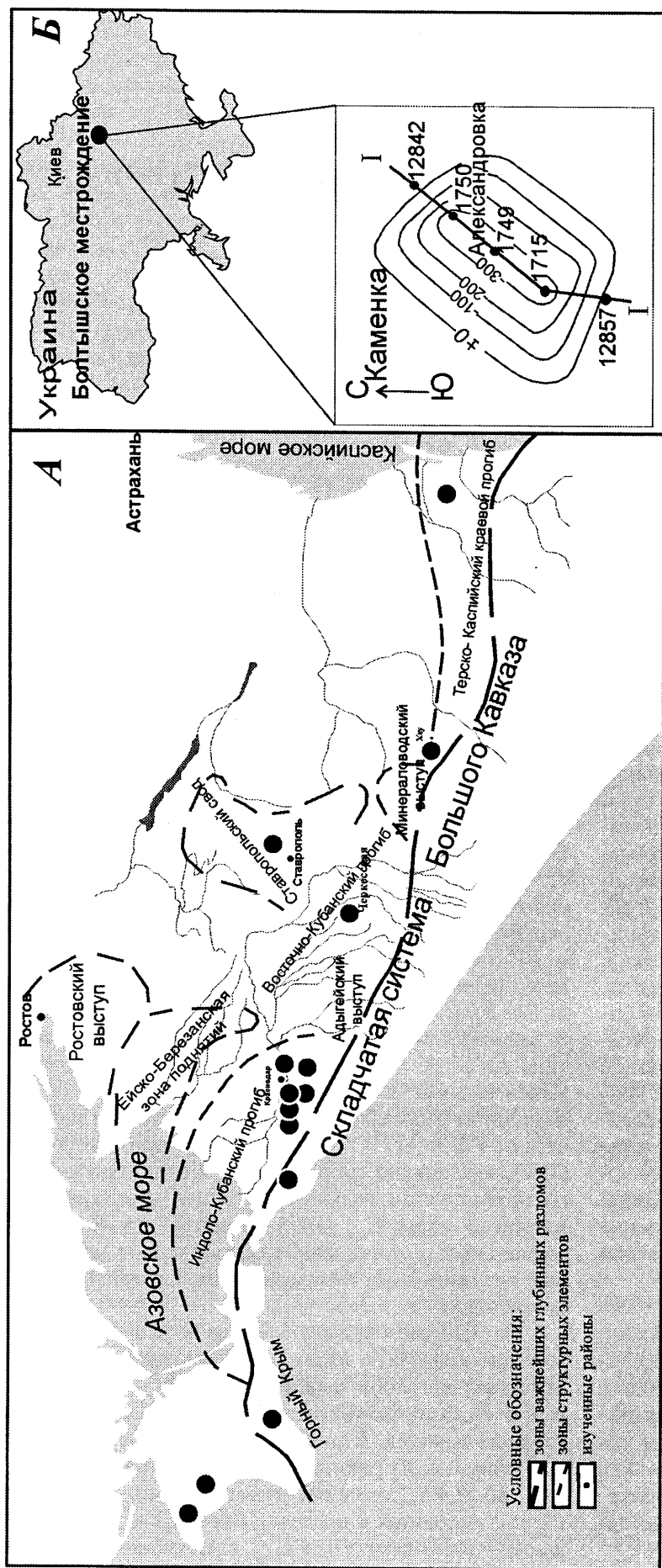


Рис. 1. Обзорная карта района исследования: а — Кавказа и Крыма, б — Болтышского месторождения

содержат кероген I—II типа (рис. 2), т.е. эти породы относятся к категории высокопотенциальных нефтематеринских пород. Значение T_{\max} в среднем составляет 432°C , а в Восточном Предкавказье (Дагестан, Черкейская ГЭС) повышенные значения $T_{\max} = 442^\circ\text{C}$ свидетельствуют о возможном максимальном погружении свиты не менее чем на 2,8—3 км.

Хроматографический анализ алкановых углеводородов (УВ) масляной фракции хлороформного битумоида (ХБА) образцов с Западного склона Кавказа (район Сочи—Адлер) показал двумодальное распределение n -алканов с максимумами на C_{16-18} и на C_{25-29} , второй максимум свидетельствует о вкладе континентального ОВ (рис. 3). Отношение Pg/Ph ($0,88+1,3$), близкое к единице, указывает на восстановительные и слабовосстановительные условия ранней стадии fossilization ОВ. Повышенные значения $Ki = 1+4,2$ ($Ki = (iC_{19} + iC_{20}) / (nC_{17} + nC_{18})$) свидетельствуют о невысокой зрелости ОВ, лишь на Западно-Афипской площади (Западно-Кубанский прогиб) $Ki = 0,28$, что наряду с другими показателями может свидетельствовать о более зрелом органическом веществе. Распределение алкановых УВ подтверждает морской генезис ОВ, в отдельных случаях с некоторой примесью наземной растительности, и накопление его в восстановительной обстановке.

Распределение стеранов характеризуется практически равным соотношением $C_{27}:C_{28}:C_{29} = 32:31:36$, что также свидетельствует о морских условиях седиментации и смешанном типе ОВ.

В эоценовых мергелях Крыма (разрез г. Казанташ) содержание $C_{\text{орг}}$ колеблется от 1,57 до 8,07% (в среднем 4,2%). Генетический потенциал изменяется от 11,5 до 20,6 кг УВ/т породы. Величина $HI = 167+250$ мг УВ/г $C_{\text{орг}}$ указывает на невысокое качество ОВ, плохое для нефтеобразования, которое имеет низкую степень зрелости ($T_{\max} = 415+420^\circ\text{C}$). Хроматографические исследования алканов масляной фракции ХБА также показали двумодальное распределение n -алканов с максимумами на C_{16-17} и на C_{29-30} (рис. 4). Отношения $Pg/Ph = 0,51+0,58$ характеризуют восстановительные раннедиагенетические условия; $Ki = 0,57+1,13$. В распределении стеранов повышенное содержание этилхолестана (C_{29}) по сравнению с гомологами ($C_{27}:C_{28}:C_{29} = 31:16:51$) свидетельствует о заметном вкладе наземной растительности в ОВ.

Таким образом, накопление осадков кумской свиты на рассматриваемой территории протекало в неглубоком морском бассейне Восточного Перитетиса. Обилие ОВ привело к созданию восстановительных и резковосстановительных придонных обстановок. Изученные разрезы Кавказа и Крыма принадлежат к относительно прибрежной части кумского бассейна, в крымских разрезах влияние источников сноса с континента проявилось заметнее. В южном направлении происходит улучшение качества ОВ (разрез района Сочи—Адлер, НІ до 790 кг УВ/т породы) за счет уменьшения гумусовой составляющей.

Эоценовые отложения и горючие сланцы в их составе (Болтышское месторождение, Украина) выполняют впадину глубиной 600 м в кристаллических породах Украинского щита. Органическое вещество горючих сланцев представлено остатками планктонных водорослей *Botryococcus* [Юсупова, 1973]. Содержание $S_{орг}$ в изученных образцах эоцена колеблется от 1,6 до 31,6%. Степень преобразованности отвечает стадии ПК ($R^o = 0,25 \pm 0,30\%$). Сланцы характеризуются максимально высокими значениями НІ (780—950 мг УВ/г $S_{орг}$) [Stasiuk, 1999], что свидетельствует о чисто водорослевом исходном веществе (кероген I типа). Для ОВ характерна невысокая степень битуминизации ($\beta_{ХБ\Delta} = 1,7 \pm 4,9\%$), что свидетельствует о низкой степени его преобразованности. Осадконакопление происходило в небольшом полузамкнутом эпиконтинентальном бассейне с ничтожным привнесом терригенного материала. Бассейн лишь иногда соединялся с морским бассейном Днепровско-Донецкой впадины [Юсупова, 1973]. В настоящее время породы находятся на начальной стадии катагенетической преобразованности, т.е. породы не вышли из зоны ПК.

В Средней Азии в пределах Таджикской депрессии и Гиссарского хребта в обнажениях отмечаются выходы эоценовых сузакских горючих сланцев, образующие слои мощностью до 0,5—0,8 м. Содержание $S_{орг}$ в горючих сланцах — около 30—40%. Исходными биопродуцентами являлись дианафлагелляты [Уваров и др., 1978], широко распространенные в эоценовых бассейнах. ОВ этих мезокариотов имеет высокое содержание липидов, состав и содержание которых определяют высокий потенциал ОВ горючих сланцев. Накопление осадков протекало в неглубоком морском бассейне, при заметном участии гумусовой органики [Уваров и др., 1978].

Геологические условия формирования эоценовых потенциально нефтематеринских отложений различны, они распространены в платформенных, подвижных складчатых и переходных областях. В большинстве случаев накопление РОВ происходило в погруженной части шельфа на глубине около 100—300 м, углефицированный детрит встречается крайне редко, поэтому можно предположить, что гумусовое ОВ поступало с суши в растворенном состоянии или в виде органических молекул, сорбированных на терригенных частицах. Накопление осадков, обогащенных ОВ,

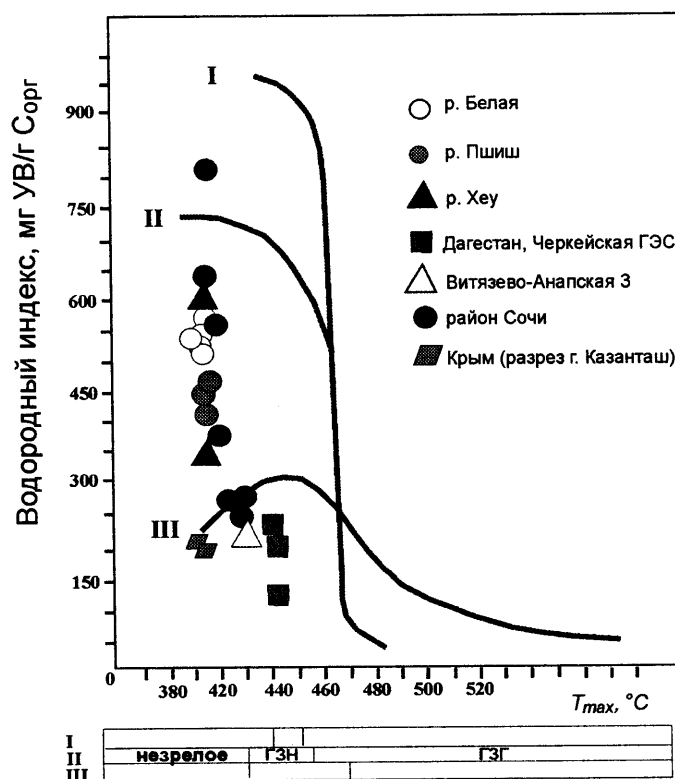


Рис. 2. Отношение НІ и T_{max} по данным анализа Rock-Eval

происходило в литоральных частях морских бассейнов, в озерах и лагунах, причем как в гумидном, так и аридном климате [Гаврилов, Щербинина, 2004]. Месторождения эоценовых горючих сланцев известны в Америке (свита Грин-Ривер), Австрии, Болгарии, Турции: породы, обогащенные сапропелевым ОВ — на западном берегу Африки, в Северной Африке — в Алжире, Тунисе, Марокко; фосфоритоносные осадки — в Великобритании, Ирландии [Неручев, 1982].

Причины накопления повышенных концентраций сапропелевого ОВ в эоценовых отложениях дискусионны. Б.Ф. Игнатов (1967), Л.А. Назаркин (1979) считают, что высокие концентрации сапропелевого ОВ связаны с высокой биологической продуктивностью бассейнов. Вспышка биопродуктивности, по мнению Ю.О. Гаврилова (2004), связана с тем, что на территориях изучаемых районов возникали озерно-болотные ландшафты, в которых накапливались значительные массы органического вещества, растворенного фосфора и других биофильных элементов. Подъем уровня моря в начале эоцена привел к активному взаимодействию моря с прибрежными ландшафтами и выносу в водоем значительного количества биофильных элементов, что послужило причиной вспышки биопродуктивности органикостенного планктона (бактериопланктона, дианофлагеллят и т.д.) и накоплению в этих областях обогащенных органическим веществом осадков. В некоторых локальных участках морей местами развивались аноксидные обстановки, неблагоприятно влиявшие на биоту [Гаврилов, Щер-

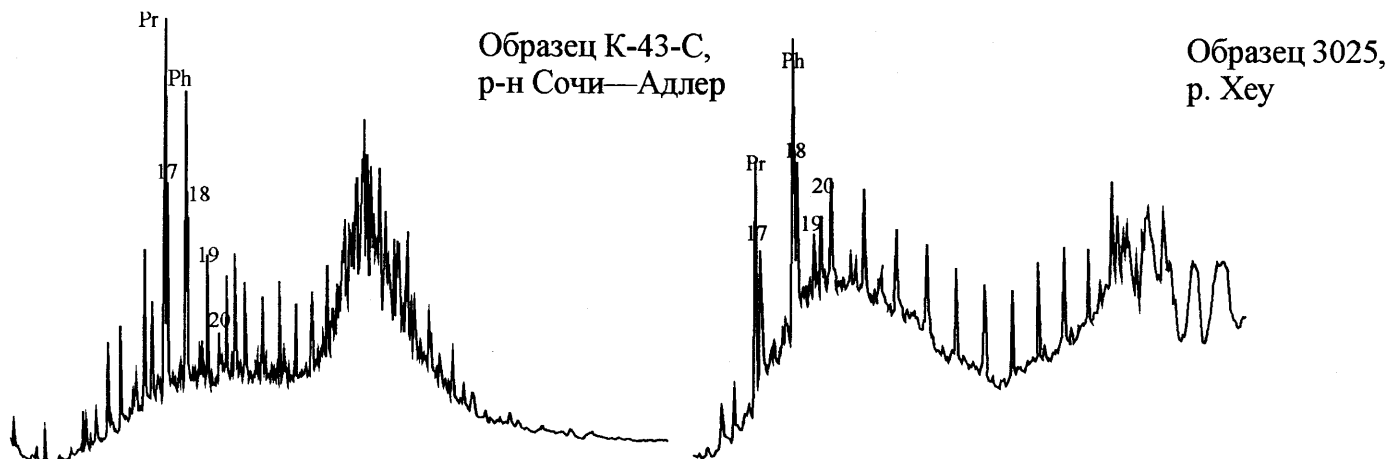


Рис. 3. Хроматограммы масляной фракции битумоида кумской свиты Западного Предкавказья

бинина, 2004], но способствовавшие сохранности ОБ осадков.

С.Г. Неручев также считает главной причиной повышенных концентраций сапропелевого ОБ в отложениях аномально высокую биологическую продуктивность эоценовых бассейнов, обусловленную бурным размножением фитопланктона, в частности, синезеленых водорослей, при повышенной концентрации в водах бассейнов фосфора, урана и других микроэлементов [Неручев, 1982; Неручев и др., 1986]. По его мнению, все эпохи накопления углеродсодержащих отложений следуют за эпохами рифтогенеза, что подтверждается присутствием глубинных элементов (хром, никель и др.).

В таблице представлены данные по содержанию элементов в отложениях кумской свиты из разреза по р. Белая, заимствованные из работ Ю.О. Гаврилова [Гаврилов, Щербинина, 2004].

Кларк фосфора в земной коре составляет $9,3 \cdot 10^{-2}\%$ (по массе); в осадочных горных породах — от $1,7 \cdot 10^{-2}$ (песчаники) до $4 \cdot 10^{-2}\%$ (карбонатные породы) [Краткая геохимическая..., 1967]. Источник фосфора — магматические породы, в бассейны седиментации он попадает при выветривании этих пород и за счет выноса терригенного материала водными потоками, энергично мигрирует в биосфере. С этими процессами связаны его крупные накопления в осадочных породах. Фосфоритовые включения и даже небольшой прослой фосфоритов обнаружен в кумских отложениях Предкавказья [Бекетов, 1981]. Хром характерен для магматических пород, его среднее содержание в песчаниках — $3,5 \cdot 10^{-3}\%$, в глинистых сланцах — $9 \cdot 10^{-3}\%$. В целом хром, как и никель, — глубинный элемент. Кларк мышьяка в земной коре — $1,7 \cdot 10^{-4}\%$, поскольку соединения мышьяка летучи при высоких температурах, то элемент концентрируется, осаждаясь из горячих глубинных вод (вместе с S, Se, Sb, Fe, Co, Ni, Cu и другими элементами) [Краткая геохимическая..., 1967].

Таким образом, предкумский век — это эпоха трансгрессий, усиления рифтогенеза, растяжения и

повышенной проницаемости земной коры, сопровождаемых интенсивным поступлением в Мировой океан магматического материала, о чем свидетельствуют повышенные концентрации Cr, Ni, As, V.

Другая точка зрения, наиболее популярная среди иностранных ученых, — признание того, что не столько биологическая продуктивность, сколько геохимические условия, в частности сероводородное заражение придонных вод, определяют консервацию и сохранение ОБ, обуславливая его повышенную концентрацию в осадке.

Прямым признаком сероводородного заражения водной толщи, фотического слоя является присутствие в ОБ, накопившемся в аноксических условиях, изорениератена и его производных. Это каротиноид, входящий в состав липидов фотосинтезирующих зеленых серных бактерий (*Chlorobiaceae*) [Koormans et al., 1996]. Необходимая среда обитания этих бактерий — строго бескислородная, поэтому изорениератен — биомаркер для бескислородных водных сред. Фотоавтотрофные зеленые серные бактерии *Chlorobiaceae* живут на границе (или под ней) окислительно-восстановительных условий в фотической зоне в присутствии H_2S . *Chlorobiaceae* синтезируют 2 типа характерных пигментов — бактериохлорофиллы и изорениератен [Koormans et al., 1996].

Для обнаружения в ОБ производных изорениератена были выбраны образцы из разных районов и с различными геохимическими характеристиками ОБ: 1) обр. 3026 (разрез обнажения у р. Хеу), $C_{орг} = 3\%$; 2) обр. К-44-С (район Сочи—Адлер, обнажение), $C_{орг} = 10,3\%$; 3) обр. 1 (Западно-Афипская площадь, 5327—5330 м), $C_{орг} = 1,25\%$; 4) обр. 57/1 (Крым, г. Казанташ, обнажение), $C_{орг} = 2,21\%$.

В составе ароматических фракций масел исследуемых битумоидов из разреза скважины на Западно-Афипской площади и образцов из района Сочи—Адлер присутствуют моно- и дизамещенные бензолы, согласно масс-спектрометрическим данным соответствующие классу алкилзамещенных бензолов и орто-, мета- и параалкилтолуолов. Содержание последних

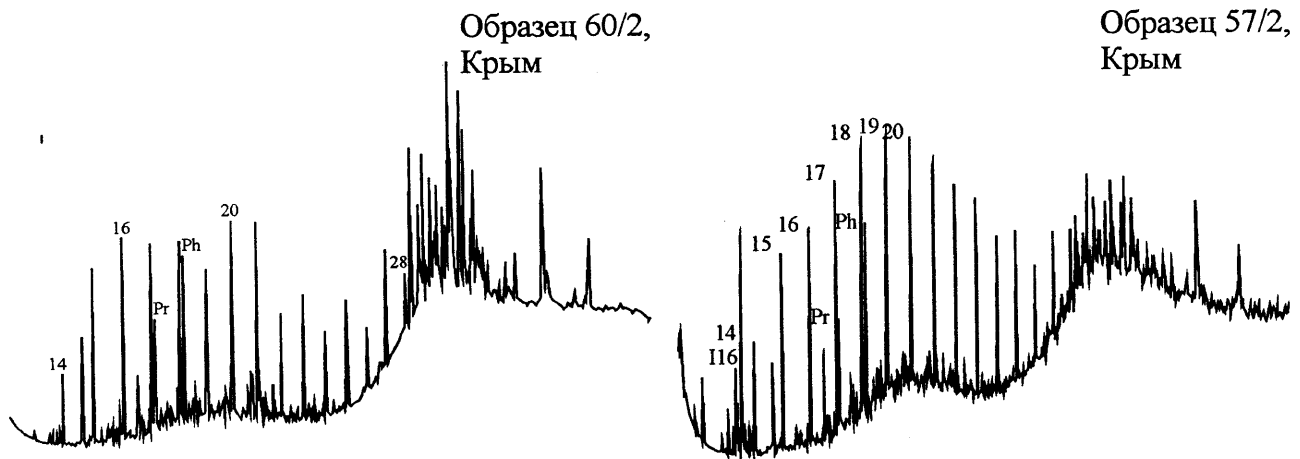


Рис. 4. Хроматограммы масляной фракции битумоида кумской свиты Крыма (г. Казанташ)

выше в образцах из района Сочи—Адлер и в битумоиде, отобранном с Западно-Афипской площади. Наиболее вероятными путями образования этих соединений считаются циклизация и последующая ароматизация липидных соединений, имеющих алкильный углеродный скелет. Указанные процессы, как правило, протекают на ранних стадиях катагенеза, им предшествует включение липидов, содержащих функциональные группы либо кратные связи, в состав геополимеров керогена с образованием макромолекул с мостиковыми О- или с S-поперечно-сшитыми связями. Впоследствии под действием температуры, при которой протекает генерация нефтяных (битумоидных) компонентов, происходит высвобождение липидоподобных структур в виде ароматических углеводов [Бушнев и др., 2002].

В ароматической фракции битумоида образца, отобранного с глубины 5327—5330 м из скважины на Западно-Афипской площади, моноароматические (МА) бензолы являются основными компонентами, здесь отсутствуют МА стераны, характерные для других образцов. Образец битумоида из района Сочи—Адлер отличается повышенным содержанием МА стеранов. Для МА стеранов характерно распределение по молекулярным массам, подобное распределению насыщенных стеранов: они также присутствуют в виде гомологической серии состава C_{27} — C_{29} (т.е. моноароматический холестеран, 24-метил- и 24-этилхолестаны соответственно). В том же образце в небольшом количестве присутствуют моноароматические 4-метилстераны ($m/z = 267$) [Петров, 1984]. Наряду с МА стеранами в данной фракции идентифицирована группа триароматических (ТА) стеранов, в количественном отношении их содержание значительно ниже, чем концентрация МА стеранов, что свидетельствует о низкой степени преобразования, так как МА стераны образуются уже на стадии раннего диагенеза, а ТА — в катагенезе.

В остальных двух фракциях битумоидов из Крыма и Западного Предкавказья присутствует группа каротиноидов, соответствующая сумме 133+134 ионов. В этих образцах алкилкаротиноиды представлены низ-

Содержание некоторых элементов в кумской свите разреза р. Белая [Гаврилов, 2004]

Номер образца	$C_{орг}, \%$	P, %	Cr · 10 ⁻⁴ , %	Ni · 10 ⁻² , %	As · 10 ⁻⁴ , %	V · 10 ⁻² , %
3104	1,77	0,05	80	40	18	515
3107	1,58	0,05	110	60	17	65
3109	3,4	0,03	165	70	32	700
3111 А-1	4,5	0,09	110	80	17	448
3112 А-2	4,55	0,07	135	75	18	390
3113 Б	1,22	0,04	95	60	28	150
3114	0,22	0,02	25	45	11	50

комолекулярными производными состава C_{18} — C_{22} . Также присутствуют более высокомолекулярные гомологи состава C_{40} . В составе фракций полностью отсутствуют би- и трициклические ароматические производные состава C_{32} , C_{33} . Распределение этой группы соединений необычно в том смысле, что, как правило, в составе ароматических фракций присутствуют и более низкомолекулярные гомологи C_{14} и т.д. [Бушнев и др., 2002].

Эти структуры не идентифицируются как изорениератен или его производные. В структурах есть производные арилкаротиноидов, но их точная идентификация невозможна.

Заключение. Из изложенного следует, что углеродсодержащие эоценовые отложения характеризуются повышенным и высоким нефтематеринским потенциалом ОВ, формирование которого обусловлено высоколипидным исходным материалом водорослей и незначительной примесью гумусового ОВ. Потенциал толщи определяется благоприятными геохимическими условиями в раннем диагенезе. Углеродсодержащие толщи эоцена накапливались в разных районах мира в различных литофациальных зонах континентальных и морских бассейнов. В исследованных районах Предкавказья и Крыма сероводородное заражение водной толщи эоценовых бассейнов фотического слоя отсутствовало. Повышенный потенциал эоценовых отложений, прежде всего кумской свиты и одновозрастных горючих сланцев, был вызван

вспышкой биопродуктивности фитопланктона, которая, возможно, стимулировалась эндогенными процессами.

Автор выражает глубокую благодарность О.К. Баженовой, а также Д.А. Бушневу (ИГ Коми филиал УрО РАН), Ю.О. Гаврилову, А.М. Никишину, И.Ф. Юсуповой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бекетов В.М. Модель образования и некоторые вопросы классификации осадков доманикового типа. М., 1981. (Тр.ВНИГНИ; Вып. 10). С. 72—84.
2. Бушнев Д.А., Шепетова Е.В., Лыжков С.В. Органическая геохимия оксфордских высокоуглеродистых отложений Русской плиты // Нефтехимия. 2002. № 2. С. 220—227.
3. Гаврилов Ю.О., Щербинина Е.А. Глобальные биосферные события на границе палеоцена и эоцена // Современные проблемы геологии. М., 2004. (Тр. ГИН; Вып. 565). С. 493—526.
4. Краткая химическая энциклопедия. Т. 5. М., 1967.
5. Неручев С.Г., Rogozina Е.А., Парнарова Г.М. и др. Нефтегазообразование в отложениях доманикового типа. М., 1986.
6. Неручев С.Г. Уран и жизнь в истории Земли. Л., 1982.
7. Петров А.А. Углеводороды нефти. М., 1984.
8. Уров К.Э., Авазматов Х.Б., Листрем А.И. Геохимические особенности нижнеэоценовых горючих сланцев Западного Узбекистана // Накопление и преобразование органического вещества современных и ископаемых осадков. М., 1978. С. 133—140.
9. Юсупова И.Ф. Органическое вещество прибалтийских, каширских и болтышских горючих сланцев: Автореф. канд. дис. М., 1973.
10. Koopmans M.P., Koster J., Van Kaam-Peters H.M.E. et al. Diagenetic and catagenetic products of isorenieratene: molecular indicators for photic zone anoxia // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1996. Vol. 60. P. 4467—4496.
11. Stasiuk L.D. Confocal laser scanning fluorescence microscopy of Botryococcus alginata from boghead oil shale, Boltysk, Ukraine selective preservation of various micro-algal components // Organ. Geochem. 1999. Vol. 30, N 8B. P. 1021—1025.

Поступила в редакцию
01.12.2006