

УДК 550.84:551.311.8(261.28)

Е.В. Козлова¹, Г.Г. Ахманов²

ОПЫТ ОЦЕНКИ НЕФТЕГАЗМАТЕРИНСКОГО ПОТЕНЦИАЛА ОСАДОЧНОГО РАЗРЕЗА ПО ОБЛОМКАМ ПОРОД ИЗ ГРЯЗЕВУЛКАНИЧЕСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ (на примере глубоководной части залива Кадис)

Памяти учителей М.К. Иванова и О.К. Баженовой

Грязевой вулканизм широко известен во всем мире — как на суше, так и в акваториях. Основная действующая сила этого природного феномена — скопления флюидов в недрах земли, тектонические и фациальные обстановки, благоприятствующие созданию аномально высокого пластового давления и последующего прорыва твердых, жидких и газообразных продуктов грязевого вулканизма к поверхности. С помощью изучения обломков, выносимых грязевым вулканом в составе грязевулканической брекчии, можно восстановить осадочный разрез до глубины несколько километров. Изучение потенциальных нефтематеринских свит с помощью геохимических методов решает задачу поисков источников углеводородных флюидов и оценки нефтегазоносности акваторий без дорогостоящего морского бурения. Примененная методика геохимических исследований органического вещества в обломках пород грязевулканической брекчии позволила выявить в осадочном разрезе глубоководной части залива Кадис глинистые и карбонатные миоценовые и верхнемеловые отложения, обладающие наиболее высоким газо-нефтематеринским потенциалом.

Ключевые слова: грязевой вулкан, органическое вещество, пиролиз Рок-Эвал, хлороформенный битумоид, инфракрасная спектроскопия, залив Кадис.

Mud volcanism is a natural phenomenon known for on-shore and off-shore environments. The major driving forces of it are deeply seated fluids and tectonism favorable for a creation of anomalously high pressure within deep strata and subsequent breakthrough of solid, liquid, and gaseous products of mud volcanism toward the ground surface. The mud volcanic breccia clasts provide information about sedimentary section (up to several kilometers thick) through which mud volcano erupted. Geochemical investigation of mud breccia clasts with characteristics of potential petroleum source rocks can help in understanding of petroleum potential of entire basin prior to expensive exploration drilling. This is especially important and useful method for initial estimation of petroleum potential of deep continental margin basins. Clayey and carbonate deposits Miocene and Upper Cretaceous in age has high petroleum potential among the sedimentary sequence in the deep Gulf of Cadiz according to geochemical investigation of organic matter in the mud breccias clasts.

Key words: mud volcano, organic matter, Rock-Eval pyrolysis, bitumen, IR-spectrometry, Gulf of Cadiz.

Введение. Грязевые вулканы, еще в конце XVIII в. привлекавшие внимание геологов-нефтяников, все чаще обнаруживаются на глубоководных континентальных окраинах, в местах, характеризующихся увеличенной мощностью осадочного разреза и тектонической активностью, связанной как с растяжением (центральная часть Черного моря, Баренцевоморская окраина и пр.), так и со сжатием (Средиземноморский вал, Каскадия, прогиб Сорокина в Черном море и др.) [Иванов, 2000; Лимонов и др., 1997; Ахманов, Лимонов, 1999; Cronin et al., 1997; Басов, Иванов, 1996; Akhmanov, 1996; Mazzini et al., 2009].

Общая характерная черта всех грязевых вулканов — их способность, прорывая осадочный разрез, выносить на дневную поверхность обломки пород, по сути, фрагменты и образцы погребенных, а иногда и глубокопогруженных толщ. Успешные попытки установить строение осадочного разреза, прорванного грязевыми вулканами, на основании изучения грязевулканических отложений связаны главным образом с изучением литологического состава обломков [Akhmanov, 1996; Akhmanov et al., 2003; Giresse et al., 2010; Kopf et al., 2000]. Пионерными исследованиями в этой области стали работы по изучению грязе-

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геологии и геохимии горючих ископаемых, ст. науч. с.; *e-mail:* miliyakozlova@mail.ru

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геологии и геохимии горючих ископаемых, доцент; *e-mail:* akhmanov@geol.msu.ru

вых вулканов в глубоководных частях Черного и Средиземного морей.

Черное море — типичный внутренний бассейн, характеризующийся растяжением в верхней части осадочного чехла. В центральной части бассейна расположены «классические» грязевые вулканы конической формы высотой до 300–400 м и шириной по основанию кратера 1 км и более [Лимонов и др., 1997]. На сейсмических профилях корни этих грязевых вулканов чаще всего прослеживаются до глубины 5–7 км и теряются в мощной толще майкопских отложений. Как правило, отчетливо видны подводный канал вулкана, строго вертикально секущий разрез, зона акустической прозрачности по всему подводному каналу вулкана, загибание слоев вниз из-за различия в акустических характеристиках газонасыщенных отложений (рис. 1). Изучение черноморских грязевых вулканов показало, что грязевулканические отложения состоят из сильноразжиженных, водонасыщенных майкопских отложений с обломками пород широкого возрастного диапазона (от олигоцена до плиоцена) [Фадеева и др., 2001; Козлова, 2003].

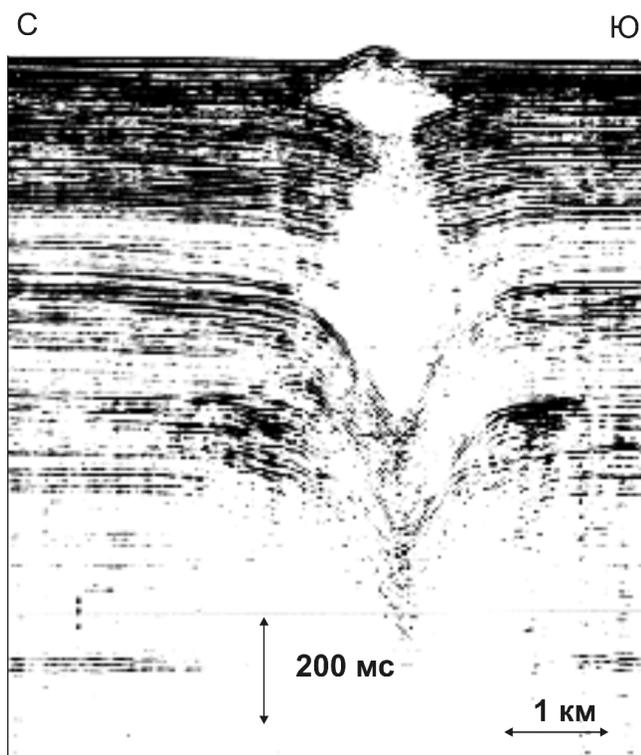


Рис. 1. Фрагмент сеймопрофиля через грязевой вулкан Страхова (Черное море, центральная часть), данные международных рейсов по программе «Обучение через исследования» (Плавучий университет)

Опыт, накопленный при изучении черноморского грязевого вулканизма, помог понять более сложные процессы, происходящие в районах с активным тектоническим сжатием, таких, как аккреционные призмы (Макран, Каскадия, Восточное Средиземноморье), и в районах с наложением аккреционной тектоники и склоновых

процессов (залив Кадис, море Альборан). Например, на сейсмических профилях через грязевые вулканы в Восточном Средиземноморье трудно увидеть отчетливый подводный канал, не говоря уже о корнях грязевых вулканов. Тем не менее морфологические признаки конусных построек и потоков грязевулканической брекчии, сходящих с этих конусов, позволили открыть несколько десятков структур с помощью технологии акустического картирования дна гидролокаторами бокового обзора [Cronin et al., 1997; Limonov et al., 1994, 1995; Ivanov et al., 1996; Woodside et al., 1997]. В отличие от черноморских вулканов грязевулканическая брекчия средиземноморских вулканов содержит обломки пород с более широким возрастным диапазоном — от раннего мела до позднего миоцена [Akhmanov, 1996; Akhmanov et al., 2003; Cita et al., 1996; Premoli et al., 1996; Staffini et al., 1993].

В общем случае, характерном для всех районов развития подводного грязевого вулканизма, грязевулканическая брекчия представляет собой алевропесчаные глинистые илы с большим количеством обломков литифицированных и/или полулитифицированных пород гравийной, галечной и более грубой размерности. Алевропесчаную глинистую составляющую принято называть матриксом грязевулканических отложений, фрагменты пород — обломками. Размерность обломков начинается с нескольких сантиметров и может достигать нескольких метров в диаметре. При изучении брекчии под микроскопом видно, что мягкие породы перетираются и формируют многокомпонентный матрикс — мельчайшие частички микроскопически повторяют крупные, хорошо сохранившиеся обломки [Ахманов, Лимонов, 1999; Akhmanov, 1996; Akhmanov, Woodside, 1998]. Имея в распоряжении «шлам» широкого возрастного диапазона, вынесенный на поверхность «бесплатной буровой скважиной», как называл грязевые вулканы Д.Л. Голубятников еще в начале XX в. [Голубятников, 1923], можно изучать осадочный разрез вплоть до корней грязевых вулканов.

Обломки пород из грязевулканических отложений кроме информации о составе прорываемых вулканами толщ несут также информацию о нефтегазоматеринском потенциале разреза. Такая информация практически уникальна для глубоководных бассейнов континентальных окраин, где бурение либо технически невозможно, либо чрезвычайно затратно. Методической проработке вопросов изучения грязевулканических отложений с целью характеристики нефтегазоматеринского потенциала глубоководных бассейнов авторы статьи посвятили много лет.

Материалы и методы исследований. В научно-исследовательских рейсах в рамках Международной программы «Обучение через исследования» (Плавучий Университет) (Training-through-research, TTR) [Трофимов и др., 2003] в заливе Кадис с

1999 г. открыто, изучено и опробовано более 30 грязевых вулканов, расположенных на глубине от 300 до 4500 м и имеющих разные размеры и строение [Kenyon et al., 2000, 2001, 2002, 2003; Pinheiro et al., 2003]. Некоторые из этих структур более активны, имеют свежие потоки, их грязевулканическая брекчия лежит прямо на поверхности дна, осадки содержат значительное количество метана и тяжелых гомологов (вплоть до C_5), включают кристаллы газовых гидратов. Нами использованы аналитические данные исследований обломков пород из грязевых вулканов Юма, Гинсбург, Рабат, Студент, Кидд, Адаматор, ТТР (Марокканская окраина), Бонжардим, Карлос Рибейро, Бонбока, Оленин (Португальская окраина) (рис. 2).

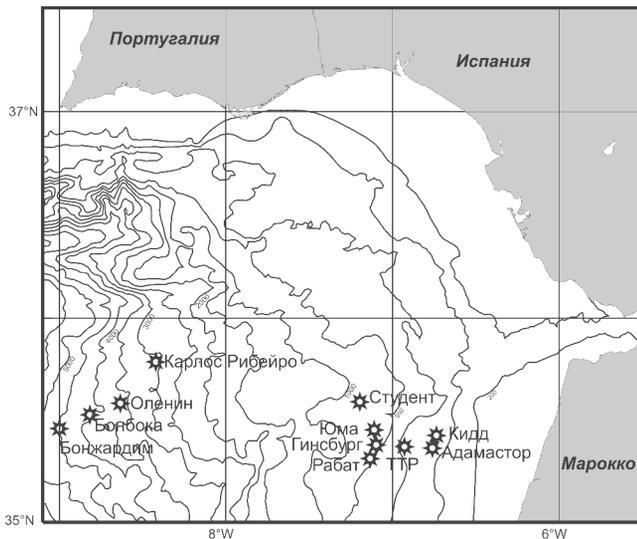


Рис. 2. Схема расположения грязевых вулканов в заливе Кадис (северо-восточная часть Атлантического океана)

Раздельный анализ обломков и матрикса грязевых вулканов, расположенных в заливе Кадис, показал, что количество органического вещества (ОВ) и степень его преобразованности в образцах матрикса среднеарифметические от значений, полученных для отмытых обломков пород, заключенных в этом матриксе. Указанное позволило сосредоточить усилия на изучении обломков.

Грязевулканический материал из залива Кадис характеризуется в целом небольшой концентрацией ОВ. Поэтому первоочередной задачей стало выявление пород, наиболее богатых органическим веществом и имеющих наилучшую способность генерировать углеводороды (УВ) в недрах земли при соответствующих температуре и давлении.

Первый этап изучения грязевулканической брекчии включал отмывку образцов и первичную визуальную классификацию по типам пород. В лабораториях геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова изучали шлифы и определяли возраст обломков по таксонам фораминифер и кокколитофорид (А.С. Алексеев, А.П. Сауткин,

А.Ю. Садеков) [Овсянников и др., 2002; Ovsyanikov et al., 2003].

Для изучения нефтематеринских отложений и их генетического потенциала осуществлен комплекс геохимических и петрографических исследований ОВ в породах [Успенский и др., 1975; Ларская, 1975; Конторович, 1976; Корчагина, Четверикова, 1976; Баженова и др., 2000; Лопатин, Емец, 1987; Тиссо, Вельте, 1981]. Геохимические исследования включали следующие виды анализов: люминесцентно-битуминологический, определение количества $C_{орг}$ в породе, пиролиз по методу Rock-Eval, выделение керогена с помощью кислотной обработки, инфракрасную (ИК) спектрометрию керогена на приборе «Bruker IFS-48», определение элементного состава керогена и содержания битумоидов (экстракция хлороформом в аппарате Сокслета), газожидкостную хроматографию мальтеновой фракции битумоида (хроматограф «HP 6890») и хроматомасс-спектрометрию (химическая станция «HP 3398A GC»).

Специфика работы заключалась в очень малом количестве материала (обычно масса обломков пород не превышала несколько граммов). Для всех образцов проводили люминесцентно-битуминологический анализ, определение $C_{орг}$ и пиролиз по методу Rock-Eval. Объекты для более детальных исследований выбирали на основании высокого содержания $C_{орг}$ и хлороформенного битумоида.

Результаты исследований и их обсуждение. Обломки пород, извлеченные из сопочной брекчии грязевых вулканов, представлены фрагментами известняков (40% от всего объема обломков), глинистых пород (32%), а также песчаников (18%) и мергелей (10%).

Наиболее древние среди обломков пород — верхнемеловые глины с примесью алевритового и карбонатного материала, а также породы, представляющие собой тонкое переслаивание глин с кристаллическими известняками. Также широко распространены глины с примесью карбонатного материала (среднеэоценовые) и чистые тонкоотмученные глины хлоритового состава (нижнемиоценовые). Известняки, встречающиеся в подчиненном количестве, датированы средним—поздним миоценом и поздним миоценом—плиоценом. Возраст песчаников, также обнаруженных среди обломков, — от среднемиоценового до плейстоценового. В целом по микропалеонтологическим данным возраст большинства обломков пород из сопочной брекчии грязевых вулканов определяется преимущественно как миоценовый. К миоценовым накоплениям относятся известняки фораминиферовые и микритовые, мергели, карбонатные глины и песчаники.

При микроскопических исследованиях в составе пород отмечено небольшое количество дисперсного светло-коричневого ОВ, редко попадают

ся обрывки и частицы детритного ОВ. Гомогенное ОВ хорошо видно под электронным микроскопом. В хлоритовых глинах оно представлено стенками клеток (увеличение 54 000) (рис. 3, а). В обломке темно-серого, практически черного кристаллического известняка с линзами и прослоями темного непрозрачного минерала (возможно, марганца) обнаружено очень небольшое количество остатков растительного детрита (рис. 3, б).

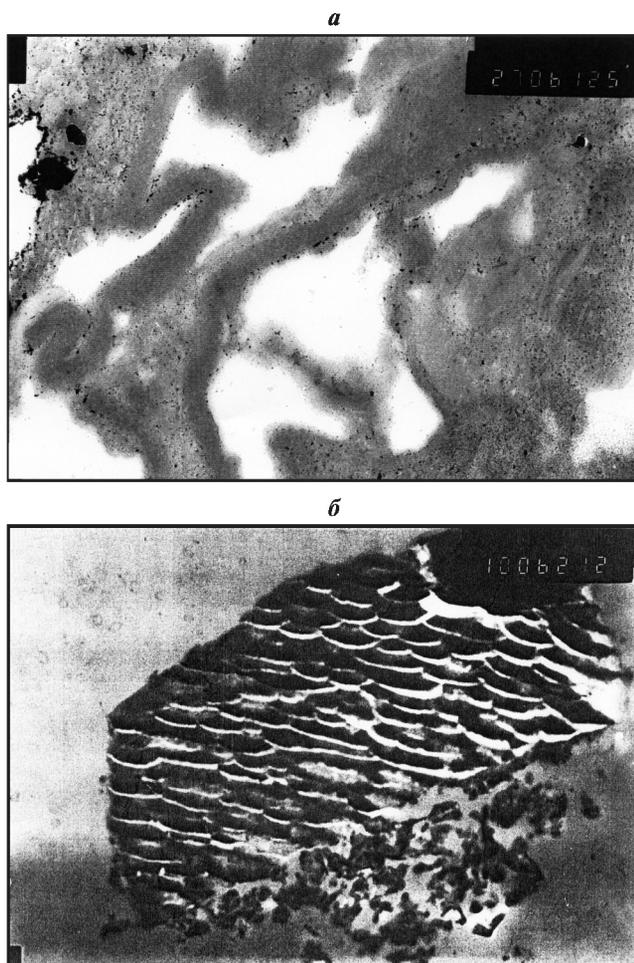


Рис. 3. Снимки керогена под электронным микроскопом: а — стенки клеток в обломке хлоритовой глины, образец Юма-18, увеличение 54 000; б — органический детрит (известняк, образец Юма-11), увеличение 20 000

Значения $C_{орг}$ в изученных породах варьируют в широких пределах — от 0,01 до 7,1% (медианные и модальные значения — 0,2). Содержание

$C_{орг}$ выше 1% наблюдается только у 5% изученных образцов, из которых темно-серые микритовые известняки и черные глины характеризуются очень высоким содержанием $C_{орг}$ (от 5,2 до 7,1%). Породы преимущественно (95% от всех обломков) характеризуются низкими значениями $C_{орг}$ (<0,5%).

Люминесцентно-битуминологические исследования образцов показали присутствие в хлороформенном битумоиде легких УВ с относительно высоким содержанием ароматических соединений. Практически все обломки пород из грязевых вулканов залива Кадис характеризуются средним и низким содержанием хлороформенного битумоида (0,005%) при очень низком значении $C_{орг}$. В целом тип битумоида можно определить как маслянисто-смолистый, смолистый. Несколько образцов с высоким содержанием $C_{орг}$ (>2%) характеризуются повышенной концентрацией битумоида (до 0,04%) маслянисто-смолистого типа.

Генетический потенциал пород по результатам пиролиза Rock-Eval в образцах с высоким содержанием $C_{орг}$ очень высокий — от 15,3 до 41,4 кг УВ/т породы. Но в подавляющем большинстве случаев потенциал пород низкий (<0,27 кг УВ/т породы). Значения водородного индекса (НИ) изменяются в широких пределах от 20 до 654 мг УВ/г $C_{орг}$, что обусловлено резкими различиями в условиях накопления и преобразования ОВ. Большая часть образцов относится к керогену III типа. Значения T_{max} изменяются от 400 до 440 °С, на модифицированной диаграмме Ван Кревелена большая часть образцов попадает в область незрелого керогена ($T_{max}=400\pm 428$ °С) (рис. 4).

Наиболее высокими значениями НИ (577–654 мг УВ/г $C_{орг}$) отличаются глинистые породы миоценового и позднемиоценового возраста из грязевых вулканов Португальской окраины (наиболее глубоководная часть залива Кадис) с высоким содержанием $C_{орг}$ (1,4–6,8%). Смешанное и наземное ОВ, как правило, присутствует в породах грязевых вулканов Марокканской окраины (кероген III типа).

По данным элементного состава керогена миоценовых глин и известняков атомное отношение Н/С составляет 1,01–1,24, что характерно для смешанного и сапропелевого типов ОВ (табл. 1). Низкие значения атомных отношений О/С_{ат} со-

Таблица 1

Элементный состав керогена

Номер образца	Литологический состав	Возраст	С, %	Н, %	N, %	S, %	O, %	H/C _{ат}	O/C _{ат}
Юма-11	известняк	N ₂	58,5	1,7	1,4	21,1	17,3	0,34	0,22
Юма-18	глина	N ₁	60,3	5,1	2,0	12,5	20,1	1,01	0,25
Бонжардим-9	— " —	N ₁	71,4	7,4	0,6	4,5	16,1	1,24	0,17
Бонжардим-23	— " —	N ₁	52,3	5,2	—	—	—	1,2	—
Бонжардим-25	известняк	N ₁	64,3	6,3	0,3	2,3	26,8	1,18	0,31
Гинсбург-18	— " —	N ₁	64,6	6,2	0,8	3,4	25,0	1,15	0,29

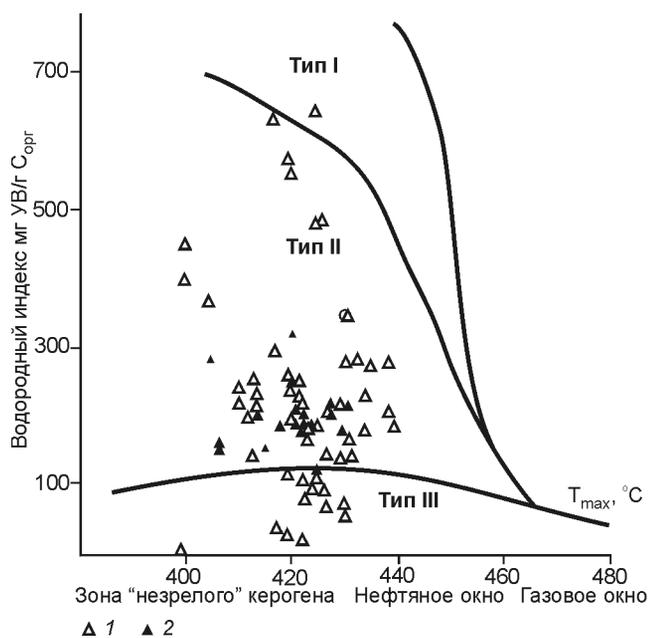


Рис. 4. Генетический потенциал и зрелость органического вещества исследованных образцов по модифицированной диаграмме Ван Кревелена: 1 — из обломков пород, 2 — из матрикса

ответствуют керогену II типа, находящемуся на ранних стадиях мезокатагенеза. Очень низкие значения водородного индекса (HI=8) и отношения H/C=0,34 в керогене из образца кристаллического известняка плиоценового возраста (образец Юма-

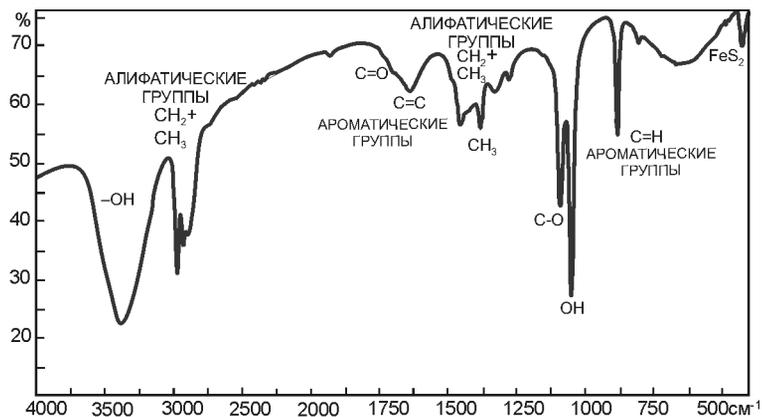


Рис. 5. ИК-спектрограмма образца Бонжардим-9 (грязевой вулкан Бонжардим, Португальская континентальная окраина, залив Кадис)

11), возможно, свидетельствуют о переотложенном или остаточном ОВ.

Для детальных исследований керогена и битумоида были выбраны обломки глин и аргиллитов позднемелового и миоценового возраста из отложений грязевого вулкана Бонжардим (Португальская окраина), а также обломки глин и перекристаллизованных известняков из грязевого вулкана Юма и обломки миоценовых микритовых известняков из грязевого вулкана Гинсбург (Марокканская окраина).

Образец Бонжардим-9 из грязевого вулкана Бонжардим сложен темно-серой глиной миоценового возраста, в соответствии с данными пиролиза характеризуется превосходным нефтематеринским потенциалом ($S_1+S_2=42$ кг УВ/т породы), высоким содержанием $C_{орг}$ (6,71%), степенью катагенетической преобразованности на уровне ПК₃ ($T_{max}=419$ °C) и величиной HI, равной 577 мг УВ/г $C_{орг}$, что характерно для керогена II типа.

Инфракрасная спектрограмма (рис. 5) характеризуется широкой полосой адсорбции, принадлежащей группам OH^- или NH^- на $3600-3250$ cm^{-1} с максимумом на 3378 cm^{-1} ; узкой полосой на $2927-2974$ cm^{-1} , принадлежащей алифатическим группам CH_2^- и CH_3^- ; достаточно широкой полосой, свидетельствующей о наличии ароматических и олефиновых связей $C=C$ с подчиненным количеством $C=O$ на 1635 cm^{-1} ; асимметричной полосой поглощения 1455 cm^{-1} , порождаемой колебаниями CH_3^- -групп, а также CH^- -групп в ациклических и циклических структурах и полосой 1382 cm^{-1} , относящейся только к CH_3^- ; узкой интенсивной полосой на 423 cm^{-1} , принадлежащей пириту (FeS_2). По спектрам поглощения алифатических структур на 2950 , 1455 , 1382 cm^{-1} подтверждается морское происхождение исходного ОВ (кероген II типа).

Хроматограмма мальтеновой фракции битумоида характеризуется мономодальным распределением n-алканов с C_{13} по C_{29} с преобладанием среднемолекулярных $C_{15}-C_{20}$ и максимумом на C_{16} , что указывает на морской тип исходного ОВ,

Таблица 2

Распределение алкановых и нафталиновых индексов

Номер образца	Литологический состав	C_{max} , град.	Pr/Ph	Pr/nC ₁₇	Ph/nC ₁₈	Ki	2m/1m*
Юма-11	известняк	15,27	1,1	0,64	0,6	0,6	0,9
Юма-18	глина	17,21	1,6	1,3	0,9	1,1	0,8
Бонжардим-9	- « -	17	1,7	2,2	3,5	2,7	0,85
Бонжардим-23	- « -	16,22	1,9	1,2	1,1	1,2	1,15
Бонжардим-25	известняк	17	1,75	3,3	2,2	2,8	1,1
Гинсбург-18	- « -	17	2,2	1,9	1,4	1,7	1,2

* 2m/1m — 2-метилнафталин/1-метилнафталин.

Рис. 6. Хроматограмма мальтеновой фракции битумоида (а) и масс-фрагментограммы по ионам 191 (б) и 217 (в) образца Бонжардим-9 (грязевой вулкан Бонжардим, Португальская континентальная окраина, залив Кадис)

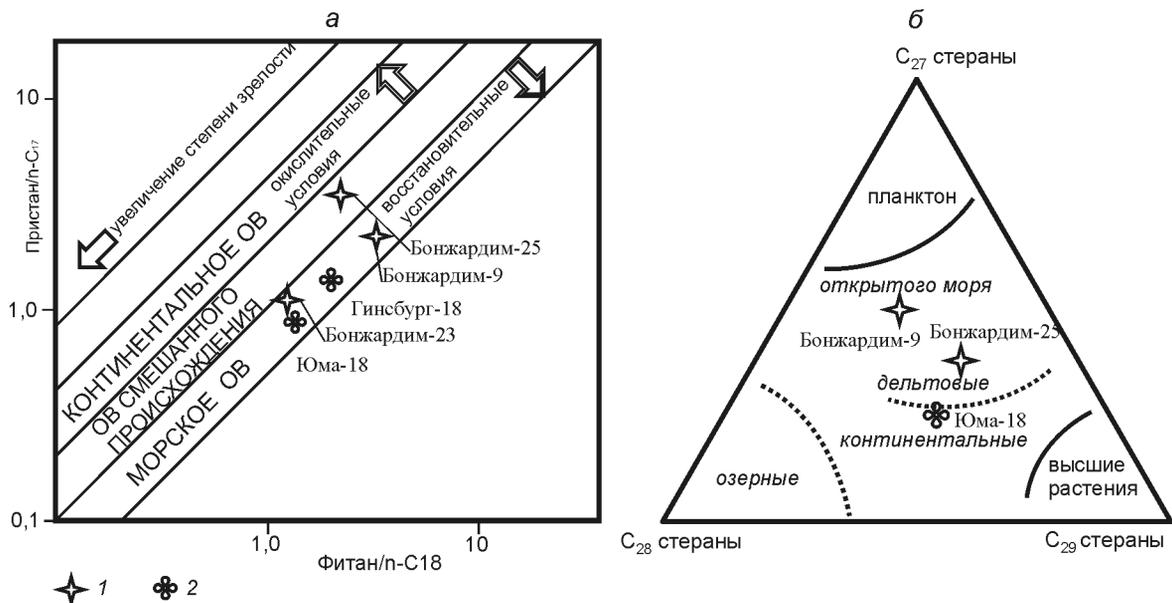
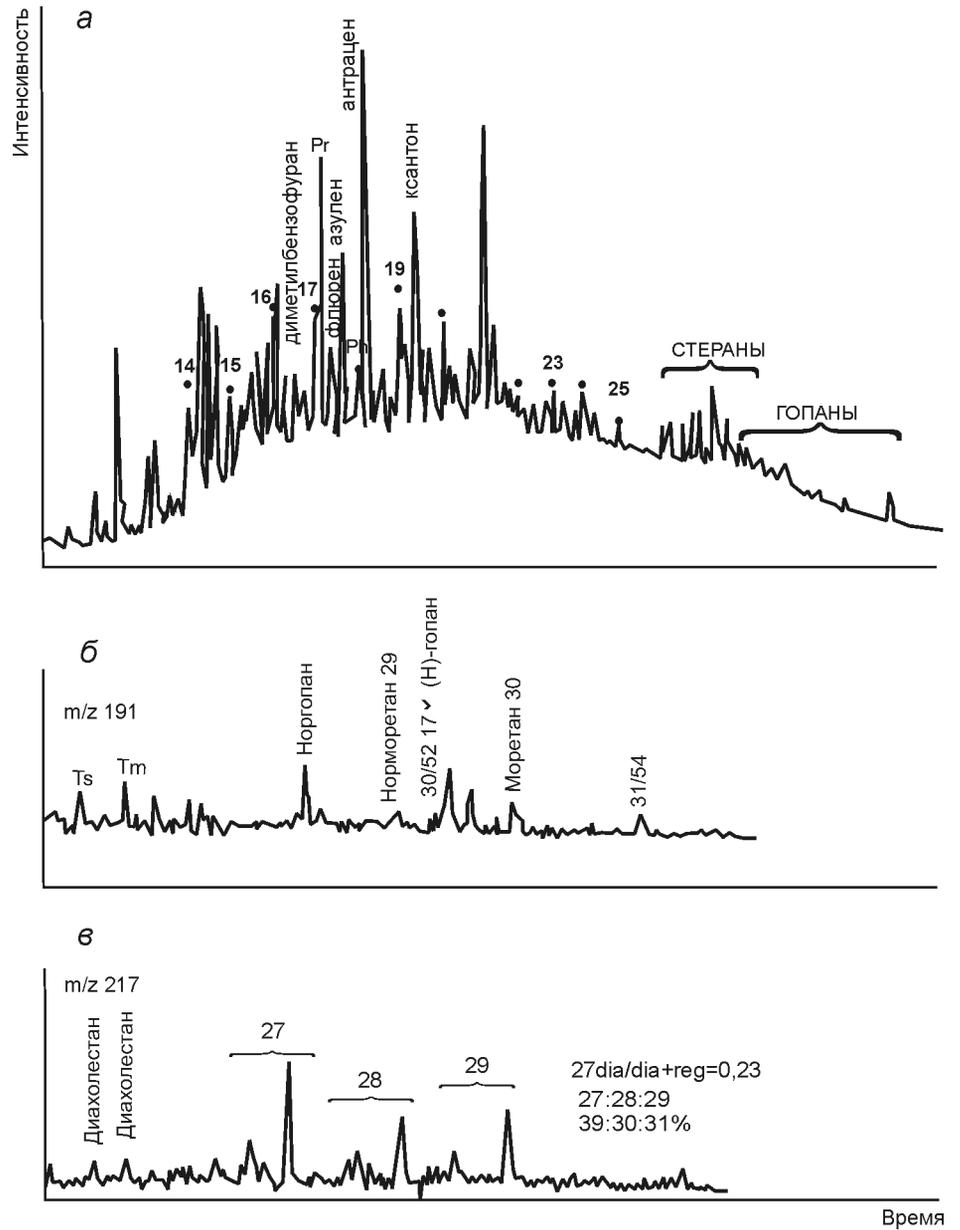


Рис. 7. Диаграммы Кеннона–Кассоу (а) и Шанмугана (б), показывающие обстановки накопления органического вещества. Обломки пород из грязевых вулканов: 1 — Португальской окраины, 2 — Марокканской окраины

где водоросли играют основную роль (рис. 6). Встречены изоалканы с 15, 16, 18, 19, 20 атомами углерода в молекуле, что также характерно для морского ОВ; отношение пристан/фитан, равное 1,8, указывает на субокислительные условия на начальной стадии фоссилизации (табл. 2). По диаграмме Кеннона–Кассоу (рис. 7), определяющей тип и условия фоссилизации ОВ, образец характеризуется морским происхождением, органическое вещество накапливалось в восстановительной обстановке. Наличие пика нор-пристана (iC_{18}) свидетельствует о низкой зрелости ОВ.

Среди ароматических соединений наиболее характерны нафталены с метильными группами (диметил- и триметил-), флюорен, азулен, антрацен, ксантон, встречаются гетероатомные соединения кислорода, например диметилбензофуран.

На масс-фрагментограмме по иону m/z 191 углеводороды гопанового ряда представлены изомерами $\alpha\beta$ и $\beta\beta$ с числом атомов 27–31 (рис. 6, а), возникшими при микробальной переработке природных органических соединений на ранних стадиях фоссилизации ОВ. Соотношение $Ts/(Ts+Tm)=50$ характерно для ранней фазы нефтеобразования. Индекс S и R эпимеров гопана $22S/(22S+22R)$, равный 15, обычно наблюдается у незрелого ОВ.

Среди стеранов (масс-фрагментограммы m/z 217–218) преобладают $\alpha\alpha$ -изомеры 27, 28 и 29 углеводородов стеранового ряда, а также регулярные изомеры с числом атомов 27; отношение диастеранов к регулярным составляет 0,23, это свидетельствует о слабой катагенетической преобразованности вещества и морской природе исходных органических соединений (рис. 6, б). По диаграмме Хуана–Меншейнга, или Шанмугана [Shanmugan, 1985], ОВ образовалось из планктона в условиях открытого моря (рис. 7, б).

Глина алевролитовая, черная из грязевого вулкана Бонжардим (образец *Бонжардим-23*) имеет миоценовый возраст, по данным пиролиза характеризуется повышенным содержанием $C_{орг}$ (1,38%), слабой катагенетической преобразованностью ($PI=0,08$; $T_{max}=418$ °С) и высоким нефтематеринским потенциалом (15 кг УВ/т породы).

Инфракрасная спектрограмма этого образца характеризуется слабо выраженными спектрами CH_2^- - и CH_3^- -алифатических групп на 2923 cm^{-1} ; широкой полосой, свидетельствующей о наличии ароматических и олефиновых связей $C=C$ на 1632 cm^{-1} ; а также широкой полосой адсорбции, принадлежащей OH^- -группе с максимумами на 3434 и 1050 cm^{-1} .

Хроматографический анализ выделенного битумоида показал, что нормальные алканы представлены длинноцепочечными C_{11} – C_{33} с максимумом на C_{16} ; в области высокомолекулярных алканов отмечается высокий нафтеновый фон; среди изопреноидных УВ преобладают пристан

и фитан (отношение $Pr/Ph=2$), их отношение к n -алканам iC_{19}/nC_{17} и iC_{20}/nC_{18} составляет 1,28 и 0,9 соответственно (табл. 2).

Образец Бонжардим-25 — известняк глинистый, темно-серый, миоценового возраста. В нем установлено высокое содержание $C_{орг}$ (3,0%), превосходящий нефтематеринский потенциал — 20 кг УВ/т породы, $HI=654$ характеризует кероген II типа, степень преобразованности PK_3 – MK_1 , $T_{max}=425$ °С. Инфракрасная спектрограмма керогена этого образца идентична вышеописанной для образца Бонжардим-9.

Хроматограмма битумоида глинистого известняка (рис. 8, а) характеризуется мономодальным распределением нормальных алканов C_{14} – C_{33} с максимумом на C_{17} , преобладанием среднемолекулярных алканов и небольшим преобладанием четных над нечетными в зоне высокомолекулярных алканов; среди изопреноидов (iC_{16-20}) преобладают пристан и фитан ($Pr/Ph=1,74$), их отношение к n -алканам iC_{19}/nC_{17} и iC_{20}/nC_{18} — 3,3 и 2,2 соответственно. По диаграмме Кеннона–Кассоу ОВ смешанное, накапливалось в восстановительных условиях. На масс-фрагментограмме 191 встречаются углеводороды гопанового ряда от 29 до 33 (рис. 8, б). Среди стеранов (m/z 217) (рис. 8, в) преобладают $\alpha\alpha$ -изомеры 27, 28 и 29 УВ стеранового ряда и регулярные изомеры с числом атомов 27 (отношение $C_{27}:C_{28}:C_{29} = 35:32:33\%$). Стерановые индексы (отношение диастеранов к регулярным равно 0,65; изомеры $S/(S+R)=0,1$) свидетельствуют о катагенетической преобразованности вещества на уровне начала нефтяного окна (стадии катагенеза PK_3 – MK_1). На диаграмме Шанмугана ОВ образовалось из планктона в районах открытого моря либо в дельтовых условиях (рис. 7).

В образце *Гинсбург-18*, представленном глинистым известняком миоценового возраста, содержание $C_{орг}$ очень высокое — 5,2%, $HI=494$ мг УВ/г $C_{орг}$ (кероген II типа), он характеризуется превосходным нефтематеринским потенциалом (27 кг УВ/т породы). Хроматограмма битумоида характеризуется мономодальным распределением n -алканов (от C_{14} до C_{26} с максимумом C_{17}) и изо-алканов C_{18} – C_{20} с резким преобладанием пристана ($Pr/Ph=2,2$; $Pr/nC_{17}=1,06$; $Ph/nC_{18}=2$), что соответствует ОВ морского происхождения (рис. 9). Наблюдается пик высокомолекулярного изопреноида нерегулярного строения — сквалана, представляющего собой ациклический тритерпен (подобный изопреноид был выделен из жиров акульей печени [Тиссо, Вельте, 1981]). Встречены УВ стеранового ряда. Среди ароматических соединений — нафталены, бензены, флюорен, азулен, диметилбензофуран, антрацен.

Из обломков сопочной брекчии грязевого вулкана Юма были исследованы образцы Юма-18 — миоценовая хлоритовая глина и Юма-11 —

кристаллический известняк плиоценового возраста.

Образец *Юма-18* раннемиоценового возраста по пиролитическим данным содержит 0,6% $C_{орг}$, имеет средний нефтематеринский потенциал (1,4 кг УВ/т породы). Степень катагенетической зрелости по данным пиролиза находится на начальной стадии главной зоны нефтеобразования ($PI=0,11$; $T_{max}=428$ °C).

На хроматограмме битумоида (рис. 10) пики нормальных алканов наблюдаются с C_{12} по C_{35} с максимумом на C_{21} . Отмечается увеличение нефтенового фона в высокомолекулярной области $C_{27}-C_{32}$. В целом масляная фракция характеризуется небольшим нефтеновым фоном, повышенной концентрацией нечетных алканов, отношение пристан/фитан равно 1,5; $CPI < 1$ характеризует преобразованное ОВ, о процессах бактериальной активности свидетельствует высокая концентрация гопанов (рис. 10, б). Характер распределения нормальных алканов свидетельствует о том, что ОВ принадлежит к смешанному типу, катагенетически преобразованному. Распределение стеранов (рис. 10, в) указывает на образование ОВ из остатков высшей растительности и планктона в дельтовых или континентальных условиях (рис. 7).

В образце кристаллического известняка верхнемиоцено-плиоценового возраста *Юма-11* содержание $C_{орг}$ составляет 0,6%, отмечен низкий нефтематеринский потенциал (0,2 кг УВ/т породы). ОВ характеризуется низкой степенью зрелости. Пиролитические исследования керогена и элементный анализ показали аномально

Рис. 9. Хроматограмма мальтеновой фракции битумоида образца Гинсбург-18 (грязевый вулкан Гинсбург, Марокканская континентальная окраина, залив Кадис)

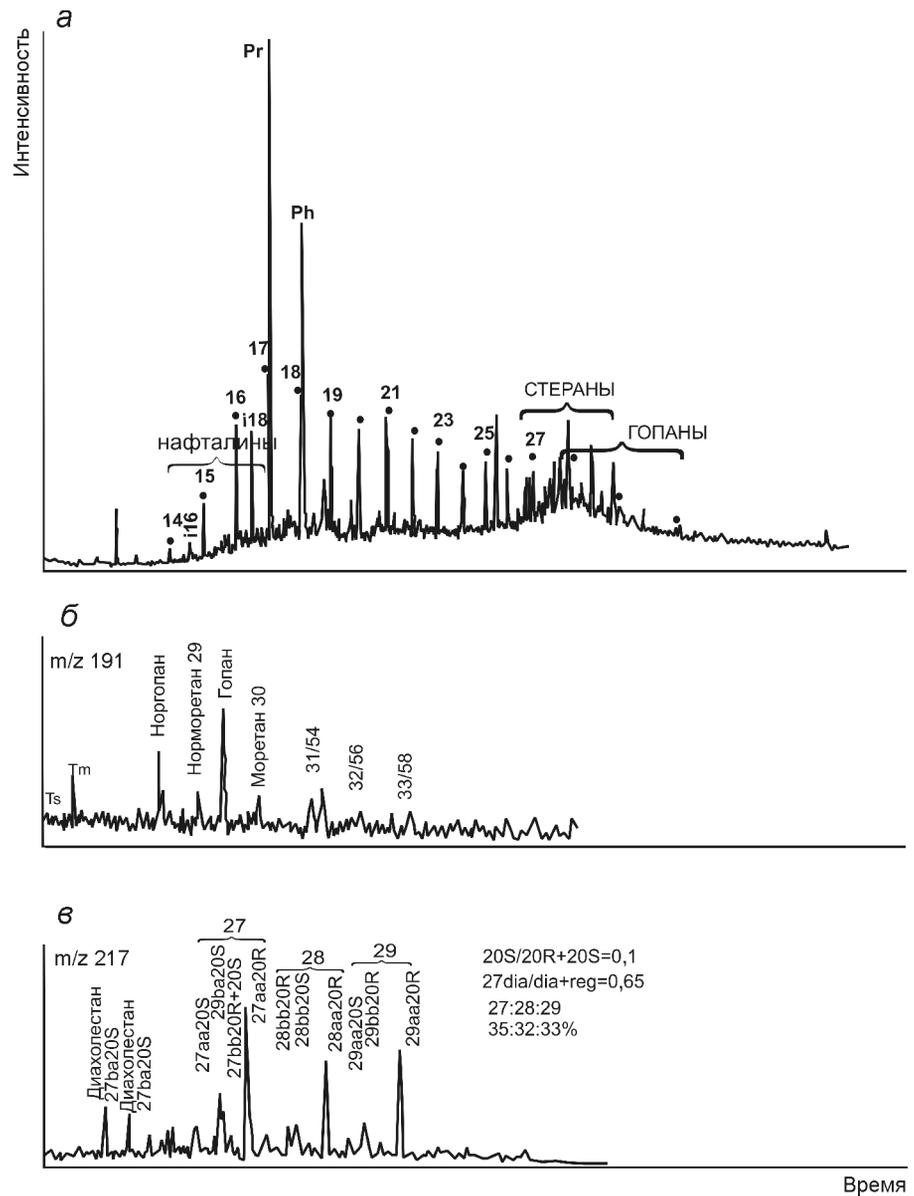


Рис. 8. Хроматограмма мальтеновой фракции битумоида (а) и масс-фрагментограммы по ионам 191 (б) и 217 (в) образца Бонжардим-25 (грязевой вулкан Бонжардим, Португальская континентальная окраина, залив Кадис)

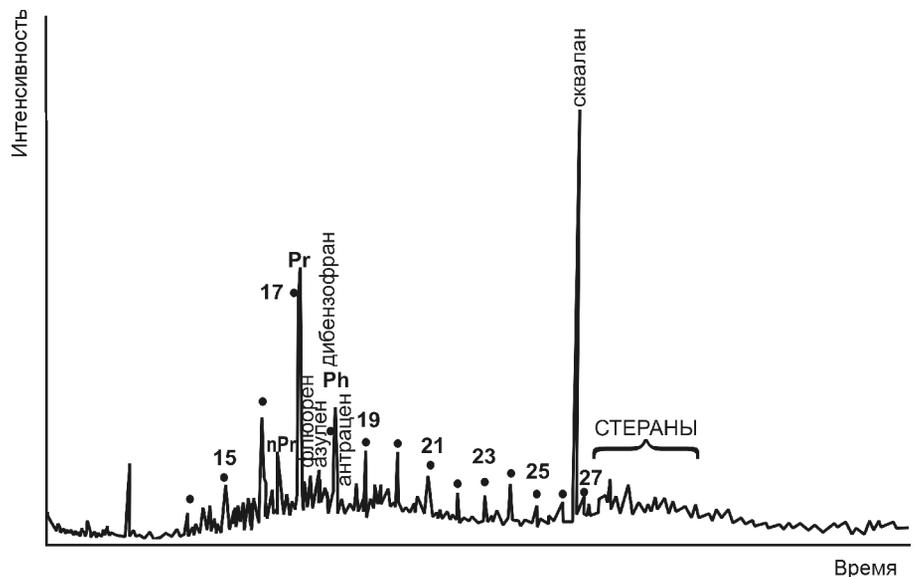


Рис. 9. Хроматограмма мальтеновой фракции битумоида образца Гинсбург-18 (грязевый вулкан Гинсбург, Марокканская континентальная окраина, залив Кадис)

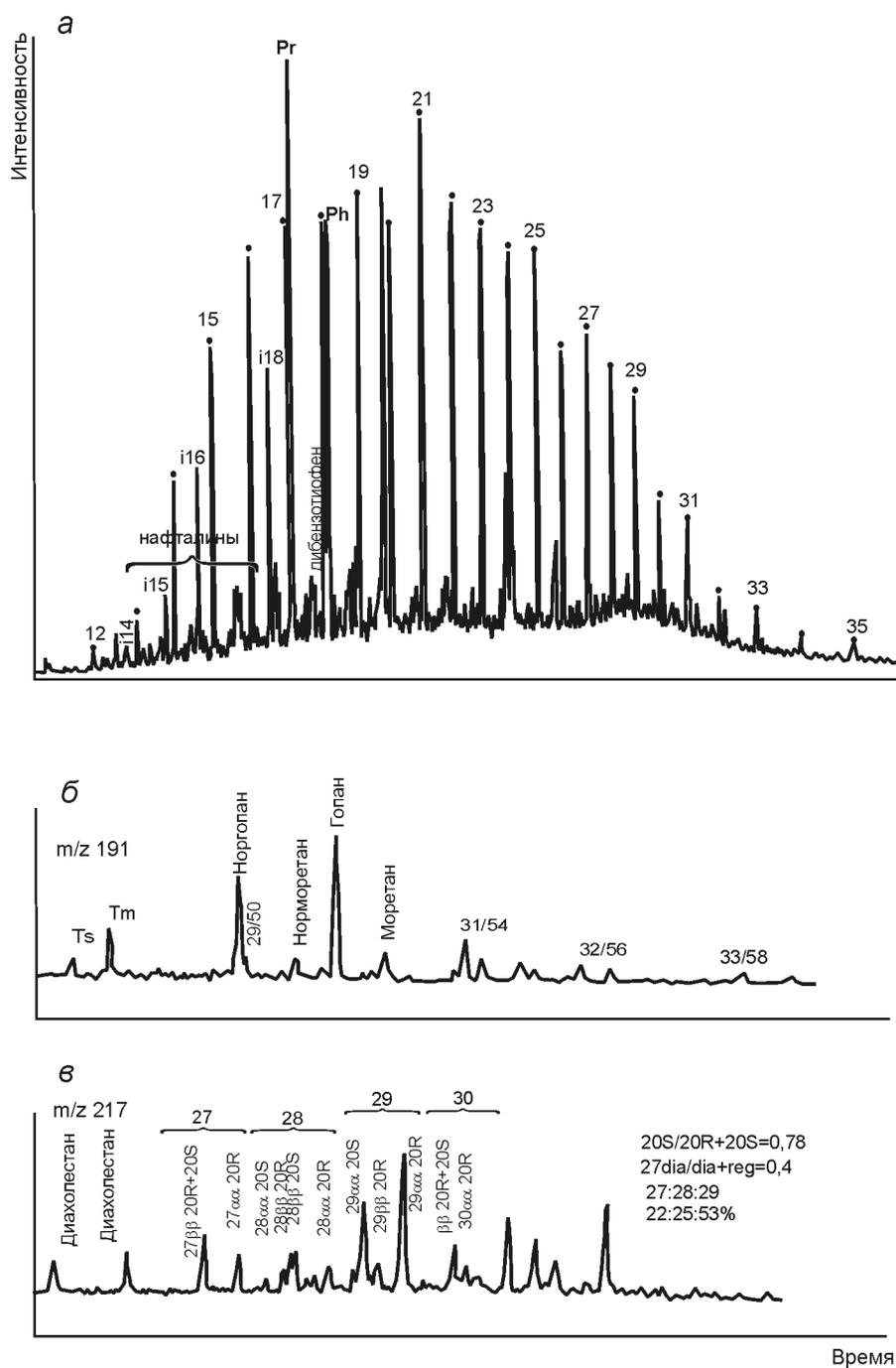


Рис. 10. Хроматограмма мальтеновой фракции битумоида (а) и масс-фрагментогаммы по ионам 191 (б) и 217 (в) образца Юма-18 (грязевой вулкан Юма, Марокканская континентальная окраина, залив Кадис)

низкие значения водородного индекса ($HI=8$) и соотношения H/C ($0,34$), что позволяет отнести кероген к IV типу, сильноизмененному и переотложенному ОВ.

На хроматограмме хлороформенного битумоида (рис. 11) пики нормальных алканов регистрируются с C_{12} по C_{35} с максимумом на C_{15} . Нафтеновый фон увеличивается в области среднемoleкулярных $C_{18}-C_{24}$. Хроматограмма характеризуется бимодальным распределением n -алканов, соотношение нечетных и четных равно единице. Наблюдается высокое содержание изо-

преноидов $C_{14}-C_{20}$, пристан/фитан >1 , что характерно для морского ОВ. Повышенная концентрация высокомолекулярных алканов ($C_{25}-C_{30}$) является свидетельством участия континентального ОВ в их образовании. Среди ароматических соединений идентифицированы многоядерные хризен, бензопирен, перилен, характерные для современных осадков. В большом количестве встречаются нафталены, присутствуют флуорен, антрацен.

Хроматограммы мальтеновых фракций битумоидов глинистых и карбонатно-глинистых пород с высоким генетическим потенциалом имеют сходные черты — они характеризуется мономодальным распределением n -алканов с преобладанием среднемoleкулярных $C_{15}-C_{20}$ и максимумами на C_{16} и C_{17} . Отмечено большое количество изоалканов, что характерно для морского незрелого ОВ. Отношение Pr/Ph изменяется от 1,6 до 2,2 и указывает на слабовосстановительные условия на начальной стадии фоссилизации ОВ. Распределение стеранов характеризуется практически равным соотношением $C_{27}:C_{28}:C_{29} = 35:32:33\%$, что свидетельствует о смешанном типе ОВ и морских условиях его седиментации (образцы Бонжардим-25 и -9), преобладание C_{29} ($22:25:59\%$) указывает на значительный привнос континентального ОВ (образец Юма-18). Углеводороды

гопанового ряда представлены изомерами $\alpha\beta$ и $\beta\beta$. Отношение норгопан/гопан — $C_{29}/C_{30} < 1$ — служит показателем морской природы исходного ОВ. Для всех образцов степень зрелости по стерановым и гопановым индексам не превышает градации катагенеза MK_1 (отношение диастеранов к регулярным варьирует от 0,23 до 0,65; $\beta\beta/[\beta\beta+\alpha(R+S)] = 0,23 \div 0,25$; $Ts/(Ts+Tm)$ — от 0,23 до 0,53; $\Gamma_{31} = S/(S+R) = 0,33$; $M_{30}/\Gamma_{30} = 0,25 \div 0,43$) (рис. 12).

Среди ароматических соединений идентифицируются фенолы, нафталины, антрацены,

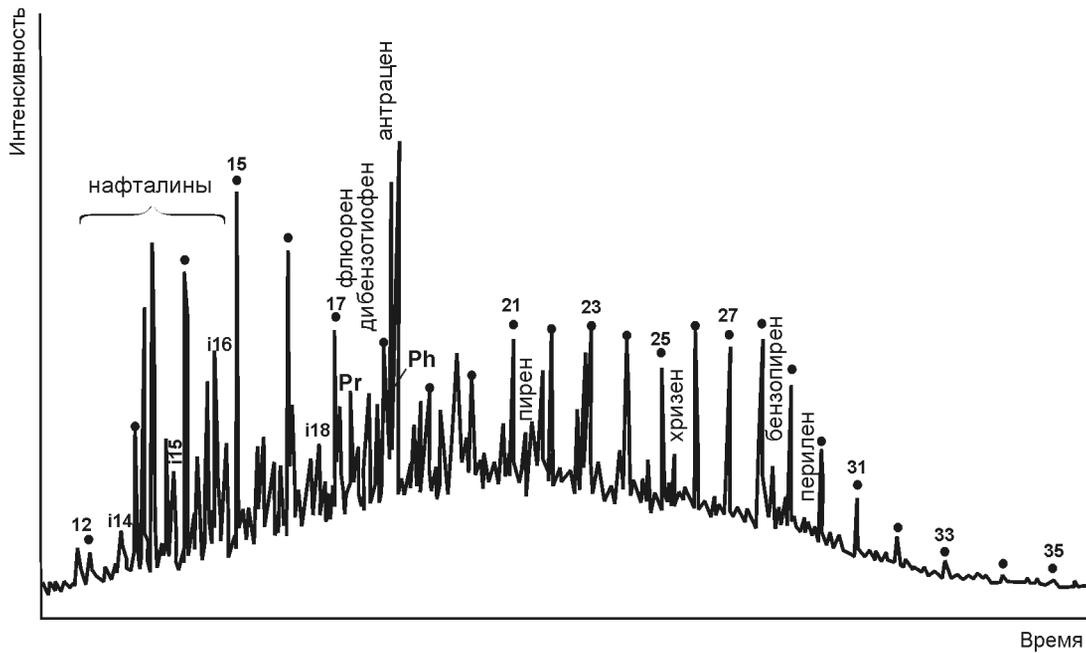


Рис. 11. Хроматограмма мальтеновой фракции битумоида образца Юма-11 (грязевой вулкан Юма, Марокканская континентальная окраина, залив Кадис)

флюорен, азулен, ксантон; встречаются гетероатомные соединения кислорода и серы. Характер распределения нафталинов используется как показатель катагенеза для керогена II типа. Отношение 2-метилнафталин/1-метилнафталин варьирует от 0,85 до 1,15, что также указывает на незрелое ОВ. Образование ароматических серосодержащих соединений рядов бензотиофен и дибензотиофен обусловлено процессами осернения непредельных

липидов на ранней стадии диагенеза (образцы Бонжардим-9, Юма-11). Аномально высокое содержание ароматических углеводородов фенольного и нафталинового рядов может свидетельствовать об обогащении ими осадков в районах разгрузки газовых потоков. В масляной фракции ХБА плиоценового известняка (образец Юма-11) среди ароматических соединений идентифицированы многоядерные хризен, бензопирен, перилен.

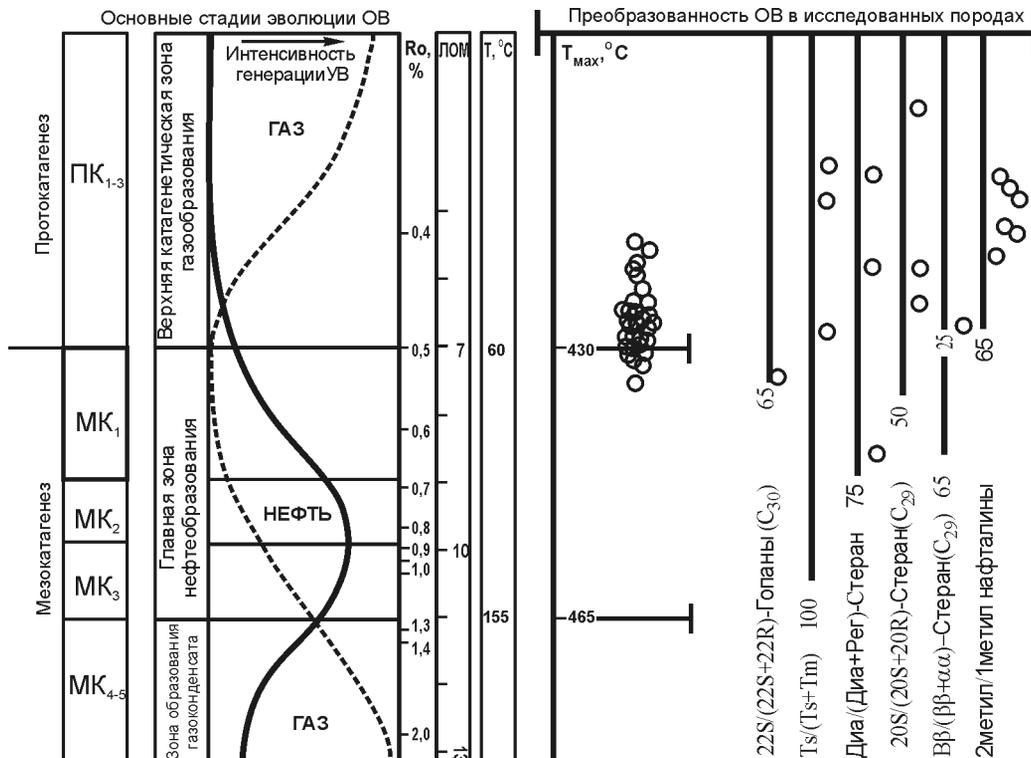


Рис. 12. Катагенетическая преобразованность органического вещества по данным пиролиза и хроматографическим индексам (исследованные образцы показаны кружками) (использованы схемы Вассоевича, Тиссо, Неручева, Молдован и др.)

Заключение. Подавляющее большинство образцов характеризуется низким содержанием ОВ ($C_{\text{орг}} < 0,5\%$) и низким генетическим потенциалом (< 2 кг УВ/т породы). Вещество принадлежит к керогену морского и смешанного типов со значительными вариациями водородного индекса НІ (70–500 мг УВ/г $C_{\text{орг}}$). Высоким потенциалом (от 15 до 42 кг УВ/т породы) обладают только 5% от всех изученных образцов. Молекулярные характеристики ОВ в этих породах свидетельствуют о том, что его состав сформировался за счет фитопланктоногенного источника с небольшой долей континентального ОВ. Накопление ОВ происходило в морском бассейне в восстановительных условиях. По данным пиролиза, элементного состава и хроматографических исследований основная масса изученных пород по степени зрелости не достигла стадии мезокатагенеза, хотя некоторые из них уже вошли в главную зону нефтеобразования ($T_{\text{max}} = 430\text{--}440$ °С).

Примененная в работе методика изучения ОВ в обломках пород грязевулканической брекчии, к сожалению, не позволяет оценить абсолютный объем УВ, генерированных из отложений, образцы которых были доступны для геохимических исследований. Проблема заключается в том, что в глубоководной части залива Кадис пока не известны мощность и площадь распространения толщ с высоким нефтематеринским потенциалом. Кроме того, глинистые породы, характеризующиеся повышенной концентрацией ОВ и, возможно, широко распространенные в разрезе осадочных бассейнов, относительно мало представлены в обломках грязевулканических брекчий. Подобные породы обычно имеют гораздо более низкую прочность, легко дезинтегрируются при движении грязевулканической пульпы по каналу вулкана и почти полностью переходят в матрикс. Именно поэтому даже мелкие обломки глиен могут оказаться более представительными для характеристики осадочного чехла бассейна, чем крупные блоки хорошо сцементированных песчаников или кристаллических известняков.

Сравнительный анализ величины нефтематеринского потенциала позволил выделить среди изученных пород следующие группы: I — с высоким и очень высоким нефтематеринским потенциалом, II — с умеренным и низким газовым потенциалом.

I группа. Наиболее высоким генетическим потенциалом обладают верхнемеловые глины: $(S_1 + S_2) = 42$ кг УВ/т породы, количество $C_{\text{орг}}$ равно 6,7%, НІ=580 мг УВ/г $C_{\text{орг}}$. Карбонатные породы миоценового возраста также характеризуются высокими значениями генетического потенциала (от 15,3 до 41,4 кг УВ/т породы), высоким содержанием $C_{\text{орг}}$ (4–7,1%), но более низким генетическим потенциалом ОВ, о чем свидетельствует разброс

значений НІ — от 260 до 654 мг УВ/г $C_{\text{орг}}$, а также атомные отношения Н/С — от 1,01 до 1,24.

II группа. В качестве газоматеринских можно рассматривать палеогеновые и неогеновые карбонатные и карбонатно-глинистые отложения с содержанием $C_{\text{орг}}$ от 0,5 до 0,9%.

Низкая преобразованность ОВ означает, что лишь небольшая часть изученных пород способна генерировать жидкие УВ, а основная масса является газопроизводящей. В бассейне протекают интенсивные процессы газообразования, о чем свидетельствуют находки газовых гидратов и повышенная концентрация метана и его гомологов в кратерах подводных грязевых вулканов. Углеродные газы имеют термогенный и смешанный состав, подтвержденный высокой концентрацией гомологов метана, изотопным составом углерода ^{13}C метана — от -32 до -63% PDB, преобладанием насыщенных и изо-алканов [Stadnitskaya et al., 2006].

Изучение ОВ, его состава и степени преобразованности в обломках пород из грязевых вулканов залива Кадис, для которого характерны проявления разгрузки флюидных потоков и интенсивно протекающие процессы грязевого вулканизма, позволяет выявить некоторые закономерности.

1. В широком возрастном диапазоне (от мела до неогена) преобразованность ОВ невысокая и не превышает градации МК₁ по шкале катагенеза. Прежде всего это связано с быстрым процессом накопления осадков и пониженным геотермическим градиентом в молодых бассейнах. Одинаковая катагенетическая преобразованность меловых, палеогеновых и неогеновых отложений в обломках грязевулканической брекчии связана со специфической тектонической структурой района — «скупиванием» разреза в зоне развития аккреционной призм и присутствием разновозрастных блоков пород в олистостромовой толще.

2. Более 50% обломков имеет миоценовый возраст. Таким образом, по обломкам пород, извлеченным из грязевулканической брекчии, наиболее полно можно охарактеризовать миоценовый разрез бассейна.

3. В осадочном разрезе залива Кадис присутствуют нефтегазоматеринские толщи, способные генерировать газообразные УВ, частично перешедшие в разряд нефтепроизводящих, причем наиболее высоким генетическим потенциалом обладают глинистые и карбонатные отложения миоцена и верхнего мела.

Оценка нефтегазоматеринского потенциала по представленной методике весьма эффективна и низкочувствительна при поисковых работах на нефть и газ за пределами шельфа и делает значительно дешевле процесс исследования акваторий.

Авторы благодарны французским химикам из Высшей химической школы (Париж) и геологам

Университета Пьера и Марии Кюри (Париж-6) К. Лажур, С. Деррен, Ф. Бодан за практическую помощь и предоставление современной аппаратуры для аналитических исследований. Эта работа также не могла бы состояться без самоотверженного

труда студентов и преподавателей геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова в международных экспедициях по программе ЮНЕСКО-МОК «Обучение через исследования» (Плавучий Университет).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Ахманов Г.Г., Лимонов А.Ф. Грязевулканические отложения: генетические признаки и роль в осадконакоплении // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 1999. № 5. С. 22–28.

Баженова О.К., Бурлин Ю.К., Соколов Б.А., Хаин В.Е. Геохимия и геология нефти и газа. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2000. 384 с.

Басов Е.И., Иванов М.К. Позднечетвертичный грязевой вулканизм в Черном море // Литология и полезные ископаемые. 1996. № 2. С. 215–222.

Голубятников Д.Л. Ископаемый грязевой вулкан на промысле Ильича // Нефтяное и сланцевое хозяйство. 1923. № 1. С. 7–8.

Иванов М.К. Потоки углеводородных флюидов на глубоководных окраинах Европы и связанные с ними явления // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2000. № 5. С. 31–44.

Козлова Е.В. Нефтегазоматеринский потенциал отложений глубоководных осадочных бассейнов в зонах развития подводного грязевого вулканизма: Автореф. канд. дисс. М., 2003.

Конторович А.Э. Геохимические методы количественного прогноза нефтегазоносности. М.: Недра, 1976. 249 с.

Корчагина Ю.И., Четверикова О.П. Методы исследования рассеянного органического вещества осадочных пород. М.: Недра, 1976. 192 с.

Ларская Е.С. Исследование рассеянного органического вещества в шлифах // Геология нефти и газа. 1975. № 4. С. 34–41.

Лимонов А.Ф., Иванов М.К., Мейснер Л.Б. и др. Новые данные о строении осадочного чехла в прогибе Сорокина (Черное море) // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 1997. № 3. С. 36–43.

Лопатин Н.В., Емец Т.П. Пиролиз в нефтегазовой геологии. М.: Наука, 1987. 143 с.

Овсянников Д.О., Садеков А.Ю., Козлова Е.В. Литологические особенности обломков пород из отложений грязевого вулкана Юма (залив Кадис) // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2002. № 2. С. 25–32.

Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти и газа. М.: Мир, 1981. 501 с.

Трофимов В.Т., Глумов И.Ф., Иванов М.К. и др. Плавучий университет: обучение через исследования // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2003. № 3. С. 48–52.

Успенский В.А., Радченко О.А., Горская А.И., Шишкова А.Д. Методы битуминологических исследований. Задачи исследований и пути их разработки. М.: Недра, 1975. 319 с.

Фадеева Н.П., Козлова Е.В., Пономарева Е.Н. Органическое вещество майкопских отложений из прогиба Сорокина: Мат-лы 5-й конф. «Нефтяная геология XXI века». Ч. 2. М., 2001. С. 463–466.

Akhmanov G.G. Lithology of mud breccia clasts from the Mediterranean Ridge // Marine Geol. 1996. Vol. 132, N 1–4. P. 151–164.

Akhmanov G.G., Silva I.P., Erba E., Cita M.B. Sedimentary succession and evolution of the mediterranean ridge western sector as derived from lithology of mud breccia clasts // Marine Geol. 2003. Vol. 195, N 1–4. P. 277–299.

Akhmanov G.G., Woodside J.M. Mud volcanic samples in the context of the mediterranean ridge mud diapiric belt // Proceedings of the ocean drilling program: Scientific results. College station, TX (Ocean drilling program). 1998. Vol. 160. P. 597–605.

Cita M.B., Erba E., Lucchi R. et al. Stratigraphy and sedimentation in the Mediterranean Ridge diapiric belt // Marine Geol. 1996. Vol. 132. P. 131–150.

Cronin B.T., Ivanov M.K., Limonov A.F. et al. New discoveries of mud volcanoes on the Eastern Mediterranean Ridge // J. Geol. Soc. Lond. 1997. Vol. 154. P. 173–182.

Giresse P., Loncke L., Huguen C. et al. Nature and origin of sedimentary clasts associated with mud volcanoes in the Nile deep-sea fan. Relationships with fluid venting // Sediment. Geol. 2010. Vol. 228. P. 229–245.

Ivanov M.K., Limonov A.F., Cronin B.T. Mud volcanism and fluid venting in the eastern part of the Mediterranean Ridge. Initial results of geological, geophysical and geochemical investigations during the Fifth UNESCO-ESF «Training-through-Research» Cruise of R/V Professor Logachev (July–September 1995) // UNESCO Rep. Marine Sci. 1996. N 68. 127 p.

Kenyon N.H., Ivanov M.K., Akhmetzhanov A.M., Akhmanov G.G. Multidisciplinary study of geological processes on the North East Atlantic and Western Mediterranean Margins: Preliminary results of geological and geophysical investigations during the TTR-9 cruise of R/V Professor Logachev (June–July, 1999) // Intergovernmental Oceanographic Commission techn. ser. 2000. N 48. 136 p.

Kenyon N.H., Ivanov M.K., Akhmetzhanov A.M., Akhmanov G.G. Interdisciplinary approaches to geosciences of the North East Atlantic Margin and Mid-Atlantic Ridge: Preliminary results of investigations during the TTR-10 cruise of R/V Professor Logachev (July–August, 2000) // Intergovernmental Oceanographic Commission techn. ser. 2001. N 60. 142 p.

Kenyon N.H., Ivanov M.K., Akhmetzhanov A.M., Akhmanov G.G. Geological processes in the Mediterranean and Black Seas and North East Atlantic: Preliminary results of investigations during the TTR-11 cruise of R/V Professor Logachev (July–September, 2001) // Intergovernmental Oceanographic Commission techn. ser. 2002. N 62. 119 p.

Kenyon N.H., Ivanov M.K., Akhmetzhanov A.M., Akhmanov G.G. Interdisciplinary geoscience research on the North East Atlantic Margin, Mediterranean Sea and Mid-Atlantic Ridge: Preliminary results of investigations during the TTR-12 cruise of R/V Professor Logachev (July–August, 2002) // Intergovernmental Oceanographic Commission techn. ser. 2003. N 67. 153 p.

Kopf A., Robertson A.H.F., Volkmann N. Origin of mud breccia from the Mediterranean Ridge accretionary complex based on evidence of the maturity of organic matter and re-

lated petrographic and regional tectonic evidence // *Marine Geol.* 2000. Vol. 166. P. 65–83.

Limonov A.F., Kenyon N.H., Ivanov M.K., Woodside J.M. Deep-sea depositional systems of the Western Mediterranean and mud volcanism on the Mediterranean Ridge: Initial results of geological and geophysical investigations during the Fourth UNESCO-ESF «Training-through-Research» Cruise of R/V *Gelendzhik* (June–July 1994) // UNESCO Rep. in *Marine Sci.* 1995. N 67. 172 p.

Limonov A.F., Woodside J.M., Ivanov M.K. Mud volcanism in the Mediterranean and Black Seas and shallow structure of the Eratosthenes Seamount: Initial results of geological and geophysical investigations during the Third UNESCO-ESF «Training-through-Research» Cruise of R/V *Gelendzhik* (June–July 1993) // UNESCO Rep. in *Marine Sci.* 1994. N 64. 173 p.

Mazzini A., Svensen H., Planke S. et al. When mud volcanoes sleep: Insight from seep geochemistry at the Dashgil mud volcano, Azerbaijan // *Marine and Petrol. Geol.* 2009. Vol. 26. P. 1704–1715.

Ovsyannikov D.O., Sadekov A.Yu., Kozlova E.V. Rock fragments from mud volcanic deposits of the Gulf of Cadiz: an insight into the Eocene–Pliocene sedimentary succession of the basin // *Marine Geol.* 2003. Vol. 195. P. 211–221.

Pinheiro L.M., Ivanov M.K., Sautkin A. et al. Mud volcanism in the Gulf of Cadiz: results from the TTR-

10 cruise // *Marine Geol.* 2003. Vol. 195, N 1–4. P. 131–151.

Premoli I., Erba E., Spezzaferri S., Cita M.B. Age variation in the source of the diapiric mud breccia along and across the axis of the Mediterranean Ridge accretionary complex // *Marine Geol.* 1996. Vol. 132. P. 175–202.

Shanmugan G. Significance of coniferous rain forests and related organic matter in generating commercial quantities of oil, Gippsland Basin, Australic // *Bull. AAPD.* 1985. N 69. P. 1241–1254.

Stadnitskaia A., Ivanov M.K., Blinova V. et al. Molecular and carbon isotopic variability of hydrocarbon gases from mud volcanoes in the Gulf of Cadiz, NE Atlantic // *Marine and Petrol. Geol.* 2006. Vol. 23. P. 281–296.

Staffini F., Spezzaferri S., Aghib F. Mud diapirs of the Mediterranean Ridge: sedimentological and micropaleontological study of the mud breccias // *Riv. It. Paleont. Strat.* 1993. Vol. 99, N 2. P. 225–254.

Woodside J.M., Ivanov M.K., Limonov A.F. Neotectonics and fluid flow through seafloor sediments in the Eastern Mediterranean and Black Seas. P. I: Eastern Mediterranean Sea: Preliminary results of geological and geophysical investigations during the ANAXIPROBE/TTR-6 cruise of R/V *Gelendzhik* (July–August 1996) // Intergovernmental Oceanographic Commission techn. ser. 1997. N 48. 127 p.

Поступила в редакцию
23.03.2015