

УДК 552.578(262.81)

М.Н. Соколова, Э.А. Абля**ИССЛЕДОВАНИЕ БИОМАРКЕРОВ В ОРГАНИЧЕСКОМ ВЕЩЕСТВЕ
ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ СЕВЕРНОГО И СРЕДНЕГО КАСПИЯ**

Введение. Современный подход к изучению и типизации органического вещества (ОВ) пород и горючих ископаемых основан главным образом на определении в них индивидуальных соединений. Это объясняется значительными успехами, достигнутыми в настоящее время в изучении структуры и стереохимии индивидуальных соединений нефти, — идентифицировано около 1000 различных углеводородов (УВ). Важно отметить, что новый уровень исследований был во многом достигнут благодаря хроматомасс-спектрометрии, которая дала возможность осуществлять гораздо более тонкий анализ и разделять с большой точностью индивидуальные углеводороды.

Многие из этих соединений можно рассматривать как хемофоссилии, сохранившие явную структурную связь с исходными биоорганическими молекулами. При диагенезе трансформация исходной органики в нефтяные УВ идет закономерно, о чем остаются свидетельства как в общем составе УВ системы, так и в соотношении отдельных соединений между собой и в их структуре.

Объект наших исследований — донные отложения (ДО), отобранные в акватории Северного Каспия, а также в северной и западной частях Среднего Каспия. Цель работы — выявление признаков возможного углеводородного “дыхания” залежей в приповерхностных условиях на основании изучения молекулярных биомаркеров в осадках Северного Каспия. В ходе исследований выполнен анализ фонового распределения УВ в ОВ современных осадков и аномального распределения УВ в ОВ, вероятно, миграционной природы. Для оценки возможных источников миграционной органики (предположительно залежей нефти) в современных осадках исследованы их геохимические, генетические, катагенетические признаки.

В основе интерпретации данных лежит разделение исследуемого ОВ на сингенетичное (собственное незрелое ОВ современных осадков) и миграционное. В первую очередь в исследуемом ОВ ДО должны проявляться признаки ОВ современных осадков. Одним из таких признаков по распределению индивидуальных УВ может быть, например, резкое преобладание в исследуемом веществе нечетных алканов состава $C_{25,27,29,31}$ [1]. Другой признак — преобладание “биологических” маркеров, т.е. УВ, сохранивших элементы незначительной перестройки биогенных структур, вызванной начальными процессами диагенеза. Признаками выделения миграционного или переотложенного ОВ могут служить нехарактерные для современных осадков высокие параметры зрелости по распре-

делению УВ, наличие соединений, образующихся по мере термокаталитического “созревания” органического вещества при его фоссилизации в ходе преобразования осадков в горные породы.

Нами исследовано 40 образцов донных отложений, отобранных Каспийским научно-исследовательским институтом рыбного хозяйства (КаспНИРХ) на акватории Северного и Среднего Каспия (его северного и западного обрамления). Анализ проб проводился методом хроматографии. В ходе исследований использовался магнитный хроматомасс-спектрометр высокого разрешения “Thermo Finnigan MAT 900 XP”. Основой для интерпретации результатов хроматомасс-спектрометрии послужила идентификация индивидуальных органических соединений.

Методика исследований. Процедура подготовки проб к анализу осуществлялась следующим образом: 150 г предварительно высушенных при комнатной температуре донных отложений трижды экстрагировали хлороформом с помощью ультразвуковой бани. Экстракты объединяли, концентрировали до объема 1–2 мл и наносили на колонку с активированным (при 180°C в течение 4 час) силикагелем. В качестве элюента использовали гексан. Элюат концентрировали до объема 1 мл, после чего вводили в хроматограф. При газохроматографическом анализе газом-носителем был гелий, скорость потока которого составляла 30 см/с при 100°C. Для деления экстракта использовали капиллярную кварцевую колонку длиной 60 м при внутреннем диаметре 0,25 мм с 15 μm слоем фазы DB-1701 (14%-ный цианопропилфенилсиликон). Скорость изменения программируемой температуры термостата колонок составляла 4°C/мин, начальная температура 60°C, конечная — 300°C, время программирования — 77 мин, изотермический режим при 300°C — 30 мин. Условия масс-спектрометрического анализа: энергия ионизации составляла 70 эВ (EI), диапазон сканируемых масс — 50–700 дальтон, скорость сканирования — до 2000 AMU/с, температура ионного источника — 250°C.

Компьютерная обработка полученных результатов проводилась в системе X-Calibur. Для идентификации соединений использовались библиотеки масс-спектров WILEY и NIST, а также данные процессов масс-фрагментации. Идентификация соединений проводилась на основании измерения площадей пиков на масс-хроматограммах, построенных по ионам характерных анализируемых соединений. Интенсивный пик с $m/z = 191$ обычно соответствует три-, тетра- и пентациклическим терпанам, $m/z = 217$ —

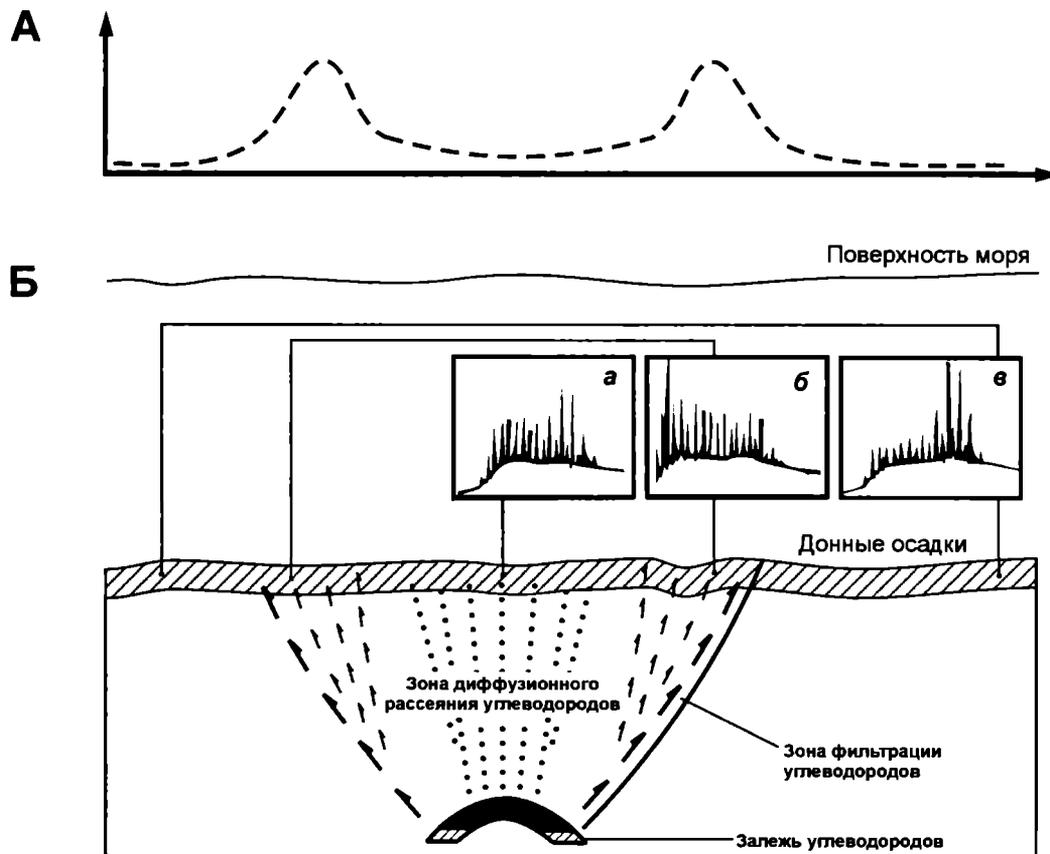


Рис. 1. Схема формирования состава и распределения углеводородов в донных отложениях: А — пространственная локализация геохимических аномалий фильтрующихся углеводородов; Б — возможная схема поступления глубинных УВ в донные осадки: а — распределение алканов в ОВ смешанного типа (ОВ современных осадков и миграционное ОВ с преобладанием первого); б — распределение алканов в ОВ преимущественно миграционной природы; в — распределение алканов в ОВ современных осадков

стеранам, $m/z = 218$ — изостеранам, $m/z = 259$ — диастеранам, $m/z = 192$ — метилфенантренам, $m/z = 198$ — метилдибензотиофенам.

Методика интерпретации полученных данных. Методика обоснования тех или иных интерпретационных геохимических параметров основана на идентификации УВ, концентрация которых зависит от геохимии исходного ОВ или, например, от таких факторов, как термальный стресс и степень преобразованности вещества. Поэтому для объективности корреляции полученных данных в работе использовались относительные, а не абсолютные величины распределения исследуемых УВ. Дифференциация ОВ проводилась на основе изучения алканов, циклоалканов и некоторых ароматических УВ.

На рис. 1 представлена возможная схема формирования состава УВ ДО, показывающая возможность выделения двух основных типов изучаемого вещества: незрелого (ОВ современных осадков; рис. 1, в) и зрелого (миграция нефтяных УВ; рис. 1, б) [1, 5]. В ходе работы исследовался экстракт ОВ донных отложений Каспийского моря, в котором возможно присутствие смешанного ОВ современных осадков и ОВ миграционной природы (рис. 1, а). В современных осадках всегда присутствует незрелое ОВ 1-го типа. Если в исследуемых образцах ДО проявляются признаки термически преобразованных УВ 2-го типа, то мы с уверенностью относили их к миграционным.

Для различения вещества разных типов нами использовался комплекс признаков, подробно обсуждавшихся в работах [1, 3, 4, 6, 7]. Для оценки геохимических показателей типов исходного ОВ, палеофациальных условий его седиментации и степени термогенного преобразования рассматривались соотношения отдельных терпановых УВ, стеранов и их эпимеров, а также некоторых ароматических УВ. Более подробно использование этих показателей описано в разделе интерпретации данных.

Краткое описание района исследований. Современный бассейн Каспийского моря представляет собой субмеридиально ориентированную позднечетвертичную депрессию, пересекающую с севера на юг вкострости простирания разнородные и разновозрастные древние структурные элементы: Прикаспийскую впадину докембрийской Восточно-Европейской платформы, область тектонического сопряжения Скифской и Туранской палеозойско-мезозойских плит (Скифско-Туранскую платформу) и Терско-Каспийский прогиб, структуры Альпийского горно-складчатого пояса с его межгорными прогибами, включая Южно-Каспийскую мегавпадину [2].

Осадочная толща изучаемого региона сильно тектонизирована. Тектонические нарушения приурочены к различным комплексам осадочного чехла и имеют разное простирание и глубину проникновения

от фундамента до кайнозойских отложений. Детальные сейсмические исследования осадочного чехла указывают на множество зон повышенной проницаемости, среди которых отмечены безамплитудные тектонические нарушения, часто секущие крупные системы разломов.

Среди крупнейших систем разломов, разделяющих платформенные и орогенные области и наиболее значимых для понимания структуры фундамента и осадочного чехла акватории, прежде всего следует выделить Донецко-Астраханскую и Южно-Эмбенскую, Аграхан-Атыраускую, а также фронтальную систему Кавказского орогена. Наибольшая глубина погружения фундамента в Северном Каспии составляет около 16 км.

Осадочный чехол Северного Каспия разделяется на следующие комплексы: *подсолевой* девонско-каменноугольный, или нижнепермский (докунгурский), преимущественно карбонатный, залегающий на рифей-нижнепалеозойской толще предположительно терригенного состава и местами на размытой поверхности допалеозойского фундамента; *соленосный* нижнепермский (кунгурский); *надсолевой* верхнепермско-кайнозойский терригенный, который по условиям формирования, залегания и составу отложений распадается на ряд подкомплексов — от верхнепермско-триасового до кайнозойского [2].

В Среднем Каспии осадочный чехол представлен пермско-триасовым, в основном терригенным комплексом, а также юрским карбонатно-терригенным; нижнемеловым, преимущественно терригенным; верхнемеловым-эоценовым, преимущественно карбонатным и олигоцен-миоценовым терригенным комплексами.

Основными структурными элементами осадочного чехла в исследованной области Каспийского моря и прилегающих территорий являются: 1) структурные элементы *Восточно-Европейской платформы* — Астраханская система поднятий, Южно-Эмбенская система прогибов, Укатненская (Усть-Волжская) система впадин, морские продолжения Каракульско-Смушковской системы дислокаций и Южно-Эмбенской системы поднятий; 2) элементы *Скифско-Туранской подвижной платформы* — морское продолжение кряжа Карпинского-Бузачи с Промыслово-Бузачинской и Каспийско-Лаганской зонами поднятий, а также Джанайско-Зюдевской зоной прогибов; морское продолжение Тюбкараганского вала; элементы северного обрамления Среднекаспийской синеклизы (морское продолжение Восточно-Маньчского прогиба, Бикеш-Башкудукской ступени, а также Жемчужная ступень и северная часть Сегендыкского прогиба); элементы Терско-Каспийского краевого прогиба (Восточно-Дагестанская ступень, Кизлярская впадина, впадина Ачису).

Нефтегазоносность *Северо-Каспийского нефтегазоносного бассейна* связана с подсолевым и надсоле-

вым комплексами пород и с двумя основными типами ловушек. Ловушки первого типа связаны с галокинезом в кунгурской соленосной толще и представляют собой антиклинали, возникшие над соляными диапирами, штоками и подушками разной формы, а также ловушки компенсационных форм в межкупольных пространствах. Другой тип — ловушки, связанные с рифовыми постройками на карбонатных платформах девон-каменноугольного возраста. Для *Промыслово-Бузачинской зоны* и *Среднекаспийского бассейна* характерны складчатые и сводовые ловушки, развитые в мезозойских карбонатных и терригенных отложениях [2].

Интерпретация распределения углеводородов в органическом веществе донных отложений Северного Каспия, а также северного и западного обрамления Среднего Каспия. В ходе работы по изучению биомаркеров в ОБ ДО северной и средней частях Каспийского моря были получены данные о содержании и распределении индивидуальных УВ.

Геохимические показатели преобразованности ОБ. Распределение алкановых УВ C_{15} — C_{35} может быть обусловлено множеством факторов. К основным факторам, обусловившим формирование состава алканов, относятся тип исходного ОБ, фракционирование УВ при миграции и характер преобразования ОБ начиная с начальных этапов диагенеза. В распределении алкановых УВ есть яркие индикаторы степени преобразованности ОБ. Незрелое вещество характеризуется преобладанием четных *n*-алканов в низкомолекулярной части. На начальных стадиях диагенеза в распределении УВ выявляется четкое преобладание нечетных УВ ряда $C_{23,25,27,29}$. С увеличением степени зрелости максимумы в распределении четных и нечетных *n*-алканов сглаживаются и наблюдаются равномерно высокие концентрации тех и других типов соединений [1].

Для ОБ большей части исследованных нами образцов основные максимумы в распределении *n*-алканов приходятся на C_{12-18} либо на $C_{23,25,27,29}$ (рис. 2, а). Таким образом, здесь преобладает незрелое вещество современных осадков. Среди изучаемой коллекции также выделяются пробы с отчетливым нефтяным обликом, т.е. с характерным распределением *n*-алканов и четкими соотношениями изоалканов — пристана (*i*- C_{19}) и фитана (*i*- C_{20}), а также *i*- C_{19}/n - C_{17} и *i*- C_{20}/n - C_{18} (пробы 15, 17, 19, 25, 29) (рис. 2, в). В пробах 2, 4—6, 10, 12, 14 наблюдается смешение зрелого и незрелого вещества (рис. 2, б).

Как уже отмечалось выше, в процессе катагенеза изменяется исходная (“биологическая”) конфигурация УВ. Это отражается и на соотношениях изомеров УВ. В таблице показано распределение основных коэффициентов зрелости ОБ в исследуемых осадках. Также была составлена сводная карта-схема, на которой отображены основные структурные нарушения осадочного чехла в сочетании с фондом перспектив-

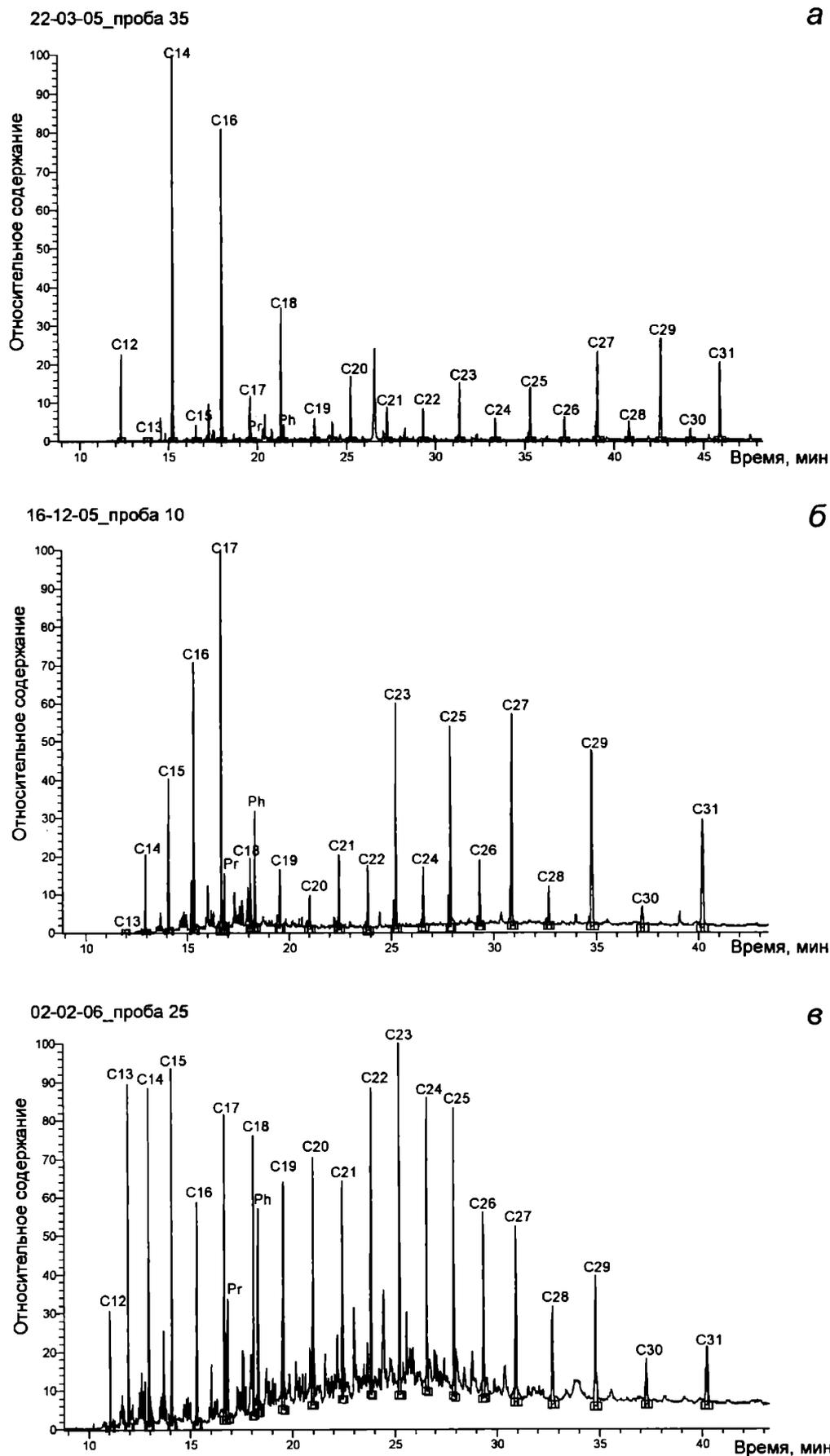


Рис. 2. Пример распределения алканов в разных типах ОВ донных осадков исследуемого региона: а — незрелое ОВ современных осадков; б — смешение ОВ современных осадков и ОВ миграционной природы; в — ОВ миграционной природы

ных структур и месторождений исследуемого региона и точками отбора проб (рис. 3).

С повышением температуры недр термодинамически менее устойчивые “биологические” стераны, имеющие при 20-м углеродном атоме 20R-конфигурацию, трансформируются в более стабильные с 20S-конфигурацией. В связи с этим соотношение стереохимических эпимеров $5\alpha 14\alpha 17\alpha$ -стеранов 20S/20S+20R (как правило, состава C_{29}) можно использовать для оценки степени катагенетического преобразования ОБ и определения стадии генерации им нефти. При переходе от незрелого ОБ к слабопреобразованному значение этого параметра возрастает от 0,01 до 0,25, а на начальных стадиях катагенеза достигает значений 0,5—0,55, соответствующих равновесным [4]. Дальнейшее созревание ОБ не приводит к изменению значения параметра выше достигнутого равновесного уровня (превышение этих значений может свидетельствовать, в том числе, и о селективном удалении стерана $5\alpha 14\alpha 17\alpha$ 20R бактериями).

Распределение УВ “зрелости” в ОБ исследованных осадках оказалось несколько неожиданным. Значения коэффициента $C_{29}S/C_{29}S+R$ для исследуемого ОБ лежат в диапазоне $0,44\pm 0,55$ (таблица), что не соответствует величинам, типичным для условий раннего диагенеза ОБ современных осадков, а предполагает более глубокую степень преобразования. Равновесные значения характерны для ОБ ДО проб 1, 3, 6, 10, 16, 25, 28, 29, 31, 32, 34—36, 38, 40. В пробах 7, 11, 14, 22, 33, 37, 39 наблюдается превышение равновесного уровня, что может быть связано с селективным удалением α -стерана бактериями.

Другой стерановый параметр, также используемый для оценки термической зрелости УВ, — соотношение между новообразованными в катагенезе изостеранами и исходным имеющим биологическую структуру стераном $5\alpha 14\beta 17\beta(20S+20R)/(5\alpha 14\beta 17\beta(20S+20R)+5\alpha 14\alpha 17\alpha(20R+20S))$ [4, 7]. Использование этого параметра особенно эффективно при высоких стадиях катагенеза. Величина этого отношения может увеличиваться с развитием катагенетических преобразований ОБ до 0,85, что соответствует равновесному значению параметра. Из общего распределения соотношения изостеранов и биостеранов в ОБ исследуемых осадков видно, что показатели коэффициента для основной

Распределение коэффициентов “зрелости” ОБ в ДО Северного Каспия, а также северной и западной частей Среднего Каспия

Номер пробы	$\alpha 29S/\alpha 29S+\alpha 29R$	$\beta 29(S+R)/\alpha 29(S+R)+\beta 29(S+R)$	Ts/Tm	31S/31S+31R	M30/H30
1	0,55	0,55	0,49	0,47	
2			0,50	0,40	
3	0,54	0,56		0,63	
4			0,54	0,36	0,17
5	0,48	0,58	1,25	0,56	0,50
6	0,54	0,58	1,41	0,50	0,10
7	0,57	0,60	0,56	0,49	0,18
8			2,33		
9	0,48	0,57	1,60	0,46	0,25
10	0,54	0,53	0,53	0,48	
11	0,59	0,55	0,69	0,44	
12	0,44	0,55	1,63	0,41	0,22
13	0,44	0,56	0,96	0,74	
14	0,57	0,53	0,49	0,46	0,31
15			0,72	0,60	
16	0,54	0,51	0,85	0,53	
17			0,88	0,43	0,15
18	0,44	0,54	0,32	0,51	
19			0,70	0,56	0,13
21	0,47	0,56	0,55	0,58	0,18
22	0,67	0,57	0,67	0,43	0,14
23	0,56	0,55	0,55	0,60	
24	0,47	0,55	0,54	0,62	0,23
25	0,50	0,59	1,04	0,59	0,13
26				0,52	
27	0,46	0,58	0,63	0,60	0,13
28	0,50	0,54	0,55	0,62	0,10
29	0,52	0,71	1,39	0,58	0,13
30	0,46	0,53	0,53	0,58	0,18
31	0,54	0,61	0,93	0,59	0,14
32	0,52	0,58		0,63	0,24
33	0,57	0,57	0,45	0,60	
34	0,51	0,52	0,77	0,51	0,21
35	0,51	0,52	0,55	0,50	0,32
36	0,54	0,50	0,68	0,51	0,35
37	0,59	0,49	0,65	0,59	0,23
38	0,53	0,49	0,63	0,51	0,34
39	0,60	0,52	0,57	0,53	0,27
40	0,53	0,62	0,34	0,53	0,36

Примечание. Полужирный курсив — высокие показатели коэффициентов зрелости ОБ; курсив — повышенные значения параметров.

части образцов лежат в диапазоне 0,5—0,6 (таблица), что соответствует начальной стадии мезокатагенеза ОБ. Максимальные показатели параметра наблюдаются для проб 29 (0,71), 40 (0,62), 31 (0,62) и 7 (0,60). Это означает, что исследуемое ОБ достаточно преобразовано и близко к средней стадии мезокатагенеза.

Среди терпановых УВ наибольшее значение для оценки термической зрелости ОБ имеют два эпимера трисноргопана состава C_{27} —18 α (H) и 17 α (H). Первый из них (Ts) термически более стабилен, чем второй (Tm). Их отношение возрастает от очень низких величин в незрелых битумоидах и нефтях, достигая 1 в

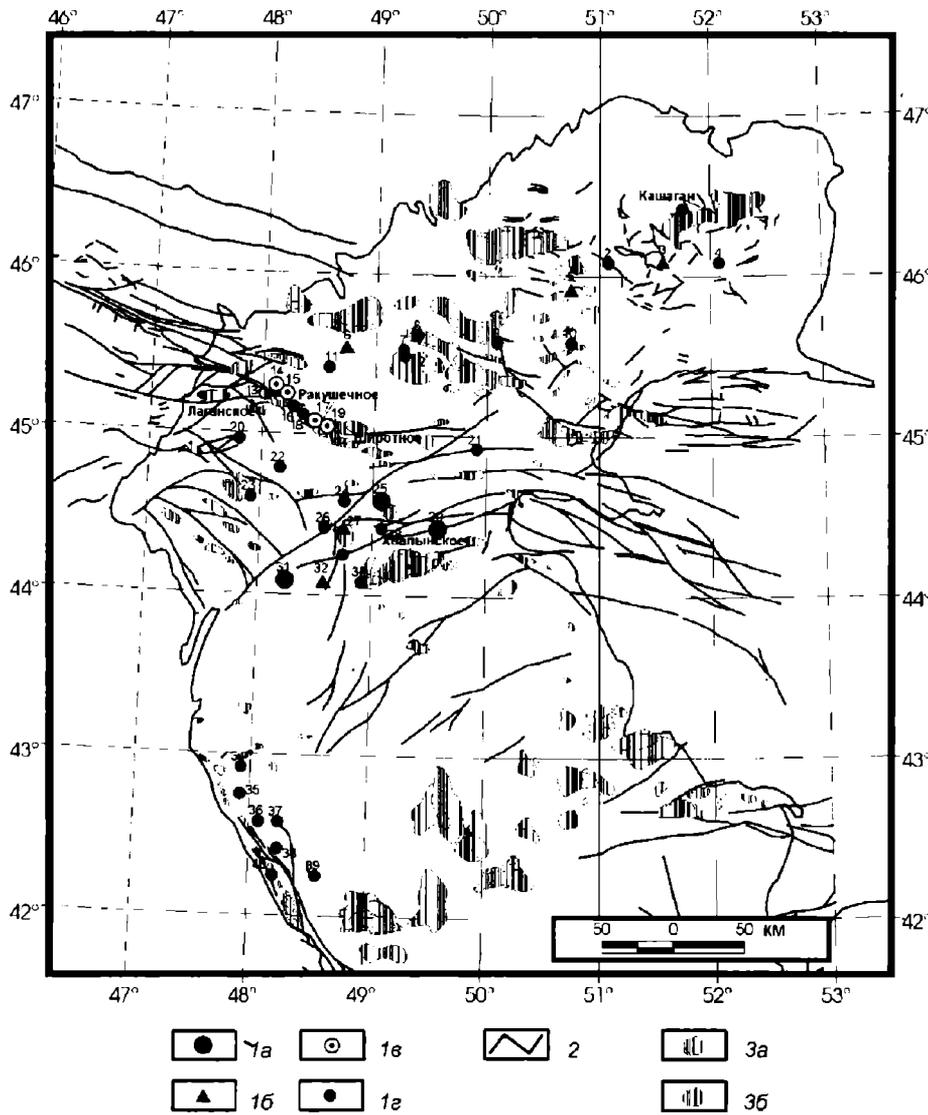


Рис. 3. Схема размещения точек опробования в районе исследований: 1 — точки отбора проб и их номера (а — с характерным нефтяным обликом и высокими показателями термического преобразования органического вещества, б — с повышенными показателями термического преобразования органического вещества, в — с нечетко выраженными показателями термического преобразования органического вещества, но характерным нефтяным обликом в распределении алканов, г — с низкими показателями термического преобразования органического вещества); 2 — тектонические нарушения, приуроченные к пермско-триасовым, юрским и меловым осадочным комплексам; 3 — структуры Северного и Среднего Каспия (а — перспективные структуры, б — месторождения)

средней части главной зоны нефтеобразования (ГЗН) и 5—10 — на поздних стадиях катагенеза [4]. Как указывалось выше, значения этого соотношения могут возрастать при наличии глинистых минералов (катализаторов) в породах, гиперсолёности вод, низких значениях Eh среды осадконакопления. Значения соотношений эпимеров для ОВ исследуемых осадков лежат в диапазоне 0,32—1,63 (таблица). Большая часть показателей лежит в области до 0,55. Мы предполагаем, что показатель начального уровня ГЗН для ОВ исследуемых осадков лежит в области значений $T_s/T_m=0,6\pm 0,7$. Исходя из этого выделяются высокие значения параметра в ОВ донных отложений проб 5, 6, 9, 12, 13, 16, 17, 25, 29, 31. Таким образом, для ОВ указанных проб характерно вступление и прохождение уровня средней части ГЗН. Для проб 11, 15, 19, 25,

34 коэффициент имеет повышенные значения, которые попадают в диапазон 0,69—0,77. Очень высокий показатель коэффициента зрелости (2,33) появляется в ОВ ДО пробы 8, что скорее всего может быть связано с бактериальным селективным удалением $17\alpha(H)$ -трисноргопана. В остальных образцах по рассматриваемому параметру ОВ еще не достигло уровня ГЗН.

Соотношения 22S и 22R (22S/22S+R) изомеров для гомогопанов состава C_{31} и C_{32} используются для оценки зрелости ОВ пород на начальных этапах катагенеза. Значения параметра, равные 0,57—0,62, соответствуют равновесным. Рассчитанный в работе коэффициент $C_{31}S/C_{31}(S+R)$ попадает в границу равновесия для ОВ ДО проб 15, 21, 23—25, 27—33, 37 (таблица). Для проб 3 и 13 рассматриваемый коэффициент выше равновесного, что может быть связано уже не с начальными этапами преобразования ОВ.

Для оценки степени термической зрелости также используется отношение моретанов к гопанам. Конфигурация $17\beta 21\alpha$ -гопанов (моретаны) менее стабильна, чем $17\alpha 21\beta$ -гопанов, поэтому величины соотношения M_{30}/H_{30} и M_{29}/H_{29} уменьшаются с повышением термической зрелости ОВ материнских пород. Так, значения C_{30} -моретан/ C_{30} -гопан примерно равны 0,8 в незрелых битумоидах, меньше или равны 0,15 на средних стадиях катагенеза ОВ, приблизительно равны 0,05 в сильно-преобразованных нефтях. Высокая зрелость исследуемого вещества

донных отложений характерна для проб 6, 17, 19, 22, 28, 29, 31, где моретановый индекс не превышает значения 0,15.

Также более устойчивы к термальному стрессу некоторые ароматические соединения. Так, 4-метилдибензотиофен более устойчив, чем 1-метилдибензотиофен. Показатели отношения $4MDBT/1MDBT$ в исследуемых образцах составляли 4,2—8,4, т.е. наблюдалось преобладание термоустойчивого гомолога дибензотиофена.

На основании анализа полученных данных по распределению показателей термической преобразованности вещества (таблица) выделены пробы, для которых весь комплекс показателей указывает на четкое преобладание вещества миграционной природы (25, 29, 31), а также пробы, для которых отмечаются

повышенные показатели зрелости ОВ (5, 6, 9, 13, 32). Как видно на рис. 3, осадки, в ОВ которых отмечаются высокие показатели “зрелости”, соответствуют области тектонических нарушений и соседствуют с перспективными локальными структурами и выявленными нефтяными месторождениями.

Интересно расположение проб, в ОВ которых был зафиксирован нефтяной облик распределения алканов (пробы 14, 15, 17, 19), но при изучении показателей преобразованности вещества осадков в ряде образцов не удалось определить стерановые соотношения вследствие низкого содержания этих биомаркеров. При сопоставлении с тектоническими нарушениями и нефтегазоконденсатными структурами изучаемого района (рис. 3) исследуемые образцы попадают в область нефтегазоконденсатных месторождений Лаганское и Широтное и непосредственно на месторождение Ракушечное.

Состав и условия осадконакопления исходного органического вещества. Надежным индикатором типа исходного органического вещества является распределение стерановых УВ состава C_{27} , C_{28} , C_{29} . Это объясняется тем, что относительное содержание этих гомологов не изменяется по мере созревания ОВ, при этом преобладание каждого из них, по мнению многих исследователей, способно с большой долей вероятности указать на преимущественный состав исходного ОВ. Формирование стеранов C_{28} связывают со стеролом фитопланктона — преимущественно в диатомовых и зеленых водорослях. Морские организмы фанерозоя синтезируют преимущественно стеролы с числом атомов углерода C_{27} , тогда как высшие растения — с C_{29} . Те и другие в процессе постседиментационных преобразований захороненного ОВ трансформируются в соответствующие стераны (C_{27} и C_{29}). Таким образом, преобладание C_{29} -гомолога указывает на большой вклад в исходное ОВ наземной растительности, в то время как доминирование стеранов C_{27} и C_{28} свидетельствует о значительном вкладе зоопланктона и водорослевого ОВ морского генезиса [7].

В работе при расчетах использовалась сумма изостеранов $5\alpha 14\beta 17\beta(20S+20R)$. С помощью программного пакета Grapher 5 построена треугольная диаграмма соотношения стерановых УВ состава C_{27} , C_{28} , C_{29} в ОВ ДО Северного Каспия (рис. 4).

Из диаграммы видно, что для большинства исследованных образцов соотношение $C_{27}\alpha\beta\beta(S+R):C_{28}\alpha\beta\beta(S+R):C_{29}\alpha\beta\beta(S+R)$ лежит в области 30:30:40. Таким образом, исследуемое ОВ имеет в основном смешанный тип происхождения с несколько большим вкладом в его формирование высшей наземной растительности. Исключением могут быть две точки, соответствующие пробам 31 и 38, для ОВ которых характерно четкое преобладание C_{29} -гомолога, что свидетельствует о вкладе гумусовой органики. В формировании ОВ ДО проб 25 и 27 отмечается несколько больший вклад зоопланктона и водорослей.

Высокие значения ($\gg 1$) соотношения гомогпанов $C_{35}(22S+22R)/C_{34}(22S+22R)$ указывают на резко восстановительные условия осадконакопления и диагенеза. Этот же параметр интерпретируется и как индикатор условий накопления карбонатной материнской матрицы [4, 7]. Содержание в ОВ осадков C_{35} - и C_{34} -гомологов низкое, оно не превышает 0,87, что свидетельствует об отсутствии резко восстановительных условий осадконакопления.

На восстановительные условия осадконакопления и диагенеза также указывают более высокие концентрации высокомолекулярных гомогпанов C_{33} — C_{35} по сравнению с низкомолекулярными гомологами. Рассчитанное в работе соотношение $C_{35}S/C_{31}S$ (“гомопановый индекс”) практически для всех исследованных образцов ДО Северного и Среднего Каспия не достигало 0,3, что также указывает на отсутствие анаэробной восстановительной среды осадконакопления.

Показатели *пристан/фитан* (Pr/Ph), а также *пристан/н-С₁₇* и *фитан/н-С₁₈* отражают геохимические обстановки осадконакопления и преобразованности ОВ. В исследованных образцах соотношение Pr/Ph не превышало единицы, т.е. наблюдалось преобладание фитана над пристаном. Полученное распределение указывало на аквагенное вещество отложений при слабовосстановительной обстановке диагенеза.

Повышенные концентрации трициклических t_{24} терпанов относительно t_{23} связывают с глубоководными морскими условиями осадконакопления. ОВ всех исследованных образцов характеризуется значениями коэффициента $t_{23}/t_{24} \geq 1$, из чего можно заключить, что глубоководных условий осадконакопления и накопления ОВ в рассматриваемом регионе не было.

Высокие концентрации трициклических терпанов t_{28} — t_{29} по отношению к трисноргопану C_{27} (Ts) свидетельствуют об участии морских водорослей в накоплении ОВ [7]. Такая картина наблюдается для большинства исследованных проб из северной и западной частей Среднего Каспия, а также из Северного Каспия — на морском продолжении Промышленно-Бузачинской и Каспийско-Лаганской зон поднятий и Джанайско-Зюдевской зоны прогибов. Для большинства проб рассматриваемый показатель превышает единицу.

Заметная примесь континентального сноса в дельтах больших рек ведет к образованию 18α - и 18β -олеананов — соединений, предшественниками которых являются олеанены, генерируемые в пыльце покрытосеменными растениями молодого возраста. В исследуемых образцах олеананы не обнаружены, но были зафиксированы олеанены, что свидетельствует о преимущественно современной природе изучаемого ОВ. В образцах с предполагаемым миграционным поступлением УВ отсутствие олеананов можно связать либо с материнской толщей, формирующейся вдали

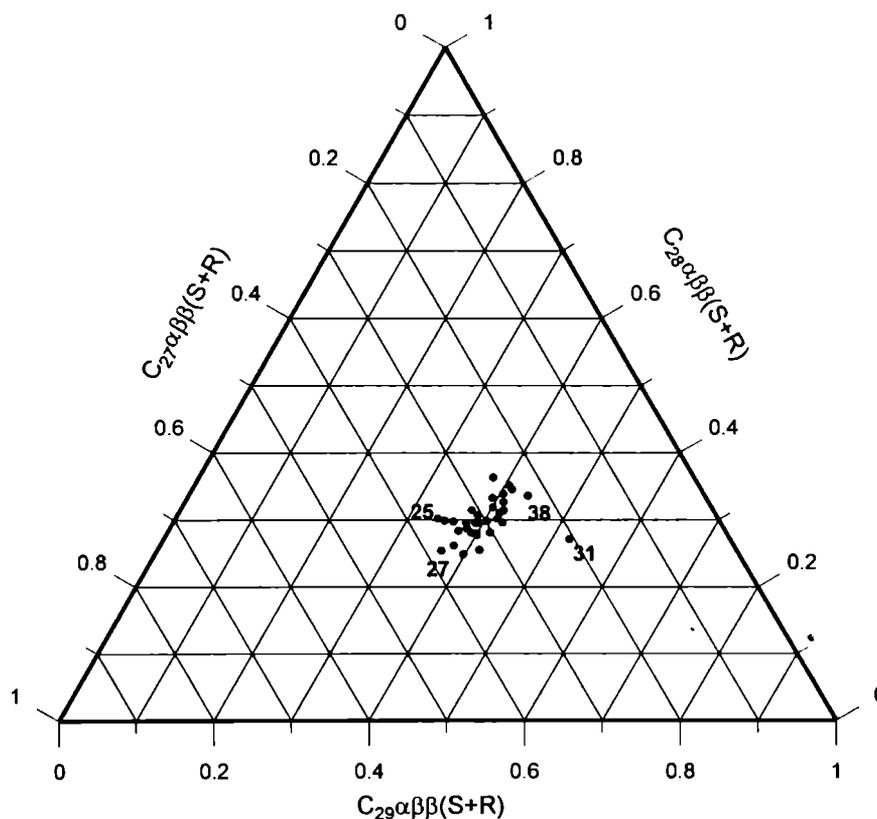


Рис. 4. Диаграмма соотношения изостеранов состава C_{27} , C_{28} , C_{29} в ОВ донных отложений Северного Каспия

от источника сноса континентального материала, либо определить возраст этой толщи как домеловой.

Нефти, генерированные преимущественно из континентального ОВ мезозойско-кайнозойского возраста, часто имеют повышенные концентрации гаммалупана, олеанана и тетрациклического терпана состава T_{24} . Поскольку гаммалупан и олеанан в исследованных образцах не обнаружены, а концентрация терпана C_{24} не повышена, можно предположить, что питающая материнская толща не имела резко континентального облика.

Литолого-фациальные обстановки осадконакопления и диагенеза. К важнейшим фациальным условиям, влияющим на состав биомаркеров, следует прежде всего отнести литофациальный состав генерирующей породы. Так, в ОВ, образованном в терригенных (глинистых) породах, присутствуют как регулярные стераны C_{27} , C_{28} и C_{29} , так и диастераны. В ОВ карбонатных отложений перегруппированные стераны практически отсутствуют. Важно, что диастераны образуются главным образом на ранних стадиях диагенеза, а изостераны — постоянно по мере катагенетического созревания ОВ. Эта закономерность объясняется тем, что в терригенных породах присутствуют природные катализаторы (глина, т.е. алюмосиликаты), способствующие образованию диастеранов [6, 7]. В исследуемом ОВ донных отложений диастераны присутствовали в существенных концентрациях во всех пробах. По соотношению DIA/REG для большинства проб полу-

чены показатели, характеризующие ОВ пород, содержащих глинистые минералы. Очень низкие значения соотношения диа- и регулярных стеранов характерны для ОВ карбонатных пород. Для исследуемых проб такие величины коэффициента не обнаруживаются, но для серии проб из западной части Среднего Каспия наряду с глинистой матрицей возможно наличие и карбонатной.

Похожую интерпретацию можно предложить и для распределения ароматических УВ — используется отношение дибензотиофена ($m/z = 184$) к фенантрону ($m/z = 178$) [6]. Так, значения $DBT/Phen > 1$ определяются карбонатной матрицей ОВ. В нашем случае все соотношения менее 1, поэтому наличие ярко выраженной карбонатной матрицы отсутствует.

Для интерпретации литофациального состава генерирующей ОВ породы также можно использовать отношение 4-метилдibenзотиофена к фенантрону. Таким образом, для ОВ, генерированного карбонатными породами, значения коэффициента $4MDBT/Phen$ будут лежать в области $4,2 \div 8,3$, кремнистыми — $0,3 \div 1,8$; глинистыми — не более $0,38$ [6].

Соотношение рассматриваемых соединений в пробах не превышает $0,18$. Таким образом, по данному показателю исследуемое ОВ накапливалось в глинистых породах.

Кроме того, в ОВ исследуемых образцов среди группы дибензотиофенов наблюдалось преобладание пиков дибензотиофена и его монометилзамещенных гомологов (4-метилдibenзотиофен, 3-метилдibenзотиофен, 2-метилдibenзотиофен и 1-метилдibenзотиофен). Среди последних в свою очередь преобладал 4-метилдibenзотиофен. Такая картина распределения рассмотренных в ходе работы сероорганических соединений характерна для ОВ, генерированного терригенными породами.

По относительному распределению трициклических терпанов также можно судить о литофациальном составе исходной генерирующей ОВ породы. Так, низкое содержание этих УВ состава $C_{26}—C_{30}$ по отношению к $C_{19}—C_{25}$ свидетельствует, что исходными нефтематеринскими породами были карбонатные. Образование же нефтей в других обстановках приводит к равенству содержания УВ состава $C_{19}—C_{25}$ и $C_{26}—C_{30}$. В исследованных нами образцах не наблюдаются критически низкие значения суммы трициклических терпанов состава $C_{26}—C_{30}$, т.е. чисто карбонатные генерирующие ОВ толщи отсутствуют [7].

В бассейнах со сверхсоленой фациальной обстановкой благодаря воздействию галлофильных бактерий происходит образование гаммацера. Гаммаце-

ран — это тритерпан C_{30} , образовавшийся из тетрахи-манола — липида, замещающего стероиды в мембранах определенных протозоа, фототрофических бактерий и некоторых других организмов [4, 7]. В исследованных образцах гаммацеран практически не наблюдается. Это соединение было обнаружено лишь в небольшом количестве в ОВ донных отложений в пробах 10, 12, 14, 29.

Доминирование тетрациклического терпана состава C_{24} над гопаном C_{30} (отношение больше 1) характерно для нефтей, генерированных ОВ карбонатных и эвапоритовых пород. В исследованных образцах ОВ донных отложений Северного Каспия это не наблюдается, значения отношения составляют 0,04—0,21.

Норгопан (C_{29}) и гопан (C_{30}) — доминирующие тритерпаны нефтей и ОВ пород. Значения отношения этих УВ в органическом веществе карбонатов и генерированных ими нефтях возрастают до 1 и выше. В исследуемых образцах такое превышение не наблюдается.

Выводы. 1. Большинство исследуемых проб донных отложений характеризуется фоновым распределением УВ в ОВ современных осадков. В ряде проб наблюдалось смещение ОВ собственно осадков и вещества миграционной природы, в результате чего были зафиксированы аномалии УВ-флюидов, фильтрующихся по зонам повышенной проницаемости. В отдельных пробах наблюдается явное преобладание УВ миграционной природы.

2. В ОВ большинства исследованных образцов распределение УВ-биомаркеров не типично для ОВ современных осадков. Соотношения стереохимических эпимеров стеранов и изомеров гомогопанов не соответствуют показателям для условий раннего диагенеза ОВ современных осадков. Полученные данные указывают на более глубокую степень его преобразования. Такое распределение, очевидно, связано с повсеместным, хотя в основном незначительным проявлением миграционных УВ на общем фоновом распре-

делении ОВ. Вероятно, это связано с постоянно функционирующей мощной толщей осадочного чехла. Процессы генерации УВ фиксируются в верхних горизонтах чехла преимущественно по следам их диффузионного перемещения.

3. ОВ трех проб донных отложений (25, 29 и 31), отобранных из области Восточно-Дагестанской ступени и Тюб-Караганского вала, оказалось сильно преобразованным. Весь комплекс показателей термической преобразованности вещества указывает на четкое преобладание миграционной компоненты в составе углеводородов ОВ ДО. Для проб 25 и 29 это также подтверждается наличием нефтяного облика в распределении алканов. Места отбора проб соответствуют области тектонических нарушений и находятся в зоне перспективных структур и выявленных месторождений. Нефтяной облик ОВ этих объектов может являться следствием “дыхания” залежи.

В меньшей степени это проявляется для ОВ в пробах 5, 6, 13, 27, 32. Для данного ОВ отмечается все же преобладание ОВ современных осадков.

4. В зоне Каспийско-Лаганского порога в донных отложениях зафиксирован нефтяной облик распределения нормальных алканов. При изучении показателей зрелости исследуемого вещества осадков не удалось определить стерановые соотношения вследствие низкого содержания этих биомаркеров. Западнее и восточнее на одной оси находятся известные нефтегазовые месторождения Лаганское и Широное. Кроме того, две точки ложатся на область газоконденсатного месторождения Ракушечное. Такое распределение УВ может быть связано с тем, что источником миграционной компоненты УВ могут служить нижележащие перспективные залежи газоконденсата с близким фазовым составом.

5. ОВ исследуемых осадков образовывалось в окислительно-слабовосстановительных прибрежно-морских условиях накопления терригенных осадков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Барташевич О.В., Зорькина Л.М., Зубайраев С.Л.* и др. Геохимические методы поисков нефтяных и газовых месторождений. М.: Недра, 1980.

2. *Глумов И.Ф., Маловицкий Я.П., Новиков А.А., Сенин Б.В.* Региональная геология и нефтегазоносность Каспийского моря. М.: Недра-Бизнесцентр, 2004.

3. *Каширцев В.А.* Органическая геохимия нафтидов востока Сибирской платформы. Якутск: ЯФ Изд-ва СО РАН, 2003.

4. *Нечаева О.Л., Ботнева Т.А., Дахнова М.В.* и др. Современные представления об информативности показателей генетической типизации нефтей // Геология, методы

поисков, разведки и оценки месторождений топливно-энергетического сырья. Вып. 3. М.: Геоинформмарк, 1998. С. 1—52.

5. *Старобинец И.С., Петухов А.В., Зубайраев С.Л.* и др. Основы теории геохимических полей углеводородных скоплений. М.: Недра, 1993.

6. *Чухмачев В.А., Виноградова Т.Л.* Геохимические показатели фациально-генетических типов исходного органического вещества // Геохимия. 2003. № 5. С. 554—560.

7. *Peters K., Moldowan J.* The biomarker guide. Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments. New Jersey, 1993.