УДК 550.8.053

ГЕНЕРАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БИОМАРКЕРОВ В ОРГАНИЧЕСКОМ ВЕЩЕСТВЕ МАЙКОПСКИХ ПОРОД СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ ШАМАХЫ-ГОБУСТАНСКОГО РАЙОНА (АЗЕРБАЙДЖАН)

GENERATIONAL CHARACTERISTICS AND DISTRIBUTION OF BIOMARKERS IN ORGANIC MATTER OF MAYKOP ROCKS IN THE NORTHWESTERN PART OF SHAMAKHY-GOBUSTAN AREA (AZERBAIJAN)

Мовсумова Ульвия Алимовсум
кандидат геолого-минералогических наук,
главный научный сотрудник,
Институт нефти и газа Министерства науки и образования,
Баку, Азербайджан
u_movsumova@yahoo.com

Movsumova Ulviyya Alimovsum
Candidate of Geological
and Mineralogical Sciences,
Chief Scientific Researcher
Oil and Gas Institute
of the Ministry of Science and Education,
Baku, Azerbaijan
u_movsumova@yahoo.com

Аннотация. В статье дается геохимическая характеристика органического вещества (ОВ) майкопских пород северо-западной части Шамахы-Гобустанского района Азербайджана. Сопоставлен и обобщен материал по трем естественным обнажениям на изучаемой территории. Исследованные интервалы разрезов были датированы олигоценовым временем. Возрастная принадлежность отложений определялась по различиям в гранулометрическом составе, цвете и степени слоистости, и была подтверждена палеонтологическими исследованиями. В целом мощность отложений в пределах естественных обнажений составила порядка 550–750 м. В статье рассмотрены особенности состава органического вещества и закономерности распределения стеранов и тритерпанов в породах разрезов. Биомаркерные параметры применены в качестве дополнительного показателя при оценке зрелости пород осадочных разрезов. На основании выявленных различий высказываются предположения об особенностях осадконакопления в районе исследований во время олигоцена, соотношении сапропелевой и гумусовой составляющей в исходном органическом веществе пород из изученных естественных обнажений. Приводится сравнение характеристик олигоценовых пород изучаемого района с особенностями их возрастных аналогов, в частности, глинистых формаций Тард Венгрии.

Ключевые слова: органическое вещество, биомаркеры, майкопские нефтематеринские породы, геохимия.

Annotation. The article gives the geochemical characteristics of organic matter (OM) of Maikop rocks in the northwestern part of the Shamakhi-Gobustan region of Azerbaijan. The material on three natural outcrops in the study area was compared and summarized. The studied intervals of sections were dated to Oligocene time. The age of the sediments was determined by differences in grain size composition, color and degree of layering, and was confirmed by paleontological studies. In general, the thickness of sediments within natural outcrops was about 550–750 m. The article examines the features of the composition of organic matter and the patterns of distribution of steranes and triterpanes in the rocks of the successions. Biomarker parameters were used as an additional indicator when assessing the maturity of sedimentary rocks. Based on the identified differences, assumptions are made about the peculiarities of sedimentation in the study area during the Oligocene, the ratio of sapropel and humus components in the original organic matter of rocks from the studied natural outcrops. A comparison is made of the characteristics of the Oligocene rocks of the studied area with the characteristics of their age analogues, in particular, the Tard clay formations of Hungary.

Keywords: organic matter, biomarkers, Maykop source rocks, geochemistry.

Введение

Майкопская свита является основной нефтематеринской толщей для большей части нефти, добываемой в Каспийском регионе [1]. Накопление богатых органикой отложений происходило в период изоляции моря Паратетис при альпийско-гималайской коллизии. Особенно широко отложения майкопского возраста представлены в Шамахы-Гобустанском районе (ШГР) Азербайджана. Мощность их достигает 1,2 км.

В статье приведены результаты геохимических исследований по ряду естественных обнажений майкопских отложений, расположенных на северо-западе ШГР Азербайджана. Было проведено обобщение материала по обнажениям Лагич, Ангехаран [2, 3] и Агсу (рис. 1). В целом исследованные интервалы разрезов были датированы олигоценовым временем. Возрастная принадлежность отложений определялась по различиям в гранулометрическом составе, цвете и степени слоистости, и была подтверждена палеонтологическими исследованиями. Мощность отложений составила порядка 550–750 м.

В пределах изучаемой территории Шамахы-Гобустанского района майкопские отложения представлены терригенными глинистыми породами. Разрезы представлены глинами, аргиллитами, алевролитами, известковистыми глинистыми алевролитами и изредко прослоями карбонатов. Слоистость пород в основном обусловлена различиями в содержании органического вещества и гранулометрическом распределении при более высоком содержании глины в богатых органикой темноцветных слоях.

Рисунок 1 – Схема расположения изученных разрезов

Генерационные характеристики органического вещества

Отложения изученных разрезов представлены как террагенным, так и аквагенным типом ОВ (рис. 2). Большинство образцов пород из изученных разрезов характеризуются низким генерационным потенциалом, за исключением нижнеолигоценовых пород из разреза Ангехаран.

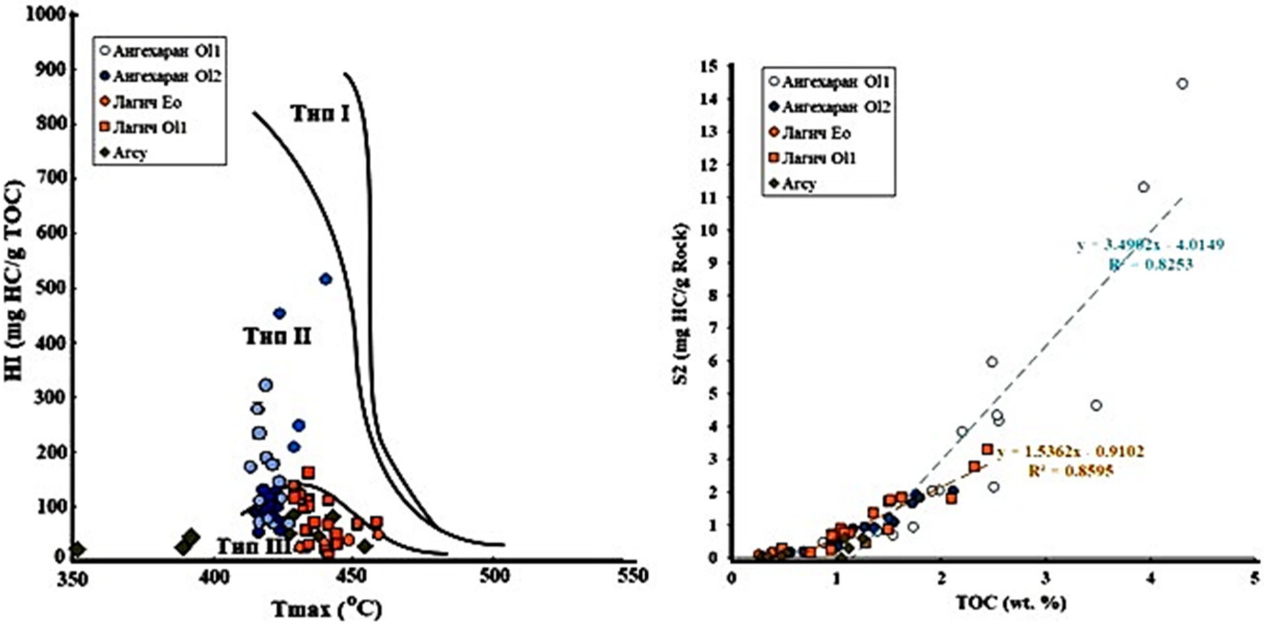

Рисунок 2 – Графики зависимости геохимических параметров, характеризующих кероген эоценовых и олигоценовых пород изученных разрезов: а) HI и Tmax (согласно Espitalié et al., 1984); б) S2 и TOC (по Langford and Blanc-Valleron, 1990)

В разрезе Лагич значительное увеличение доли керогена III типа характерно для нижнеолигоценовых отложений. Для эоценовых пород этого обнажения отмечен больший вклад терригенного ОВ, на что указывают более высокие значения водородного индекса (HI). В разрезе Ангехаран ОВ имеет смешанный генезис (кероген II / III типа), о чем свидетельствует широкий диапазон изменения значений HI наряду с соотношением Сорг/S для проб отложений. Здесь значительная примесь планктонно-бактериального ОВ в нижнеолигоценовых отложениях подтверждена повышенными значениями HI. Исследованные породы из разреза Агсу содержат кероген III типа с невысоким генерационным потенциалом (рис. 2).

Характер ОВ пород из разреза Лагич изменяется от маргинально зрелого до зрелого, тогда как в разрезе Ангехаран ОВ термически незрело, о чем свидетельствуют низкие значения Tmax для всех образцов. Несмотря на небольшую мощность обнажения Агсу, образцы пород из этого разреза содержат кероген разных стадий преобразования от незрелого до зрелого (рис. 2).

Молекулярный состав углеводородов

Предельные алканы

Алкановые структуры ОВ в образцах пород из разреза Лагич характеризуются высокими относительными пропорциями гомологов молекулярного ряда C_{17}–C_{23} без заметного преобладания нечетных/четных. Низкомолекулярные н-алканы (< C_{20}), преимущественно полученные из водорослей и микроорганизмов, присутствуют в относительном изобилии в диапазоне от 12 до 37 % от общего количества н-алканов. Высокие относительные доли отмечены в верхней части разреза. Н-алканы промежуточной молекулярной массы (n-C_{21-25}) обнаружены в образцах в высоких долях (27 % – 41 %) по отношению к общим концентрациям н-алканов. Наиболее высокие относительные доли (> 25 %) длинноцепочечных н-алканов наблюдаются в образцах из средней и нижней частей разреза и в эоценовых породах. Длинноцепочечные липиды (> n-C_{27}) являются характерными биомаркерами высших терригенных растений, однако следует учитывать также возможный вклад микроводорослей или бактерий в длинноцепочечные алканы.

Для оценки преобразования биопродуцентов ОВ использован индекс CPI (carbon preference index), предложенный Е. Брей и Е. Эванс [4]. Величина CPI для современных осадков составляет более 5, для древних глин – от 1 до 3. Образцы из олигоценовых и эоценовых образцов разреза Лагич характеризуются значениями CPI от 1,0 до 1,1.

Спектры н-алканов пород с разреза Ангехаран характеризуются высокими относительными пропорциями длинноцепочечных (> n-C_{27}) компонентов с переменным нечетным/четным предварительным доминированием. Образцы из нижнеолигоценовых толщ майкопского профиля характеризуются значениями CPI в пределах 1,6–2,7, тогда как образцы из верхнеолигоценовых отложений имеют более высокие значения CPI (> 2,9). Наибольшее относительное содержание (> 45 %) длинноцепочечных н-алканов наблюдается в основном в образцах верхней половины разреза. Общая тенденция к более высокому CPI с более высоким относительным содержанием длинноцепочечных алканов проявляется в образцах нижней части разреза, тогда как образцы из верхнеолигоценовых толщ характеризуются относительно однородным высоким содержанием (> 40 %) длинноцепочечных н-алканов и высокими значениями CPI. Полученные результаты свидетельствуют о более высоком вкладе терригенного ОВ в верхнеолигоценовые отложения.

Изопреноиды

Ациклические изопреноиды пристан (Pr) и фитан (Ph) присутствуют во фракциях предельных углеводородов (УВ) всех образцов разрезов Лагич и Ангехаран. Отношения пристан/фитан (Pr/Ph) изменяются от 1,04 до 2,26. На графике пристан/н-С17 против фитана/н-С18 (рис. 3) отчетливо видна разница майкопских пород из Лагича и Ангехарана, что скорее всего, связано с различиями в созревании пород двух разрезов.

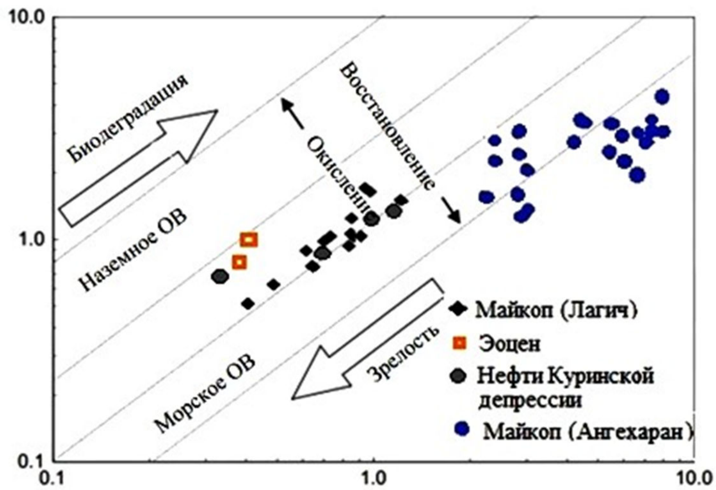

Рисунок 3 – Взаимная корреляция соотношений пристан/н-С17 и фитан/н-С18 экстрактов пород из разрезов Лагич и Ангехаран

Отношения пристан/фитан < 1,0 указывают на анаэробные условия во время раннего диагенеза. Помимо этого, факторами, определяющими величину отношения пристан/фистан, могут являться зрелость [5] и различия в предшественниках ациклических изопреноидов. В настоящем исследовании исключается влияние термического созревания на соотношение пристан/фитан. Низкие значения Pr/Ph отражают бескислородные придонные условия во время отложения майкопских отложений. Это, в свою очередь, подтверждается молекулярными параметрами, указывающими на стратификацию водной толщи во время осадконакопления нижних слоев майкопа.

Стероиды

В разрезе Лагич стераны присутствуют в различных количествах во фракциях предельных углеводородов. Стераны 5α, 14β, 17β (H) преобладающие над изомерами 5α,14α,17α (H), присутствуют в диапазоне C_{27}–C_{29}. Во всех образцах преобладают гомологи C_{28}. Диастераны присутствуют в высоких концентрациях. В разрезе Лагич высокие концентрации (> 1000 мкг/г Сорг) стеранов получены в нескольких образцах из верхней части, в то время как низкие количества (< 100 мкг/г Сорг) обнаружены в нижних толщах и эоценовых образцах. Во фракциях ароматических углеводородов триароматические стероиды обнаруживаются в пониженных концентрациях (до 56 мкг/г Сорг).

Во всех образцах с разреза Ангехаран также преобладают гомологи C_{28}, за которыми следуют стераны C_{27} и C_{29}, присутствующие в сопоставимых количествах. Очень высокие концентрации (> 1500 мкг/г Сорг) стеранов получены в образцах из нижнеолигоценовых толщ, тогда как меньшие количества (< 1000 мкг/г Сорг) представлены в образцах из верхнеолигоценовых толщ.

Относительное содержание регулярных стероидов свидетельствует в пользу открытой и мелководной морской палеосреды с биомассой, включающей морские или солоноватые комплексы фитопланктона, обитающих в фотической зоне водной толщи, и о вкладе наземного ОВ.

Результаты, полученные для пород из геологических разрезов Шамахы-Гобустанского района, согласуются с тенденциями, выявленными, в частности, для менилитовой формации в Польше и глин Тард Венгерского Палеогенового бассейна [6].

На диаграмме, очерчивающей относительные пропорции стеранов (рис. 4) приведены данные по экстрактам пород и нефтям Куринской впадины и Палеогенового бассейна Венгрии [6, 7]. В целом, нефти Куринской впадины близки к экстрактам пород и согласуются с предполагаемым источником из майкопских отложений.

Тритерпеноиды

Гопаноиды являются важными неароматическими циклическими тритерпеноидами, составляющими майкопские породы разрезов Лагич и Ангехаран. Гопаноидные структуры характеризуются 17α, 21β(H)- и 17β, 21α(H)-гопанами из $C_{27–33}$, при этом гопаны C_{28} отсутствуют. Преобладающим гопаноидом является гопан 17α, 21β C_{30}.

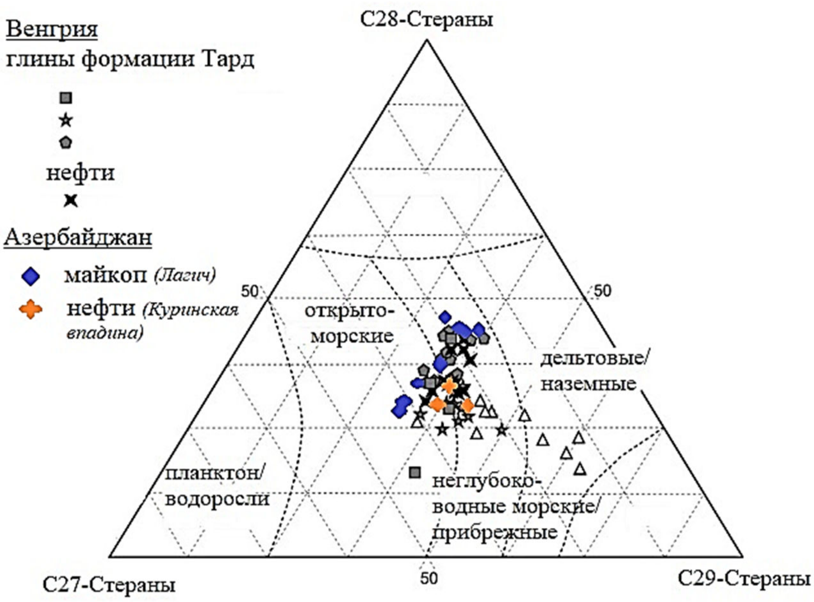

Рисунок 4 – Диаграмма относительных количеств стеранов C_{27}, C_{28} и C_{29} в экстрактах пород разрезов Лагич и Ангехаран

Высокая концентрации гопана встречаются в большинстве проб олигоцена выше 200 м в разрезе Лагич (> 500 мкг/г Сорг). Образцы из средней и нижней частей майкопской толщи (200–720 м) и эоценовых пород этого разреза характеризуются очень низким содержанием (< 50 мкг/г Сорг) гопанов. Присутствие 18a(H)-олеанана согласуется с кайнозойским возрастом пород.

Среднее соотношение изомеров 22S/(22S + 22R) гопанов 17α, 21β(H)-C31, равное 0,35 и 0,29, установлено в пределах нижне- и верхнеолигоценовых пород разреза Ангехаран, соответственно. Эти значения согласуются со значениями коэффициента отражения витринита 0,3–0,4 % Rr. Наиболее высокие концентрации гопана отмечаются в нижнеолигоценовых толщах майкопской свиты этого разреза (> 1000 мкг/г Сорг).

Арильные изопреноиды

Состав ароматических углеводородов пород исследованных разрезов характеризуется наличием арилизопреноидов C_{16}–C_{21}, присутствующих в малых количествах. Арилизопреноид С19 представлен в наибольшем количестве. В качестве источника выявленных арилизопреноидов возможно являются фотосинтезирующие зеленые серные бактерии. Их развитие обычно наблюдается в условиях термальной стратификации и колебаниях солености воды, а также эвксинических условиях в глубоководных зонах.

Заключение

На основании выявленных различий в составе ОВ, соотношении сапропелевой и гумусовой составляющих в исходном органическом веществе пород из изученных естественных обнажений высказаны предположения об особенностях осадконакопления в районе исследований в олигоценовое время.

Характер распределения н-алканов, а также относительные доли стеранов C_{27}, C_{28} и C_{29} пород с разрезов Лагич и Ангехаран указывают на ОВ сапропелевого и/или микробного происхождения с вкладом гумусовых составляющих. Наличие арилизопреноидов отражает активность фототрофных анаэробов в периоды повышенной стратификации водной толщи. Состав терпеноидных УВ свидетельствует об участии покрытосеменных растений при осадконакоплении майкопских толщ в Шамаха-Гобустанском районе. Низкие значения пристан/фитан согласуются с бескислородными условиями придонной воды.

Выявленные различия, в свою очередь, показывают изменении экологических условий при накоплении майкопской свиты. В частности, небольшие различия в молекулярном составе экстрактов пород лагичской серии, вероятно, вызваны вертикальными и латеральными изменениями качества майкопских материнских пород. В частности, смещение соотношения пристан/фитан и концентрации арилизопреноидов, наблюдаемое в пробах с повышенным содержанием арилизопреноидов, может быть связано с относительными мощностями эвксинной и оксигенированной частей водоема.

Список литературы / List of references:

1. Guliyev I.S. Geochemical characteristics of organic matter from Maikop rocks of eastern Azerbaijan / I.S. Guliyev, M.F. Tagiyev, A.A. Feyzullayev // Lithology and Mineral Resources. – 2001. – V. 36. – P. 280–285.
2. Organofacies and paleoenvironment of the Oligocene Maikop series of Angeharan (eastern Azerbaijan) / A. Bechtel [et al.] // Organic Geochemistry. – 2013. – V. 56. – P. 51–67.
3. The Oligocene Maikop series of Lahich (eastern Azerbaijan): Paleoenvironment and oil–source rock correlation / A. Bechtel [et al.] // Organic Geochemistry. – V. 71 – P. 43–59.
4. Bray E.E. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds / E.E. Bray, E.D. Evans // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1961. – Vol. 22. – Iss. 1. – P. 2–15.
5. Tissot, B.T. Petroleum Formation and Occurrences, second ed. Springer-Verlag / B.T. Tissot, D.H. Welte. – Berlin, 1984. – P. 699.
6. Facies evolution and stratigraphic correlation in the early Oligocene Tard Clay of Hungary as revealed by maceral, biomarker and stable isotope composition / A. Bechtel [et al.] // Marine and Petroleum Geology. – 2012. – V. 35. – P. 55–74.
7. Deep petroleum occurrences in the Lower Kura Depression, South Caspian Basin, Azerbaijan: an organic geochemical and basin modeling study / S. Inan [et al.] // Marine and Petroleum Geology – 1997. – Vol. 14. – Iss. 7–8. – P. 731–762.