

ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ТИПЫ НЕФТЕЙ ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ КРЫМСКО-КАВКАЗСКОГО РЕГИОНА

© 2020 г. Н. В. Обласов^{а, *}, И. В. Гончаров^{а, **}, А. В. Дердуга^б, И. В. Куницына^б

^аАО “ТомскНИПИнефть”, пр. Мира, 72, Томск, 634027 Россия

^бООО “РН-Эксплорейшн”, Можайский Вал, д. 8, с. 6, Москва, 121151 Россия

*e-mail: oblasovnv@tomsknpi.ru

**e-mail: goncharoviv@tomsknpi.ru

Поступила в редакцию 20.04.2020 г.

После доработки 06.05.2020 г.

Принята к публикации 06.05.2020 г.

В работе приведены результаты исследований 42 образцов нефтей и нефтепроявлений, отобранных на месторождениях и местах поверхностных выходов на территории Краснодарского края, полуострова Крым и российской акватории Черного моря. Для нефтей проводилось изучение изотопного и молекулярного состава. Полученные результаты позволили разделить все пробы нефтей на три генетических типа (Ахтырский, Сладковский и Николаевский), каждый из которых обладает характерными особенностями молекулярного и изотопного состава и связан с отдельным типом исходного органического вещества. Только для нефтей Ахтырского генетического типа (1 тип) были определены нефтематеринские породы – отложения среднеэоценовой кумской свиты и олигоценые породы нижнего майкопа. Для нефтей Сладковского генетического типа (2 тип) было сделано предположение, что их источником могли быть нижнемиоценовые породы средней и верхней частей майкопской серии, которые залегают в центральной части Западно-Кубанского прогиба на глубинах более 4000 м. Источником нефтей Николаевского генетического типа (3 тип) должны быть более древние породы, возраст которых не моложе нижнего мела. Показано, что сеноман-туронские породы, которые часто рассматриваются в качестве одного из основных источников нефти в данном регионе, вероятнее всего не могли внести существенного вклада в формирование нефтегазоносности, т.к. породы обладают очень малыми толщинами, а молекулярные и изотопные особенности их органического вещества не обнаружены среди изученных нефтей и нефтепроявлений.

Ключевые слова: нефть, нефтематеринская порода, молекулярный состав, изотопный состав, Западный Кавказ, Крым, Кубань, Черное море

DOI: 10.31857/S0016752520110096

ВВЕДЕНИЕ

Северный Кавказ, Кубань по праву считаются колыбелью российской нефтедобычи. В XIX в. здесь была пробурена первая в России скважина для добычи нефти (Байбаков и др., 2004). Ведущие советские нефтяники И.О. Брод, И.М. Губкин, Н.Б. Вассоевич и другие в прошлом веке посвятили этому региону многие свои работы. Вопрос происхождения нефтей Кубани, поверхностных выходов и нефтепроявлений суши и акватории Черного моря постоянно привлекал внимание геологов и геохимиков. Ведь, зная ответ на этот вопрос можно более точно проводить оценку перспектив нефтегазоносности новых неосвоенных территорий, включая шельф и глубоководную часть Черного моря.

Одно из наиболее крупных геохимических исследований нефтей Предкавказья было опубликовано в середине 90-х гг. (Петров, 1995). Работы

выполнялись в ИГиРГИ под руководством Ал.А. Петрова. Отмечается, что эти работы носили, скорее, академический характер и были направлены на изучение состава нефтей и определение геохимических условий их образования без привязки к возможным источникам – нефтегазоматеринским породам, генерировавшим их. Систематические исследования нефтей и потенциальных нефтегазоматеринских пород Западного Предкавказья на протяжении многих лет проводились в МГУ им. М.В. Ломоносова (Бадулина, 2008; Баженова и др., 2002, 2006; Дистанова, 2007; Надежкин, 2011; Петриченко, 2001; Суслова, 2006 и другими). Ими использовался более комплексный подход, однако внимание в этих работах в большей степени всегда уделялось геологии района, а также поиску и исследованию потенциальных нефтегазоматеринских пород, тогда как полноценное сопоставление результатов исследова-

ний, включающее проведение многочисленных анализов разновозрастных пород и углеводородных флюидов, никогда не проводилось. Такие работы, начиная с 2008 г., проводятся в АО “ТомскНИПИнефть”.

Сейчас уже известно, что в мезозое и кайнозое на территории Черного моря, Северного Кавказа и Крыма происходили события, в течение которых складывались благоприятные условия для повышенной биопродуктивности бассейна и накопления потенциальных нефтегазоматеринских отложений (Gavrilov et al., 2019; Sachsenhofer et al., 2018). С позиции нефтегазогенерации наиболее значимыми являются длительные интервалы времени, которые не связаны с критическими палеоэкологическими событиями и в течение которых могли накапливаться наиболее мощные отложения с повышенным содержанием органического вещества. Накопление обогащенных органическим веществом толщ происходило в среднем эоцене (кумская свита), олигоцене–раннем миоцене (майкопская серия, также включающая хадумскую свиту) и среднем миоцене (караган, чокрак).

Также возможными потенциальными нефтегазоматеринскими породами часто рассматриваются апт-альбские и пограничные сеноман-туронские отложения (Афанасенков и др., 2007; Габдуллин и др., 2012; Сулова, 2006), которые изучены в обнажениях в Крыму, на южном склоне Западного Кавказа (район Сочи–Адлера и Абхазии) и на Восточном Кавказе в республике Дагестан. Накопление этих отложений связывают с океанскими аноксическими событиями ОАЕ1 и ОАЕ2 (Oceanic Anoxic Event).

В настоящей работе приведены результаты геохимического изучения нефтей и потенциальных нефтегазоматеринских пород Крымско-Кавказского региона и российской акватории Черного моря (рис. 1), а также сопоставление их между собой с целью выявления эффективных материнских пород, внесших вклад в формирование нефтегазоносности региона.

ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ

Территория исследования охватывает вал Шатского и его западное продолжение – вал Тетяева, Восточно-Черноморскую, Восточно-Кубанскую (в наименьшей степени) впадины и три краевых олигоцен-неогеновых прогиба: Западно-Кубанский, Керченско-Таманский и Туапсинский.

Фундамент большей части территории исследования образует докембрийский гетерогенный складчатый комплекс. Осадочный разрез (за исключением Восточно-Кубанской впадины, где фундамент триасовый, и Восточно-Черноморской впадины, которая образовалась в меловой период) начинается со среднеюрских отложений

(рис. 2). Среднеюрский (байосско-батский) вулканизм проявлен в виде Кавказско-Крымского вулканического надсубдукционного пояса (Никишин и др., 2010). Отложения келловоя сложены вулканогенными породами, мергелями и аргиллитами с прослоями брекчиевых известняков, алевролитов и песчаников. Среднеюрские аргиллиты, по аналогии с центральным Каспием, где их потенциал подтвержден (Мурзин и др., 2010) могут рассматриваться как потенциальная нефтегазоматеринская толща на территории исследования.

Верхнеюрский разрез представлен преимущественно карбонатными породами. На вале Шатского, в Крыму и на Кавказе, Западно-Кубанском прогибе и Восточно-Кубанской впадине распространены органогенные известняки в виде рифовых построек.

Разрез нижнего мела – смешанный, терригенно-карбонатный, с преобладающей карбонатной составляющей в нижней неоконской части (за исключением трога Кавказа и северного борта Западно-Кубанского прогиба). Раннемеловой (апт-альбский) вулканизм проявился в виде Закавказского надсубдукционного вулканического пояса и задугового синрифтового вулканизма (Афанасенков и др., 2007). В это время в результате рифтогенеза сформировались Восточно-Черноморская и Западно-Черноморские впадины. В целом, бассейн Черного моря сформировался в меловое время как задуговой бассейн. Разрез Западно- и Восточно-Черноморских впадин начинается с отложений нижнего мела.

Отложения верхнего мела в основном представлены карбонатными и в меньшей степени терригенными и вулканогенными отложениями.

В платформенных разрезах Сочи-Адлеровского района палеоцен-эоцен состоит из известняков и мергелей. Разрезы южного склона Северного Кавказа (Анапский, Джубгинский, Туапсинский, Сочинский районы) сложены флишем – чередованием слоев серых известковистых песчаников и известковистых аргиллитов. Западно-Кубанский прогиб характеризуется в основном терригенным характером отложений эоцена–палеоцена с субфлишевым переслаиванием алевролитов, песчаников и глин.

Западно-Кубанский, Керченско-Таманский и Туапсинский прогибы сформировались как краевые горно-складчатые сооружения Большого Кавказа и Крыма на рубеже позднего эоцена–раннего олигоцена.

Туапсинский прогиб расположен к югу от орогена Большого Кавказа. Складчатость прогиба сопровождалась формированием системы субпараллельных взбросов-надвигов с поверхностями срыва в раннем олигоцене. Начало развития взбросо-надвиговых нарушений в Туапсинском прогибе происходило в среднем миоцене, более

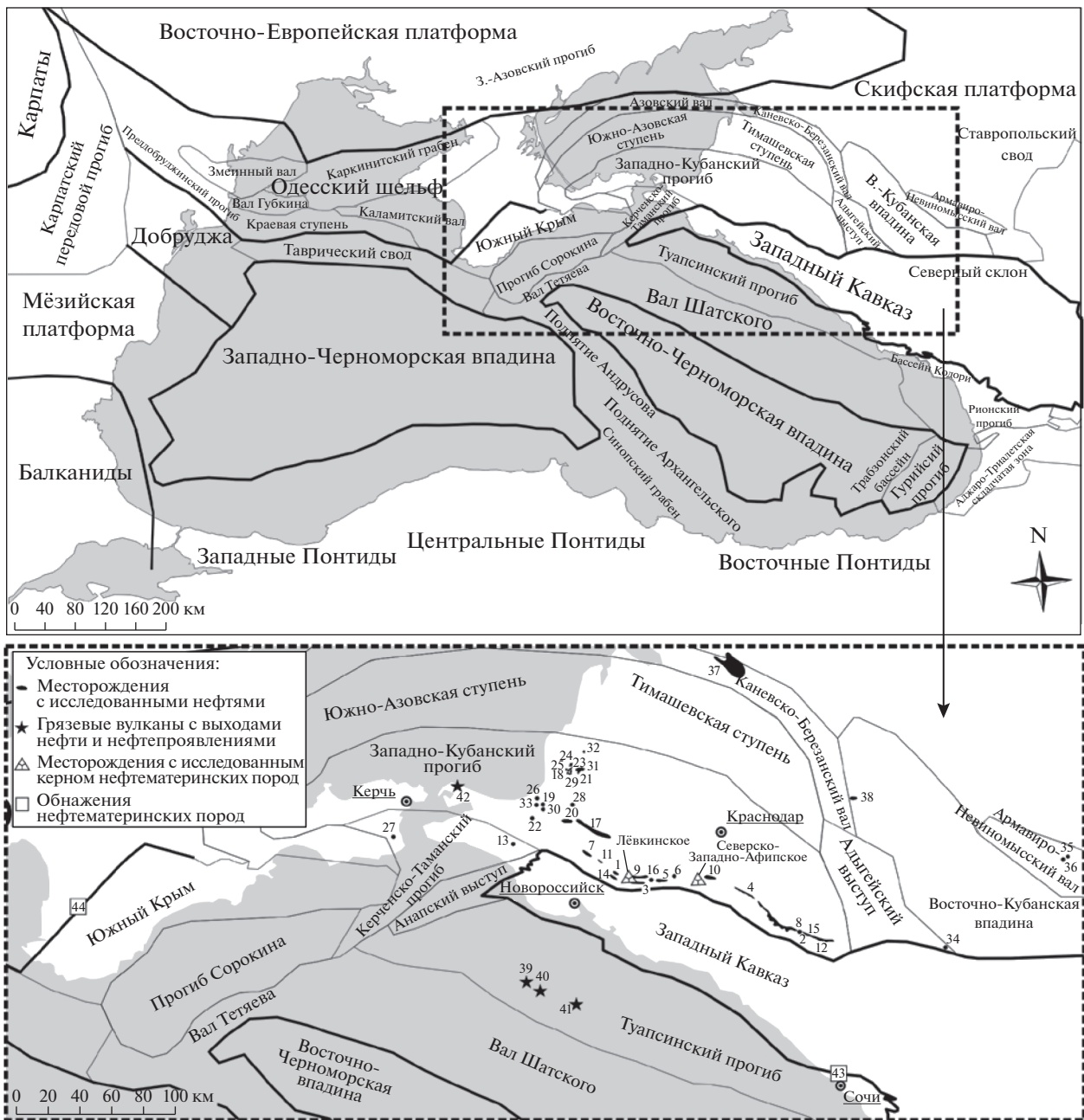


Рис. 1. Тектоническая схема черноморского региона согласно (Nikishin et al., 2014) и карта-схема расположения изученных объектов. Номера объектов 1–42 на карте соответствуют номерам образцов нефтей в табл. 1 и 2. Объекты 43 и 44 представляют собой точки отбора нефтематеринских пород из поверхностных обнажений, где: 43 – среднеэоценовые породы навагинской свиты, 44 – среднеэоценовые породы кумской свиты (отобраны возле Бахчисарайского цементного завода) и сеноман-туронские породы (отобраны в разрезе оврага Аксу-Дере).

молодых структур – в среднем–позднем миоцене. Активный рост наблюдается также в позднем миоцене–плейстоцене. Складки, выраженные в рельефе дна моря, были подвержены интенсивной эрозии.

Западно-Кубанский прогиб представляет собой асимметричную депрессию с крутым южным и пологим северным бортом. Наиболее интенсив-

ное прогибание и заполнение осадками происходило в олигоцен–миоценовое время. На юго-востоке прогиб по Ахтырской шовной зоне, представляющей систему высокоамплитудных взбросо-надвигов, сформированных в миоцен-плиоценовое время, граничит с мегантиклинорием Большого Кавказа. К шовной зоне приурочены месторождения южного борта прогиба, связанные с кол-

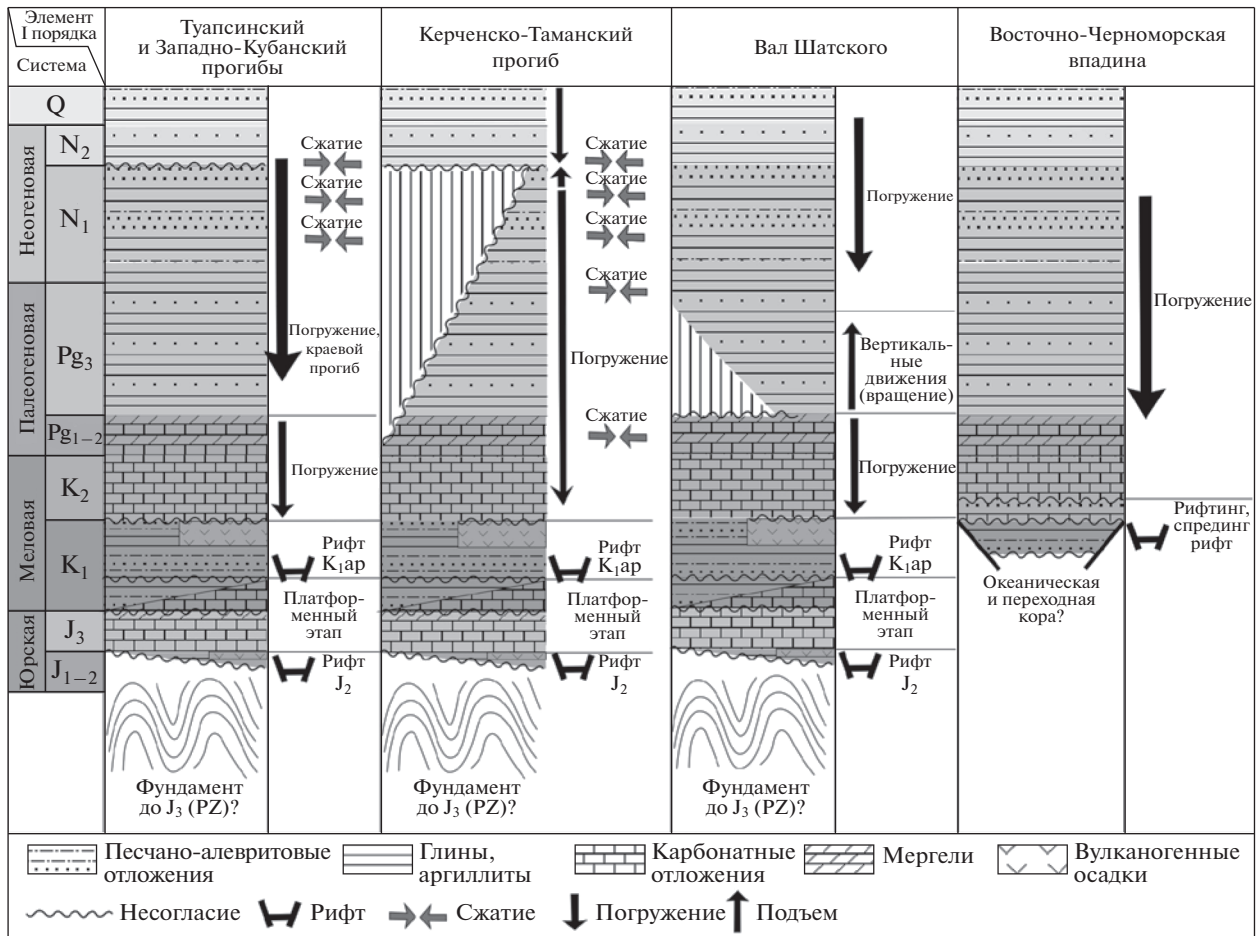


Рис. 2. Схематический стратиграфический разрез территории исследования.

лекторами палеоцена, эоцена, майкопской серии и миоцена. На северном борту прогиба месторождения установлены в отложениях миоцена (меотис, чокарак и понт).

Керченско-Таманский прогиб является сложно построенной зоной сочленения нескольких структурных областей: орогенов Большого Кавказа (Западный Кавказ) и Южного Крыма и краевых прогибов Сорокина и Западно-Кубанского. Здесь развитие взбросо-надвиговых нарушений начало происходить в палеоцен–эоцене, в раннем миоцене, а потом продолжилось вместе с Туапсинским прогибом в среднем миоцене до настоящего времени. Некрупные углеводородные залежи в прогибе приурочены к миоценовым отложениям чокарака, карагана и сармата. На акватории Черного моря и прилегающей суше установлена нефтегазоносность майкопской серии (олигоцен–ранний миоцен).

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В настоящее время коллекция изученных нами нефтей и нефтепроявлений восточной части

Крымско-Кавказского региона является одной из самых представительных (рис. 1, табл. 1 и 2). В данной статье приведены результаты исследования проб нефтей с 37 месторождений Краснодарского края, 3 пробы нефтей и нефтепроявлений, отобранных из подводных грязевых вулканов Туапсинского прогиба в российской акватории Черного моря, 1 проба нефтепроявления из грязевого вулкана полуострова Тамань и 1 проба нефти из поверхностного выхода на нефтяном месторождении полуострова Крым.

Нефть и нефтепроявления из высушенных проб грунта, отобранного из грязевых вулканов, а также битумоиды из нефтематеринских пород экстрагировались хлороформом с использованием аппарата Сокслета. Элементарная сера из экстрактов удалялась с использованием активированного порошка меди.

Нефти, нефтепроявления и битумоиды разделялись на фракции. Из проб осаждались асфальтены с помощью петролейного эфира. Деасфальтенизаты методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на силикагеле делились на фракции насыщенных углеводородов, ароматических

Таблица 1. Перечень исследованных проб нефтей с месторождений Краснодарского края и полуострова Крым и их оцененный генетический тип

Номер образца	Название месторождения	№ скв.	Глубина, м	Возраст	Генетический тип нефти
1	Абино-Украинское	102	1168–1210	Миоцен	1
2	Асфальтовая Гора	193	295–350	Олигоцен	1
3	Ахтырско-Бугундырское	47	323–330	Палеоцен	1
3	Ахтырско-Бугундырское	128	1792–1898	Плиоцен-палеоцен	1
4	Дыш	246	1977–1997	Олигоцен	1
5	Зыбза Глубокий Яр	552	1060–1065	Олигоцен	1
6	Ильское	41	–	Нет данных	1
7	Кудако-Киевское	60	944–978	Миоцен	1
8	Кура-Цеце	74	1047–1058	Олигоцен	1
9	Левкинское	110	4240–4390	Средний эоцен	1
10	Новодмитриевское	9	2631–2711	Средний эоцен	1
11	Северо-Крымское	99	769–774	Миоцен	1
12	Северо-Хадыженское	290	2202–2148	Олигоцен	1
13	Суворово-Черкесское	–	–	Поверхностный выход	1
14	Украинское	266	1449–1525	Палеоцен	1
15	Хадыженское	192	809–840	Олигоцен	1
16	Холмское	41	861.5–1197.5	Нижний Эоцен	1
17	Анастасиевско-Троицкое	270	1485–1486	Верхний миоцен	2
18	Восточно-Черноерковское	2	2943–2948	Средний миоцен	2
19	Грущаное	1	3781–3782	Средний миоцен	2
20	Западно-Анастасиевское	713	1651–1662	Верхний миоцен	2
21	Западно-Беликовское	4	2856–2882	Средний Миоцен	2
22	Западно-Курчанское	11	1000–1200	Миоцен	2
23	Западно-Мечетское	2	–	Средний миоцен	2
24	Западно-Морозовское	2	2857–2859	Средний миоцен	2
25	им. С.Т.Короткова	4	3323–3340	Средний миоцен	2
26	Новое	1	3710.4–3730.4	Средний миоцен	2
27	Приозерное (Чонгелекское)	–	–	Поверхностный выход	2+1 ?
28	Свистельниковское	1	–	Средний миоцен	2
29	Терноватое	4	3067.6–3072	Средний миоцен	2
30	Чумаковское	1	3448.4–3458.6	Средний миоцен	2
31	Южно-Морозовское	1	2846.6–2851	Средний миоцен	2
32	Южно-Сладковское	1	2422–2469	Средний миоцен	2
33	ЮМГ	2	3347–3369	Средний миоцен	2
34	Баракаевское	12	1125–1140	Келловей	3
35	Николаевское	56	567–579	Палеоцен	3
36	Убеженское	18	250.7	Палеоцен	3
37	Челбасское	–	–	Нет Данных	3
38	Юбилейное	–	–	Келловей	3

углеводородов и смол, которые соответственно элюировались растворителями: петролейный эфир, петролейный эфир/толуол (6 : 1 по объему) и толуол/этанол (1 : 1 по объему).

Для нефтей, нефтепроявлений, битумоидов, выделенных из них фракций и декарбонатизированных нефтематеринских пород проводилось определение изотопного состава углерода ($\delta^{13}\text{C}$) на изотопном масс-спектрометре DELTA V ADVANTAGE Thermo Fisher Scientific. Изотопные отношения в статье приведены в промилле (‰) относительно общепринятого VPDB стандарта. Сходимость $\delta^{13}\text{C}$ между параллельными измерениями обычно около $\pm 0.15\%$.

Молекулярный состав нефтей и нефтепроявлений изучался методом хроматомасс-спектрометрии GC–MS с использованием газового хроматографа Hewlett Packard 6890, оснащенного 5973 масс-селективным детектором. Хроматография выполнялась на колонке HP-1-MS (30 м × 0.25 мм) в режиме линейного программирования температуры (3 минуты при 45°C, нагрев со скоростью 3°C/мин до 310°C и термостатирование в течение 20 мин).

Молекулярный состав фракций насыщенных углеводородов изучался методом хроматомасс-спектрометрии GC–MS/MS с использованием газового хроматографа Bruker 436-GC, оснащенный

Таблица 2. Перечень исследованных нефтяных выходов и нефтепроявлений, ассоциированных с подводными и наземными грязевыми вулканами, координаты их расположения, максимальное содержание нефти в пробах грунта и оцененный генетический тип нефти

Номер образца	Описание места отбора	Координаты (WGS-84)		Максимальное содержание нефти в пробах грунта, мас. %	Генетический тип нефти
39	Грязевой вулкан Эколог	44°14'38" N	37°27'20" E	0.34	1
40	Грязевой вулкан Нефтяной	44°17'50" N	37°21'07" E	1.8	1
41	Грязевой вулкан Манганари-1	44°09'11" N	37°43'30" E	6.6	1
42	Грязевой вулкан Пекло Азовское (полуостров Тамань)	45°25'54" N	36°55'20" E	0.73	2*

* Проба нефтепроявления, состав которого искажен сингенетичными углеводородами, поэтому отнесение к тому или иному генетическому типу менее достоверное.

ного масс-селективным детектором с тройным квадруполем SCION TQ Premium. Хроматография выполнялась на колонке HP-5 (30 м × 0.25 мм) в режиме линейного программирования температуры (нагрев со скоростью 30°C/мин от 70 до 100°C, нагрев со скоростью 4°C/мин от 100 до 308°C и термостатирование в течение 8 минут).

Оценку степени биодеградации нефтей и нефтепроявлений проводили по 10-бальной шкале согласно (Peters et al., 2005).

Упомянутые в статье образцы нефтематеринских пород изучались пиролитическим методом на приборе Rock-Eval 6 Turbo (Behar et al., 2001). Оценивался их остаточный генерационный потенциал (S_2 , мг УВ/г породы и HI, мг УВ/г $C_{орг}$), содержание органического углерода ($C_{орг}$) и определялась температура максимального выхода пика S_2 (параметр T_{max}).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Генетическая типизация нефтей и нефтепроявлений

При региональных нефтепоисковых работах важно знать число эффективных нефтегазоматеринских пород. Ответ на этот вопрос может дать не только изучение образцов пород из скважин либо из обнажений, но и исследование состава и свойств нефтей и газов уже открытых месторождений. Ранее на основании особенностей молекулярного и изотопного состава нефти с месторождений Краснодарского края нами уже были разделены на две генетические группы (Goncharov et al., 2009). Сейчас, по прошествии 11 лет и изучения более широкой выборки образцов нефтей, это разделение расширилось до трех генетических типов (табл. 1):

- Тип 1 (Ахтырский)
- Тип 2 (Сладковский)
- Тип 3 (Николаевский).

Каждый из выделенных типов нефтей характеризуется своим набором особенностей, обусловленных фациальными условиями накопления исходного органического вещества, типом исходных биопродуцентов и уровнем его термической зрелости. Некоторые особенности состава насыщенных и ароматических углеводородов приведены на масс-хроматограммах на рис. 3 и 4, а значения основных молекулярных параметров, изотопных характеристик и физико-химических свойств приведены в табл. 3–5. Нефти некоторых месторождений и всех нефтепроявлений (поверхностных и донных) являются в разной степени биодegradированными, т.е. их исходный состав был изменен пластовой микрофлорой. Этот фактор нами был учтен при типизации нефтей.

К 1-му типу нефтей были отнесены пробы с месторождений, расположенных вдоль восточной части южного борта Западно-Кубанского прогиба (рис. 1, табл. 1). Изученные нефти этого типа характеризуются наибольшим содержанием серы (0.12–0.36%), смол (8.3–25.8%) и асфальтенов (0.1–4.2%), имеют наиболее высокую плотность среди изученных нами проб (831.5–874.0 кг/м³ для небиодegradированных нефтей и до 958.0 кг/м³ у сильно биодegradированных нефтей).

В группу нефтей 2-го генетического типа были включены пробы с месторождений центральной части Западно-Кубанского прогиба (рис. 1, табл. 1) — это восточная часть полуострова Тамань и прилегающая к нему территория на востоке и северо-востоке. Нефти 2-го генетического типа являются более легкими — с плотностью 761.8–838.7 кг/м³ (нефть Анастасьевско-Троицкого месторождения биодegradирована, у нее плотность более высокая 858.2 кг/м³), они содержат меньше серы (0.02–0.22%), мало смол (1.8–9.0%) и асфальтенов (0.0–0.8%).

К 3-му генетическому типу были отнесены нефти с месторождений Адыгейского выступа (Баракаевское месторождение), Восточно-Ку-

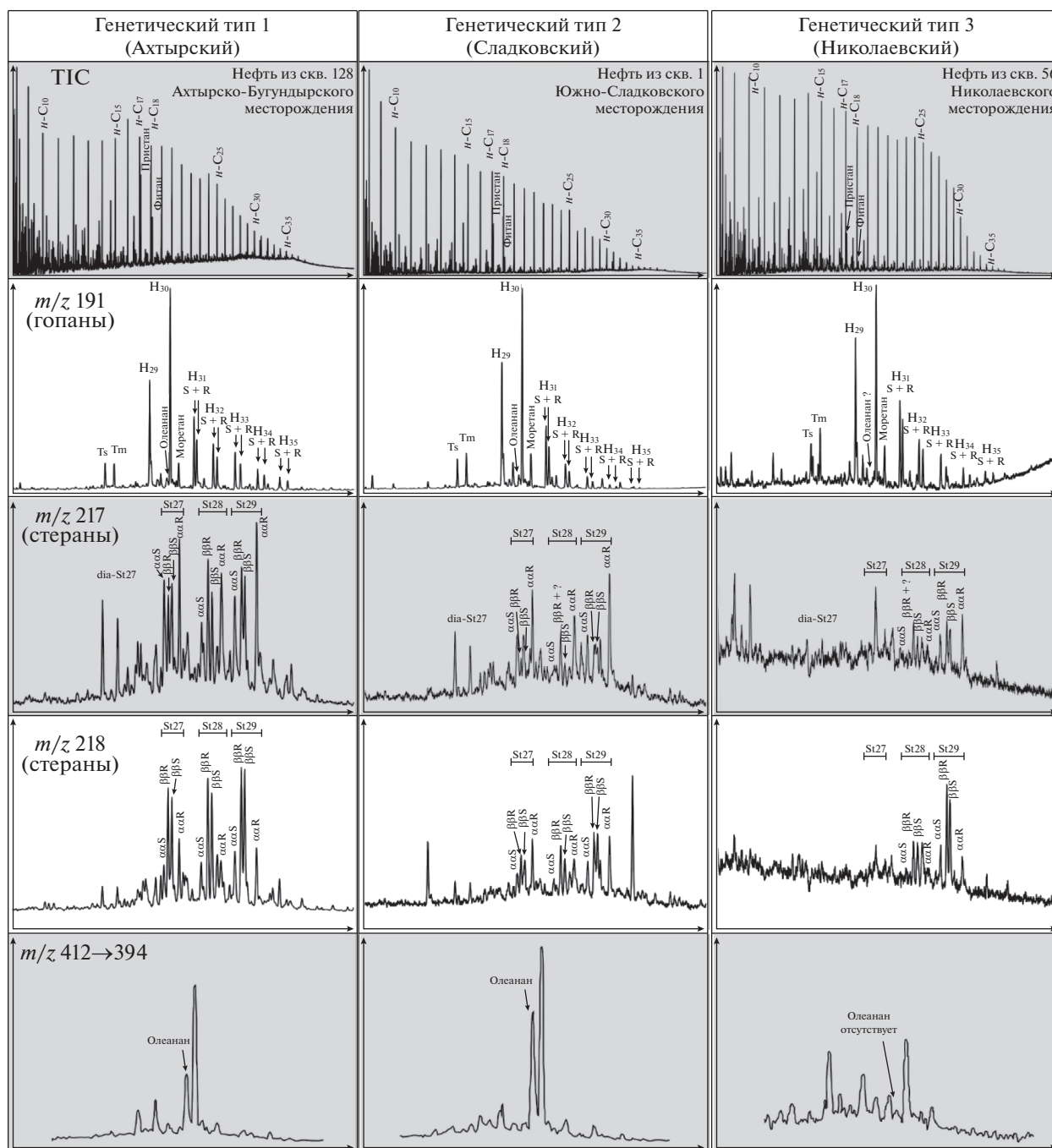


Рис. 3. Типичные масс-хроматограммы по общему ионному току (ТIC), по характеристическим ионам m/z 191 (гопаны), 217 и 218 (стераны), полученные по результатам GC–MS анализа нефтей трех генетических типов, и масс-хроматограммы по m/z 412→394 для подтверждения присутствия или отсутствия олеанана по результатам GC–MS/MS анализа фракций насыщенных углеводородов.

банской впадины (Юбилейное месторождение) и Армави́ро-Невинномы́сского вала (Николаевское и Убеженское месторождения) в восточной части Краснодарского края и конденсат с Челбаского месторождения, расположенного на Каневско-Березанском вала (рис. 1, табл. 1). Эти нефти тоже очень легкие (плотность 755–788 кг/м³) с низ-

ким содержанием смол (3.4–5.1%) и асфальтенов (0.0%). Примечательно, что несмотря на неглубокое расположение нефтяных залежей на Баракаевском, Николаевском и Убеженском месторождениях (глубины от 250 до 1500 м), невысокие пластовые температуры (от 38 до 63°C (Клещев и Шеин, 2010)), изученные нефти не имеют при-

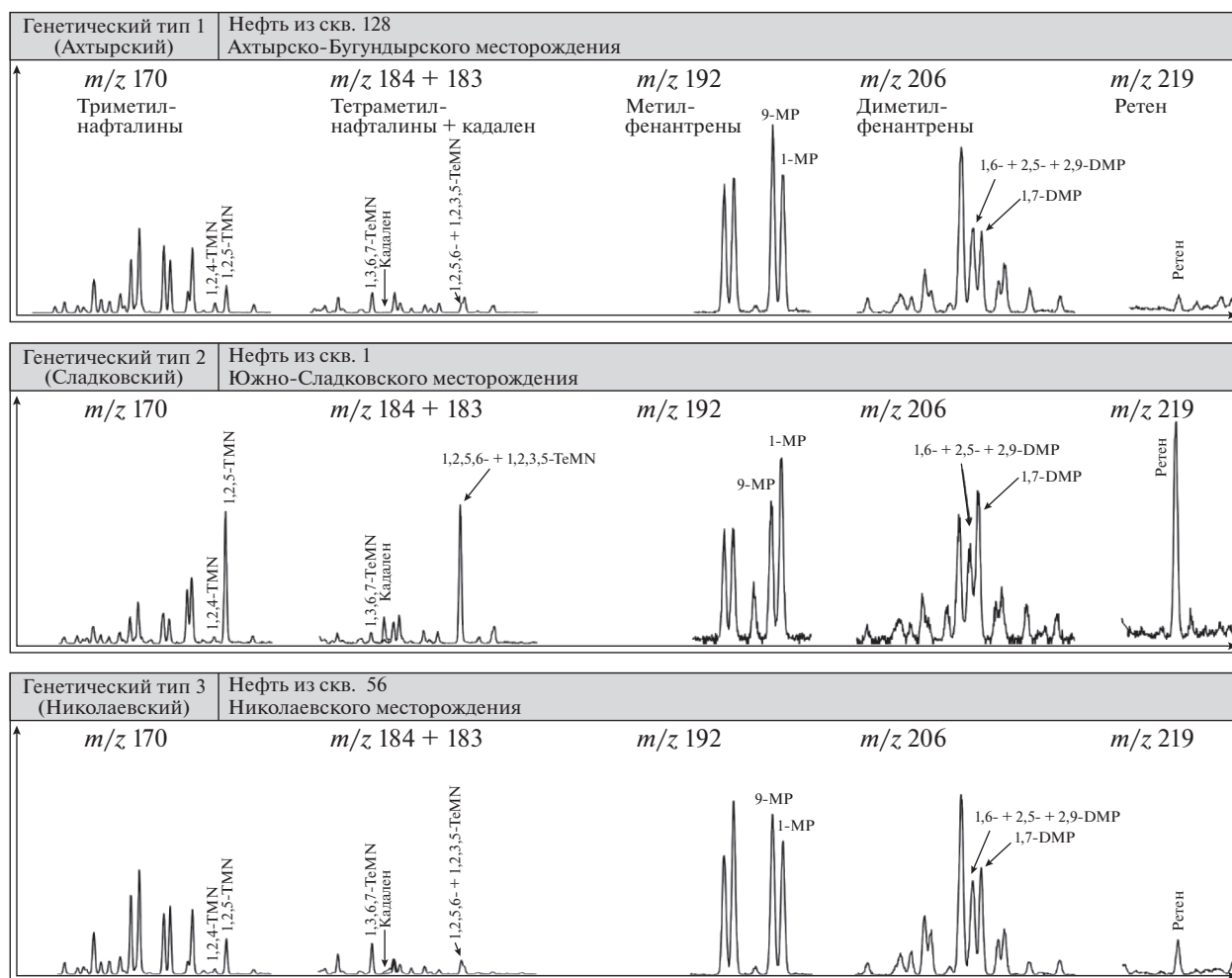


Рис. 4. Типичные масс-хроматограммы по характеристическим ионам m/z 170 (триметилнафталины), 184 (тетраметилнафталины) + 183 (кадален), 192 (метилфенантрены), 206 (диметилфенантрены), 219 (ретен) полученные по результатам GC–MS анализа нефтей трех генетических типов.

знаков биодegradации. Это может говорить о стерильности пластовых условий, где отсутствует углеводородокисляющая микрофлора.

Одно из главных отличий нефтей типов 1 и 2 от нефтей 3-го типа заключается в природе исходного нефтематеринского органического вещества. Для нефтей 1-го и 2-го типов источником послужило органическое вещество преимущественно морского происхождения, о чем свидетельствует примерно равное содержание стеранов состава C_{27} , C_{28} и C_{29} (рис. 5а). В нефтях 1-го типа распределение содержания стеранов C_{27} – C_{28} – C_{29} в среднем составляет 0.33–0.34–0.33. В нефтях 2-го типа наблюдается слегка выраженное преобладание стеранов C_{29} . Распределение стеранов C_{27} – C_{28} – C_{29} для этих нефтей в среднем составляет следующие значения 0.32–0.33–0.35. Учитывая, что на изучаемой территории присутствуют месторождения нефти с очень высокой степенью биодegradации, при которой уже происходит утилизация стера-

нов и гопанов пластовой микрофлорой, то в дополнение к трехкомпонентной диаграмме распределения содержания стеранов нами были использованы данные по диастеранам (рис. 5б). Известно, что диастераны являются одними из самых устойчивых компонентов нефти по отношению к процессам биодegradации (Peters et al., 2005). На диаграмме хорошо видно, что расположение полей значений по стеранам и диастеранам, соответствующих разным генетическим типам нефти, является очень похожим.

Для нефтей 3-го типа основным источником исходного органического вещества послужила высшая наземная растительность. Среди стеранов в этих нефтях существенно преобладают стераны состава C_{29} . Распределение стеранов C_{27} – C_{28} – C_{29} в них в среднем имеет следующее численное выражение 0.23–0.22–0.55. Высокие значения Pr/Ph (3.1–4.3) указывают на окислительные условия накопления исходного органического вещества.

Таблица 3. Нефти и нефтепроявления: плотность, содержание серы, изотопный состав углерода ($\delta^{13}\text{C}$) нефти и выделенных из нее фракций (НасУВ – насыщенные углеводороды, АрУВ – ароматические углеводороды, См – смолы, Асф – асфальтены) и степень биодегradации

Номер образца	Плотность, кг/м ³	Сера, мас. %	$\delta^{13}\text{C}$ Нефти, ‰	$\delta^{13}\text{C}$ НасУВ, ‰	$\delta^{13}\text{C}$ АрУВ, ‰	$\delta^{13}\text{C}$ См, ‰	$\delta^{13}\text{C}$ Асф, ‰	Степень биодегradации
1	956.0	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	7
2	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	2
3	н.а.	н.а.	-28.1	-28.5	-27.8	-28.0	-27.7	9
3	859.9	0.3	-28.2	-29.0	-28.0	-28.1	-27.9	0
4	831.5	0.12	-28.2	-28.8	-27.5	-28.1	-27.7	0
5	894.9	0.36	-28.1	-28.2	-27.8	-27.7	-28.1	0–5
6	888.9	0.26	-27.0	-27.9	-27.3	-27.9	н.а.	4
7	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	7
8	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	3
9	862.3	0.23	-28.0	-28.5	-27.7	-27.9	-27.7	0
10	846.3	0.23	-27.9	-28.4	-27.3	-27.9	-27.6	0
11	958.0	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	8
12	н.а.	н.а.	-27.6	-28.1	-27.2	-27.2	-27.2	0
13	946.5	0.38	-28.4	-29.4	-28.2	-28.8	-28.8	4
14	874.0	н.а.	-27.9	-28.8	-28.2	-28.0	-28.0	0
15	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	1
16	890.8	0.31	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	1
17	858.2	0.18	-26.4	-27.7	-26.3	-26.7	н.а.	3
18	н.а.	н.а.	-27.6	-28.3	-26.8	-27.6	н.а.	0
19	823.1	0.09	-27.0	-27.8	-26.4	-26.8	н.а.	0
20	812.5	0.22	-26.4	-27.9	-26.3	-26.4	н.а.	0–1
21	774.7	0.03	-27.3	-28.0	-26.4	-28.0	-27.9	0
22	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	0
23	761.8	0.03	-27.1	-27.7	-26.3	-28.5	-28.0	0
24	778.8	0.03	-27.0	-27.7	-26.3	-28.6	-28.0	5
25	799.6	0.05	-27.6	-28.3	-26.5	-26.8	н.а.	0
26	н.а.	н.а.	-26.9	-27.6	-26.1	н.а.	н.а.	0
27	н.а.	н.а.	-25.8	-26.7	-25.3	-27.8	н.а.	0
28	838.7	0.14	-27.2	-27.7	-26.4	-28.0	н.а.	0
29	775.5	0.03	-26.6	-27.6	-26.3	-27.4	н.а.	0
30	н.а.	н.а.	-27.7	-28.3	-26.6	-27.5	-28.1	0
31	809.5	0.05	-27.6	-28.4	-26.5	-27.5	н.а.	0
32	793.2	0.02	-27.8	-28.4	-26.8	-27.8	н.а.	0
33	787.7	0.04	-26.9	-27.5	-25.9	-27.7	н.а.	4
34	788.0	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	0
35	765.0	н.а.	-24.0	-24.3	-23.3	-25.2	н.а.	0
36	755.0	н.а.	-24.1	-24.4	-23.6	-25.3	н.а.	0
37	н.а.	н.а.	-24.8	-25.5	н.а.	н.а.	н.а.	0
38	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	0
39	н.а.	н.а.	-28.1	-28.5	-27.6	-28.1	-27.9	5
40	н.а.	н.а.	-28.8	-29.0	-28.2	-28.9	-28.6	4
41	н.а.	н.а.	-28.5	-29.0	-27.7	-28.5	-27.9	4
42	н.а.	н.а.	-27.3	-28.1	-27.0	-27.7	н.а.	9

Примечания. н. а. – не анализировалось.

Другой важной особенностью, которая отличает между собой происхождение нефтей 1-го и 2-го типа от нефтей 3-го генетического типа – это присутствие олеанана в составе терпанов в нефтях 1-го и 2-го типов и его отсутствие в нефтях 3-го типа. Олеанан является биомаркером высшей наземной растительности и связан с цветковыми растениями. Он появляется в органическом

веществе пород и нефтях, начиная с позднего мела (Peters et al., 2005). Здесь можно однозначно сказать, что происхождение нефтей 3-го генетического типа является более древним по сравнению с другими нефтями региона.

Несмотря на близкий тип биопродуцентов, нефти 1-го и 2-го типов различаются условиями накопления исходной органики. Для нефтей 2-го

Таблица 4. Нефти и нефтепроявления: значения молекулярных параметров, рассчитанные по результатам GC-MS и GC-MS/MS анализа (часть 1)

Номер образца	Pr/Ph	Ki	St-C ₂₇	St-C ₂₈	St-C ₂₉	dia St-C ₂₇	dia St-C ₂₈	dia St-C ₂₉	St/17 α Hop	C ₃₅ S/C ₃₄ S Норане	T _S /(T _S + T _m)	H ₃₃ /H ₃₁	O ₁ /(O ₁ + H)	TA(II)/(T _S + T _m)
1	биод.	биод.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	0.48	0.81	0.51	10.4
2	1.6	1.71	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	0.65	0.65	0.13	4.7
3	биод.	биод.	биод.	биод.	биод.	0.37	0.37	0.26	биод.	биод.	0.53	биод.	биод.	6.6
3	2.0	0.83	0.31	0.31	0.38	0.37	0.36	0.27	0.43	0.64	0.52	0.52	0.09	9.8
4	1.6	0.56	0.31	0.37	0.31	0.39	0.40	0.21	0.33	0.64	0.69	0.52	0.15	5.1
5	1.9	0.82	0.33	0.30	0.37	0.42	0.33	0.25	0.43	0.56	0.57	0.53	0.17	6.2
6	биод.	биод.	0.28	0.34	0.39	0.34	0.38	0.28	0.36	0.89	0.64	0.50	0.13	7.4
7	биод.	биод.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	0.55	0.69	0.40	5.5
8	1.6	3.91	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	0.61	0.64	0.11	5.4
9	1.8	0.60	0.31	0.30	0.39	0.38	0.35	0.28	0.46	0.73	0.60	0.61	0.12	9.7
10	1.9	0.61	0.31	0.32	0.36	0.38	0.36	0.26	0.68	0.60	0.63	0.57	0.15	7.6
11	биод.	биод.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	биод.	0.45	биод.	биод.	4.8
12	1.9	0.71	0.33	0.33	0.35	0.37	0.38	0.25	0.63	0.62	0.61	0.52	0.12	5.2
13	0.7	3.32	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	0.52	0.55	0.07	9.7
14	2.0	0.77	0.31	0.31	0.37	0.38	0.34	0.28	0.43	0.59	0.52	0.55	0.09	9.4
15	1.6	0.99	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	0.62	0.61	0.11	4.6
16	1.7	1.06	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	0.56	0.72	0.14	7.2
17	2.2		0.30	0.35	0.35	0.40	0.35	0.25	0.30	0.62	0.48	0.29	0.12	2.8
18	2.6	0.38	0.30	0.32	0.38	0.37	0.34	0.29	0.13	0.44	0.48	0.29	0.09	1.9
19	2.6	0.42	0.31	0.36	0.34	0.38	0.34	0.29	0.15	0.51	0.42	0.25	0.06	2.5
20	1.9	0.68	0.30	0.36	0.34	0.41	0.34	0.25	0.59	0.61	0.48	0.32	0.12	2.7
21	3.0	0.34	0.36	0.30	0.34	0.40	0.32	0.28	0.14	0.41	0.34	0.40	0.14	2.7
22	биод.	биод.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.	0.49	0.34	0.14	2.5
23	2.6	0.34	0.30	0.31	0.39	0.34	0.34	0.32	0.13	0.47	0.47	0.28	0.14	2.4

Таблица 5. Нефти и нефтепроявления: значения молекулярных параметров, рассчитанные по результатам GC–MS и GC–MS/MS анализа (часть 2)

Номер образца	MDBT/MDBF	9-MP/1-MP	(1,6- +2,5- +2,9-DMP)/1,7-DMP	1,2,5-TMN/1,2,4-TMN	(1,2,5,6- +1,2,3,5-TeMN)/1,3,6,7-TeMN	i-HTMB/NB	HPI
1	биод.	1.25	1.39	н.а.	5.8	н.а.	н.а.
2	0.59	1.10	1.17	н.а.	1.48	н.а.	н.а.
3	биод.	биод.	0.64	биод.	биод.	биод.	биод.
3	3.08	1.20	1.38	2.69	0.44	1.00	0.34
4	0.67	1.02	1.12	5.01	1.00	0.92	0.86
5	3.57	1.26	1.33	2.40	0.26	1.70	0.23
6	2.58	1.16	1.33	2.6	0.57	биод.	0.07
7	биод.	1.08	0.95	н.а.	2.74	н.а.	н.а.
8	0.62	1.17	1.10	н.а.	1.43	н.а.	н.а.
9	3.63	1.28	1.39	2.52	0.34	0.68	0.39
10	2.91	1.19	1.40	2.76	0.25	0.39	0.00
11	биод.	биод.	биод.	н.а.	биод.	биод.	биод.
12	0.73	1.30	1.35	4.54	0.31	0.83	0.77
13	0.64	1.10	1.11	н.а.	1.34	н.а.	н.а.
14	2.95	1.34	1.42	2.61	0.72	1.04	0.55
15	0.57	1.19	1.10	н.а.	1.47	н.а.	н.а.
16	н.а.	1.51	1.81	н.а.	0.79	н.а.	н.а.
17	0.33	0.93	0.81	6.79	2.39	9.41	1.45
18	0.19	0.84	0.72	12.65	4.81	4.41	1.41
19	0.22	0.75	0.65	16.21	10.38	5.69	4.12
20	0.27	0.93	0.77	7.10	2.39	3.35	2.07
21	0.17	0.75	0.64	13.70	4.73	3.92	1.86
22	биод.	0.96	0.79	н.а.	2.37	н.а.	н.а.
23	0.18	0.72	0.67	15.64	5.35	4.13	1.09
24	0.19	0.84	0.79	13.07	4.41	4.87	1.01
25	0.20	0.78	0.67	14.22	5.31	4.87	1.68
26	0.35	0.89	0.83	8.20	2.32	2.85	0.63
27	0.42	1.26	1.30	биод.	0.71	н.а.	н.а.
28	0.32	0.94	0.87	7.36	2.03	2.44	0.48
29	0.16	0.83	0.65	12.20	4.61	4.11	0.87
30	0.27	0.89	0.76	10.17	3.38	2.97	1.82
31	0.13	0.70	0.63	15.07	6.15	5.84	1.66
32	0.27	0.65	н.а.	18.96	12.86	5.63	7.06
33	0.31	0.87	0.81	7.35	2.42	2.80	0.72
34	0.11	1.50	1.58	5.15	0.36	0.36	3.11
35	0.17	1.25	1.09	7.29	0.47	0.24	0.28
36	0.17	1.31	1.15	6.42	0.46	0.30	0.37
37	н.а.	0.85	н.а.	н.а.	н.а.	0.92	н.а.
38	н.а.	1.43	1.62	н.а.	0.30	н.а.	н.а.
39	биод.	биод.	1.44	биод.	4.51	н.а.	н.а.
40	биод.	1.13	1.08	биод.	1.56	н.а.	н.а.
41	биод.	1.10	0.82	биод.	2.68	н.а.	н.а.
42	биод.	биод.	биод.	биод.	биод.	н.а.	н.а.

Примечания. н. а. – не анализировалось; биод. – компоненты биодegradированы; MDBT/MDBF = (4- + 2- + 3- + 1-метилдобензотиофен)/(4- + 2- + 3- + 1-метилдибензофуран); 9-MP/1-MP = 9-метилфенантрен/1-метилфенантрен; (1,6- +2,5- + 2,9-DMP)/1,7-DMP = (1,6- +2,5- +2,9-диметилфенантрен)/1,7-диметилфенантрен; 1,2,5-TMN/1,2,4-TMN = 1,2,5-триметилнафталин/1,2,4-триметилнафталин; (1,2,5,6- +1,2,3,5-TeMN)/1,3,6,7-TeMN = (1,2,5,6- +1,2,3,5-тетраметилнафталин)/1,3,6,7-тетраметилнафталин; i-HTMB/NB = 1,3,4-триметил-2-(4-метилпентил)бензол/н-нонилбензол; HPI = (ретен + кадален + 6-изопропил-1-изогексил-2-метилнафталин)/1,3,6,7-тетраметилнафталин.

типа оно протекало в более окислительных условиях, по сравнению с нефтями 1-го типа. Об этом свидетельствуют различия значений параметров Pr/Ph для изопреноидных алканов и C₃₅S/C₃₄S для гомогпанов. Для нефтей 1-го типа характер-

ны более низкие значения Pr/Ph (1.6–2.0, в среднем 1.8) и повышенные значения C₃₅S/C₃₄S Норане (0.56–0.89, в среднем 0.67). Тогда как у нефтей 2-го типа более высокие значения Pr/Ph (1.9–3.3, в среднем 2.6) и пониженные значения C₃₅S/C₃₄S

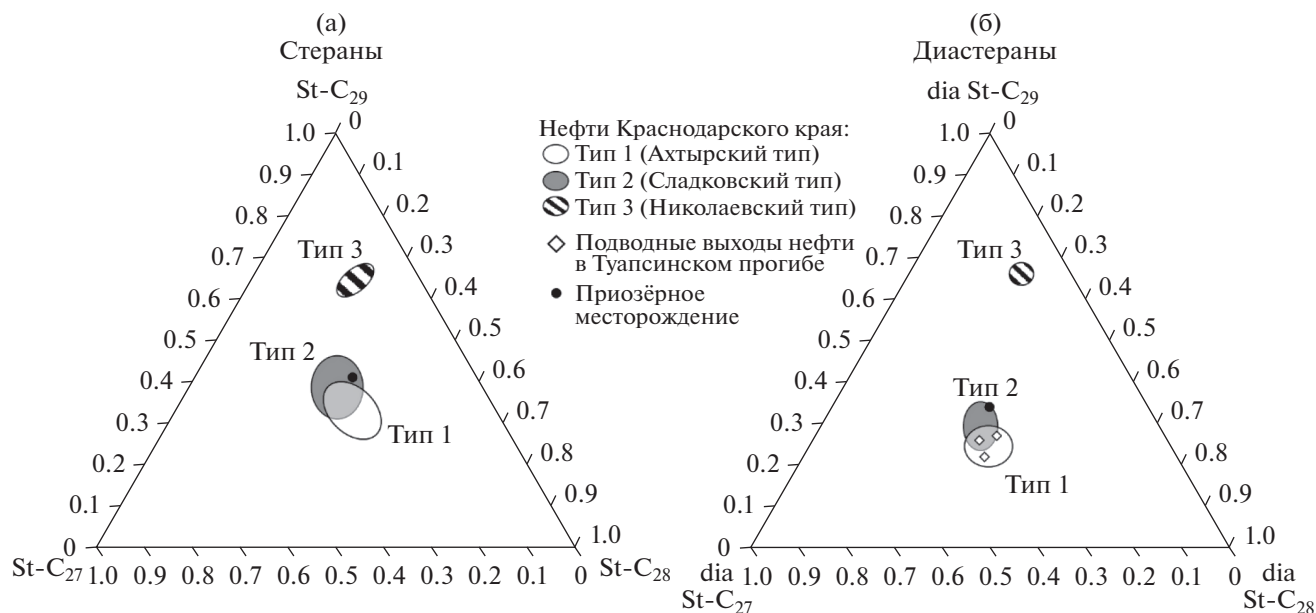


Рис. 5. Трехкомпонентные диаграммы распределения содержания стеранов (а) и диастеранов (б) в нефтях и нефтепроявлениях разных генетических типов, полученных по результатам GC–MS/MS анализа фракций насыщенных углеводородов.

для гомогопанов (0.35–0.62, в среднем 0.48). Это хорошо видно на рисунке ба.

Кроме этого, в нефтях 1-го и 2-го типов существенно отличается распределение гомогопанов. Поэтому, чтобы использовать это отличие, нами был введен дополнительный критерий H_{33}/H_{31} (табл. 3 и рис. бд), который представляет собой соотношение содержания гомогопанов состава C_{33} и C_{31} . Наиболее высокие значения этого параметра (0.34–0.52, в среднем 0.43) характерны для нефтей 1-го типа, а наиболее низкие (0.17–0.27, в среднем 0.20) обнаружены в нефтях 2-го типа. Для нефтей 3-го типа значения параметра H_{33}/H_{31} (0.27–0.28) занимают промежуточное положение между нефтями 1-го и 2-го типов. Этот молекулярный параметр применим для нефтей и нефтепроявлений с относительно невысокой степенью биodeградации, когда распределение гопанов еще не искажено.

Также между нефтями 1-го и 2-го типов есть существенные отличия в соотношении содержания стеранов и 17α -гопанов (параметр $St/17\alpha$ Нор, табл. 3). В нефтях 2-го генетического типа содержание гопанов значительно превышает содержание стеранов, поэтому значения параметра $St/17\alpha$ Нор являются более низкими в сравнении с нефтями 1-го типа. Известно, что соотношение содержания стеранов и 17α -гопанов может отражать разницу вклада исходных биопродуцентов, относящихся к прокариотам (для безъядерных и бактерий характерно низкое содержание стеранов по отношению к гопанам) и эукариотам. Это соотношение также различается для нефтей, генери-

рованных типичным морским и неморским типом органического вещества (Peters et al., 2005). По отношению к сильно биodeградированным нефтям и нефтепроявлениям, где биodeградации уже подвергаются стераны и гопаны, были использованы молекулярные параметры – аналоги, основанные на соотношении наиболее устойчивых к этому процессу компонентов – диастеранов, пентациклических терпанов (Ts и Tm), а также триароматических стероидов (TA(II)) (рис. бд).

Помимо различий в составе классических биомаркеров, для нефтей 1-го и 2-го генетических типов также обнаруживаются существенные отличия в составе ароматических углеводородов и гетероатомных соединений, которые, вероятно, связаны с различием условий накопления исходного органического вещества. Эти отличия дополнительно хорошо помогают классифицировать пробы небиodeградированных и слабо биodeградированных нефтей по генетическим типам. Наиболее ярко выраженные отличия наблюдаются в составе метил- и диметилфенантронов, три- и тетраметилнафталинов, а также в соотношении содержания дибензотиофенов и дибензофуранов (MDBT/MDBF). В таблице 5 приведены несколько молекулярных параметров на основе соотношения этих компонентов. При этом если отношение MDBT/MDBF прямо указывает на различие окислительно-восстановительных условий, то другие молекулярные соотношения об этом же говорят косвенно. Преобладание ароматических серосодержащих соединений (дибензотиофены) над кислородсодержащими (дибензофураны) характерно

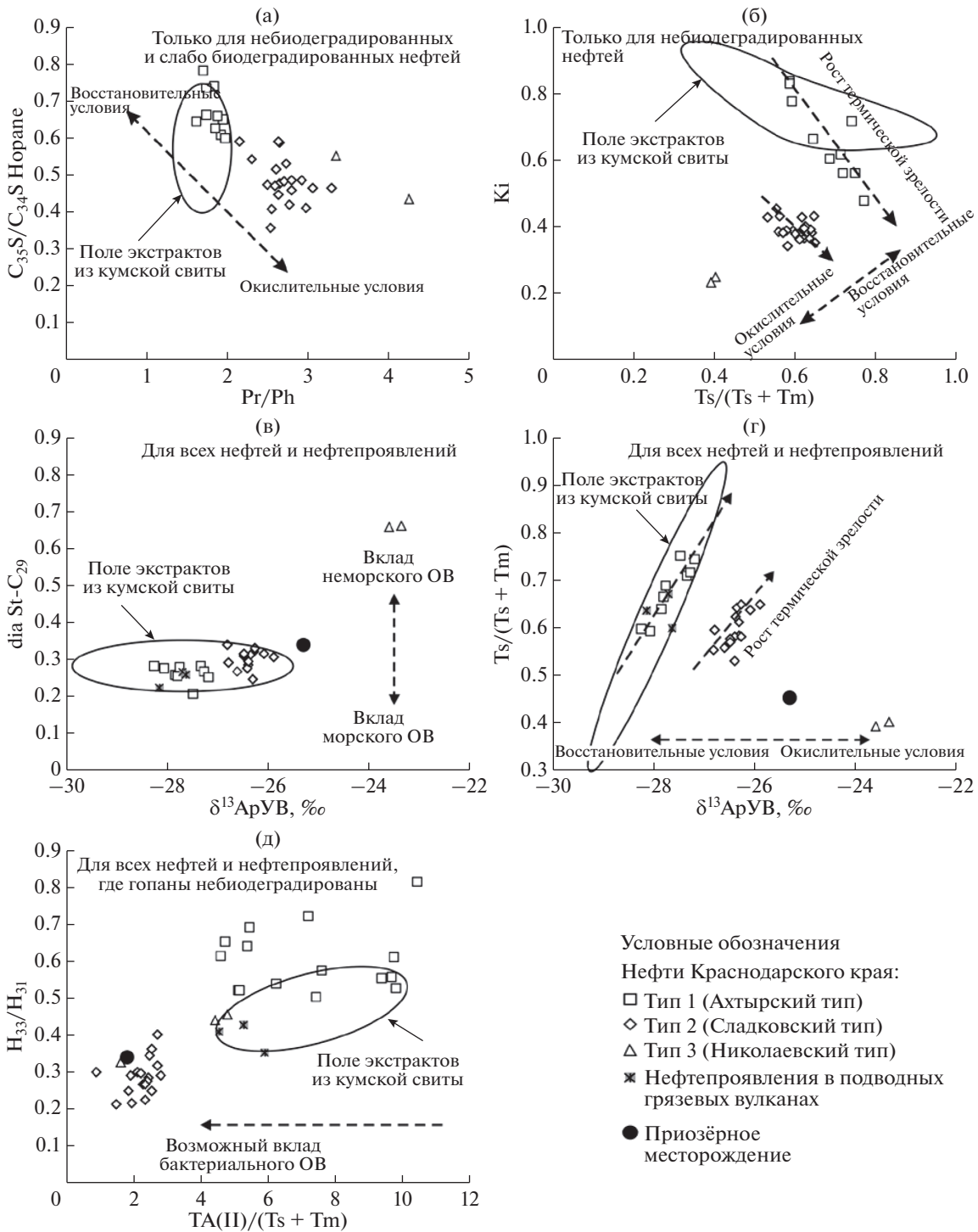


Рис. 6. Особенности молекулярного и изотопного ($\delta^{13}\text{C}$) состава нефтей и нефтепроявлений, представленные в виде графиков, которые позволяют различать между собой изученные нефти разных генетических типов (часть 1). В табл. 3–5 приведена расшифровка использованных параметров.

для морских восстановительных условий осадконакопления, когда в придонных водах активна сульфатредукция, приводящая к осернению органического вещества. Тогда как более низкое содержание метилдibenзотиофенов по сравнению с

дibenзофуранами может говорить об окислительных условиях осадконакопления.

Ниже перечислены некоторые признаки в составе ароматических углеводородов, которые были обнаружены для нефтей 2-го генетического типа:

1) среди триметилнафталинов значительно преобладает пик, соответствующий 1,2,5-изомеру (рис. 4), поэтому в работе для выражения этой особенности был использован параметр 1,2,5-TMN/1,2,4-TMN (табл. 5);

2) среди тетраметилнафталинов значительно преобладает пик, который соответствует двум соэлюирующимся 1,2,5,6- и 1,2,3,5- изомерам (рис. 4). В работе был использован параметр (1,2,5,6-+1,2,3,5-TeMN)/1,3,6,7-TeMN;

3) среди метилфенантронов преобладает содержание 1-метилфенантрена (рис. 4). Для выражения этой особенности был использован параметр 9-MP/1-MP;

4) среди диметилфенантронов преобладает пик, соответствующий 1,7- изомеру (рис. 4), и в работе был использован параметр (1,6- +2,5-+2,9-DMP)/1,7-DMP.

Выявленная особенность состава нафталинов и фенантронов для нефтей 2-го генетического типа может быть связана с присутствием в составе исходного органического вещества ряда терпеноидов высших наземных растений. Некоторые из них, как было показано в работе (Ellis et al., 1996), в процессе дегидрирования и ароматизации в лабораторных условиях могут преобразовываться с образованием 1,2,5-триметилнафталина, 1-метилфенантрена, 1,7-диметилфенантрена, а также изогексилтриметилбензола, ретена (1-метил-7-изопропилфенантрен), 6-изопропил-1-изогексил-2-метилнафталина и ряда других соединений. Предполагается, что в процессе диагенеза преобразование терпеноидов высших растений может происходить по тем же схемам, поэтому присутствие этих соединений в нефтях и органическом веществе пород часто интерпретируется как явный признак вклада органического вещества высших растений (Ellis et al., 1996; Peters et al., 2005). Все эти соединения были обнаружены в изученных нефтях, и часть из них обозначена на хроматограммах на рис. 4. Также в нефтях 2-го генетического типа обнаружен кадален (4-изопропил-1,6-диметилнафталин), который по аналогии с ретеном и 6-изопропил-1-изогексил-2-метилнафталином является биомаркером высших растений (Peters et al., 2005).

Как видно из рис. 7 (а, б), все четыре вышеперечисленных молекулярных параметра хорошо коррелируют между собой, показывая тем самым, что изменение их значений вызвано одними и теми же причинами. Кроме этого, они неплохо коррелируют с фациально-генетическими параметрами Pг/Ph, TA(II)/(Ts + Tm), H_{33}/H_{31} , которые нами были использованы в данной работе для разделения нефтей на генетические типы (рис. 7в–7д). Совместно с параметром Pг/Ph на рис. 7в нефть формируют две отдельные вытянутые области. Одна – с нефтями 1-2-го генетических типов, вторая – с

нефтями 3-го генетического типа. Вероятно, наличие отдельных трендов обусловлено существенным различием происхождения исходного органического вещества для нефтей типов 1-2 и 3. Дополнительно на рис. 7д приведен график с двумя параметрами, один из них показывает соотношение содержания изогексилтриметилбензола (обычно сопутствует присутствию ретена и кадалена) к нонилбензолу (i-НТМВ/НВ), второй – соотношение H_{33}/H_{31} . В целом же графики на рис. 7 хорошо иллюстрируют, насколько может быть тесной взаимосвязь между молекулярными параметрами, основанными на содержании компонентов разных классов соединений.

Необходимо добавить, что более низкое относительное содержание всех вышеперечисленных соединений бензолов, нафталинов, фенантронов в нефтях 1-го генетического типа может вовсе не означать, что их предшественники (терпеноиды высших наземных растений) не содержались в исходной биомассе. Вероятно, здесь значительное влияние оказали восстановительные условия накопления исходной органики. Дело в том, что в нефтях 1-го генетического типа также как в нефтях 2-го типа присутствует олеанан (биомаркер высших цветущих растений), и в сравнении с гопаном H_{30} его содержание в нефтях обоих генетических типов примерно одинаковое. Можно предположить, что преобразование одного из предшественников этого терпана (олеан-18-ена) в восстановительных условиях должно происходить не по пути образования 1,2,5-триметилнафталина, изогексилтриметилбензола и изогексилэтилдиметилбензола, как это было показано в работе (Ellis et al., 1996), а в большей мере по пути восстановления до олеанана (Killops and Killops, 2005). Это предположение касается и других терпеноидов, включая предшественники ретена, кадалена, 6-изопропил-1-изогексил-2-метилнафталина. В связи с тем, что в исходном органическом веществе нефтей 1-го и 2-го генетического типов явно обнаруживается вклад высших растений, то, видимо, поэтому между ними нет больших отличий в значениях молекулярного параметра НРІ (табл. 5). Этот параметр рассчитывается как отношение содержания трех ароматических биомаркеров ретена, кадалена и 6-изопропил-1-изогексил-2-метилнафталина, связанных с высшими растениями, и 1,3,6,7-тетраметилнафталина, источником которого послужили бактерии (Peters et al., 2005). По его значениям часто оценивается вклад высших растений в исходном органическом веществе нефтей.

Отличие типа исходного органического вещества и условий его седиментации также находит отражение в изотопном составе углерода нефтей и выделенных из них фракций (табл. 3, рис. 8). Нефти 1-го и 2-го типов по изотопному составу

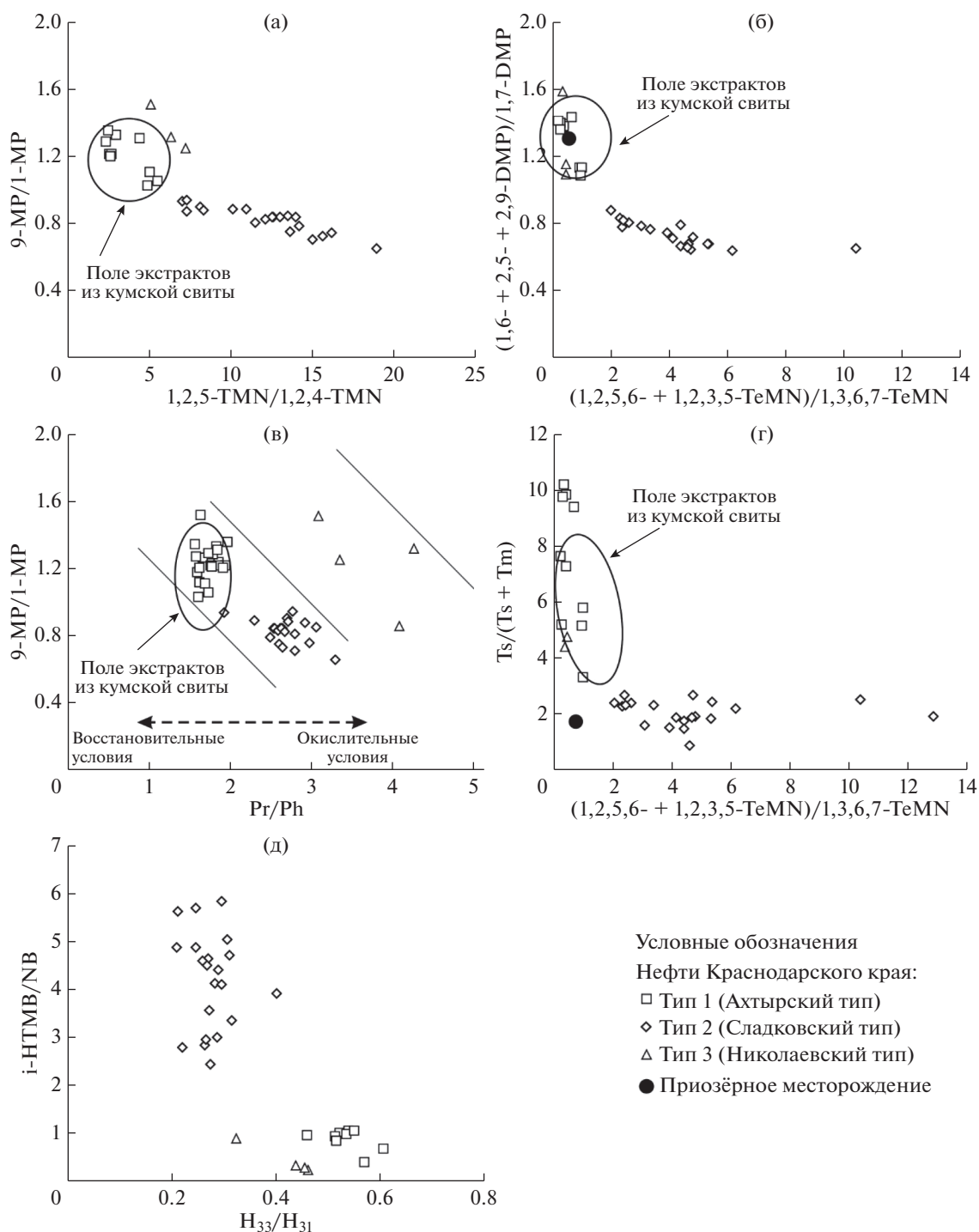


Рис. 7. Особенности молекулярного и изотопного ($\delta^{13}\text{C}$) состава нефтей и нефтепроявлений, представленные в виде графиков, которые позволяют различать между собой изученные нефти разных генетических типов (часть 2). В табл. 3–5 приведена расшифровка использованных параметров.

углерода очень схожи друг с другом, что дополнительно указывает на их похожее происхождение, подразумевая под этим близкий тип исходных биопродуцентов. Значения $\delta^{13}\text{C}$ большинства этих нефтей и их фракций находятся в диапазоне от -29 до -27% . Наиболее значительное отличие

наблюдается только для фракции ароматических углеводородов. У нефтей 2-го типа ароматическая фракция более обогащена изотопом ^{13}C , значения $\delta^{13}\text{C}$ которой находятся в диапазоне $-26.8\text{...}-25.9\%$, тогда как для нефтей 1-го типа $\delta^{13}\text{C}$ ароматической фракции равна от -28.2 до -27.2% . В среднем

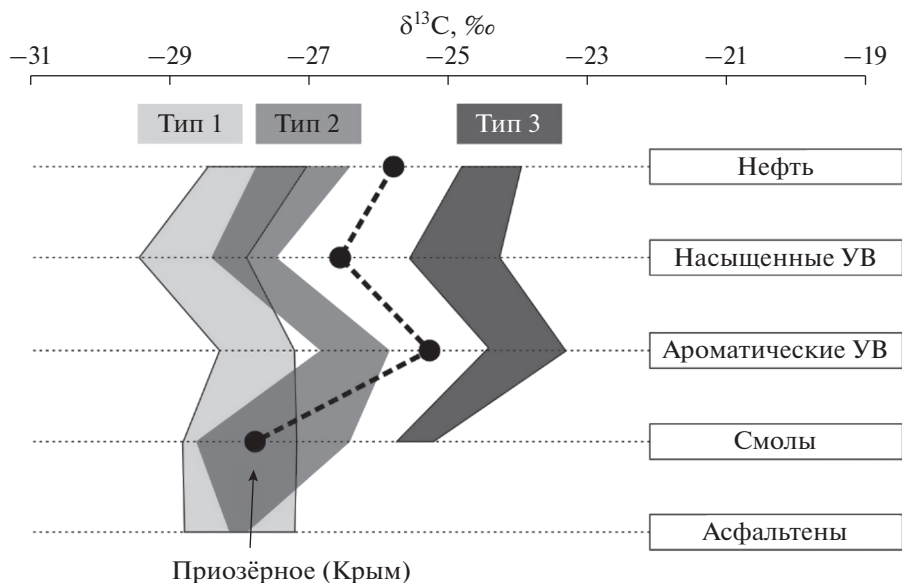


Рис. 8. Изотопный состав углерода ($\delta^{13}\text{C}$, ‰) нефтей трех генетических типов и выделенных из них фракций, отобранных с месторождений Краснодарского края (тип 1 – Ахтырский, тип 2 – Сладковский, тип 3 – Николаевский).

разница между $\delta^{13}\text{C}$ ароматики у нефтей 1-го и 2-го типов составляет 1,2‰. Вероятно, более высокое содержание изотопа ^{13}C во фракции ароматических углеводородов у нефтей 2-го типа обусловлен более окислительными условиями осадконакопления и немного большим вкладом высших наземных растений в исходной биомассе. Наиболее высокие значения $\delta^{13}\text{C}$ среди изученных проб были обнаружены у нефтей 3-го генетического типа, они расположились в диапазоне от -25 до -23 ‰. Подобный изотопный состав углерода является типичным для нефтей и органического вещества неморского происхождения, накопление которого протекало в окислительных условиях (Гончаров, 1987; Конторович и др., 1985, Peters et al., 2005).

Лишь одна нефть Приозерного месторождения не была точно нами отнесена ни к одному из генетических типов. Эта нефть биодegradирована, поэтому ее геохимический облик является неполным. Тем не менее, по одним молекулярным параметрам эту нефть можно отнести ко 2-му генетическому типу (рис. 6д), а по другим – к 1-му (рис. 7б), а в другом случае она занимает промежуточное положение (рис. 7г). По изотопному составу углерода эта нефть тоже является необычной (рис. 6г и 8). Значения $\delta^{13}\text{C}$ нефти, фракций насыщенных и ароматических углеводородов смещены в область более высоких значений относительно нефтей 1-го и 2-го типов. Но значения $\delta^{13}\text{C}$ этой нефти все же меньше, чем у нефтей 3-го типа. Смолы по значениям $\delta^{13}\text{C}$ попадают в поле нефтей 1-го и 2-го типов. Скорее всего, изученная нефть Приозерного месторождения имеет смешанный генезис, но точно оценить участие всех

нефтематеринских пород пока является невозможным. Для этого нужно исследование нефтей с соседних месторождений, а также нефтематеринских пород, генерировавших эти нефти.

Отдельную группу изученных флюидов представляют нефти и нефтепроявления со дна Черного моря, которые были обнаружены в Туапсинском прогибе (таблицы 2–5, рис. 5–6). Донные выходы нефти уже давно известны для ряда подводных грязевых вулканов и некоторые из них ранее изучались (Андреев и др., 2006; Надежкин, 2011). Наши результаты показывают, что эти нефти и нефтепроявления являются в значительной мере биодegradированными, что существенно усложняет восстановление их “генетического паспорта”. Степень биодegradации изученных образцов составляет от 4 до 5 по шкале (Peters et al., 2005). Тем не менее, несмотря на это, по ряду признаков им можно дать следующую характеристику. Как видно из рис. 5б по распределению содержания диастеранов они близки с нефтями 1-го и 2-го генетических типов. При этом отмечается, что нет ни одного нефтепроявления близко похожего на 3-ий тип нефтей, как и нет нефтепроявлений, которые бы по распределению диастеранов выходили за пределы полей 1-го и 2-го типов. Таким образом, по этим данным для территории Туапсинского прогиба можно уверенно говорить об отсутствии какой-либо значимой роли в формировании нефтематеринских пород неморского типа, как это прослеживается на суше в восточной части Краснодарского края. Кроме того, по присутствию олеанана среди гопанов можно сказать, что

генерировавшие эту нефть нефтематеринские породы должны залегать среди позднемиоценовых отложений либо среди более молодых (среди известных потенциальных нефтематеринских пород верхнего мела и эоцена).

Исходя из изотопного состава углерода и молекулярных параметров на основе стеранов, гопанов и триароматических стероидов (табл. 3, 4 и рис. 6) все изученные нефтепроявления Туапсинского прогиба на графиках занимают промежуточное значение между 1-м и 2-м генетическими типами нефтей Краснодарского края (рис. 6д), либо попадают в поле нефтей 1-го (Ахтырского) типа (рис. 6в, 6г).

Вероятные источники нефтей и их геохимические особенности

Ранее основной вклад в изучение нефтегазоматеринских пород (поиск и систематические геохимические исследования) региона был сделан Геологическим факультетом МГУ им. М.В. Ломоносова (Афанасенков и др., 2007; Баженова и др., 2006; Дистанова, 2007; Петриченко, 2001; Суслова, 2006). В рамках наших исследований также был получен экспериментальный материал, который позволяет не только подтвердить наличие нефтегазоматеринских пород в Крымско-Кавказском и Восточно-Черноморском регионах, но и оценить их роль в формировании нефтегазонасыщенности по их генетической связи с месторождениями нефти.

Ранний миоцен (средняя—верхняя часть майкопской серии)

До сих пор остается открытым вопрос об источнике нефтей центральной части Западно-Кубанского прогиба, где расположены нефти 2-го генетического типа (Сладковский тип). Прямым способом определение источника этих нефтей пока является невозможным, т. к. ни одна из пробуренных здесь скважин не достигает глубин залегания нефтематеринских пород. Нами они не были обнаружены среди исследованного керна и шлама скважин, которые характеризуют разрез от поверхности до чокракского горизонта (средний миоцен). Тем не менее, было проведено определение стратиграфической принадлежности источника этих нефтей косвенным методом.

Было выполнено сопоставление молекулярных и пиролитических параметров термической зрелости для всех изученных пород из скважин и нефтей 2-го генетического типа из этого региона. На основе этого был определен минимальный уровень термической зрелости, который необходим для генерации материнскими породами углеводородов в количествах, достаточных для образования залежей нефти. Он должен соответствовать

значениям пиролитического параметра T_{max} , равного 433–435°C, а также значениям молекулярных параметров $S/(S + R) N_{31}$ и $T_s/(T_s + T_m)$, равным 0.56 и 0.55, соответственно. На рисунке 9 приведено изменение этих параметров с глубиной залегания пород в нескольких скважинах, из которого видно, что значения параметров термической зрелости T_{max} , $S/(S + R) N_{31}$ и $T_s/(T_s + T_m)$ увеличиваются с ростом глубины и достигают “нефтяных” значений на глубинах более 4000 м. Таким образом, интервал глубин распространения зрелых нефтематеринских пород, вероятно, должен соответствовать значениям 4000–4500 м. Положение верхней границы главной зоны нефтеобразования может зависеть от теплового потока. Эти глубины хорошо согласуются с положением верхней границы главной зоны нефтеобразования (4200–4400 м), полученной в работе (Петриченко, 2001). Результаты сейсмической интерпретации показывают (Афанасенков и др., 2007), что на этой глубине залегают породы средней и верхней частей майкопской серии, относящиеся к раннемиоценовому возрасту. Нижняя часть майкопских отложений (олигоцен) и кумская свита (средний эоцен) здесь залегают значительно глубже (5500–6500 м) и, скорее всего, уже достигли термической зрелости, которая выходит за пределы главной фазы нефтеобразования, т.е. находятся в газовой зоне.

С учетом того, что нефти 2-го генетического типа распространены на территории, которая ограничена центральной частью Западно-Кубанского прогиба, то возможно, что нефтематеринские породы также имеют ограниченное распространение. На сопредельных территориях в западном и центральном Паратетисе (Карпатский бассейн), а также в восточном (каньон Калиакра на болгарском шельфе Черного моря и бассейн Восточная Кура в Азербайджане), в раннемиоценовое время существовали благоприятные условия для формирования осадков будущих нефтегазоматеринских пород с хорошим и очень хорошим генерационным потенциалом (Sachsenhofer et al., 2017, 2018). Области с такими условиями, судя по всему, имеют локальный характер распространения — на фоне снижения общего уровня моря и соответствующие наиболее глубоководным впадинам/каньонам. Так, в скважине Самотино Мерлозе (Samotino Merlose) в каньоне Калиакра были вскрыты отложения пород коцахура (нижний миоцен) с толщинами около 300 м со средним содержанием $C_{орг}$ около 2.5% и водородным индексом (НИ) до 530 мг УВ/г $C_{орг}$. В Украине в разрезе обнажений пород на реке Чечва также присутствует, возможно, самая богатая нижнемиоценовая нефтематеринская порода в регионе — это верхняя часть менилитовой формации, которая содержит $C_{орг}$ в среднем 4.9%, а значения НИ

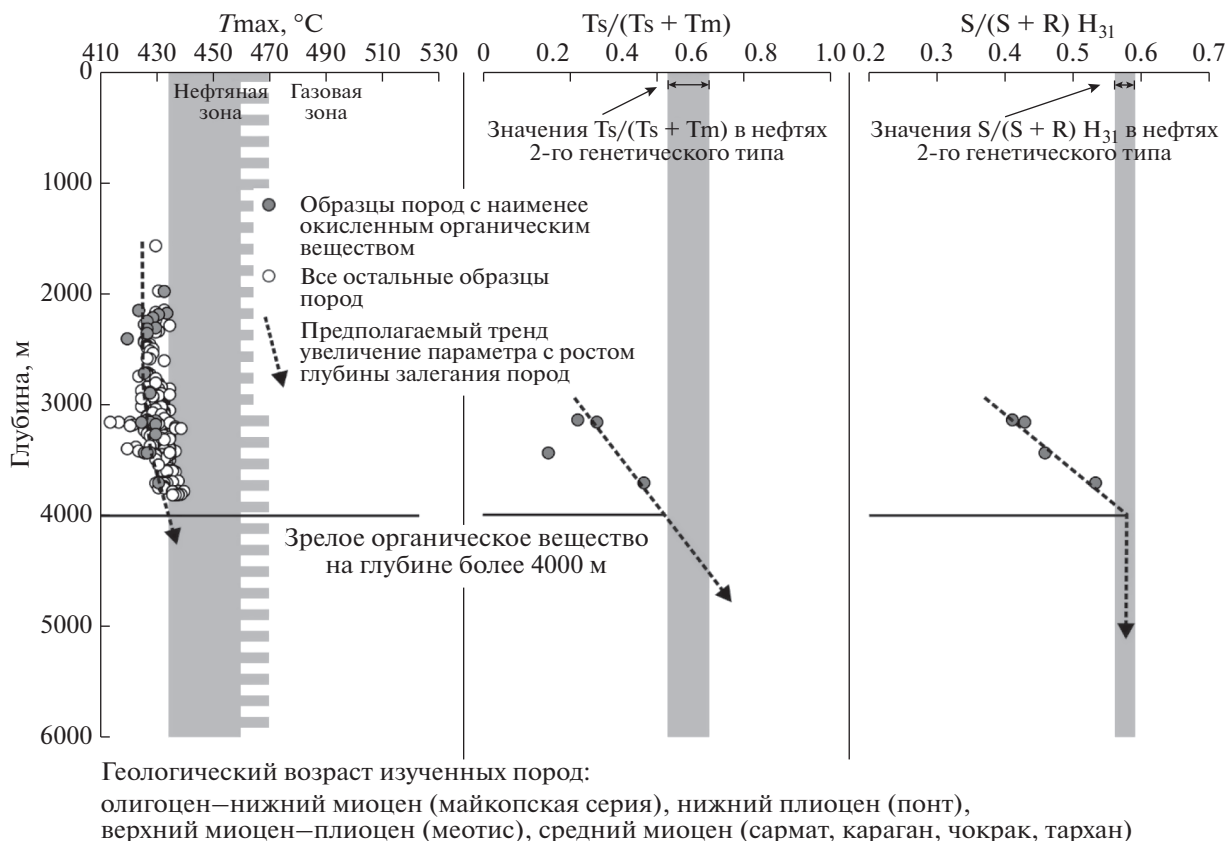


Рис. 9. Изменение параметров термической зрелости с глубиной залегания пород в скважинах центральной части Западно-Кубанского прогиба. Использованные параметры: T_{max} – Rock-Eval пиролитический параметр; $T_s/(T_s + T_m)$ и $S/(S + R) H_{31}$ – молекулярные параметры, полученные по результатам GC–MS анализа хлороформенных экстрактов из пород. Изученные образцы были взяты из керна и шлама пород следующих скважин: Новое месторождение скв. 1, Чумаковское месторождение скв. 1 и 2, Восточно-Чумаковское месторождение скв.1, Геленджикская площадь скв.1, скважина Кубанская СГ-12000, месторождение ЮМГ скв. 1.

достигают 500–600 мг УВ/г $C_{орг}$. Ее толщины превышают 1000 м, и ее суммарный генерационный потенциал является очень большим.

Средний эоцен (кумская и навагинская свиты) и олигоцен (нижнемайкопские отложения, хадумская свита)

Почти на всей территории суши в Крымско-Кавказском регионе в качестве нефтематеринских достоверно выделяются только глинисто-карбонатные породы, связанные с верхами среднего эоцена (кумская свита и ее возрастной аналог навагинская свита) (Дистанова, 2007) и олигоцена (нижняя часть майкопской серии) (Баженова и др., 2006; Афанасенков и др., 2007). Содержание $C_{орг}$ в них достигает 10%, а начальный водородный индекс (HI) находится на уровне 600–700 мг УВ/г $C_{орг}$. Эти породы нами исследовались для скважин Краснодарского края: № 1, 6, 10 Северной площади, № 4 и 43 Западно-Афипской площади, № 35 и 70 Левкинской пло-

щади, а также в обнажениях пород Кавказа (район городов Сочи и Адлер) и Крыма (Бахчисарайский район).

Изученные нами хлороформенные экстракты из пород кумской свиты и одного образца из нижнемайкопских отложений по значению почти всех молекулярных и изотопных характеристик оказались очень схожи с нефтями 1-го генетического типа (рис. 6 и 7). Это может быть весомым доказательством того, что нефти 1-го генетического типа были генерированы именно этими породами.

Сеноман—турон

Одной из вероятных нефтегазоматеринских пород в Западном Предкавказье и Крыму, а также в акватории Черного моря считаются пограничные сеноман-туронские породы (Баженова и др., 2006; Афанасенков и др., 2007; Сулова, 2006; Бадудина, 2008). Прослои этих пород ранее были обнаружены в обнажениях южного склона Кавказа (район Новороссийского синклинория) и в разрезе оврага Аксу-Дере (юго-западный Крым).

Согласно результатам Rock-Eval пиролитических исследований содержание $C_{\text{орг}}$ в них достигает 10 мас. %, а остаточный генерационный потенциал (S_2) составляет до 50–70 мг УВ/г породы. При этом значения водородного индекса (НИ), достигающие 500–700 мг УВ/г породы, говорят об очень высоком качестве органического вещества.

Тем не менее, известно, что суммарные толщины прослоев, обогащенных органическим веществом, составляют всего лишь от 0.13 м (в отложениях северо-западного Кавказа) до 1.30 м (в отложениях Крыма) (Бадулина, 2008). Поэтому здесь стоит понимать, что даже в случае их очень высокой термической зрелости и реализации значительной части генерационного потенциала, говорить о существенном вкладе в формирование нефтегазоносности региона не приходится. При таких показателях толщин и исходного генерационного потенциала пород плотность генерации углеводородов не будет превышать значений 200–250 кг УВ/м² территории. Это очень малая величина. Для сравнения, рассчитанное количество нефти и газа, генерированных и эмигрировавших из пород кумской свиты в юго-восточной части Западно-Кубанского прогиба, где идентифицированы нефти 1-го генетического типа, составляет около 2000 кг УВ/м² территории (Дистанова, 2007). Однако, если толщины сеноман-туронских пород, обогащенных органическим веществом, где-то составляют десятки метров и достигли необходимой термической зрелости, то они могут генерировать нефть в количествах, достаточных для формирования промышленных залежей. В таком случае по своему вкладу в формирование нефтегазоносности эти породы могут оказаться на уровне с главной нефтематеринской породой региона – среднеэоценовой кумской свитой. Но как можно доказать возможный вклад этих пород в генерацию нефти изучаемого района?

Результаты других исследователей (Баженова и др., 2006; Сулова, 2006; Афанасенков и др., 2007) показывают, что образцы сеноман-туронских пород из обнажений Крыма и Кавказа имеют низкие значения Rock-Eval пиролитического параметра T_{max} (410–426°C). Эти породы находятся еще на донефтяной стадии преобразования. Нами была проведена экстракция содержащихся в них углеводородов и был изучен их молекулярный и изотопный составы. Результаты показали, что экстракты имеют очень низкие значения молекулярных параметров термической зрелости: $S/(S + R)$ для гомогенов C_{31} и C_{32} составили 0.07–0.13 и для стеранов C_{29} около 0.03. Вследствие этого, хлороформные экстракты, полученные из пород, имеют состав, который еще далек от нефтяного. В их составе присутствуют карбоновые кислоты, кетонные производные n- и изо-алканов, кетонные и непредельные формы

стеранов. Кроме того, учитывая, что образцы пород отобраны из обнажений, то состав экстрактов, массовый выход которых и так очень низкий, может отражать не только характеристику исходного органического вещества, но и незаконченность диагенетических процессов, а также возможные вторичные преобразования. Вследствие этого корреляция таких пород с нефтями должна проводиться с особой осторожностью.

Для оценки общности и различия органического вещества сеноман-туронских и других нефтематеринских пород, а также нефтей месторождений Краснодарского края и Крыма, была проведена серия экспериментов и анализов. В эту серию вошли не только образцы пород сеноман-туронского возраста, но и породы среднеэоценовой кумской (навагинской) свиты из скважин Краснодарского края и из обнажений в Крыму и на Кавказе.

Поскольку нефти Краснодарского края разных генетических групп отличаются изотопным составом углерода, то для органического вещества нефтематеринских пород, послуживших источником для этих нефтей, должны проследиваться соответствующие отличия. Поэтому нами был изучен изотопный состав углерода битумоидов, экстрагированных из нефтематеринских пород, а также изотопный состав углерода керогена из этих же пород. Для изучения тренда изменения изотопного состава углерода битумоидов и керогена с ростом термической зрелости была использована широкая выборка образцов пород среднеэоценовой кумской (навагинской) свиты с различной степенью катагенетической преобразованности (рис. 10). Обнаружено, что с увеличением пиролитического параметра T_{max} значения $\delta^{13}\text{C}$ растут от –28.7 до –26.8‰ для битумоидов и от –27.8 до 26.2‰ для керогена. Диапазон изменения $\delta^{13}\text{C}$ битумоидов и керогена этих пород полностью перекрывает диапазон изменения $\delta^{13}\text{C}$ нефтей 1-го и 2-го генетических типов.

В сравнении с кумской (навагинской) свитой органическое вещество сеноман-туронских пород имеет более высокие значения изотопного состава углерода ($\delta^{13}\text{C}$), которые для битумоидов составили около –26‰, а для керогена – около –25‰. Если сопоставить эти значения со значениями $\delta^{13}\text{C}$ нефтей Краснодарского края (рис. 10в), то можно заключить, что по изотопному составу углерода органического вещества эти породы совсем не похожи на нефти 1-го и 2-го генетических типов, но очень похожи на нефти 3-го генетического типа (месторождения Баракаевское, Николаевское, Убеженское, Юбилейное). Однако по составу биомаркеров нефти 3-го типа и битумоиды из сеноман-туронских пород сильно отличаются друг от друга. Эти нефти были генерированы неморским органическим веществом (распределение стеранов C_{27} – C_{28} – C_{29} в среднем составляет

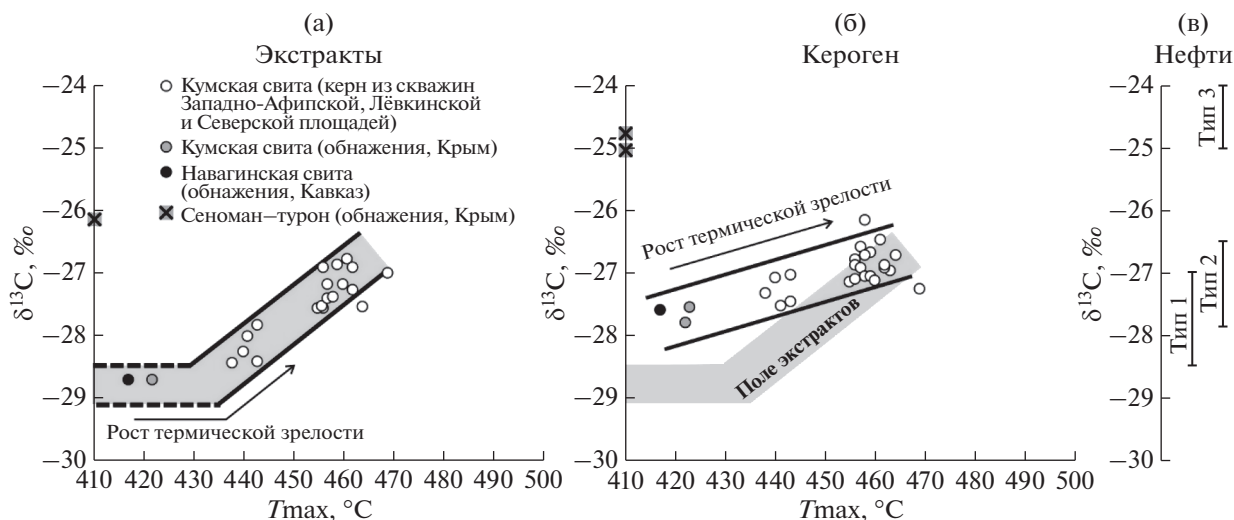


Рис. 10. Изотопный состав углерода ($\delta^{13}\text{C}$, ‰) хлороформных экстрактов (а) и керогена (б) различных нефтематеринских пород Крымско-Кавказского региона в зависимости от степени термической зрелости, которое оценивалось по результатам Rock-Eval пиролиза (параметр T_{max}) в сравнении с $\delta^{13}\text{C}$ нефтей трех генетических типов (в).

0.23–0.22–0.55), накопление которого происходило в окислительных условиях ($\text{Pr}/\text{Ph} = 3.1\text{--}4.3$). В битумоидах сеноман-туронских пород распределение стеранов $\text{C}_{27}\text{--}\text{C}_{28}\text{--}\text{C}_{29}$ составляет 0.40–0.18–0.42. Алканы в них отсутствуют вследствие термической незрелости. С целью изучения состава алканов были выполнены эксперименты по пиролизу образцов пород в водной среде (эксперимент проводился при температуре 340–350°C в течение 8 ч). В продуктах аквапиролиза этих пород отношение Pr/Ph составило 2.1–2.2. Таким образом, среди исследованных нами нефтей и нефтепроявлений Краснодарского края, Крыма и российской акватории Черного моря, нами не были обнаружены такие, которые могли быть генерированы породами сеноман-туронского возраста. Таким образом, несмотря на высокий генерационный потенциал переходные сеноман-туронские породы из-за очень малой мощности не внесли какого-либо ощутимого вклада в формирование нефтегазоносности изученной территории; это заключение прослеживается не только исходя из расчетов объемов генерированных углеводородов, но и по комплексу изотопных и молекулярных характеристик.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования, проведенные для нефтей и нефтепроявлений Краснодарского края, Крыма и российской акватории Черного моря, позволили разделить их на 3 генетических типа.

К нефтям 1-го генетического типа были отнесены пробы с месторождений, расположенных вдоль восточной части южного борта Западно-Кубанского прогиба, а также подводные выходы

нефти Туапсинского прогиба. Это типичные “морские” нефти с небольшим вкладом органического вещества высшей наземной растительности, накопление которого протекало в бескислородных условиях. Для них были идентифицированы нефтематеринские породы – среднеэоценовые породы кумской свиты, ее возрастных аналогов, а также породы нижней части майкопской серии олигоценного возраста.

В группу нефтей 2-го генетического типа были объединены пробы с месторождений центральной части Западно-Кубанского прогиба. Это тоже “морские” нефти, но с немного большим участием органического вещества высших наземных растений. Накопление исходного органического вещества происходило в слабоокислительной обстановке. Точная стратиграфическая приуроченность источника этих нефтей пока остается неустановленной. Однако, косвенно было определено, что им могли послужить породы раннего миоцена, которым соответствуют отложения средней и верхней части майкопской серии.

К 3-му генетическому типу были отнесены нефти с нескольких месторождений Адыгейского выступа, Восточно-Кубанской впадины, Армавири-Невинномысского вала в восточной части Краснодарского края и Каневско-Березанского вала в северной части Краснодарского края. Это типичные “неморские” нефти. Основу исходного органического вещества для них составила высшая наземная растительность, которая накапливалась в окислительных условиях. Несмотря на то, что источник этих нефтей остается неизвестным и не исследован, его возраст должен быть не моложе нижнего мела.

Обогащенные органическим веществом пограничные сеноман-туронские отложения, которые всегда считались одной из вероятных нефтегазоматеринских пород для Западного Предкавказья и Крыма, не внесли ощутимый вклад в формирование нефтегазоносности региона. Главной причиной для этого является очень малая мощность пород, которой недостаточно для генерации углеводородов в количествах, необходимых для образования залежей нефти и газа. В противном случае их вклад был бы виден по особенностям молекулярного и изотопного состава нефтей.

Авторы благодарят рецензента С.В. Севастьянова и эксперта из ПАО «НК «Роснефть» Д.К. Комиссарова за их значительный вклад в улучшение статьи, также благодарят Е.В. Козлову и А.М. Никишину за предоставление нескольких ценных образцов пород и нефтей, и Э.Ю. Суслову за помощь в организации части работ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Андреев В.М., Туголесов Д.Д., Хренов С.Н. (2006) Грязевые вулканы и нефтегазопроявления российского сеутора Черного моря. *Геология и полезные ископаемые мирового океана*. (2), 50–59.
- Афанасенков А.П., Никишин А.М., Обухов А.Н. (2007) Геологическое строение и углеводородный потенциал Восточно-Черноморского региона. М.: Научный мир, 172 с.
- Бадудина Н.В. (2008) Сеноман-туронская граница в центральном и восточном причерноморье (Юго-Западный Крым и Северо-Западный Кавказ): седиментологические, геохимические и палеогеографические аспекты. Автореферат на соиск. уч. ст. канд. геол.-мин. М.: МГУ, 24 с.
- Байбаков Н.К., Гарушев А.Р., Антониади Д.Г. (2004) Кубань – колыбель нефтегазовой промышленности России. Краснодар: Центр информ. и экон. развития печати, телевидения и радио Краснодарского края, 308 с.
- Баженова О.К., Фадеева Н.П., Сен-Жермес М.Л., Арефьев О.А., Боден Ф. (2002) Биомаркеры органического вещества пород и нефтей майкопской серии Кавказско-Скифского региона. *Геохимия*. (9), 993–1008.
- Баженова О.К., Фадеева Н.П., Никишин А.М., Афанасенков А.П., Болотов С.Н., Лаврищев В.А. (2006) Геохимическая характеристика и нефтегазоматеринский капитал мезозойских и кайнозойских отложений Восточного Причерноморья. *Вестник Московского Университета. Серия 4. Геология*. (6), 43–51.
- Габдуллин Р.Р., Копаевич Л.Ф., Щербинина Е.А. и др. (2012) Литолого-стратиграфическая характеристика апт–сеноманских отложений абхазской зоны Западного Кавказа *Вестник Московского Университета. Серия 4. Геология*. (4), 12–25.
- Гончаров И.В. (1987) *Геохимия нефтей Западной Сибири*. М.: Недра, 181 с.
- Дистанова Л.Р. (2007) *Геохимия органического вещества эоценовых отложений (на примере кумской свиты Крымско-Кавказского региона)*. Дис. на соиск. уч. ст. канд. геол.-мин. наук. Москва: МГУ, 159 с.
- Клещев К.А. и Шеин В.С. (2010) *Нефтяные и газовые месторождения России: Справочник в двух книгах. Книга первая – европейская часть России*. М.: ВНИГНИ, 832 с.
- Конторович А.Э., Богородская Л.И., Гольшев С.И. (1985) Распределение стабильных изотопов углерода в седидах различной генетической природы. *Геология и геофизика*. (7), 3–11.
- Мурзин Ш.М., Никишин А.М., Паньков С.Ю., Поляков А.А. (2010) Хроностратиграфия и история формирования углеводородных систем юрско-меловых отложений акватории Среднего Каспия. *Геология нефти и газа*. (1), 41–50.
- Надеждин Д.В. (2011) *Нефтематеринские свойства майкопских отложений и их роль в формировании нефтегазоносности восточной части Черного моря*. Дис. на соиск. уч. ст. канд. геол.-мин. наук. М.: МГУ, 176 с.
- Никишин А.М., Ершов А.В., Никишин В.А. (2010) Геологическая история западного Кавказа и сопряженных краевых прогибов на основе анализа регионального сбалансированного разреза. *ДАН*. **430**(4), 515–517.
- Петриченко Ю.А. (2001) *Нефтематеринский потенциал отложений майкопской серии Индоло-Кубанского прогиба*. Дис. на соиск. уч. ст. канд. геол.-мин. наук. М.: МГУ, 206 с.
- Петров Ал.А. (1995) Биометки и геохимические условия образования нефтей России. *Нефтехимия*. **35**(1), 25–34.
- Суслова Э.Ю. (2006) *Нефтематеринский потенциал юрских и меловых отложений Западного Предкавказья*. Дис. на соиск. уч. ст. канд. геол.-мин. наук. М.: МГУ, 159 с.
- Behar F., Beaumont V., Penteado H.L. De B. (2001) Rock-Eval 6 technology: performances and developments. *Oil Gas Sci. Technol.—Rev. IFP*. **56**(2), 111–134.
- Gavrilov Yu.O., Shcherbinina E.A., Aleksandrova G.N. (2019) Mesozoic and Early Cenozoic Paleocological Events in the Sedimentary Record of the NE Peri-Tethys and Adjacent Areas: An Overview. *Lith. Miner. Resour.* **54**(6), 524–543.
- Goncharov I.V., Oblasov N.V., Samoilenko V.V. et al. (2009) Genetic types of oils in Krasnodarsk region (Russia). Abstract. In *The 24th International Meeting on Organic Geochemistry*. Bremen, Abstract No. P-147.
- Ellis L., Singh R.K., Alexander R., Kagi R.I. (1996) Formation of isoheptyl alkylaromatic hydrocarbons from aromatization rearrangement of terpenoids in the sedimentary environment: a new class of biomarker. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **60**(23), 4747–4763.
- Killops S., Killops V. (2005) *Introduction to Organic Geochemistry*. Blackwell Publishing, Australia, 393 p.
- Peters K.E., Walters C.C., Moldovan J.M. (2005) *The Biomarker Guide*. Cambridge University Press, UK, 1029 p.
- Sachsenhofer R.F., Popov, S.V., Bechtel, A., Coric, S., Francu, J., Gratzner, R., Grunert, P., Kotarba, M., Mayer, J., Pupp, M., Rupperecht, B.J. and Vincent, S.J. (2017) Oligocene and Lower Miocene source rocks in the Paratethys: Palaeogeographic and stratigraphic controls. In: *Petroleum Geology of the Black Sea* (Simmons, M. et al. Eds), *Geol. Soc. Lond. Spec. Publ.* **464**, <https://doi.org/10.1144/SP464.1>
- Sachsenhofer R. F., Popov S.V., Coric S., Mayer J., Misch D., Morton M.T., Pupp M., Rauball J. and Tari G. (2018) Paratethyan petroleum source rocks: an overview. *J. Petrol. Geol.* **41**(3), 219–246.