

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

КРАСНОВА ЕЛИЗАВЕТА АНДРЕЕВНА

Изотопная геохимия углерода и кислорода для решения задач поисково-разведочных работ на нефть и газ

1.6.11. Геология, поиски, разведка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
доктора геолого-минералогических наук

Научный консультант:
доктор геолого-минералогических наук,
профессор
Ступакова Антонина Васильевна

Москва – 2025

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИЗОТОПНОЙ ГЕОХИМИИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ НЕФТЯНОЙ ГЕОЛОГИИ.....	13
1.1 Общие сведения и измеряемые величины.....	14
1.2 Изотопный анализ для стратификации разрезов	16
1.2.1 Вариации изотопного состава кислорода и углерода в периоды глобальных климатических событий.....	18
1.2.2 Изотопно-геохимические особенности углеродного цикла докембрия	20
1.2.3 Изотопно-геохимические индикаторы климатических перестроек и массовых вымираний в палеозое	21
1.2.4 Изотопно-геохимические индикаторы климатических перестроек и массовых вымираний в мезозое	23
1.2.5 Изотопно-геохимические индикаторы климатических перестроек и массовых вымираний в кайнозое	27
1.3 Изотопный анализ органического вещества и углеводородов.....	30
1.3.1 Оценка условий образования органического вещества по изотопному составу углерода	30
1.3.2 Оценка условий образования и миграции газов по изотопному составу углерода	34
1.3.3 Оценка влияния постседиментационных процессов по изотопному составу углерода	36
1.4 Флюидодинамические реконструкции с помощью изотопного анализа	38
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА АНАЛИЗА ИЗОТОПНОГО СОСТАВА УГЛЕРОДА И КИСЛОРОДА	39
2.1 Исследования изотопного состава углерода и кислорода в карбонатных породах.....	39
2.1.1 Методика изотопного анализа карбонатных пород.....	39
2.1.2 Контроль качества данных и отбраковка результатов.....	40
2.1.3 Расчёт палеотемператур.....	41
2.2 Исследования изотопного состава углерода в органическом веществе.....	43
2.2.1 Методика изотопного анализа нефтей, битумоида и органического вещества	43
2.2.2 Контроль качества данных и отбраковка результатов.....	44
2.3 Исследования изотопного состава углерода углеводородных компонентов газа.....	46
2.3.1 Методика изотопного анализа газа	46
2.3.2 Методика отбора проб газа	46
2.3.3 Контроль качества данных и отбраковка результатов.....	47
2.4 Использование изотопных маркеров для решения разноплановых задач на разных этапах геологоразведочных работ.....	48
2.4.1 Методика построения флюидодинамической модели	52
Выводы к Главе 2.....	54

ГЛАВА 3. ИЗОТОПНЫЕ МАРКЕРЫ ДЛЯ СТРАТИФИКАЦИИ РАЗРЕЗОВ	55
3.1 Изотопный состав углерода и кислорода в палеозойских отложениях: на примере кембрийского разреза Восточной Сибири	56
3.1.1 Объект исследования и контроль сохранности материала	56
3.1.2 Результаты изотопных исследований	58
3.2 Изотопный состав углерода и кислорода в мезозойских отложениях: на примере сеноман-туронского разреза Центрального Крыма	60
3.2.1 Объект исследования.....	60
3.2.2 Результаты изотопных исследований	61
3.3 Изотопный состав углерода и кислорода в мезозойских отложениях: на примере турон-коньякского разреза Западного Кавказа.....	65
3.3.1 Объект исследования.....	65
3.3.2 Результаты изотопных исследований	67
3.4 Изотопный состав углерода и кислорода в мезо-кайнозойских отложениях: на примере маастрихт и эоценового разреза Крыма	71
3.4.1 Объект исследования.....	71
3.4.2 Результаты изотопных исследований	73
3.5 Изотопный состав углерода и кислорода в кайнозойских отложениях: на примере эоценового разреза Крыма.....	77
3.5.1 Объект исследования.....	77
3.5.2 Результаты изотопных исследований	79
Выводы к Главе 3.....	82
ГЛАВА 4. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА УГЛЕРОДА БИТУМОИДОВ КАК ИНДИКАТОРА УСЛОВИЙ ОСАДКОНАКОПЛЕНИЯ.....	84
4.1 Изотопно-геохимическая характеристика органического вещества пород юрских отложений Западной Сибири	85
4.1.1 Объект исследования.....	85
4.1.2 Влияние фациальных обстановок на изотопный состав органического вещества	89
4.1.3 Генезис органического вещества по изотопным маркерам	91
4.2 Изотопно-геохимическая характеристика органического вещества пород верхнеюрских отложений Баренцевоморского региона.....	97
4.2.1 Объект исследования.....	98
4.2.2 Типизация генезиса органического вещества по изотопным маркерам.....	99
4.2.3 Сопоставление изотопных характеристик битумоидов верхнеюрских отложений Западно-Сибирского и Баренцевоморского бассейнов.....	103
4.3 Изотопно-геохимическая характеристика органического вещества и палеогеографическая зональность хадумского горизонта Предкавказского региона.....	106
4.3.1 Объект исследования.....	107
4.3.2 Палеогеографическая модель формирования хадумских отложений.....	109
4.3.3 Изотопно-геохимическая характеристика битумоидов хадумского горизонта	111

4.3.4	Распространение типов органического вещества в хадумском горизонте	116
Выводы к Главе 4.....		120
ГЛАВА 5. ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГАЗООБРАЗНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ		123
5.1	Изотопно-геохимическая характеристика прибрежных естественных проявлений углеводородов.....	124
5.1.1	Естественные проявления газообразных углеводородов Крымского региона.....	124
5.1.2	Современная нефтегазоносность Крымского региона.....	124
5.1.3	Изотопно-геохимическая характеристика прибрежных естественных проявлений углеводородов	128
5.1.4	Объект исследования.....	129
5.1.5	Геология района исследований. Строение осадочного чехла	130
5.1.6	Результаты изотопных исследований	132
5.1.7	Природа газовых проявлений.....	134
5.1.8	Сравнение с другими мелководными сипами.....	137
5.1.9	Сезонные колебания в составе газовых сипов.....	139
5.1.10	Источники и происхождение углеводородных флюидов.....	142
5.1.11	Бассейновое моделирование и оценка нефтегазоносности.....	145
5.2	Изотопные характеристики приповерхностных газопроявлений эксплуатационных скважин	149
5.2.1	Объект исследования.....	151
5.2.2	Результаты изотопных исследований	152
5.2.3	Источники происхождения углеводородов	152
5.3	Изотопно-геохимические особенности газообразных углеводородов в разрезе осадочной толщи.....	156
5.3.1	Объект исследования.....	157
5.3.2	Результаты изотопно-геохимических исследований	158
5.3.3	Типизация газовых углеводородов баженской свиты	162
5.3.4	Источники и происхождение углеводородных флюидов.....	163
Выводы к Главе 5.....		164
ГЛАВА 6. ПРИМЕНЕНИЕ ИЗОТОПНЫХ МАРКЕРОВ ДЛЯ ФЛЮИДОДИНАМИЧЕСКИХ РЕКОНСТРУКЦИИ		166
6.1	Построение флюидодинамической модели на основе комплексного изотопно-геохимического анализа на примере группы месторождений Каменной вершины, Западная Сибирь.	167
6.1.1	Этап 1. Установление условий формирования органического вещества (битумоида) и его генетическая типизация.....	167
6.1.2	Этап 2. Установление условий формирования жидких углеводородов и их генетическая типизация	170
6.1.3	Этап 3. Оценка гидродинамической связи	173
6.1.4	Этап 4. Определение вторичных преобразований.....	178

6.1.5 Этап 5. Обобщение данных и построение флюидодинамической модели формирования группы месторождений Красноленинского свода (Западная Сибирь).....	179
Выводы к Главе 6.....	183
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	185
СПИСОК ИЛЛЮСТРАЦИЙ.....	187
СПИСОК ТАБЛИЦ.....	196
СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.....	197
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	197

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования

В современной нефтяной геологии особую значимость приобретают изотопно-геохимические исследования, которые являются ключевым инструментом решения фундаментальных научных и прикладных задач. Изотопная геохимия в нефтяной геологии основана на изучении вариаций изотопного отношения различных элементов, что позволяет реконструировать процессы формирования и преобразования залежей углеводородов и проследивать эволюцию углеводородных систем. Изучение закономерностей распределения изотопного состава углерода и кислорода в породе, в исходном органическом веществе (ОВ), в углеводородных флюидах открывает возможности для решения широкого круга задач на разных этапах геолого-разведочных работ. К ним относятся определение источников вещества и флюидодинамических связей в пределах месторождений нефти и газа, стратиграфическое расчленение разреза с выявлением зон массового захоронения углерода в осадочных породах, оценка роли флюидных процессов при термической эволюции осадочных толщ и другие задачи нефтегазовой геологии. Благодаря чувствительности изотопных маркеров углерода и кислорода к климатическим изменениям, термическим преобразованиям пород и флюидов, изотопно-геохимические исследования приобретают всё большую популярность при решении различных вопросов, связанных с генезисом природного вещества и процессов, происходящих в ходе геологической эволюции.

Развитие методик изотопных исследований и совершенствование технологической базы создали предпосылки для массового получения данных об изотопном составе лёгких элементов органических соединений. Это, в свою очередь, привело к накоплению значительного объёма информации, что требует её систематизации и обобщения для формирования современной научной базы. Такая база должна опираться не только на развитую аналитическую инфраструктуру, но и на актуальные теоретические концепции, обеспечивающие интерпретацию и применение полученных данных. Качественная интерпретация и применение изотопно-геохимических данных требует разработки критериев их применимости, а комплексное использование вместе с другими методами увеличивает достоверность создаваемых геологических моделей. Критерии применимости изотопно-геохимических методов необходимо учитывать в каждом конкретном случае при изучении органического вещества, условий и масштабов генерации-эмиграции углеводородов, взаимосвязи породы и флюидов. Комплексный подход к решению задач современной нефтяной геологии, дополненный изотопно-геохимическими исследованиями

повышает качество результатов геолого-разведочных работ на нефть и газ. Систематизация данных и обоснование изотопных маркеров, фиксирующих работу углеводородной системы, расширяет спектр решаемых задач.

Цели и задачи исследования

Целью работы является систематизация и применение изотопно-геохимических данных для повышения эффективности решения прикладных задач нефтяной геологии. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. *Определить изотопно-геохимические критерии на основе изотопных отношений углерода в органическом веществе, углерода и кислорода в породе и флюидах для решения задач поиска и разведки месторождений нефти и газа.*
2. *Применить изотопные маркеры углерода и кислорода в породах для выделения реперных геологических горизонтов, пригодных для локальной и региональной корреляции разрезов осадочных бассейнов.*
3. *Использовать изотопные маркеры углерода органического вещества для определения возможных источников углеводородов и их привязки к условиям осадконакопления в разрезе осадочного бассейна.*
4. *Применить изотопные маркеры углерода флюидов для их корреляции по разрезу и площади, а также для сопоставления с возможными источниками их образования.*
5. *Использовать изотопные маркеры углерода в органическом веществе, углерода и кислорода в породах и флюидах для оценки флюидодинамических связей в пределах отдельных месторождений и степени влияния вторичных термогенных процессов на изменение изотопных характеристик в разрезе осадочного чехла.*

Фактический материал и личный вклад автора

Фактическую основу диссертации составляют данные, собранные автором в 2015–2025 гг. в рамках сотрудничества с научными и производственными организациями по комплексному изучению нефтегазоносности недр. Целью большинства работ был прогноз нефтегазоносности отдельных участков осадочных бассейнов. Изотопно-геохимический анализ применялся в комплексе методов, подтверждая результаты стандартных методов интерпретации геолого-геофизических данных. Выводы, полученные при интерпретации изотопных маркеров, проверялись на соответствие существующим геолого-геофизическим моделям и представлениям других исследователей. Образцы пород, органического вещества и флюидов для изотопно-геохимических исследований, представленных в работе,

были отобраны автором лично или совместно с коллегами, с учётом критериев пригодности материала для выделения и анализа изотопных маркеров. Образцы карбонатов палеогеновых отложений Крыма предоставлены Е.А. Лыгиной и Н.В. Правиковой (МГУ), меловых отложений Северо-Западного Кавказа — Е.В. Яковишиной и С.И. Бордуновым (МГУ), кембрийских отложений Сибирской платформы — В.Э. Павловым (ИФЗ РАН). Образцы газов Ямбургского нефтегазоконденсатного месторождения были предоставлены В.С. Якушевым и Н.Р. Аветовым (Губкинский университет), черноморских мелководных метановых сипов – Малаховой Т.В., Будниковым А.А., Ивановой И.Н. и Мурашовой А.И., отобранные в рамках проекта РНФ № 23-27-00379.

На всех этапах комплексных исследований автор выступал как организатор, руководитель и непосредственный исполнитель изотопно-геохимических работ, осуществлял интерпретацию данных, адаптацию существующих методик к геологическим моделям и формулировал выводы. Конкретные объекты исследования приведены в соответствующих главах. В результате проанализировано более 2000 образцов пород, органического вещества и флюидов из различных регионов России и зарубежных стран. Автором сформированы коллекции изотопных маркеров по разным осадочным бассейнам и комплексам, отличающимся геологическими условиями формирования.

Научная новизна

Предложенный в работе подход к оценке критериев применимости изотопных маркеров углерода и кислорода для подтверждения результатов поисково-разведочных работ на нефть и газ позволил продемонстрировать высокую эффективность изотопного анализа стабильных элементов в органическом веществе и породах углеводородных систем в качестве индикатора геологических событий и процессов формирования скоплений нефти и газа.

Впервые на основе изотопных маркеров кислорода и углерода уточнена стратификация отдельных разрезов на территории Крыма, Северо-Западного Кавказа и Восточной Сибири и зафиксированы интервалы, соответствующие глобальным событиям планетарного масштаба и резким климатическим изменениям в геологическом прошлом.

Новым положением является связь изотопного состава отдельных фракций органического вещества с генетическими типами отложений, что было продемонстрировано на примере верхнеюрских отложений Западной Сибири и Баренцева моря. Сходство изотопно-фракционных групп в различных регионах свидетельствует о схожести обстановок их осадконакопления.

Впервые для диагностики природы газов была отработана методика отбора материала, пригодного для изотопного анализа, что позволило достоверно определять источники газопроявлений как на поверхности, так и в скважинах.

Защищаемые положения

1. Изотопные маркеры углерода и кислорода являются индикаторами геологических событий и процессов формирования скоплений нефти и газа; критерии их взаимоотношения используются для анализа геологических процессов и флюидодинамических связей как в разрезе осадочного чехла, так и на уровне отдельных месторождений, выступая дополнительным методом, подтверждающим результаты геолого-геофизических и геохимических исследований.

2. Резкие изменения изотопных маркеров кислорода и углерода в карбонатных отложениях сеноман-туронского и эоценового возраста Крыма, турон-коньякских отложениях Северо-Западного Кавказа, а также в верхнекембрийских отложениях Сибирской платформы фиксируют положение интервалов разреза, соответствующих периодам изменения палеогеографических обстановок осадконакопления, климатическим изменениям и времени проявления глобальных событий планетарного масштаба.

3. Изотопно-фракционный состав углерода битумоидов органического вещества в юрских отложениях Западно-Сибирского бассейна служит индикатором условий осадконакопления. Последовательная смена генетических типов отложений, формировавшихся в аллювиально-озёрных, мелководных и глубоководных морских условиях, фиксируется в соответствующем обогащении лёгким изотопом углерода ^{12}C органического вещества. Связь изотопно-фракционного состава углерода битумоидов с генетическими типами отложений, прослеженная в верхнеюрских отложениях Западно-Сибирского и Баренцевоморского бассейнов, подтверждает сходство обстановок осадконакопления в этих регионах в соответствующие геологические периоды.

4. Использование изотопных маркеров углерода газов позволяет установить их природу и проследить связь газовых флюидов из различных горизонтов осадочного чехла. Изотопные характеристики газов, полученных из бухты Ласпи Чёрного моря, указывают на их термогенное происхождение и миграцию к поверхности из более глубоких горизонтов. Для залежей Ямбургского месторождения изотопный состав газов свидетельствует о трёх источниках генерации: сеноманском, валанжинском и микробиальном приповерхностном. Изотопный состав газов баженковского горизонта Салымского мегавала соответствует газам,

сгенерированным баженовской нефтегазоматеринской толщей, а также газам, мигрировавшим из более глубоких комплексов.

5. Изотопно-геохимическая характеристика образцов пород и флюидов на месторождении Красноленинского свода подтверждает флюидодинамическую связь углеводородов в отдельных залежах викуловской свиты и доюрского комплекса с органическим веществом баженовской свиты, а также свидетельствует о термическом преобразовании исходного органического вещества.

Практическая значимость

Практическое применение изотопно-геохимических исследований состава изотопов углерода и кислорода породы, органического вещества и флюидов позволяет существенно расширить комплексный анализ процессов нефте- и газообразования, а также функционирования всех элементов углеводородной системы. Аномалии изотопного состава лёгких элементов служат надёжными маркерами для фиксации реперных стратиграфических границ, используемых при корреляции геологических разрезов, отслеживании смены обстановок осадконакопления и выделении различных генетических групп отложений. Изотопные маркеры различных типов флюидов и органического вещества из разных нефтегазоносных комплексов являются достоверным критерием для построения флюидодинамических моделей различного масштаба. Выявленные закономерности изотопных характеристик органического вещества верхнеюрских отложений Западно-Сибирского и Баренцевоморского осадочных бассейнов имеют ключевое значение для понимания процессов нефтегазообразования и способствуют оценке нефтегазоносного потенциала изучаемых регионов. Полученные автором изотопно-геохимические показатели уточняют и дополняют существующие модели условий и масштабов генерации углеводородов на исследуемой территории, что позволяет более точно оценивать перспективы нефтегазоносности.

Материалы и результаты работы используются в учебном процессе и включены в программы курсов «Фракционирование лёгких стабильных изотопов в геологии и геохимии», «Нетрадиционные источники углеводородов», «Микроэлементы нефтей, сланцев и углей осадочных бассейнов», «Бассейновый анализ при поисках углеводородов», «Геохимия горючих ископаемых (доп. главы)» для студентов бакалавриата и магистратуры геологического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова.

Достоверность разработанных критериев и полученных результатов была подтверждена в ходе комплексных научно-исследовательских работ, где изотопно-

геохимические методы выступали дополнительным инструментом для верификации выводов, полученных другими методами. Впервые апробирована методика использования изотопных критериев для уточнения флюидодинамической модели залежей на Каменном месторождении Красноленинского свода, где по изотопному составу углерода органического вещества, воды и углеводородов установлена гидродинамическая связь залежей в различных горизонтах осадочного чехла. Полученные выводы об источнике углеводородов и возможных путях их миграции вдоль основного разлома, секущего весь комплекс осадочных пород, были подтверждены литолого-геохимическими и геолого-геофизическими методами. Результаты хемотратиграфических исследований ($\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$) на примере карбонатных разрезов подтверждались палеонтологическими, литолого-геохимическими методами, результатами U-Pb-датирования детритовых цирконов и корреляцией с палеомагнитными исследованиями. Результаты, полученные с использованием маркеров изотопного состава углерода органических соединений, были верифицированы с помощью дополнительных геохимических методов (биомаркерного анализа, пиролитических исследований и другие).

Достоверность изотопно-геохимических исследований обеспечивается формированием представительной коллекции фактического материала, использованием современного оборудования для масс-спектрометрии лёгких газообразующих элементов и аттестацией по международным стандартам. Надёжность полученных результатов подтверждается их хорошей корреляцией с данными, полученными независимыми методами. Основные результаты работы опубликованы в рецензируемых изданиях.

Апробация результатов и публикации

По теме диссертации опубликовано 29 научных работ, включая главы в трёх коллективных монографиях и 25 статей в рецензируемых изданиях, индексируемых в базах данных WoS, Scopus, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ. Основные результаты исследований докладывались на всероссийских и международных конференциях.

Структура и объем работы

Диссертация изложена на 243 страницах и состоит из введения, шести глав и заключения. В работе представлен 81 рисунок, 8 таблиц, библиографический список включает 461 источник, из которых 289 на иностранных языках.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность заведующему кафедрой и научному консультанту А.В. Ступаковой за постоянную поддержку и ценные консультации в процессе работы над диссертацией. Искренняя признательность выражается всему коллективу кафедры геологии и геохимии горючих ископаемых МГУ имени М.В. Ломоносова, а также сотрудникам геологического факультета Московского университета Н.А. Харитоновой, Н.В. Лубниной, В.М. Сорокину за полезные и критические обсуждения результатов работы.

Особую благодарность за предоставленный материал, помощь в работе и понимание автор выражает А.М. Никишину, Е.А. Лыгиной, Е.В. Яковишиной, С.В. Бордунову, коллегам ИФЗ РАН: В.Э. Павлову; коллегам ФИЦ ИнБЮМ РАН: Т.В. Малаховой, А.И. Хурчак; физического факультета МГУ: А.А. Будникову, И.Н. Ивановой; коллегам РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М.Губкина: В.С. Якушеву, Н.Р. Аветову.

Автор выражает особую признательность коллегам из ГЕОХИ РАН за плодотворные научные дискуссии, а также своим коллегам, аспирантам и студентам А.С. Грязновой, Т.О. Колесниковой, В.А. Шарафутдиновой, М.Л. Махнутиной, А.В. Кусмаевой за поддержку при выполнении исследований. Глубокую благодарность автор выражает семье и близким за неоценимую поддержку на всех этапах работы.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИЗОТОПНОЙ ГЕОХИМИИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ НЕФТЯНОЙ ГЕОЛОГИИ¹

Изотопная геохимия в нефтяной геологии является частью геолого-геохимических исследований, которые решают различные по масштабам и характеру задачи от бассейнового анализа до процессов, происходящих в залежи. Изотопная геохимия является чутким инструментом, которым пользуются для уточнения моделей, построенных на разных этапах геологоразведочных работ (ГРР), Рис. 1. На региональном и поисково-разведочном этапах ГРР изотопно-геохимические методы можно использовать для стратификации разреза и определения палеогеографических обстановок осадконакопления. Изотопные маркеры позволяют идентифицировать периоды захоронений больших масс углерода в осадках и прогнозировать положение в разрезе нефтегазоматеринских толщ.



Рис. 1. Основные направления использования изотопных маркеров для решения задач в нефтегазовой геологии.

Изучение изотопного отношения углерода органического вещества используется для определения типов органического вещества и сгенерированных им в процессе катагенеза типов флюидов на поисково-оценочном этапе. Совокупность разных признаков позволяет

¹ При подготовке данного раздела диссертации автором использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

1. Краснова, Е. А. Использование соотношений стабильных изотопов $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ в задачах нефтяной геологии / Е. А. Краснова, А. В. Ступакова, Р. С. Сауткин, А. В. Корзун, М. А. Большакова, А. А. Суслова // Георесурсы. – 2024b. – Т. 26. – № 3. – С. 126-137 doi:10.18599/grs.2024.3.14 (1,6 п.л., авторский вклад 60%). Импакт фактор JIF: 0,5

строить флюидодинамические модели разного масштаба на разведочном этапе. Таким образом, интеграция изотопно-геохимических данных позволяет значительно повысить эффективность геологоразведочных работ, минимизировать геологические риски и создавать надежные и точные модели углеводородных систем.

В данной главе кратко приведены основные понятия изотопного состава, рассмотрены особенности поведения изотопов кислорода и углерода, которые являются предметом исследования (Craig H., 1957; Hoefs J., 1997; Галимов Э.М., 1973а, 1986; Фор Г., 1989). Изложенные теоретические положения легли в основу изотопно-молекулярного подхода, реализованного в настоящем исследовании.

1.1 Общие сведения и измеряемые величины

Изотопный состав (R) является выражением отношения концентраций изотопов в образце и выражается следующим образом:

$$R_{13}C_A = \frac{[^{13}C_A]}{[^{12}C_A]}$$

где $[^{13}C_A]$ и $[^{12}C_A]$ – концентрации изотопов ^{13}C и ^{12}C в образце A.

В изотопной геохимии концентрации изотопов принято выражать в относительных величинах, что значительно удобнее и точнее по сравнению с использованием абсолютных содержаний изотопов, которые обычно крайне малы. Обозначение « δ » было введено в 1950 году (McKinney C.R. и др., 1950) и отражает относительное обогащение или обеднение изотопом по сравнению с международным стандартом и выражается в промилле (‰), для изотопов углерода представляется следующим образом:

$$\delta^{13}C_A = \left(\frac{R_{13}C_A}{R_{13}C_{PDB}} - 1 \right) * 10^3$$

где $R^{13}C_{PDB}$ – изотопное отношение стандарта PDB (*Belemnita Americana* из известняковой формации Pee Dee мелового возраста, Южная Каролина). Абсолютное массовое изотопное отношение ^{13}C к ^{12}C составляет 0,0112372. Практически все природные образцы содержат меньше ^{13}C по сравнению со стандартом, поэтому их обеднение тяжелым изотопом выражается отрицательными значениями $\delta^{13}C$.

Для каждого элемента используется свой международный стандарт, относительно которого выражаются результаты изотопного анализа. В Таблица 1 представлены изотопные отношения и характеристики международных стандартов, используемых для определения содержания изотопов кислорода и углерода.

Таблица 1. Значения международных стандартов, используемых в анализе стабильных изотопов (Craig H., 1957; Hoefs J. et al., 1976; Фоп Г., 1989).

Элемент	Изотопное отношение	Стандарт	Изотопное отношение в стандарте
Водород	$\delta D (^2H/^1H)$	SMOW (V-SMOW) –	$1,557 * 10^{-4}$
Кислород	$\delta^{18}O (^{18}O/^16O)$	стандартная усредненная океанская вода	$2,0052 * 10^{-3}$
Углерод	$\delta^{13}C (^{13}C/^12C)$	PDB (V-PDB) – белемнит,	$1,122 * 10^{-2}$
Кислород	$\delta^{18}O (^{18}O/^16O)$	формация Пи-Ди, маастрихт.	$2,0671 * 10^{-3}$

Формула пересчёта значений изотопного состава между разными стандартами:

$$\delta^{18}O_{PDB} = 1,03086 \delta^{18}O_{SMOW} + 30,86$$

Из-за различий в физико-химических свойствах изотопных молекул их химические и физические превращения, как правило, сопровождаются изотопным фракционированием, то есть перераспределением изотопов между двумя фракциями вещества с различными изотопными отношениями. Изотопное фракционирование приводит к неравномерному перераспределению изотопов между веществами А и В. Для количественной характеристики различий в изотопном составе двух веществ используется коэффициент изотопного фракционирования (α):

$$\alpha^{13}C_{A/B} = \frac{[^{13}C_A]/[^{12}C_A]}{[^{13}C_B]/[^{12}C_B]}$$

где индексы А и В – соответствующие вещества.

Различают два основных типа процессов, приводящих к фракционированию изотопов: изотопообменные реакции и кинетические процессы, обусловленные преимущественно различиями в скоростях реакций для разных изотопов. Изотопообменные реакции определяются различиями в энергетических состояниях изотопных форм и характеризуются значением β -фактора. С увеличением β -фактора возрастает концентрация тяжёлого изотопа ^{13}C . Фракционирование изотопов углерода в условиях равновесия определяется соотношением β -факторов.

1.2 Изотопный анализ для стратификации разрезов

Изотопный анализ органического и карбонатного углерода с кислородом ($\delta^{13}\text{C} - \delta^{18}\text{O}$) используется как эффективный инструмент для стратиграфических исследований. С помощью изотопных маркеров выделяются и прослеживаются реперные уровни, которые служат основой для создания структурных карт. Данный метод позволяет устанавливать временные и генетические связи между различными стратиграфическими подразделениями. Кривые $\delta^{13}\text{C} - \delta^{18}\text{O}$ демонстрируют высокую эффективность при внутри- и межконтинентальных корреляциях разновозрастных отложений, особенно тех стратиграфических последовательностей, фаунистическая характеристика которых бедна или совсем отсутствует (Cui Y. et al., 2011; Kennett J. et al., 1991; Sluijs A. et al., 2007a; Zachos J. et al., 2007a). С целью корректного проектирования геологоразведочных работ крайне важны разработки структурно-тектонических схем и обоснования моделей геологического строения осадочного чехла, для которых необходим учёт имеющихся дислокаций, расшифровка внутреннего строения складчато-надвиговых структур и выявления механизмов их формирования. Для решения всех этих задач требуется привлечение комплекса геолого-геофизических данных, среди которых не последнюю роль играют хемотратиграфические изотопные данные.

Изотопная геохимия активно используется для исследования глобальных климатических изменений в геологическом прошлом и реакции на них субаэральных и аквальных палеогеосистем. Изучение геохимических циклов, индикаторами которых служат аномалии изотопного состава лёгких элементов (например, углерода, кислорода), является ключевой задачей современной палеоклиматологии. Палеогеосистемы, особенно в переходных зонах между сушей и морем, высокочувствительны к климатическим флуктуациям. Изотопные маркеры ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) позволяют реконструировать вариации палеотемператур, солёности и биопродуктивности. Современные методы изотопного анализа (например, масс-спектрометрия изотопных отношений (IRMS)) обеспечивают высокую точность измерений (до $\pm 0,1\text{‰}$ для $\delta^{13}\text{C}$ и $\pm 0,2\text{‰}$ для $\delta^{18}\text{O}$), что позволяет надёжно идентифицировать даже незначительные изотопные экскурсы, связанные с климатическими событиями прошлого. В последние десятилетия исследования в области изотопной геохимии были сосредоточены на изучении глобальных климатических событий, зафиксированных в осадочной летописи, особенно в морских углеродистых отложениях — «чёрных сланцах». Эти отложения привлекают внимание из-за аномально высокого содержания органического углерода, часто ассоциированного с глобальными аноксическими событиями (Oceanic Anoxic Events, OAE).

Резкие климатические изменения происходили на протяжении всей истории Земли. Хотя механизмы формирования высокоуглеродистых отложений остаются предметом дискуссий, предполагается, что глобальные потепления (например, гипертермальные события) и термогалинная стратификация океана могли способствовать накоплению углерода в форме органически обогащённых осадков - предшественников «чёрных сланцев» (Dickens G. et al., 1995; Hayes J. et al., 1999; Schlander S. и др., 1976; Юдович Я.Э. и др., 1988). Термогалинная стратификация океана играет ключевую роль в формировании аноксических условий. При стратификации водная толща разделяется на слои различной плотности из-за градиентов температуры и солёности, что препятствует вертикальному перемешиванию. В результате глубинные воды изолируются от поверхностных, богатых кислородом слоев, что приводит к истощению кислорода в придонных водах. Одновременно с этим, повышенная биопродуктивность в поверхностных водах, стимулируемая усиленным континентальным стоком питательных веществ при потеплении климата, обеспечивает высокий поток органического вещества на дно. В условиях дефицита кислорода органическое вещество не окисляется полностью и накапливается в осадках, формируя обогащенные углеродом отложения.

Баланс углерода определяется балансом объёма углекислоты, поступающей из недр в поверхностные резервуары (вулканизм, выветривание, метаморфизм) и обратного процесса захоронения в осадках органического и карбонатного углерода. Этот баланс играет ключевую роль в определении текущего содержания углекислоты в атмосфере, которая, в свою очередь, является основным регулятором климата. Колебания и резкие смещения данного баланса могут приводить к катастрофическим изменениям. Флуктуации изотопного состава органического и карбонатного углерода указывают часто на роль вулканической активности в изменении биосферы, периоды резкого похолодания или потепления, а также периоды осадконакопления мощных прослоев богатых органических веществ. В мировой литературе зафиксированы периоды оледенений и, напротив, глобального потепления на протяжении всей истории Земли, которые часто были связаны с различными факторами.

Например, эпизоды потепления часто сопровождались массовым выбросом метана из гидратов газа в осадочных породах, в то время как похолодание могло быть обусловлено процессами выветривания в низких широтах, трапповым магматизмом и увеличением облачности. Эти периоды изучены в разных геологических разрезах мира, в том числе и методами изотопной геохимии. Особенности изотопного состава отложений, сформировавшихся в эти периоды, позволяет искать их аналоги в пределах осадочных бассейнов на территории и акватории Российской Федерации.

1.2.1 Вариации изотопного состава кислорода и углерода в периоды глобальных климатических событий

Глобальные климатические события надежно фиксируются в геологической летописи по характерным изотопным экскурсам углерода и кислорода. Понимание механизмов этих событий имеет ключевое значение для интерпретации изотопных аномалий, поскольку каждый тип климатического изменения оставляет специфический "изотопный отпечаток" в осадочных породах. Форма, амплитуда и продолжительность изотопных экскурсов напрямую отражают характер и интенсивность климатических пертурбаций. Основным параметром, определяющим климат Земли, являются глобальные или среднемировые температуры. В зависимости от продолжительности их флуктуаций можно выделить долгосрочные (>50 млн.лет), среднесрочные (10-20 млн.лет) и краткосрочные (<1 млн.лет) изменения. Все они фиксируются по изотопным экскурсам кислорода ($\delta^{18}\text{O}$) и углерода ($\delta^{13}\text{C}$) (Рис. 2, Рис. 3).

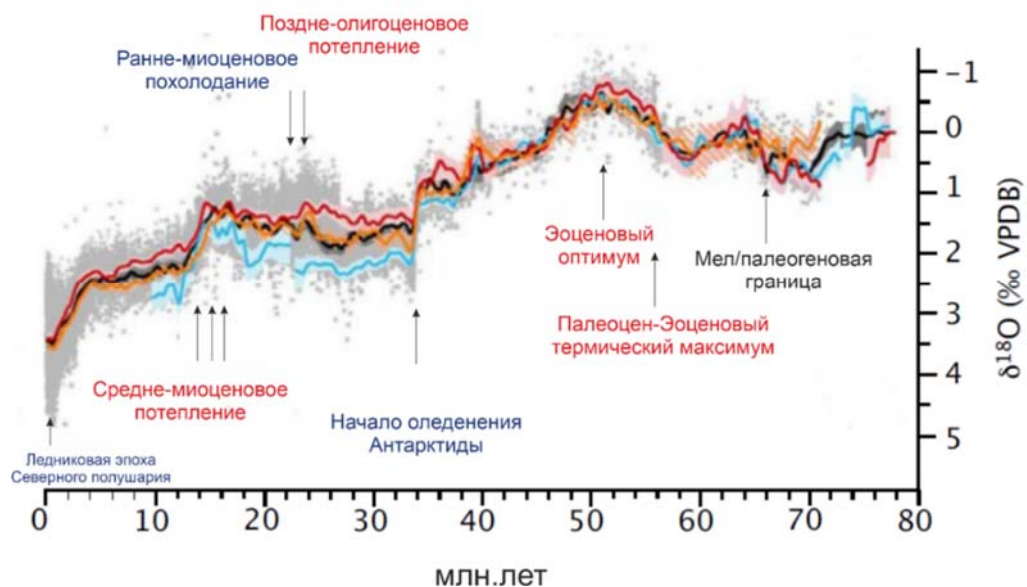


Рис. 2. Изотопный состав кислорода в бентосных фораминиферах (Cramer B. et al., 2009a; Pearson P., 2012).

Долгосрочные климатические изменения Земли определяются комплексом тектонических и экологических факторов, обуславливающих переходы между ледниковыми и парниковыми состояниями. Ключевыми регуляторами "климатического равновесия" выступают: концентрация CO_2 в атмосфере, палеогеографическая конфигурация континентов и океанов и интенсивность процессов выветривания. Эти параметры формируют сложную систему обратных связей, способную как усиливать, так и ослаблять долгосрочные температурные тренды (Ruddiman W.F., 2001; Hay W., 2016).

Среднесрочные температурные флуктуации реконструируются на основе изотопных данных карбонатных и фосфатных ископаемых. Современные глобальные компиляции изотопных данных позволили смоделировать динамику тропических и полярных температур фанерозоя (Grossman E., 2012a, 2012b; Grossman E. et al., 2020; Scotese C.R. et al., 2021; Song H. et al., 2019; Veizer J. et al., 2015). Эти колебания обусловлены комплексом факторов: континентальными коллизиями и последующим орогенезом, обдукцией офиолитов и химическим выветриванием, изменениями океанической циркуляции и крупными эволюционными событиями, включая появление наземной растительности. В среднесрочных колебаниях возможно так же выявление "небольших ледниковых периодов" между основными гляциальными эпизодами фанерозоя (Scotese C.R. et al., 2021).

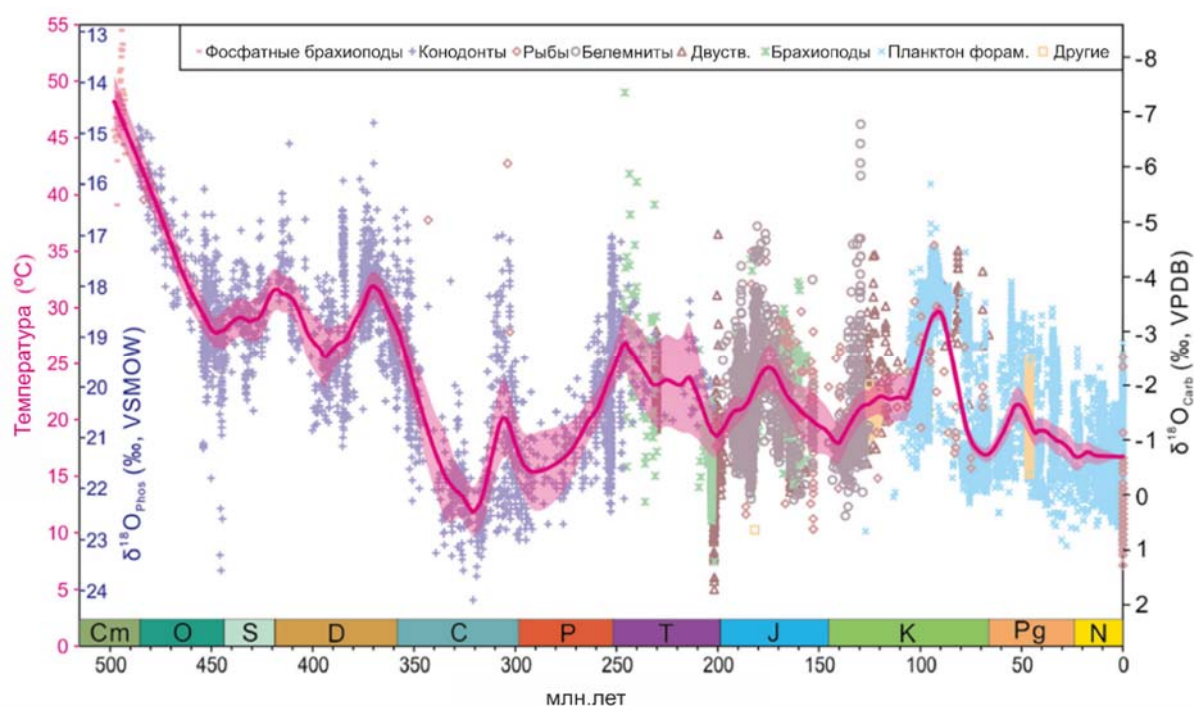


Рис. 3. Экскурсы изотопного состава кислорода ($\delta^{18}\text{O}$) в течение Фанерозоя. На графике представлены исходные и усредненные значения изотопного состава кислорода из фосфатных и карбонатных ископаемых и реконструкция палеотемператур поверхности моря (Scotese C.R. et al., 2021; Song H. et al., 2019).

Краткосрочные температурные колебания наиболее достоверно документированы благодаря их связи с конкретными геологическими событиями: образование крупных магматических провинций (Large Igneous Provinces, LIPs) — с эпизодами потепления, а столкновения крупных метеоритов — с похолоданиями.

За последние 720 млн лет выделяется 8 климатических режимов: четыре теплых (кембрий-ордовикский, силур-девонский, триасовый, мел-палеогеновый), три холодных

(позднеордовик-силурийский, позднепалеозойский, позднекайнозойский) и один смешанный (юрско-раннемеловой). Эти режимы формируют 24 пары циклов потепление-похолодание со среднемировыми температурами около 20°C и 16°C соответственно и включающих в себя также ряд краткосрочных температурных флуктуаций. Каждый климатический режим характеризуется специфическим изотопным колебанием. Потепления отмечены отрицательными экскурсами $\delta^{18}\text{O}$, отражающими повышение температуры, и часто сопровождаются отрицательными экскурсами $\delta^{13}\text{C}$, указывающими на высвобождение изотопно-легкого углерода из метановых гидратов или органического вещества. Напротив, похолодания фиксируются положительными экскурсами $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$, отражающими усиленное захоронение органического углерода или интенсификацию процессов выветривания.

Поведение изотопного состава углерода ($\delta^{13}\text{C}$) будет рассмотрено более подробно для выявления его роли в формировании глобальных климатических изменений и оценки вклада различных источников углерода в эти процессы.

1.2.2 Изотопно-геохимические особенности углеродного цикла докембрия

Докембрийская изотопная запись углерода отражает фундаментальные изменения в биогеохимических циклах ранней Земли. Архей-палеопротерозойский интервал отмечен положительной аномалией Ломагунди (2,22-2,058 млрд лет), вызванной беспрецедентным захоронением органического углерода и первого значительного накопления кислорода в атмосфере, палеопротерозойское окислительное событие (Great Oxidation Event, GOE) (Bekker A. et al., 2006; Holland H.D., 2006; Melezhik V.A. et al., 2007). Последующая стабилизация значений $\delta^{13}\text{C}$ (0‰ до +3‰, VPDP) в палеопротерозое связана с установлением нового равновесия в глобальном углеродном цикле (Wilson J.P. et al., 2010). Мезопротерозойская стабильность (0-2‰, VPDP) отражает период относительного биогеохимического равновесия, когда процессы захоронения и окисления органического углерода были сбалансированы (Buick R. et al., 1995; Frank T.D. et al., 2003; Knoll A.H. et al., 1995) и другие).

Неопротерозойские экстремальные колебания $\delta^{13}\text{C}$ обусловлены драматическими изменениями в климатической системе и углеродном цикле (Allen P.A. et al., 2008; Halverson G. et al., 2005; Halverson G.P. et al., 2007). Отрицательные экскурсии во время Стёртского (~711,5 млн лет), Мариноанского (~635,2 млн лет) и Гаскье оледенений предположительно вызваны снижением биопродуктивности в условиях глобального оледенения ("Земля-снежок") и/или высвобождением метана из газогидратов при

последующем потеплении (Макдональд и др., 2010). Положительные экскурсы (+5...+10‰, VPDP) между оледенениями отражают интенсивное захоронение органического углерода в условиях "Супер-парника", когда повышенное выветривание континентов обеспечивало приток питательных веществ в океан, стимулируя биопродуктивность. Эти колебания демонстрируют тесную взаимосвязь между тектоникой, климатом и биологической эволюцией в преддверии кембрийского взрыва биоразнообразия (Grotzinger J.P. et al., 1995, 2011; Condon D. et al., 2005; Fike D.A. et al., 2006).

1.2.3 Изотопно-геохимические индикаторы климатических перестроек и массовых вымираний в палеозое

Изотопная запись углерода в палеозое демонстрирует сложную эволюцию глобального углеродного цикла, характеризующуюся чередованием периодов стабильности и драматических экскурсов различной амплитуды и продолжительности. Наиболее значимые положительные экскурсы представлены кембрийским событием SPICE (~495 млн лет, до +5‰, VPDP), ордовикским Хирнантским (~444 млн лет, до +7‰, VPDP), силурийскими событиями Иревикен, Мульде и Лау (~432, 424, 419 млн лет, до +5,5‰, +9‰, +5‰, VPDP, соответственно), девонскими аномалиями на границе франа-фамена (~380, 372 млн лет, до +5‰, +4‰, VPDP, соответственно), каменноугольным событием (~357 млн лет, до +7‰, VPDP), преимущественно связанные с усиленным захоронением изотопно-легкого органического углерода в осадках, что приводило к обогащению морской воды тяжелым изотопом ^{13}C) (Brenchley P.J. et al., 1994; Samtleben C. et al., 1996; Wenzel B. et al., 1996; Azmy K. et al., 1998; Bickert T. et al., 1997; Finney S.C. et al., 1999; Kump L.R. et al., 1999; Saltzman M.R. et al., 1998; Saltzman M. et al., 2000, 2004; Samtleben C. et al., 2000; Kaljo D. et al., 2003; Munnecke A. et al., 2003; Jeppsson L. et al., 2007; Kouchinsky A. et al., 2008; LaPorte D.F. et al., 2009; Young S.A. et al., 2010; Gill B.C. et al., 2011).

Отрицательные экскурсы изотопного состава углерода фиксируются в ордовиковских (~459 млн лет, до -4‰, VPDP), девонских (~417, ~384 млн лет, до -2, -4‰, VPDP), пермо-триасовых (~252 млн лет, до -2‰, VPDP) отложениях и обусловлены высвобождением изотопно-легкого углерода из метановых гидратов или вследствие интенсивной вулканической деятельности (Joachimski M.M. et al., 1993; Joachimski M.M., 1997; Jin Y.G. et al., 2000; Joachimski M.M. et al., 2002; Buggisch W. et al., 2003; Payne J.L. et al., 2004; Korte C. et al., 2004; Buggisch W. et al., 2006; Yans J. et al., 2007; Yin H. et al., 2007; Xie S. et al., 2007; Riccardi A. et al., 2007; Algeo T.J. et al., 2007a, 2007b; Racki G. et al., 2008; Ainsaar L. et al., 2010).

Глобально, климатическая флуктуация сопровождалась положительными экскурсами в период оледенения и отрицательными – в период потепления (Brenchley P.J. et al., 1994; Marshall J.D. et al., 1997). Перестройки океанической циркуляции влияли на распределение кислорода и питательных веществ, что отражалось на продуктивности и захоронении органического углерода (Bergström S.M. et al., 2006, 2009, 2010; Saltzman M.R. et al., 2005). Примечательно, что многие крупные экскурсы $\delta^{13}\text{C}$ совпадают с эпизодами массовых вымираний, подчеркивая фундаментальную взаимосвязь между углеродным циклом, климатом и эволюцией биосферы на протяжении всего палеозоя (Хирнантский, события Иривикен и Лай, граница франа-фамена, пермо-триасовая граница) (Brand U. et al., 2004; Kaiser S.I., 2005; Kaiser S.I. et al., 2008; Cramer B.D. et al., 2008; Wignall P.B. et al., 2009; Bond D.P.G. et al., 2010; Cramer B.D. et al., 2010).

Практическая реализация изотопно-геохимического подхода продемонстрирована на примере кембрийского разреза Восточной Сибири. Анализ изотопных аномалий в верхнекембрийских карбонатных породах позволил уточнить корреляцию разрезов, выделить реперные горизонты и идентифицировать глобальные события SPICE- и TOCE.

1.2.3.1 Кембрийские отложения

Кембрийские разрезы Сибирской платформы являются одними из лучших разрезов этого возраста в мире по своей полноте, мощности и степени обнажённости. Активное изучение этих разрезов в 40-70-х годах прошлого столетия привело к тому, что в конце XX века некоторые из кембрийских ярусов Сибирской платформы были приняты в качестве международных и активно использовались при ярусном расчленении кембрийской части Международной стратиграфической шкалы (Harland, W., 1990). Несмотря на значительные успехи, достигнутые в изучении истории геомагнитной полярности в кембрийском и в ордовикском периодах для этих геологических периодов существуют интервалы времени, для которых характер изменения геомагнитной полярности, практически не изучен (Gallet Y. et al., 2003; Gallet Y. и др., 1996, 2016; Pavlov V.E. et al., 1998, 2005). В первую очередь речь идёт о первой половине верхнего кембрия – времени, для которого имеющиеся данные носят сугубо рекогносцировочный и предварительный характер (Kouchinsky A. et al., 2012).

С момента открытия геохимических аномалий $\delta^{13}\text{C}$ SPICE (Steptoean Positive Carbon isotope Excursion) и TOCE (Top of Cambrian carbon isotope Excursion, Event, Рис. 4, (Landing E. et al., 2011; Miller J. et al., 2006, 2014; Ripperdan R., 2002), прослеживание их по всему миру, оценка их структуры и продолжительности, уточнение их положения

относительно глобальных и региональных стратиграфических границ является важным направлением работы исследователей, изучающих историю раннепалеозойского этапа развития нашей планеты (Li D. et al., 2017).

Революционным прорывом в изучении стратиграфии верхнего кембрия юга Сибирской платформы стало обнаружение Б.Г. Покровским в опорном разрезе верхнекембрийских отложений р. Малой Чуи геохимических аномалий дельта C^{13} SPICE и TOCE (Буякайте М.И. и др., 2019). Эти аномалии имеют планетарный характер, и подтверждение их наличия в разрезах верхоленской серии позволит решительно продвинуться в решении проблемы стратиграфии верхнего кембрия юга Сибири.

494 млн. лет

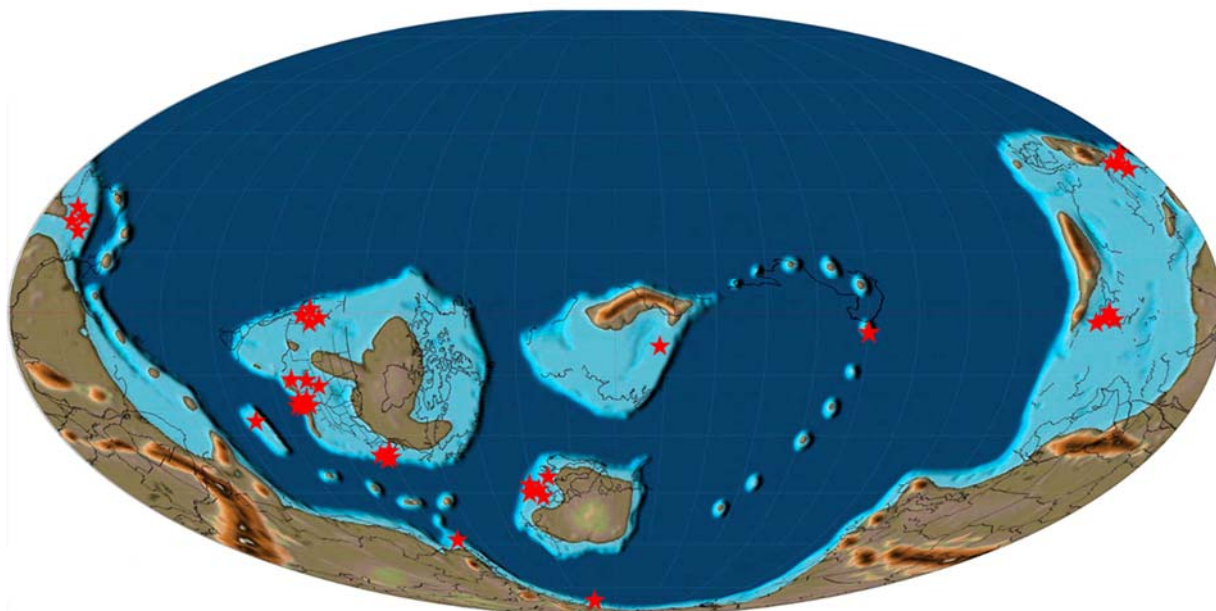


Рис. 4. Палеогеографическая карта на верхнекембрийское время (Scotese C., 2014a), звездочками отмечены изученные ране разрезы (Ripperdan et al., 1992, 1993, Ripperdan and Miller, 1995, Saltzman et al., 2011, Miller et al., 2011, 2015, Li et al., 2017; Zuo et al., 2018, Wang et al., 2019, Zhao et al., 2022 и другие

1.2.4 Изотопно-геохимические индикаторы климатических перестроек и массовых вымираний в мезозое

Изотопная запись углерода в мезозое характеризуется выраженными экскурсами, тесно связанными с океаническими аноксическими событиями (ОАЕ) и биосферными кризисами. Триасовый период демонстрирует экстремальную изменчивость в оленекском ярусе (до +8‰ и -4‰, VPDP), сменяющуюся относительной стабильностью в среднем триасе (Galfetti T. et al., 2007; Horacek M. et al., 2007; Payne J.L. et al., 2004; Preto N. et al.,

2009). Юрский период отмечен значительными колебаниями: положительным экскурсом в плинсбахском ярусе (+4‰, VPDP) и сложной динамикой в тоарском ярусе, где положительный экскурс до +2‰, VPDP, обусловленный ОАЕ, прерывается отрицательными аномалиями, интерпретируемыми как результат высвобождения метана из газовых гидратов (Arthur M. et al., 1987a; Hermoso M. et al., 2009; Hesselbo S.P. et al., 2000, 2002, 2007; Jenkyns H.C., 1985; Jenkyns H.C. et al., 2002; Katz M.E. et al., 2005; Korte C. et al., 2009; McArthur J.M. et al., 2008; Schootbrugge B. van de et al., 2008; Whiteside J.H. et al., 2011; Williford K.H. et al., 2009).

Меловой период характеризуется серией положительных экскурсов, маркирующих ключевые ОАЕ: событие Вайссерт (Weissert Event, валанжин), событие Селли (Selli Event, ОАЕ 1a, ранний апт), событие Пакье (Paquier Event, ОАЕ 1b, поздний апт-ранний альб) и событие Бонарелли (Bonarelli Event, ОАЕ 2, граница сеноман-турон) (Arthur M. et al., 1987b; Barclay R.S. et al., 2010; Erbacher J. et al., 2005a; Jenkyns H.C., 2010; Lanci L. et al., 2010; Sageman B.B. et al., 2006; Scholle P. et al., 1980a; Weissert H. et al., 2004, 2008; Westermann S. et al., 2010). Механизмы этих колебаний включают: усиленное захоронение органического углерода в условиях аноксии (положительные экскурсии), высвобождение метана из газовых гидратов и вулканическую деятельность (отрицательные экскурсии). Мезозойская изотопная запись демонстрирует фундаментальную взаимосвязь между углеродным циклом, океанической циркуляцией и эволюцией морских экосистем.

Ключевую информацию об океанических аноксических событиях несет изотопный состав карбонатного и органического углерода осадочных пород, выраженный величинами $\delta^{13}\text{Скарб}$ и $\delta^{13}\text{Сорг}$ и соответствующий четырем основным генетическим сценариям (Юдович Я.Э. и др., 2010):

- *Резервуарный сценарий:* $\delta^{13}\text{Сорг}$ остается относительно стабильным при изменении $\delta^{13}\text{Скарб}$. Интерпретируется как результат "черносланцевой" седиментации или диагенеза. Имеет локальный или региональный масштаб, ограниченный отдельными акваториями.
- *Биотический сценарий:* $\delta^{13}\text{Сорг}$ изменяется независимо от $\delta^{13}\text{Скарб}$. Связан с флуктуациями поступления изотопно-легкого аквагенного (липидного) или изотопно-тяжелого терригенного (лигнин-целлюлозного) органического вещества. Также проявляется на региональном уровне.
- *Парниковый сценарий:* синхронное облегчение $\delta^{13}\text{Сорг}$ и $\delta^{13}\text{Скарб}$ с соотношением изотопного сдвига примерно 2:1. Характерен для мезозойских и позднепалеогенового

ОАЕ. Обусловлен массированным поступлением в биосферу изотопно-легких эндогенных газов (CO_2 и CH_4) в периоды интенсивного вулканизма и метаморфизма. Имеет общебиосферный характер.

- *Ледниковый сценарий*: синхронное утяжеление $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ и $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ вследствие снижения уровня атмосферного pCO_2 . Возникает при извлечении значительных объемов CO_2 из атмосферы в черные сланцы после завершения ОАЕ и может коррелировать с периодами оледенений. Также имеет общебиосферный масштаб.

Парниковый и ледниковый сценарии отражают изменение изотопного состава всего подвижного углерода в биосфере, тогда как резервуарный и биотический сценарии характеризуют локальные процессы перераспределения изотопов углерода.

Практическая реализация изотопно-геохимического подхода была успешно реализована на примере мезозойских толщ в Крымско-Кавказском регионе. Изотопные данные позволили детализировать стратиграфическое расчленение сложнопостроенных толщ, выявить перерывы в осадконакоплении и реконструировать палеогеографические условия формирования мезозойских отложений (на примере сеноман-туронских и турон-коньякских).

1.2.4.1 Сеноман-туронские отложения

Верхнесеноманские и нижнетуронские отложения по литологическим, фаунистическим и геохимическим признакам отвечают обстановкам дефицита кислорода в водной толще Мирового океана. Это пограничное событие, продолжительностью около 1 млн лет, названо океанским бескислородным событием (Oceanic Anoxic Event — ОАЕ-2) и прослеживается в отложениях различных фациальных обстановок: от открытого океана до шельфовых и эпиконтинентальных морей (Schlander S. и др., 1976). Данные отложения характеризуются высокими концентрациями органического углерода ($\text{C}_{\text{орг}}$ = от 1–2 до 20%) и положительным экскурсом изотопного состава углерода ($\delta^{13}\text{C}$). Механизм формирования подобных прослоев, именуемых авторами «black shale», приведён в работах (Arthur M. et al., 1987a, 1988; Scholle P. et al., 1980b). В разрезах Крыма породы на границе сеномана и турона впервые описаны в работах Д.П. Найдина с соавторами (Найдин Д.П. и др., 1981a, 1981b).

Изучаемый пограничный интервал в Юго-Западном Крыму выделен в основном на основе комплекса макро- и микрофоссилий (Кораевич L.F. и др., 2002; Кораевич L.F. et al., 2016a; Алексеев А.С. и др., 1997, 2007; Банников Ф.Ф. и др., 1982; Гаврилов Ю.О. и др.,

1996) и литолого-геохимических характеристиках (Бадулина Н.В., 2007; Бадулина Н.В. и др., 2006; Найдин Д.П. и др., 1994а; Левитан М.А. и др., 2010; Fisher J. et al., 2005).

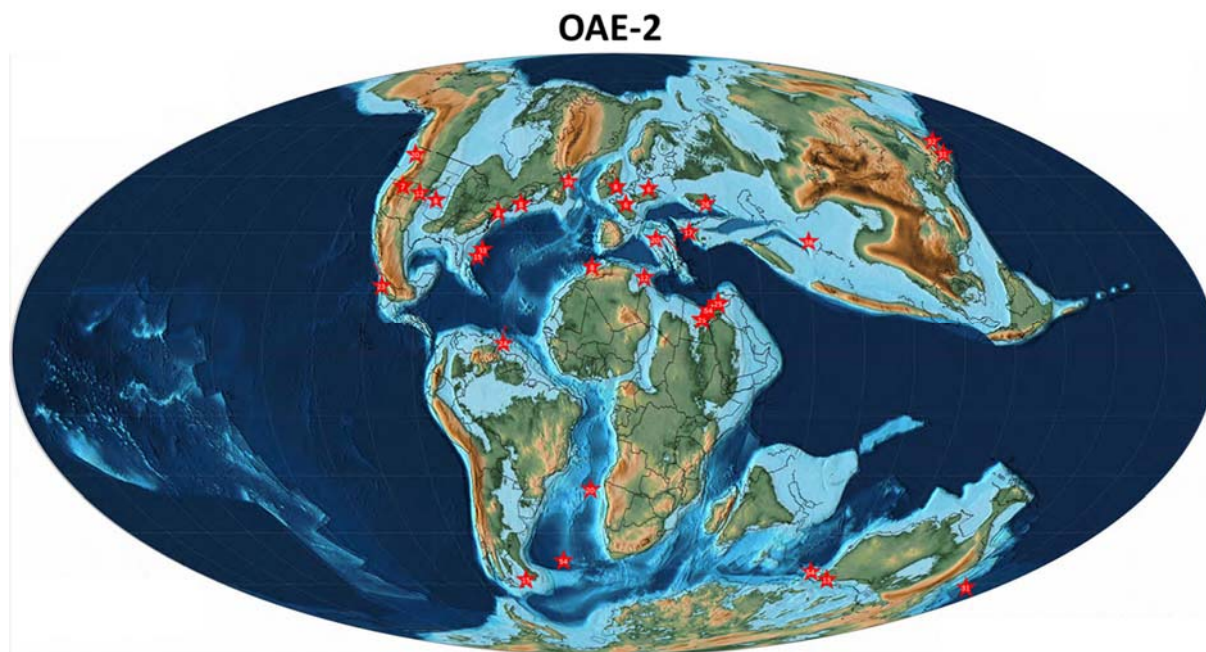


Рис. 5. Палеогеографическая карта на сеноман-туронское время (Scotese C., 2014b), звездочками отмечены изученные ранее разрезы (Cramer B. et al., 2009a; Erbacher J. et al., 2005b; Fisher J. et al., 2005; O'Connor L. et al., 2020; Vivie A. et al., 2014).

1.2.4.2 Турон-коньякские отложения

Литология и биостратиграфия в сочетании с хемотратиграфией способны послужить основой для восстановления условий осадконакопления, связанных как с эвстатическими колебаниями уровня моря, так и с влиянием других достаточно сложных и многофакторных процессов геологического прошлого. Это, в свою очередь, способствует расшифровке событий истории формирования бассейна, а также возможности и достоверности удалённых корреляционных построений (Jarvis I. et al., 2006). Результаты интерпретации колебаний значений $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ на изотопных кривых помогают установить тренды изменений условий морского бассейна и определить температурные флуктуации, а также колебания биопродуктивности бассейна (Рис. 6).

Исследуемый туронский-коньякский интервал до недавнего времени представлялся как один из самых тёплых эпизодов фанерозойского эона на основании соотношений изотопов кислорода и Mg/Ca в раковинах фораминифер (Bice K. et al., 2003; Bornemann A. et al., 2008; Wilson P.A. et al., 2002). В то же время существует и другое мнение.

На основе данных изотопного состава кислорода $\delta^{18}\text{O}$ карбонатов документально показано несколько значительных похолоданий климата в позднем туроне (Stoll H. et al.,

2000; Voigt S. et al., 2004). Некоторые авторы предполагают существование ледников в этом временном интервале (Bornemann A. et al., 2008; Miller K. et al., 2005). Эти результаты активно обсуждаются, но уже показано, что в пределах нескольких бассейнов Западной и Центральной Европы существовали два этапа поздне-туронского похолодания, которому способствовала высокая вулканическая активность (Wiese F. et al., 2002).

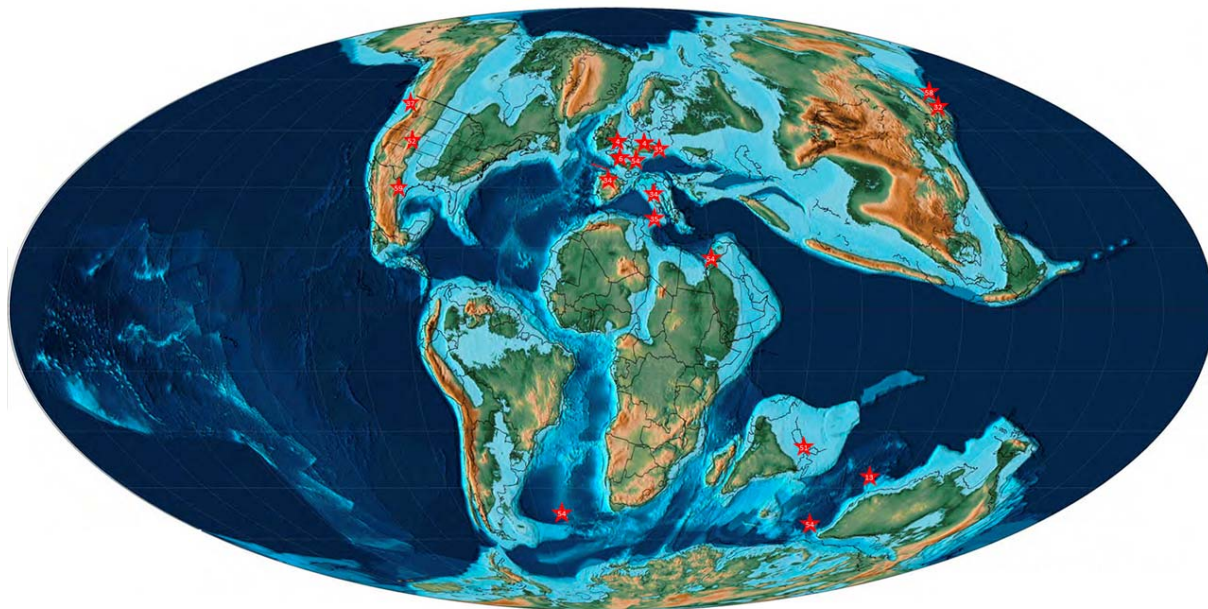


Рис. 6. Палеогеографическая карта на турон-коньякское время (Scotese C., 2014b), звездочками отмечены изученные ранее разрезы (Jarvis I. et al., 2006; Uramoto G.-I. et al., 2013; Voigt S. et al., 1997; Walaszczyk I. et al., 2021).

Флуктуации климата на протяжении турона–коньяка предполагаются также на основе анализа фораминиферовых ассоциаций на весьма обширных территориях (Рис. 6, Dubicka Z., Peryt D., 2012; Huber B. et al., 2018; Petrizzo M., 2000; Petrizzo M.R., 2002). В пределах Восточной Европы этот интервал изучался на Восточно-Европейской платформе и в Крыму (Кораевич L.F. et al., 2016b; Vishnevskaya V.S. et al., 2019). Однако новых материалов по Большому Кавказу на эту тему гораздо меньше (Гаврилов Ю.О. и др., 2009; Zakharov Y.D. et al., 2018, 2020).

1.2.5 Изотопно-геохимические индикаторы климатических перестроек и массовых вымираний в кайнозое

Кайнозойская изотопная запись углерода отмечена серией характерных экскурсов. Палеоцен-эоценовый термический максимум представляет собой значительный отрицательный экскурс, вызванный выбросом изотопно-легкого углерода в атмосферу-океан, что привело к глобальному потеплению (~56 млн лет, до -1‰) (Jenkyns H.C., 2010;

Sluijs A. et al., 2007b; Zachos J. et al., 2001, 2007b). В верхнем нижнем эоцене зафиксированы ряд с менее значительными отрицательными экскурсами, фиксирующие гипертермальные события продолжительностью 30-40 тысяч лет (~60, 58 млн лет, до +0‰) (Bijl P. et al., 2009; Cramer B. et al., 2003a; Galeotti S. et al., 2010; Lourens L. et al., 2005; Westerhold T. et al., 2009).

Три ключевых положительных экскурса наблюдаются в нижнем олигоцене, на границе олигоцена-миоцена и в среднем миоцене, все они коррелируют с положительными сдвигами $\delta^{18}\text{O}$ (Рис. 2), указывающими на эпизоды глобального похолодания и расширения антарктических ледяных щитов (Berger W.H. и др., 1981; Cramer B. и др., 2009; Miller K. и др., 1987; Savin S., 1977; Savin S.M. и др., 1970; Shackleton N. et al., 1975; Zachos J.C. и др., 2008; Zachos J. et al., 2001). С середины миоцена значения $\delta^{13}\text{C}$ постепенно обогащаются легким изотопом углерода. Поздний миоцен-голоцен характеризуется широким диапазоном значений (-1 до +1,5‰), отражающим формирование современной океанической циркуляции (Cramer B. et al., 2009b).

Практическое применение изотопно-геохимического подхода на мезо-кайнозойских разрезах Крымского региона продемонстрировало его высокую эффективность для детальной реконструкции условий осадконакопления. В частности, на примере разреза пограничных маастрихтских и эоценовых отложений удалось уточнить палеогеографические характеристики и зафиксировать геохимическую аномалию, приуроченную к глобальному потеплению климата в эоцене.

1.2.5.1 Маастрихт-эоценовые отложения

Ранний палеоген характеризовался резкими колебаниями климата с продолжительными ($>10^6$ лет) и краткосрочными ($<10^4$ лет) периодами. С позднего палеоцена (~58 млн лет назад) до раннего эоцена (~50 млн лет назад) на поверхности Земли наблюдалась резкая тенденция к потеплению, которая достигла своего максимума и продолжалась в течение продолжительного периода времени (около 2 млн лет). Этот период характеризует самые высокие температуры кайнозоя и получил название «Раннеэоценовый климатический оптимум» (EECO, Рис. 7; например Bijl P. et al., 2009; Westerhold T., 2009; Zachos J. et al., 2007b, 2001). В этот период случался ряд кратковременных событий глобального потепления (гипертермальных), которые сопровождались выбросом обедненного легким изотопом углерода ^{12}C в круговороте океан-атмосфера (Kirtland Turner S. et al., 2013; Littler K. et al., 2014; Lourens L. et al., 2005; Nicolo M. et al., 2007; Zachos J. et al., 2005).

Подобные события фиксируются в морских и континентальных отложениях раннего палеогена в виде негативного экскурса по $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ (Рис. 7, например, (Abels H. et al., 2012, 2015; Agnini C. et al., 2009; Cramer B. et al., 2003b; Galeotti S. et al., 2010; Kirtland Turner S. et al., 2013; Lauretano V. et al., 2015; Littler K. et al., 2014; Lourens L. et al., 2005; Stap L. et al., 2010; Zachos J. et al., 2010)).

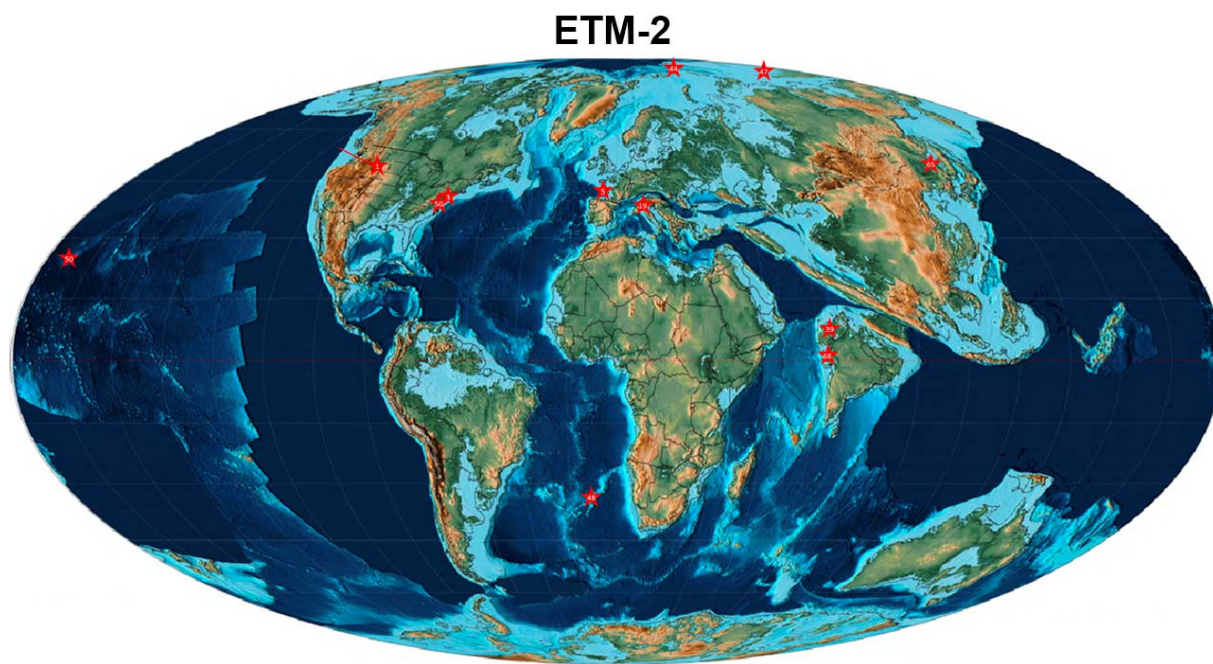


Рис. 7. Палеогеографическая карта на эоценовое время (Scotese C., 2014c), звездочками отмечены изученные ранее разрезы (Khozyem H. et al., 2021; Lauretano V. et al., 2015; Lourens L. et al., 2005; Rush W. et al., 2023; Zachos J. et al., 2010; Stap L. и др., 2009 и другие).

Расшифровка генетической природы изотопных экскурсов углерода и кислорода представляет собой фундаментальную основу для палеоклиматических и палеоэкологических реконструкций, а также для решения практических задач стратиграфической корреляции и поисков полезных ископаемых. Изотопные аномалии, зафиксированные в осадочных породах, являются надежными индикаторами глобальных биосферных событий, климатических флуктуаций и изменений в углеродном цикле на протяжении всей геологической истории Земли.

Комплексный анализ изотопных данных в сочетании с литологическими, палеонтологическими и геохимическими методами исследования позволяет не только реконструировать условия формирования осадочных толщ, но и прогнозировать распространение потенциально продуктивных горизонтов. Таким образом, изотопная геохимия углерода и кислорода становится незаменимым инструментом как для

фундаментальных исследований эволюции биосферы и климата Земли, так и для решения прикладных задач нефтегазовой геологии и стратиграфии.

1.3 Изотопный анализ органического вещества и углеводородов

1.3.1 Оценка условий образования органического вещества по изотопному составу углерода

Комплексное изотопно-геохимическое исследование органического вещества продуктивных отложений помогает решить целый ряд задач, связанных с оценкой перспектив нефтегазоносности осадочного бассейна. Первые попытки систематизации изотопных характеристик нефти и органического вещества позволили получить связь между возрастом отложений и содержанием лёгкого изотопа углерода (Bokhovenly C. et al., 1966; Silverman S. et al., 1958; Silverman S.R., 1965; Катченков С.М., 1970). Было выявлено, что в современных осадках: по мере перехода от морских к терригенным фациям органическое вещество становится более обеднённым ^{13}C , что обусловлено изотопным составом исходного растительного материала.

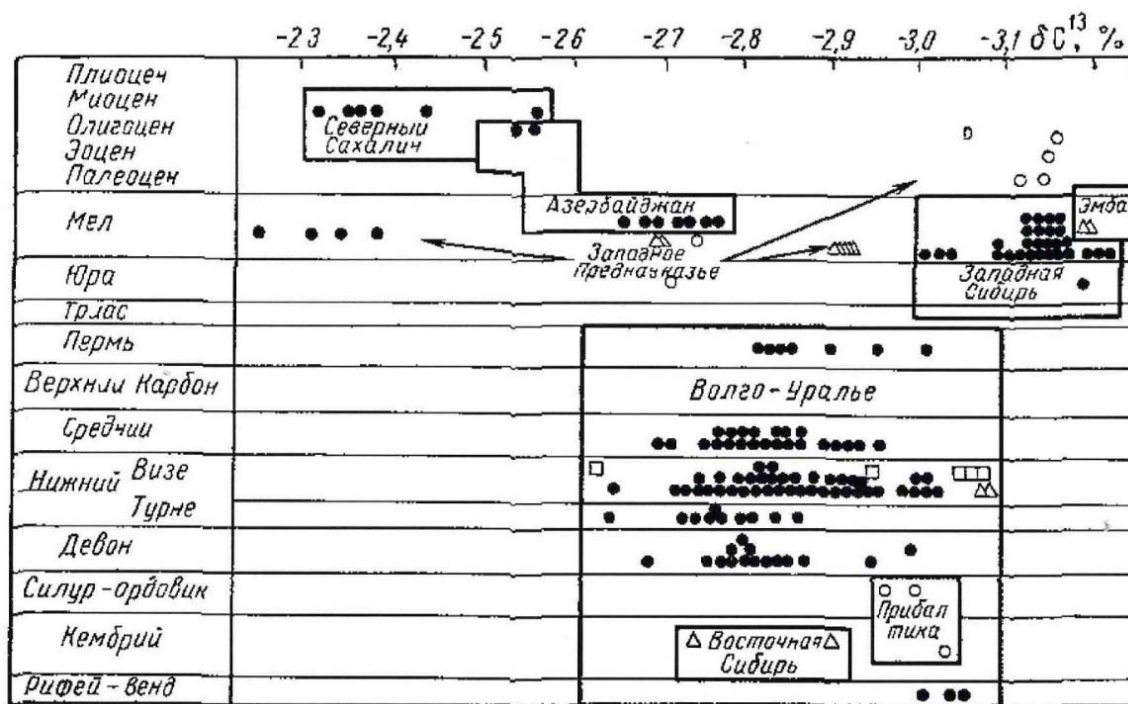


Рис. 8. Выкопировка из работы Э.М. Галимова. Изотопный состав углерода нефтей из различных районов СССР (Галимов Э.М., 1973).

Однако последующие работы показали, что изотопный состав ОВ зависит не только от механизма образования углеводородов, но также определяется исходным характером органического вещества, глубиной залегания, процессами диа- и катагенеза, термической и тектонической эволюцией отложений, а также другими факторами, приводящими к

миграции углеводородов (УВ) (Schoell M., 1983; Галимов Э.М., 1986). Установлено, что с увеличением терригенного вклада значения $\delta^{13}\text{C}$ становятся менее отрицательными, что определяет преобладание тяжелого изотопа ^{13}C . Был выявлен общий тренд обогащения нефти лёгким изотопом с увеличением её геологического возраста, что, возможно, связано с изменениями интенсивности фотосинтеза и изотопного состава атмосферного CO_2 (Stahl W.J., 1977; Welte D.H., 1965). Ряд более поздних исследований показали, что нефти и ОВ, принадлежащие к одному нефтегазоносному району, характеризуются относительным постоянством изотопного состава (Рис. 8, Галимов Э.М., 1973а; Stahl W.J., 1980; Whiticar M., 1994; Hayes J. et al., 1999; Franks S. et al., 2001).

В фундаментальных работах научной школы А.Э. Конторовича коллективом авторов ИНГГ СО и СНИИГТиМС было уделено большое внимание изучению изотопного состава $\delta^{13}\text{C}$ нефтей, битумоидов и нерастворимого ОВ пород центральных, южных и северных районов Западной Сибири и показаны широкие вариации состава и свойств органического вещества (Рис. 9, Конторович А.Э., Богородская Л.И., Голышев С.И., 1985; Конторович А.Э. и др., 1986).

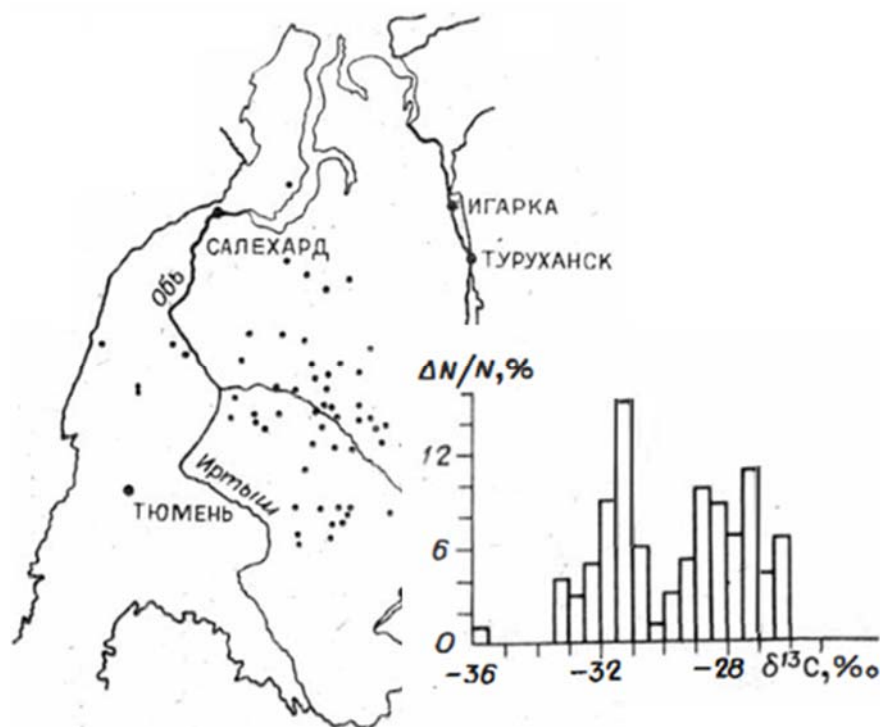


Рис. 9. Выкопировка из работы А.Э. Конторовича. Гистограмма значений изотопного состава углерода в битумоидах баженовской и тюменской свит и схема расположения точек отбора проб (Конторович А.Э. и др., 1985).

А.Э. Конторовичем были приведены отличительные характеристики изотопного состава углерода основных фациально-генетических типов ОВ и нефтей Западной Сибири.

Однако большинство существующих классификаций основаны на анализе общего изотопного состава органического вещества, что часто затрудняет интерпретацию данных.

Позднее была выявлена термодинамическая упорядоченность соединений в биологическом веществе, проявляющаяся в разнополярных компонентах. Установлено, что закономерности распределения изотопов между различными компонентами органических соединений отражают тип исходного органического вещества. В частности, изотопный анализ отдельных фракций нефти (насыщенных и ароматических) позволяет дифференцировать их по типу исходного органического вещества и условиям осадконакопления (Odden W. et al., 2002; Sofer Z., 1991).

На основе изотопных характеристик разнополярных фракций (насыщенной, ароматической, смолистой и асфальтеновой) могут быть построены изотопные кривые, предложенные В. Шталем (Stahl W.J., 1978). В подобные графики также могут быть включены данные по изотопному составу углерода в керогене для установления связи с предполагаемой нефтематеринской породой (Philp R.P. et al., 2012). При наличии генетической связи наблюдается корреляция изотопных характеристик отдельных соединений, как показано на Рис. 10.

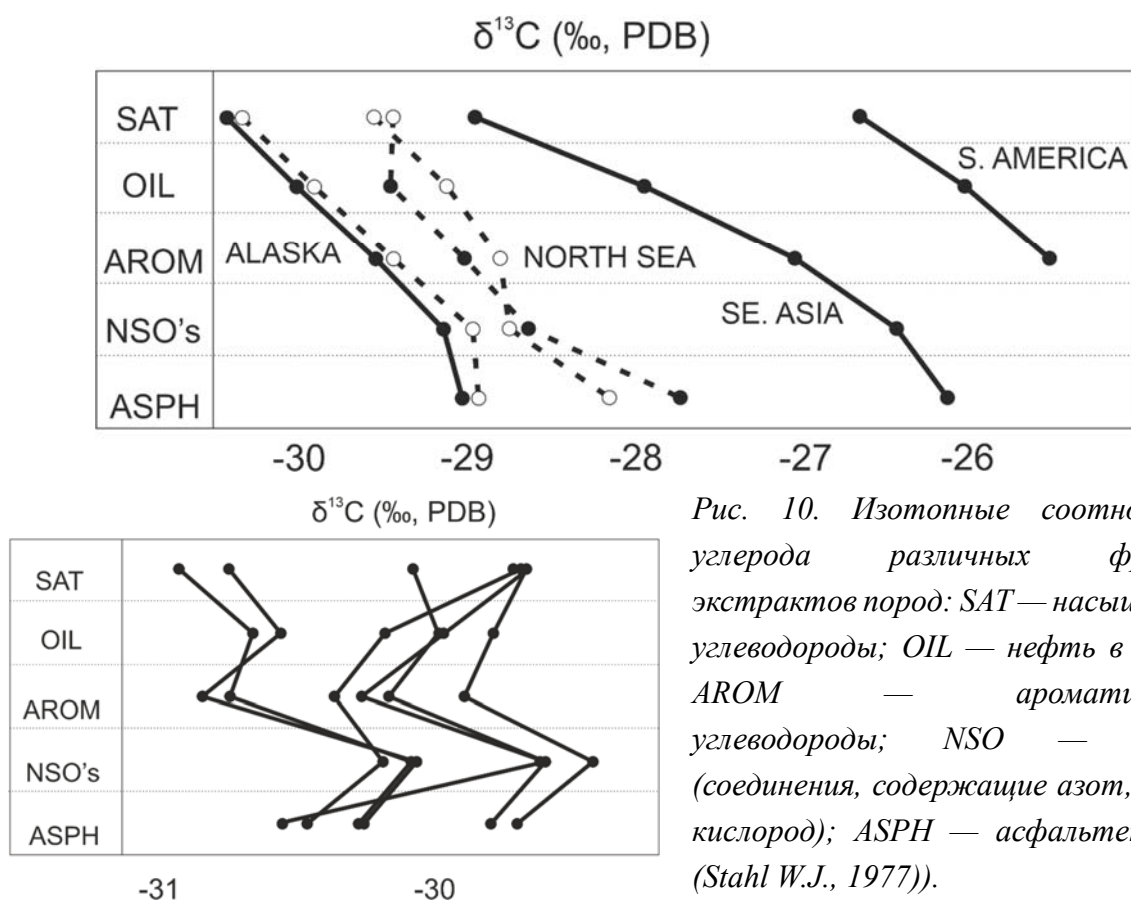


Рис. 10. Изотопные соотношения углерода различных фракций экстрактов пород: SAT—насыщенные углеводороды; OIL — нефть в целом; AROM — ароматические углеводороды; NSO — смолы (соединения, содержащие азот, серу и кислород); ASPH — асфальтены (по (Stahl W.J., 1977)).

Впоследствии Галимовым Э.М. был модифицирован метод анализа изотопного состава лёгких элементов органического вещества, нефти и битумоидов с учётом структуры разнополярных компонентов нефти и битумоидов, Рис. 12 (Galimov E.M., 2006; Галимов Э.М., 1981, 1986).

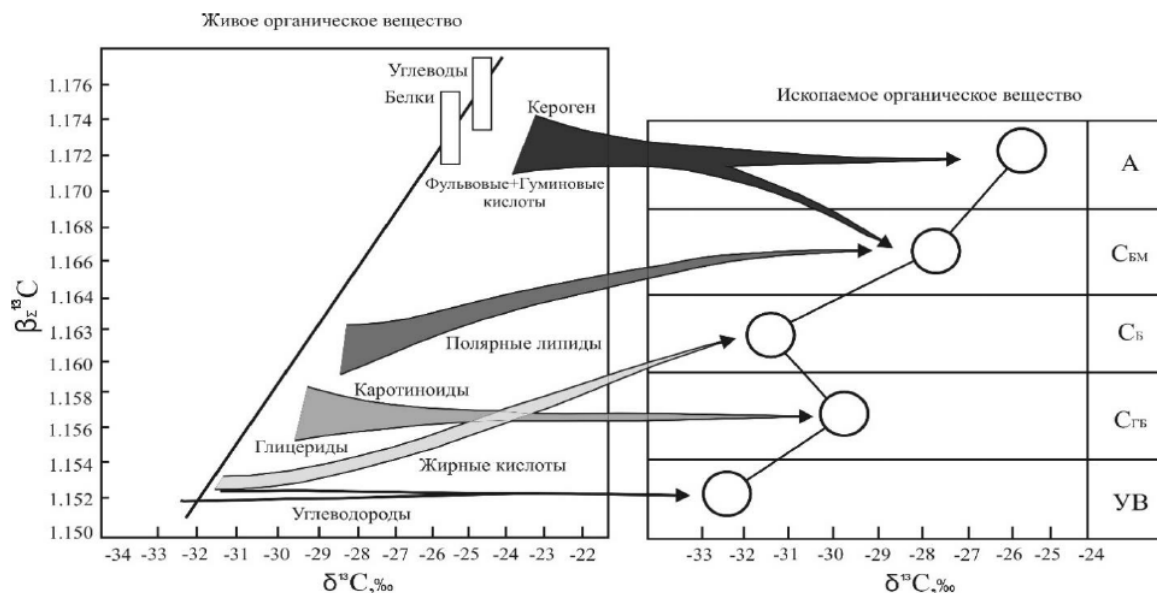


Рис. 11. Взаимосвязь между фракциями различной полярности в ископаемом органическом веществе и биохимическими соединениями живых организмов (по (Galimov E.M., 2006)).

Преимущество данного метода заключается в том, что дифференцирование изотопного состава углерода в различных фракциях обеспечивает более эффективный инструмент для интерпретации и корреляции данных. Применение этого подхода позволило проводить детальный анализ генетической общности залежей в различных продуктивных горизонтах осадочного бассейна (Богородская Л.И. и др., 1980; Галимов Э.М., 1973а; Кодина Л.А. и др., 1984).

Используемый в настоящей работе анализ изотопного состава отдельных фракций органического вещества пород существенно повышает достоверность интерпретационных моделей и позволяет выделять генетические типы отложений с прогнозом условий их осадконакопления. Однако при интерпретации результатов необходимо учитывать влияние зрелости, фазовые эффекты и последующие изменения в резервуаре, такие как взаимодействие с водным флюидом или биodeградация (Stahl W.J., 1980; Chung H.M. et al., 1981; Palmer S.E., 1993). Понимание и количественная оценка этих факторов критически важны для надёжности изотопной корреляции (Clayton C., 1991; Clayton C.J., 1991). В связи с этим в последующих разделах рассматриваются основные процессы, способные изменять изотопный состав газообразных углеводородов, нефтей и битумоидов.

1.3.2 Оценка условий образования и миграции газов по изотопному составу углерода

Процесс дегазации недр происходит преимущественно через многочисленные грязевые вулканы и обширные зоны дислокаций осадочного покрова (Поликарпов Г.Г. и др., 1989). Метан, выделяющийся в составе флюидов, имеет полигенное происхождение, включая как катагенетический метан, образующийся на значительных глубинах, так и диагенетический (микробиальный) метан, генерируемый в молодых осадочных слоях. Важным вопросом, который решается с помощью метода изотопной геохимии, является вопрос источника газов, полученных как на поверхности Земли за счёт дегазации недр, так и в скважинах на месторождении.

Изучение распределения стабильных изотопов элементов широко используется в мировой геологической практике для решения не только фундаментальных научных проблем, но и прикладных задач. Изотопный состав углерода газообразных углеводородов позволяет установить генетические связи между ними, определить тип исходного органического материала и выявить связь с нефтематеринскими породами. Под действием факторов катагенеза органическое вещество в породе преобразуется и, соответственно, меняется его изотопный и химический состав. В зависимости от условий образования метана (минеральная матрица, тип рассеянного органического вещества, глубина, температура и др.), был получен широкий спектр соотношений стабильных изотопов углерода ^{13}C (распространение 1,11%) и ^{12}C (распространение 98,89%) (Галимов Э.М., 1986). Из результатов измерений и теоретических расчётов известно, что углерод метана изотопически утяжеляется (растёт величина $\delta^{13}\text{C}$) по мере увеличения глубины его генерации. В свою очередь, доказано, что углерод метана, поднимаясь в верхнюю часть осадочной толщи, характеризуется уменьшением доли ^{13}C за счёт процессов фракционирования в ходе окислительно-восстановительных реакций и смешения с микробиальным газом (Matsumoto R. et al., 2011).

В работах Э.М. Галимова было показано, что анализ изотопного состава углерода метана и его гомологов в совокупности с молекулярным составом газа даёт возможность использовать данные параметры для генетической идентификации газов (Рис. 12). Полученная закономерность обогащения тяжёлым изотопом ^{13}C в ряду метан-этан-пропан-бутан, а также корреляция углеводородных компонентов (этан, пропан, бутан) даёт возможность оценивать нарушенность системы. Несмотря на перекрывающиеся поля вариаций изотопного состава углерода метана на Рис. 12, используя дополнительные параметры изотопного состава этана и пропана, а также учитывая причины и механизмы формирования изотопного состава газа с учётом геологической обстановки, данная

методика позволяет получить информацию о происхождении газа. Важным также фактором, который необходимо учитывать при интерпретации данных, является изменение изотопного состава газа по разрезу осадочных отложений с глубиной залегания отложений (Галимов Э.М., 1973).

Изотопный состав природных газов подвержен значительным изменениям в процессе миграции. В пористых средах вследствие опережающей эффузии лёгкого изотопа наблюдается заметное обеднение газовой фазы тяжёлым изотопом углерода, тогда как при фильтрации через глинистые отложения происходит обратный процесс — обогащение газов изотопом ^{13}C , в среднем на 15‰. В результате, изучение литологических характеристик пород в разрезе осадочной толщи является важной основой для последующей интерпретации изотопного состава углерода газовой смеси.

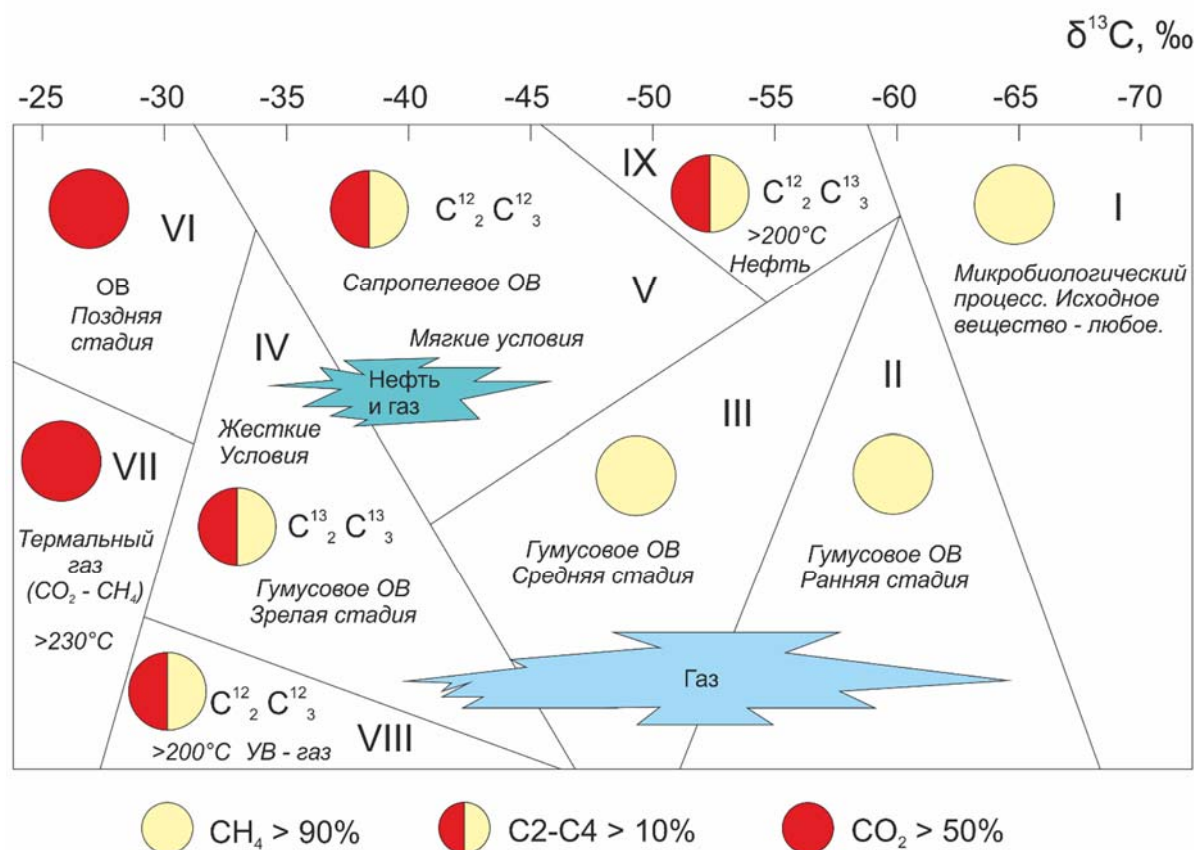


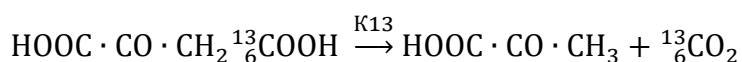
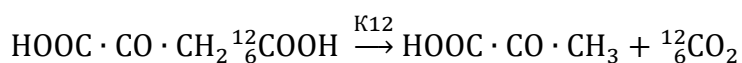
Рис. 12. Выкопировка из работы Э.М. Галимова. Схема генетической идентификации газа по данным его изотопного и химического составов (Галимов Э.М., 1973).

1.3.3 Оценка влияния постседиментационных процессов по изотопному составу углерода

Изотопная геохимия часто позволяет оценить постседиментационные преобразования, которые протекают в исходном органическом веществе после миграции нефти. Применяя изотопно-молекулярный подход ($\delta^{13}\text{C}$, δD), существует возможность идентифицировать влияние наложенных факторов: окисление, биodeградация, термальное воздействие и др., (Галимов Э.М., 1981, 1986). Постседиментационные преобразования могут накладывать ограничения и нарушать химические связи в веществе.

При биохимическом разложении ОВ его изотопный состав претерпевает значительные изменения. Установлено, что в молекулах органического вещества связь ^{12}C – ^{12}C разрушается быстрее, чем ^{12}C – ^{13}C , что приводит к обогащению продуктов разложения лёгким изотопом углерода, тогда как остаток становится относительно обогащённым тяжёлым изотопом ^{13}C .

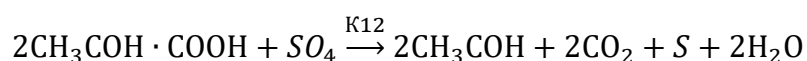
1. Декарбоксилирование органических кислот:



K_{12} и K_{13} – константы скорости химических реакций. Так как K_{12} выше, чем K_{13} , то содержание ^{12}C в образующемся углекислом газе больше, чем в исходном веществе. Кинетический изотопный эффект для различных реакций карбоксилирования в среднем близок к отношению $\frac{K_{12}}{K_{13}} = 1,030$, что соответствует $(\delta^{13}\text{C}_{\text{высв. CO}_2} - \delta^{13}\text{C}_{\text{исх. ОВ}}) = 3\%$ (Bigeleisen J., 1952; Галимов Э.М., 1981).

В процессе декарбонатизации при термическом разложении карбонатов выделяющийся CO_2 обогащается тяжёлыми изотопами ^{13}C и ^{18}O , а в оставшемся карбонате накапливаются лёгкие изотопы ^{12}C и ^{16}O . Таким образом, в отличие от разложения органического вещества, при декарбонатизации наблюдается обратное распределение изотопов. В результате кинетического изотопного фракционирования в зонах контактового метаморфизма возможно формирование карбонатных пород с значениями изотопного состава, обогащенными легкими изотопами.

2. Микробиологическое окисление приводит к выделению CO_2 , обогащенного ^{13}C , так как бактерии препятствуют преимущественному выделению $^{12}\text{CO}_2$. Так, при расщеплении карбоксильной группы сульфаторедуцирующими бактериями:



Изотопный эффект ($\frac{K_{12}}{K_{13}} = 1,005$) значительно меньше, чем в реакциях декарбоксилирования (Галимов Э.М., 1981).

3. Метановое брожение. В процессе ферментации органического вещества метан обогащается лёгким изотопом ^{12}C по сравнению с исходным углеродом, при этом изотопное обогащение может достигать 9,4‰. Однако с повышением температуры и увеличением продолжительности реакции степень обогащения метана ^{12}C постепенно снижается, что, вероятно, связано не только с биологическим кинетическим эффектом, но и с изотопным обменом между продуктами реакции. Термодинамический изотопный эффект способствует накоплению ^{12}C в метане в системе обмена $\text{CO}_2\text{--CH}_4$.

Кроме того, обогащение лёгким изотопом углерода в осадках может быть обусловлено селективным разложением органического вещества. Ранее было показано, что изотопное распределение фракций в различных компонентах растений различается: липиды характеризуются повышенным содержанием ^{12}C , а белки — пониженным. Поскольку липидо-липоидные компоненты обладают большей устойчивостью к разложению, их концентрация в осадке возрастает, что приводит к увеличению содержания лёгкого изотопа углерода (Галимов Э.М., 1981).

В последнее время изотопные исследования применяются для идентификации вторичных изменений, которые происходят при взаимодействии органического вещества с гидротермальными флюидами. В результате обмена летучими компонентами между гидросферой и литосферой в органическом веществе и в породе происходят значительные изменения изотопно-геохимического состава, которые могут быть зафиксированы и интерпретированы совместно с другими геологическими данными (Beinlich A. et al., 2020; Lister C., 1972; Wheat C. и др., 2004).

В отличие от газов, миграция нефти практически не влияет на её изотопный состав, поскольку нефть представляет собой смесь высокомолекулярных углеводородов с незначительными относительными различиями в массе изотопных молекул, а связанные с ними изотопные эффекты не превышают 5‰.

Таким образом, исследование влияния постседиментационных процессов, отражающихся на изотопном составе лёгких элементов в породах и флюидах, позволяет определять исходный состав органического вещества и условия его осадконакопления, а обобщение этих данных даёт возможность создавать интегрированные флюидодинамические модели.

1.4 Флюидодинамические реконструкции с помощью изотопного анализа

Одними из основных направлений использования изотопных маркеров для решения задач в нефтегазовой геологии является типизация органического вещества, определение генетической связи и единого источника разных форм органического углерода в породах осадочного чехла (Dias R. et al., 2002; Franks S. et al., 2001; Tocqué E. et al., 2005).

Диагностику изотопов используют для выявления процессов, протекающих в углеводородной системе, определения генетической связи углеводородного флюида и органического вещества, из которого он образовался, а также устанавливают связи между залежами углеводородов на месторождении. С помощью методов изотопной геохимии определяют источники углеводородов и пути их миграции. Подобные изотопные характеристики углеводородов из разных нефтегазоносных комплексов позволяют предположить единый источник их образования. Напротив, разные характеристики изотопного состава флюидов в одной залежи, могут свидетельствовать об их разной генетической природе. Применение изотопно-геохимических исследований требует разработки чётких критериев, так как каждый метод имеет свои ограничения, которые необходимо учитывать при анализе.

При комплексном изучении геологических объектов, пригодных для поисково-разведочных работ на нефть и газ, необходимо собрать в единую систему все разномасштабные данные и выстроить цельную картину формирования залежи, доказанной или прогнозной, согласно последовательности решения задач геологоразведочных работ. Необходимо увязать все данные разного масштаба, от микроуровня до макроуровня, характеризующие объект нефтегазоносности. На геологическую основу возможно использовать комплексный геохимический анализ флюидов с привлечением изотопного и биомаркерного методов, который позволяет прогнозировать связь между разновозрастными комплексами и проводить оценку перераспределения углеводородов с течением времени при многоэтапном формировании залежей за счёт многократной миграции по разломам. Для однозначной трактовки изотопно-геохимических данных необходимо их интерпретировать в комплексе с результатами других геологических и геофизических методов. Установление связей между нефтематеринской толщей (НМТ) и углеводородами, а также связей флюидов между разновозрастными комплексами позволяет создать адекватную флюидодинамическую модель изучаемого участка и использовать полученные закономерности при проведении бассейнового моделирования. Также знание о переформировании и перетоках флюидов между залежами может помочь при создании модели истории формирования региона и его основных структурных перестройках.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА АНАЛИЗА ИЗОТОПНОГО СОСТАВА УГЛЕРОДА И КИСЛОРОДА²

Процедура выбора пригодных образцов и их подготовки для анализа является одним из наиболее важных этапов изотопно-геохимических исследований. Пробоподготовка образцов на определение изотопного состава углерода и кислорода включает предварительную обработку в геохимической лаборатории и приготовление проб для введения в масс-спектрометр. Характер пробоподготовки определяется целью дальнейшего исследования. В работе использована стандартная методика пробоподготовки, не приводящая к изотопному фракционированию углерода (Галимов Э.М., 1986). Изотопный состав углерода и кислорода определялся в лаборатории стабильных изотопов кафедры геологии и геохимии горючих ископаемых Геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

2.1 Исследования изотопного состава углерода и кислорода в карбонатных породах

2.1.1 Методика изотопного анализа карбонатных пород

Изотопный анализ кислорода и углерода во всех образцах был проведён классическим методом разложения в ортофосфорной кислоте (McCrea J., 1950). Измерение изотопного состава углерода ($\delta^{13}\text{C}$) было выполнено методом масс-спектрометрии в постоянном потоке гелия (CF-IRMS) на масс-спектрометре Delta V Advantage Thermo Finnigan Scientific, сопряжённом с периферийным устройством GasBench II и автосэмплером PAL. Ознакомиться с принципом работы GasBench II можно в работах (Torres M. et al., 2005; Yang L. et al., 2012). Пробы для изотопных исследований отбирались точно из каждой выделяемой разности. В зависимости от количества карбонатного материала навеска берётся от 100 до 500 мкг. Проба подвергалась обработке 105% полифосфорной кислотой на линии пробоподготовки GasBench II, подключённой непосредственно к масс-спектрометру. Углекислый газ, выделившийся в результате реакции карбоната с кислотой, поступал в камеру масс-спектрометра, где в нём анализировался изотопный состав углерода и кислорода. Для расчёта изотопного состава углерода и

² При подготовке данного раздела диссертации автором использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

1. **Краснова Е. А.** Изотопно-геохимические особенности распределения газообразных углеводородов в разрезе баженовской свиты (южная часть Западной Сибири) / Е. А. Краснова, А. Ю. Юрченко, А. Г. Калмыков, М. М. Фомина // Георесурсы. – 2019. – Т. 21. – № 2. – С. 153-158. doi:10.15372/gig2020139 (0,6 п.л., авторский вклад 60%). Импакт фактор JIF: 0,5

кислорода анализируемых образцов использовался стандартный газ CO_2 известного изотопного состава. Для карбонатов изотопные значения углерода ($\delta^{13}\text{C}$) определялись относительно VPDB. VPDB – аналог PDB. Изотопные значения кислорода ($\delta^{18}\text{O}$) определялись относительно VSMOW – стандарт средней океанической воды (‰). Точность измерений контролировалась по международным стандартам NBS-18 и NBS-19 с известными значениями $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$. Каждый образец анализировался дважды. Воспроизводимость результатов анализа, включая полный цикл пробоподготовки образцов, не выходила в среднем за пределы $\pm 0,2\text{‰}$.

2.1.2 Контроль качества данных и отбраковка результатов

При контроле качества данных учитывалось, что в процессе постседиментационных преобразований происходит смещение изотопного состава карбонатных пород от первичного изотопного состава морской воды. Постседиментационные преобразования осложняют палеоэкологическую и палеоклиматическую интерпретацию. Поэтому важно оценивать степень сохранности используемого материала образцов. Обоснованно предположить, что все анализируемые карбонатные образцы подвергаются той или иной степени химической трансформации вследствие рекристаллизации, доломитизации или иных диагенетических процессов. Диагенез с участием метеорной воды обычно приводит к обеднению значений $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$, что часто вызывает корреляцию между этими двумя изотопными соотношениями в изменённых образцах, которые, как правило, обеднены по углероду-13 и кислороду-18 (Brand U. et al., 1981; Nelson C. et al., 1996).

Контроль степени сохранности первичного карбонатного материала осуществлялся с использованием нескольких независимых маркеров:

1. Хорошая сохранность стенок раковин карбонатных фораминифер должна подтверждаться микроскопическими исследованиями образцов пород.
2. Отсутствие корреляции изотопных параметров кислорода и углерода указывает на первичность карбонатного материала.
3. Взаимосвязь между различными компонентами химического состава пород, установленная с помощью комплексного геохимического анализа, включающего рентгеноспектральный флуоресцентный анализ с построением корреляционной матрицы химических элементов и оксидов.
4. Корреляция значений изотопного состава кислорода изотопным характеристикам морской воды соответствующего стратиграфического интервала.

Пример применения приведённых критериев отбраковки данных представлен на Рис. 13. Серым цветом отображены все полученные результаты, а зелёным — выборка достоверных данных. Значительный разброс значений обусловлен наложенными диагенетическими преобразованиями, что при отсутствии отбора может привести к ошибочной интерпретации изотопных данных.

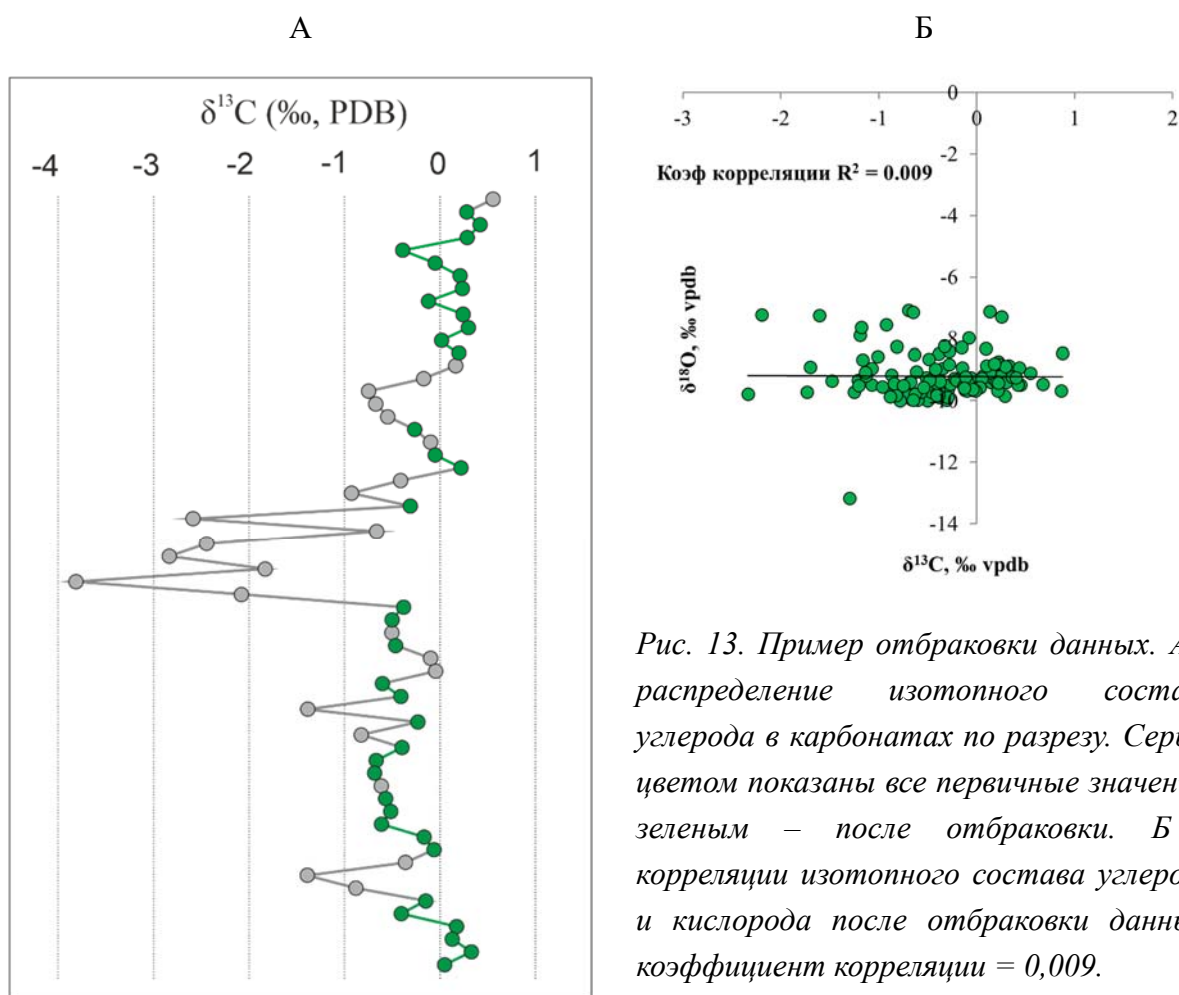


Рис. 13. Пример отбраковки данных. А – распределение изотопного состава углерода в карбонатах по разрезу. Серым цветом показаны все первичные значения, зеленым – после отбраковки. Б – корреляции изотопного состава углерода и кислорода после отбраковки данных, коэффициент корреляции = 0,009.

2.1.3 Расчёт палеотемператур

Методика палеотемпературных реконструкций, разработанная Г. Юри на основе изучения изотопного состава кислорода в карбонатах, базируется на различии изотопного состава кислорода между карбонатом кальция и водой при равновесном осаждении, обусловленном температурозависимым изотопным обменом (Фор Г., 1989; Urey Н., 1948). Вариации изотопного состава углерода в карбонатном минерале отражают изменения изотопного состава суммарной растворенной углекислоты в воде (Anderson T.F. и др., 1983; Галимов Э.М., 1986; Фор Г., 1989).

Палеотемпературные расчёты выполнялись с использованием модифицированного уравнения Эпштейна (Epstein S. et al., 1953) с температурными коэффициентами, определёнными для условий лабораторного неорганического осаждения кальцита (Kim S.-T. et al., 1997). Коэффициент фракционирования изотопов в системе кальцит-вода при 25°C составляет 1,0286 (O'Neil J. et al., 1975). Коэффициент фракционирования изотопов зависит от температуры, поэтому изотопный состав кислорода в кальците, находящемся в равновесии с водой, также определяется температурой воды.

Для расчётов применялась следующая формула:

$$1000\ln\alpha (\text{Calcite-H}_2\text{O}) = 18,03 \times (10^3T - 1) - 32,42,$$

где α – коэффициент фракционирования, T – абсолютная температура (K).

В работах (Miller K. et al., 1985; Зубаков В.А., 1990) была получена кислородно-изотопная характеристика по раковинам бентосных фораминифер из керна скважин глубоководного бурения в Атлантическом океане. Изотопные характеристики эоценовых разновидностей соответствовали -1‰, что было учтено при расчёте температур для данного периода. Для турон-коньякских отложений при реконструкции палеотемператур учитывалось стандартное значение $\delta^{18}\text{Ow} = -1‰$, установленное для позднего мела в условиях высоких широт, свободных от оледенения (Shackleton N. et al., 1975).

2.2 Исследования изотопного состава углерода в органическом веществе

Изотопные исследования органического вещества включали комплексное изучение нефтей и битумоидов пород с применением изотопно-молекулярного подхода. Под битумоидом в настоящей работе, так же как в монографии Б. Тиссо и Д. Вельте (Tissot B.P. et al., 1984), понимается фракция органического вещества, извлекаемая из породы органическими растворителями.

Методология базируется на фундаментальной закономерности биологического фракционирования изотопов, описанной Э.М. Галимовым (Галимов Э.М., 1981). Данный подход позволяет реконструировать генезис и условия формирования органического вещества по его изотопно-молекулярным характеристикам. Существует два распространённых метода определения изотопного состава углерода в образце. Можно измерять либо общий изотопный состав углерода в образце, либо изотопный состав каждого отдельного соединения в смеси. Принцип определения в обоих случаях схож: каждый метод требует полного сжигания образца, независимо от его происхождения, с последующим превращением в CO_2 и воду.

Экстракция битумоида из породы проводилась в аппарате Сокслета, согласно международному стандарту D5369-93, с последующим разделением битумоидов на аналитические группы: масла, смолы, асфальтены, выделением метаново-нафтенной и ароматической фракций. В качестве растворителя для селективного извлечения битумоидов использовался неполярный гексан и полярные хлороформ и спиртобензол (соотношение 1:1).

2.2.1 Методика изотопного анализа нефтей, битумоида и органического вещества

Измерения $\delta^{13}\text{C}$ битумоидов и их фракций пород выполнялись с использованием изотопного масс-спектрометра Delta V Advantage (Thermo Fisher Scientific), сопряжённого с элементным анализатором «Flash EA 1112». Фракции нефтей и/или битумоидов растворялись в нормальном гексане. Количество растворителя и объём пробы определялись в зависимости от концентрации вещества в анализируемой фракции.

Сначала проба нефтей и/или битумоидов сжигалась в окислительно-восстановительном реакторе элементного анализатора при температуре 1000°C . В качестве окислителя использовался оксид хрома, восстановителя – восстановленная медь, катализатора – посеребрённый оксид кобальта. Через интерфейс ConFlo проба поступала в камеру масс-спектрометра, где измеряется изотопный состав углерода ($\delta^{13}\text{C}$), полученного

в результате сжигания углекислого газа. В качестве стандартного образца использовался международный стандартный образец масла IAEA NBS-22.

Инструментальная погрешность полученного таким образом результата не превышала $\pm 0,05\%$. Точность анализа в основном зависит от пробоподготовки. Сходимость $\delta^{13}\text{C}$ между параллельными измерениями в среднем не выходила за пределы $\pm 0,15\%$. Изотопные отношения приведены в промилле (‰) относительно стандарта VPDB.

2.2.2 Контроль качества данных и отбраковка результатов

С целью характеристики изотопного состава автохтонного битумоида необходимо учитывать механизмы влияния вторичных факторов, которые приводят к фракционированию изотопов в системе. Для обеспечения достоверности полученных результатов была разработана и применена многоуровневая система отбраковки образцов, учитывающая возможное влияние вторичных процессов на изотопный состав углерода. На основании применённых критериев образцы, претерпевшие значительные вторичные преобразования, отбраковывались.

Критерии отбраковки образцов включали следующие положения:

1. Оценка влияния вторичных процессов на изотопный состав битумоидов осуществляется путём изучения корреляционной взаимосвязи изотопного состава углерода его фракций, смолистой и асфальтеновой (Рис. 14). Поскольку асфальтены представляют собой продукт конденсации углеводородных структур, присущих смолам, между ними существует тесная корреляционная связь. Коэффициент корреляции изотопного состава углерода смол и асфальтенов должен составлять 0,7 и выше, что свидетельствует об отсутствии значительных изменений в их структурном и элементном составе и указывает на их генетическое единство (Галимов Э.М., 1973).

2. Утяжеление изотопного состава углерода в ароматической фракции битумоида по сравнению с насыщенной фракцией свидетельствует о незначительных отклонениях в изотопном составе исследуемого вещества и исходном биологическом материале, отражая типичный биологический тренд (Галимов Э.М., 1986).

3. При различии гексанового и хлороформенного экстрактов битумоидов менее 1‰ можно сделать заключение об отсутствии миграционных флюидов в образце.

Для выполнения данной работы было проанализировано более 400 образцов экстрагированного битумоида, разделенных на аналитические группы. Образцы, не

соответствующие представленным критериям, были исключены из дальнейшего анализа. В итоговой выборке было использовано 220 образцов битумоидов.

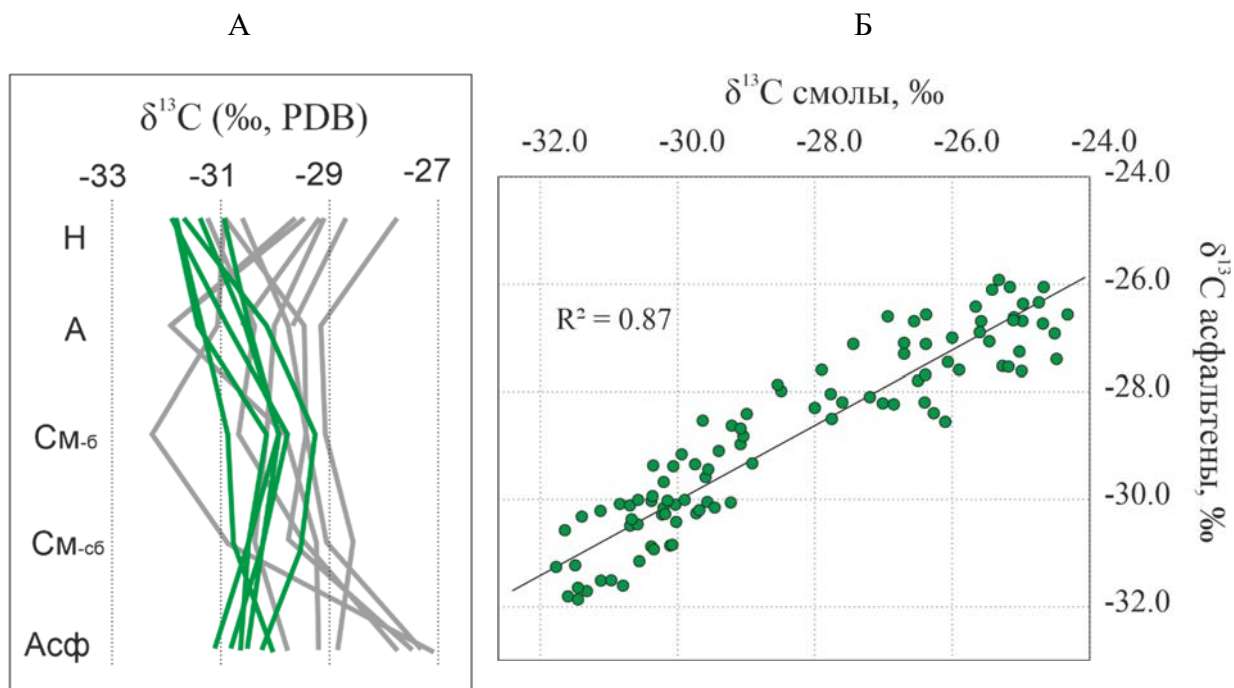


Рис. 14. Пример отбраковки данных. А – распределение изотопного состава углерода в Разнополярных фракциях битумоида. Серым цветом показаны все первичные значения, зеленым – после отбраковки. Буквами обозначены фракции: Н – насыщенная, А – ароматическая, СМ-б – смолистая (бензольная), СМ-сб – смолистая (спирто-бензольная), Асф – асфальтены. Б - пример корреляции изотопного состава смол и асфальтенов после отбраковки данных, коэффициент корреляции = 0,87.

2.3 Исследования изотопного состава углерода углеводородных компонентов газа

2.3.1 Методика изотопного анализа газа

Изотопный состав углерода ($\delta^{13}\text{C}$) измерялся на масс-спектрометре изотопных отношений Delta V Advantage (Finnigan, Бремен, Германия) с пробоподготовкой на линии GC Isolink, включающей газовый хроматограф Trace GC Ultra и приставку Isolink с окислительным реактором. Проба газа закалывалась в газовый хроматограф объемом 0,1 мл. Разделение компонентов газа осуществлялось на колонке CP-PoraPLOT (27,5м x 0,32мм, 10мкм) в потоке газа-носителя гелия. Для определения изотопного состава углерода в метане и углекислоты использовалась постоянная температура колонки – 40°C. Для определения изотопного состава углерода гомологов метана температура в ходе измерения изменялась от 35°C до 180°C с шагом 5°C в минуту. Из колонки хроматографа проба попадала в окислительный реактор (никелевая трубка, заполненная медной и никелевой проволокой, периодически регенерируемая в потоке кислорода), нагретый до 1030°C, где компоненты газа окислялись до углекислого газа. Через интерфейс ConFlo IV проба поступала в камеру масс-спектрометра, где анализировался изотопный состав углерода ($\delta^{13}\text{C}$). Изотопный состав углерода метана и его гомологов выражается в‰ относительно VPDB. Был определен изотопный состав метана и его гомологов до C5. Воспроизводимость результатов анализа, включая полный цикл пробоподготовки образцов, не выходит в среднем за пределы $\pm 0,2\text{‰}$.

2.3.2 Методика отбора проб газа

Отбор газовых проб осуществлялся из двух принципиально различных источников:

- **Из закрытых туб с керном, хранившихся в вертикальном положении.** В рамках работы предложена новая методика отбора газа для исследования изотопного состава углерода углеводородных компонентов. Пробы газа отбирались из верхней и нижней частей каждой тубы (Рис. 15). Такой подход позволяет проводить корреляцию изотопного и компонентного состава газа с литологией разреза, что существенно повышает детальность интерпретации. Отсутствие следов контаминации определялось по однородности изотопного состава по всей длине тубы.

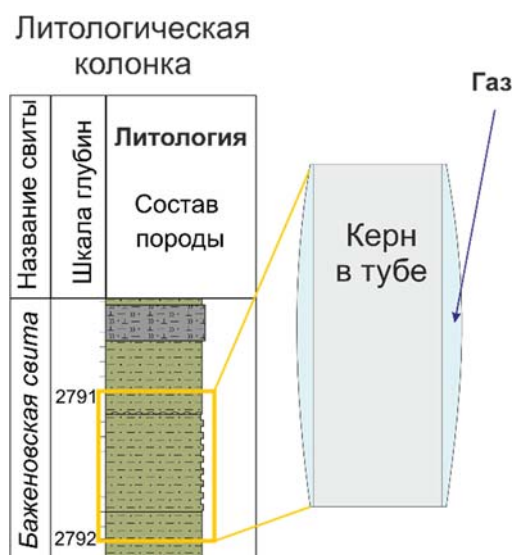


Рис. 15. Методика отбора проб газа из закрытых туб с керном.

- **Отбор газа в заколонном и межколонном пространстве скважин.** Отбор заколонных газопроявлений осложняется их кратковременным характером. Такие проявления фиксируются преимущественно в периоды активного таяния снежного покрова или обильных осадков (весной и осенью), когда в приустьевых воронках, формирующихся в непосредственной близости от устья скважины, наблюдается выход газа на поверхность. В эти моменты производился оперативный отбор газовых проб для дальнейшего анализа.
- **В местах активных газовыделений в прибрежных условиях.** Для мониторинга межсезонных и суточных вариаций изотопного и компонентного составов пузырькового газа пробы отбирались непосредственно над точкой активных газовыделений с использованием маломерного плавсредства и дайверов. Место отбора приурочивалось к характерному рельефу дна, что обеспечивало установку приборов строго в одном и том же месте на протяжении всех сезонов.

2.3.3 Контроль качества данных и отбраковка результатов

Для повышения достоверности результатов каждая проба газа отбиралась в двух экземплярах, после чего проводился анализ изотопного состава углерода. Полученные значения сверялись между собой; при расхождении менее 1‰ принималось среднее значение.

При отборе газа из туб дополнительно, с целью оценки репрезентативности, был проведён детальный сравнительный анализ изотопных характеристик проб. Среди отобранных образцов встречались газы с практически идентичными значениями изотопного состава углерода, что свидетельствует о полном совпадении изотопного состава газов в верхней и нижней частях разреза (тубы 2 и 10, Рис. 16А).

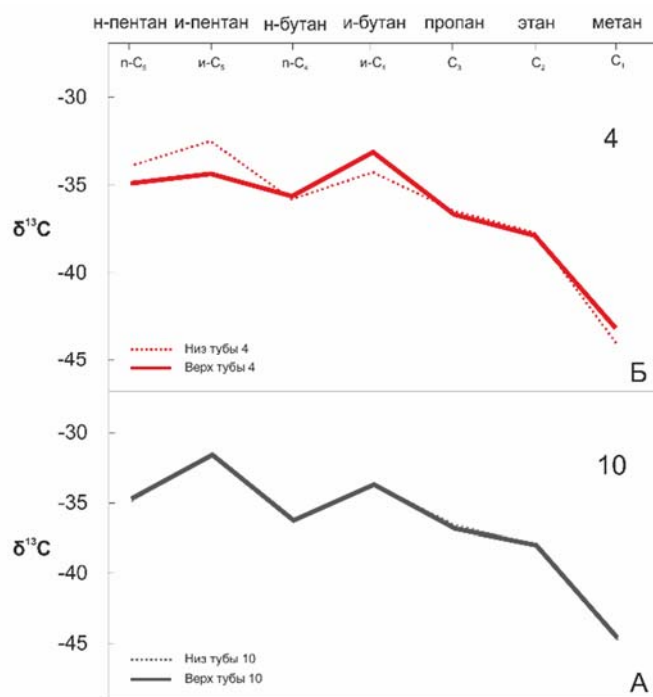


Рис. 16. Сравнительный анализ изотопных характеристик газовой смеси, отобранных из разных частей разреза скважины 3: А-туба 4, Б-туба 10.

В ряде случаев наблюдалось выраженное изотопное фракционирование между верхней и нижней частями тубы (туба 4, Рис. 16Б). Эти различия, вероятно, обусловлены изотопно-обменными реакциями между газовой смесью и буровым раствором. Для последующей интерпретации использовались данные по пробам из верхних частей туб, которые в наименьшей степени подвергались контаминации.

2.4 Использование изотопных маркеров для решения разноплановых задач на разных этапах геологоразведочных работ.

На разных этапах геологоразведочных работ ключевой задачей является непрерывное уточнение и верификация прогностических моделей поисковых объектов и месторождений углеводородов. Эффективное решение этой задачи требует всестороннего анализа параметров, определяющих функционирование и эволюцию углеводородной системы в осадочном бассейне. Изотопные исследования органического вещества, породы и флюида в настоящий момент широко используется для определения нефтегазоносности, типизации органического вещества и миграции углеводородных флюидов. Однако изотопные маркеры также могут применяться для более широкого круга задач. В работе предлагается расширить спектр решаемых задач за счет применения изотопных маркеров породы и органического вещества в качестве дополнительного аналитического инструмента на разных этапах геологоразведки. Предлагаемый подход обеспечит существенное

повышение детальности получаемых результатов, что имеет критическое значение для решения ряда геологоразведочных задач.

Региональный этап ГРП. На региональном этапе геологоразведочных работ основной задачей является изучение закономерностей геологического строения осадочных бассейнов и отдельных литолого-стратиграфических комплексов для выбора перспективных нефтегазоносных интервалов (Поляков А.А. и др., 2023).

В рамках этого этапа изотопные маркеры могут быть использованы в качестве дополнительного инструмента для литостратиграфической корреляции и стратификации опорных разрезов (Рис. 17). Применение изотопной геохимии следует осуществлять в комплексе с литолого-геохимической, фаунистической и магнито-стратиграфической характеристикой разреза. Выделение реперных стратиграфических горизонтов на основе изотопных маркеров (Рис. 18) возможно только при строгом контроле степени сохранности первичного карбонатного материала.

Область применения	Задачи ГРП	Методы					Результат
		Геофизические	Геологические	Геохимические	Гидро-геологические	Инженерно-промышленные	
Выявление структурного плана бассейна	Определение типа бассейна и местоположения объекта исследований в региональном геологическом плане						Геологические характеристики объекта для выделения базовых критериев НГБ
	Анализ современного структурного плана региона						
	Региональное тектоническое районирование						
	Современные геодинамические обстановки						
Литолого-стратиграфическое расчленение разреза	Стратификация опорных разрезов (скважин, обнажений)						
	Выделение сейсмо-стратиграфических комплексов и региональных несогласий						
Тектонические реконструкции	Выделение крупных трансгрессивно-регрессивных циклов (крупная чистая цикличность разреза)						
	Оценка скорости тектонических движений и расчет мощности эродированных отложений						
	Реконструкция палеоструктурного плана						
Описание истории развития бассейна	Реконструкция термической истории развития бассейна						
	Палеогеографические реконструкции. Реконструкция обстановок осадконакопления						
	Выделение этапов геологического развития						
Определение нефтегазоносности	Лито-фациальные комплексы отложений						
	НГК. Выделение региональных нефтегазоносных комплексов						Базовые критерии нефтегазоносности
	НГМТ. Выделение НГМТ и очага нефтегазообразования. Количество сгенерированных УВ						
	Коллектор. Выделение интервалов развития коллекторов						
	Флюидоупор. Выделение региональных флюидоупоров						
	Ловушка. Определение основных типов ловушек региона исследований. Условия формирования ловушек						
	Моделирование процессов формирования УВ (время их образования) и выделение зон нефтегазоаккумуляции. Прогноз фазового состава УВ.						
	Выбор зон (объектов), перспективных на поиски УВ. Оценка прогнозных ресурсов категорий Д1 и частично Д2						
Оценка ресурсов							

Рис. 17. Задачи и области применения регионального этапа ГРП (Поляков А.А. и др., 2023).

Такой контроль выполняется с помощью независимых параметров (см. раздел 2.1.1). При отсутствии диагенетических преобразований определяется изотопный состав углерода и кислорода в карбонатном материале по стандартной методике, описанной выше. Интерпретация полученных данных основана на анализе изотопных экскурсов, которые отражают колебание концентрации углекислоты в системе «литосфера-атмосфера-гидросфера».

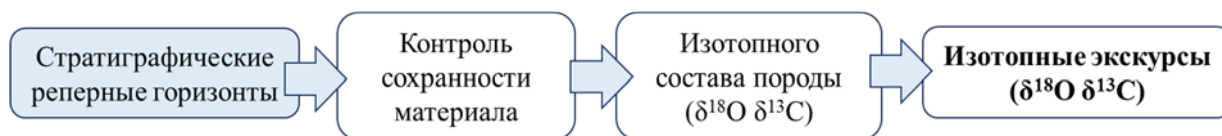


Рис. 18. Схема методического подхода анализа изотопных маркеров для стратификации разреза.

Поисково-оценочный этап ГРП. Основная цель поисково-оценочного этапа ГРП — обнаружение новых месторождений или залежей УВ на уже открытых месторождениях (Поляков А.А. и др., 2023). На этом этапе изотопные маркеры могут быть эффективно применены для литостратиграфического расчленения разреза, а также для детального анализа цикличности и выделения трансгрессивно-регрессивных циклов осадконакопления (Рис. 19).

Изотопные исследования органического вещества и флюида в совокупности с другими геохимическими исследованиями (такие как физико-химический, биомаркерный и другие анализы) на данном этапе ГРП широко используется для определения и типизации нефтематеринской толщи, состава и свойств органического вещества и миграции углеводородных флюидов. Вовлечение изотопных маркеров также возможно для уточнения условий осадконакопления, при котором приходило захоранивание органического вещества. Изотопные маркеры углерода органического вещества варьируют в зависимости от типа органического вещества и могут косвенно указывать на тип отложений и условия их формирования.

Область применения	Задачи УРР	Методы					Результат
		Геофизические	Геологические	Геохимические	Гидро-геологические	Инженерно-промышленные	
Литолого-стратиграфическое расчленение разреза	Литолого-стратиграфическая корреляция разрезов и зональный сиквенс-стратиграфический анализ. Выделение мелких трансгрессивно-регрессивных циклов (анализ тонкой цикличности разреза)						Геологические характеристики объекта
Определение обстановок осадконакопления	Анализ литофаций. Выделение литотипов и их гнезис						
Выявление структуры ловушки и тектонические реконструкции ЗНГН	Определение местоположения ловушки для поисково-разведочного бурения в региональном плане НГБ, ЗНГН						Базовые критерии нефтегазоносности
	Определение структурного плана и типа ловушки						
	Выявление этапов (времени) формирования ловушки						
Моделирование процессов миграции УВ от очага к залежи.	Установление роли наложенных процессов зонального уровня в изменении геометрии ловушки и разрушения залежи						
	НГМТ. Определение наличия (содержания), состав и свойства ОВ. Катагенетическая зрелость/преобразованность ОВ и пород						
	Флюид. Определение состава, свойств и генезиса УВ, их связи по разрезу и площади. Связь ОВ-флюид						
	Определение количества и типов УВ, заполнивших ловушку						
	Определение состава и свойств пластовой воды в ЗНГН						
Создание концептуальной геологической модели месторождения (залежи)	Порода коллектор. Выделение пород-коллекторов. Анализ фильтрационно-емкостных свойств. Анализ вторичных изменений в породах. Структура пустотного пространства и матрицы породы.						
	Выделение флюидопоров. Анализ фильтрационных свойств.						
	Определение размера залежи. Прогноз положения зон контактов (ВНК, ГНК, ГВК)						
Оценка запасов	Оценка запасов объекта в сумме категорий категории C1 и C2						

Рис. 19. Задачи и области применения поисково-оценочного этапа ГРП (Поляков А.А. и др., 2023).

В рамках этого исследования первым этапом осуществляется экстракция органического вещества из породы (получение битумоида) и его разделение на аналитические группы по полярности (Рис. 20).

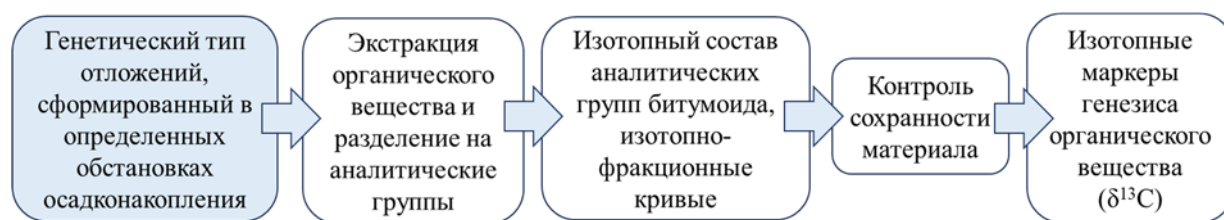


Рис. 20. Схема методического подхода анализа изотопных маркеров для анализа трансгрессивных-регрессивных циклов осадконакопления в разрезе.

Далее проводится изотопный анализ углерода всех аналитических фракций с обязательным контролем наложенных вторичных процессов (см. раздел "2.2.1"). При отсутствии следов вторичных изменений интерпретация полученных данных основывается на анализе изотопно-фракционных кривых, отражающих изменение типа исходного органического вещества и, как следствие, смену условий осадконакопления.

Разведочный этап ГРП. На разведочном этапе геологоразведочных работ основной задачей является детальное изучение характеристик месторождений и залежей для выбора оптимальной технологии их разработки (Поляков А.А. и др., 2023). На данном этапе обобщаются результаты изотопно-геохимических исследований, полученные на региональном и поисково-оценочном этапах ГРП, и интегрируются в единую флюидодинамическую модель. Вовлечение результатов изотопных исследований породы, органического вещества и флюидов в моделирование аккумуляции и постаккумуляционных процессов в залежи значительно повышает достоверность получаемых флюидодинамических моделей (Рис. 21). Это обеспечивает более точное понимание эволюции УВ-системы в конкретной залежи, что способствует оптимизации стратегий разработки.

Последовательность и методика построения флюидодинамической модели приведена и отработана на едином объекте на примере групп месторождений Красноленинского свода.

Область применения	Задачи ГРП	Методы					Результат
		Геофизические	Геологические	Геохимические	Гидро-геологическое	Инженерно-промышленные	
Уточнение структурного плана ловушки	Уточнение геологического строения ловушки						Геологические характеристики объекта
Детализация обстановок осадконакопления	Анализ литофаций и уточнение их границ распространения						
Создание первичной геологической модели месторождения	Уточнение положения контуров залежи. Уточнение положения зон контактов (ВНК, ГНК, ГВК)						Базовые критерии нефтегазоносности
	Порода-Коллектор. Выявление изменений фильтрационно-емкостных свойств пород в пределах залежи в зависимости от генезиса литотипа пород						
	Порода-Коллектор. Определение влияния вторичных изменений на свойства коллектора в результате присутствия/движения в нём флюида (газ, нефть, вода)						
	Порода-Коллектор. Определение капиллярного давления. Флюидонасыщенности (степени насыщения). Смачиваемости пород						
	Флюидоупор. Определение фильтрационных свойств флюидоупора и изменение их в залежи						
Моделирование процессов аккумуляции УВ в залежи и постаккумуляционные процессы	Флюид. Установление фазового распределения УВ по составу и свойствам в залежи. Химическое окисление, биодеградация						
	Определение состава и свойств пластовой воды в залежи						
Создание прогнозной гидродинамической модели месторождения	Определение термобарических условий в залежи. Зоны АВПД/АНПД. Прогноз дебитов скважин						
	Определение механических свойств пород-коллекторов и флюидоупоров						
Переоценка запасов	Уточнение геологических и извлекаемых запасов залежей (продуктивных горизонтов) месторождений по категориям С1 и частично С2						

Рис. 21. Задачи и области применения разведочного этапа ГРП (Поляков А.А. и др., 2023).

2.4.1 Методика построения флюидодинамической модели

Для флюидодинамических реконструкций была отработана методика последовательности выполнения аналитических исследований, на основе которой осуществлялась интеграция, калибровка и верификация всех фактических данных и результатов в единую логическую схему (Рис. 22). Методика включает несколько этапов.

На первом этапе проводятся экспериментальные геохимические и гидрогеохимические исследования нефти и воды, формируются паспорта флюидов и определяются ключевые параметры для их систематизации. В рамках изотопно-фракционного подхода осуществляется характеристика битумоидов ($\delta^{13}\text{C}$): определение типа органического вещества и признаков вторичных преобразований. Аналогичный анализ проводится для углеводородных флюидов ($\delta^{13}\text{C}$) с целью определения типа исходного органического вещества, участвовавшего в генерации флюидов, оценки связи между углеводородами и органическим веществом, а также выявления признаков вторичных преобразований флюидов.

Важным элементом построения общей модели является характеристика изотопного состава воды ($\delta^{18}\text{O}$, DH), на основе которой совместно с геохимическими критериями проводится типизация флюидов по их генезису и степени вторичных преобразований. На следующем этапе по совокупности параметров оцениваются связь углеводородных флюидов с водоносными горизонтами для определения степени флюидодинамической связанности по разрезу месторождения. При этом учитывалась не только современная, но и

историческая флюидодинамическая связь между залежами, существовавшая ранее в процессе формирования месторождения.



Рис. 22. Флюидодинамические реконструкции. Методические подходы.

Для построения гидродинамических моделей месторождений необходимо проводить геохимические исследования углеводородов, органического вещества и вод различного генезиса (пластовых, для поддержания пластового давления, для гидроразрыва пласта). На основе анализа макро- и микроэлементного состава воды и нефти, изотопного состава и содержания редкоземельных элементов (РЗЭ) следует выделять гидрогеохимические группы флюидов. Эти группы лягут в основу определения гидродинамических связей в разновозрастных интервалах разреза и для прогноза зон с различным фазовым составом флюидов.

В структуре аналитических изотопно-геохимических исследований особое значение имеет оценка температурных режимов в ходе истории формирования нефтегазоносности. Оценка температур проводится на основе анализа геохимических характеристик углеводородных флюидов и воды, изотопного состава кислорода карбонатных пород, их минерального состава, а также анализа газо-жидкостных включений с применением расчетных геотермометров. После комплексного анализа вторичных процессов, повлиявших на изменение изотопного состава флюидов и пород, формируется итоговый прогноз флюидодинамической модели района исследований и строится единая модель миграции (Рис. 22).

Выводы к Главе 2

Главными результатами проведенных изотопных методических исследований являются следующими:

1. Процедура подготовки образцов определяется целями последующего исследования, а методика адаптируется в зависимости от специфики изучаемого объекта. Контроль качества данных и отбраковка недостоверных результатов являются необходимыми условиями для получения репрезентативных данных и предотвращения фракционирования или контаминации изотопного состава лёгких элементов (углерода и кислорода).

2. Разработанный метод анализа изотопного состава газовых проб, отобранных из туберна с точной стратиграфической привязкой, обеспечивает детальную типизацию источников газовых углеводородов и позволяет проводить их генетическую интерпретацию.

3. Интеграция изотопных методов исследования лёгких элементов с последовательным контролем качества данных существенно повышает достоверность результатов и расширяет возможности решения задач на всех этапах геологоразведочных работ.

Таким образом, можно сформулировать первое защищаемое положение. Изотопные маркеры углерода и кислорода являются индикаторами геологических событий и процессов формирования скоплений нефти и газа; критерии их взаимоотношения могут быть использованы для анализа геологических процессов и флюидодинамических связей как в разрезе осадочного чехла, так и на уровне отдельных месторождений, выступая дополнительным методом, подтверждающим результаты геолого-геофизических и геохимических исследований.

ГЛАВА 3. ИЗОТОПНЫЕ МАРКЕРЫ ДЛЯ СТРАТИФИКАЦИИ РАЗРЕЗОВ³

Механизмы формирования изотопных экскурсов в фанерозое различны, что обуславливает необходимость индивидуального подхода к их анализу для каждой геологической эпохи.

Изотопная запись углерода в палеозое в работе продемонстрирована на примере опорного разреза верхнекембрийских отложений р. Малой Чуи юга Сибирской платформы. Глобальные аноксические события, а также региональные границы смены палеогеографических обстановок осадконакопления были прослежены с помощью изотопных маркеров в мезо-кайнозойских осадочных толщах Крымско-Кавказского региона. По отдельным разрезам Крыма и Северо-Западного Кавказа была собрана коллекция карбонатных пород, последовательно описывающих разрезы верхнего мела и палеогена. Сеноман-туронские отложения исследовались в Крыму во врезе р. Бююк-Карасу; турон-коньякские отложения изучались на Северо-Западном Кавказе; пограничные мел-эоценовые отложения исследовались на Ак-Кая, а эоценовые отложения анализировались в

³ При подготовке данного раздела диссертации автором использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

1. Pavlov V. E. New Carbon-Isotope, Conodont, and Magnetostratigraphic Data from the Key Kulyumbe River Section (NW Siberia) and the Problem of Location of the Cambrian-Ordovician Boundary on the Siberian Platform / V. E. Pavlov, A. V. Dronov, T. Y. Tolmacheva, **E. A. Krasnova**, A. N. Larionov // Recent Research on Sedimentology, Stratigraphy, Paleontology, Geochemistry, Volcanology, Tectonics, and Petroleum Geology : in 2 vols. / publisher: Advances in Science, Technology & Innovation. – Springer, 2024. – Vol. 2. doi:10.1007/978-3-031-48758-3_12 (0,2 п.л., авторский вклад 25%).
2. Латыпова М. Р. Океаническое бескислородное событие (ОАЕ2) на границе сеномана и турона в разрезе р / М. Р. Латыпова, Л. Ф. Копаевич, А. Г. Калмыков, А.В. Гусев, **Е. А. Краснова** // Российский Государственный Геологоразведочный университет имени Серго Орджоникидзе – 2020. – Т. 1. – С. 134-137. ISBN: 978-5-6045456-1-4 (0,1 п.л., авторский вклад 25%).
3. Лыгина Е. А. Эоценовая сейсмичность и палеогеография Центрального Крыма / Е. А. Лыгина, Н. В. Правикова, Е. Р. Чижова, Т. Ю. Тверитинова, Е. В. Яковишина, А. М. Никишин, М. В. Коротаев, А. В. Тевелев, **Е. А. Краснова**, В. Л. Косоруков, Е. Н. Самарин // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. – 2022. – Т. 5. – С. 68-77. doi:10.33623/0579-9406-2022-5-68-77 (0,9 п.л., авторский вклад 20%). Импакт фактор РИНЦ: 0,301
4. Яковишина Е. В. Климатические флуктуации и условия седиментации турон-коньякских отложений Северо-Западного Кавказа / Е. В. Яковишина, С. И. Бордунов, Л. Ф. Копаевич, Д. А. Нетреба, **Е. А. Краснова** // Стратиграфия. Геологическая корреляция. – 2022а. – Т. 30. – № 3. – С. 41-61. doi:10.31857/S0869592X22030061 (1,6 п.л., авторский вклад 25%). Импакт фактор РИНЦ: 1,418
5. Яковишина Е. В. О границе туронского и коньякского ярусов Северо-Западного Кавказа / Е. В. Яковишина, С. И. Бордунов, Л. Ф. Копаевич, **Е. А. Краснова**, Д. А. Нетреба // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. – 2022б. – Т. 4. – С. 34-43. doi:10.3103/S0145875222050179 (0,7 п.л., авторский вклад 25%). Импакт фактор РИНЦ: 0,301

разрезах г. Сувлу-Кая в Крыму (Латыпова М.Р. и др., 2020; Лыгина Е.А. и др., 2022; Яковишина Е.В. и др., 2022a, 2022b).

3.1 Изотопный состав углерода и кислорода в палеозойских отложениях: на примере кембрийского разреза Восточной Сибири

Отложения позднекембрийского возраста широко распространены на юге и юго-востоке Сибирской платформы и представлены в основном породами верхоленской серии, которая в зависимости от региона делится на верхоленскую (Верхняя Лена, Верколена) свиту, ильгинскую свиту, хандинскую свиту и др. Свиты этого возраста (верхоленская, хандинская, ильгинская) завершают кембрийский этап развития осадочного чехла, начавшийся с широкомасштабной венд-раннекембрийской трансгрессии, приведшей к формированию огромного мелководного континентального бассейна, с преимущественно карбонатным режимом осадконакопления, который покрывал, практически, всю территорию Сибирской платформы.

3.1.1 Объект исследования и контроль сохранности материала

Изучаемый район относится к окраине Сибирской платформы и представляет собой наиболее северную часть Байкало-Патомского складчато-сдвигового пояса (Рис. 23А). Время завершающего складкообразования в регионе является предметом дискуссий (Зорин Ю.А. и др., 2009; Иванов А.И. и др., 1995), однако большинство исследователей склоняется к тому, что оно пришлось на интервал от среднего карбона до ранней перми (Shatsillo A.V. et al., 2014). Фаунистические остатки (трилобиты и конодонты) в разрезе встречаются редко, а детритовые цирконы однозначно указывают на его верхнекембрийский возраст (Gladkochub D.P. et al., 2022; Yadrenkina A.G. et al., 2010).

Основной разрез изучен на правом берегу р. Малая Чуя, примерно в 8 км выше места её впадения в р. Большая Чуя (Рис. 23 Б, В). Разрез включал: верхнюю часть верхоленской свиты (мощность ~ 105 м; красные, красно-бурые и зеленовато-серые алевролиты с известковыми прослоями); ильгинскую свиту (мощность ~ 165 м; чередование красных и красно-бурых известковистых алевролитов и сланцев с прослоями серого известняка); нижнюю часть устькутской свиты (мощность > 100 м; серые и светло-серые известняки и доломитизированные известняки с редкими прослоями серого песчаника). Всего было отобрано в стратиграфическом порядке 332 образца (с интервалом 1,5–2 м), из которых 192 было выбрано для анализа изотопного состава углерода и кислорода.

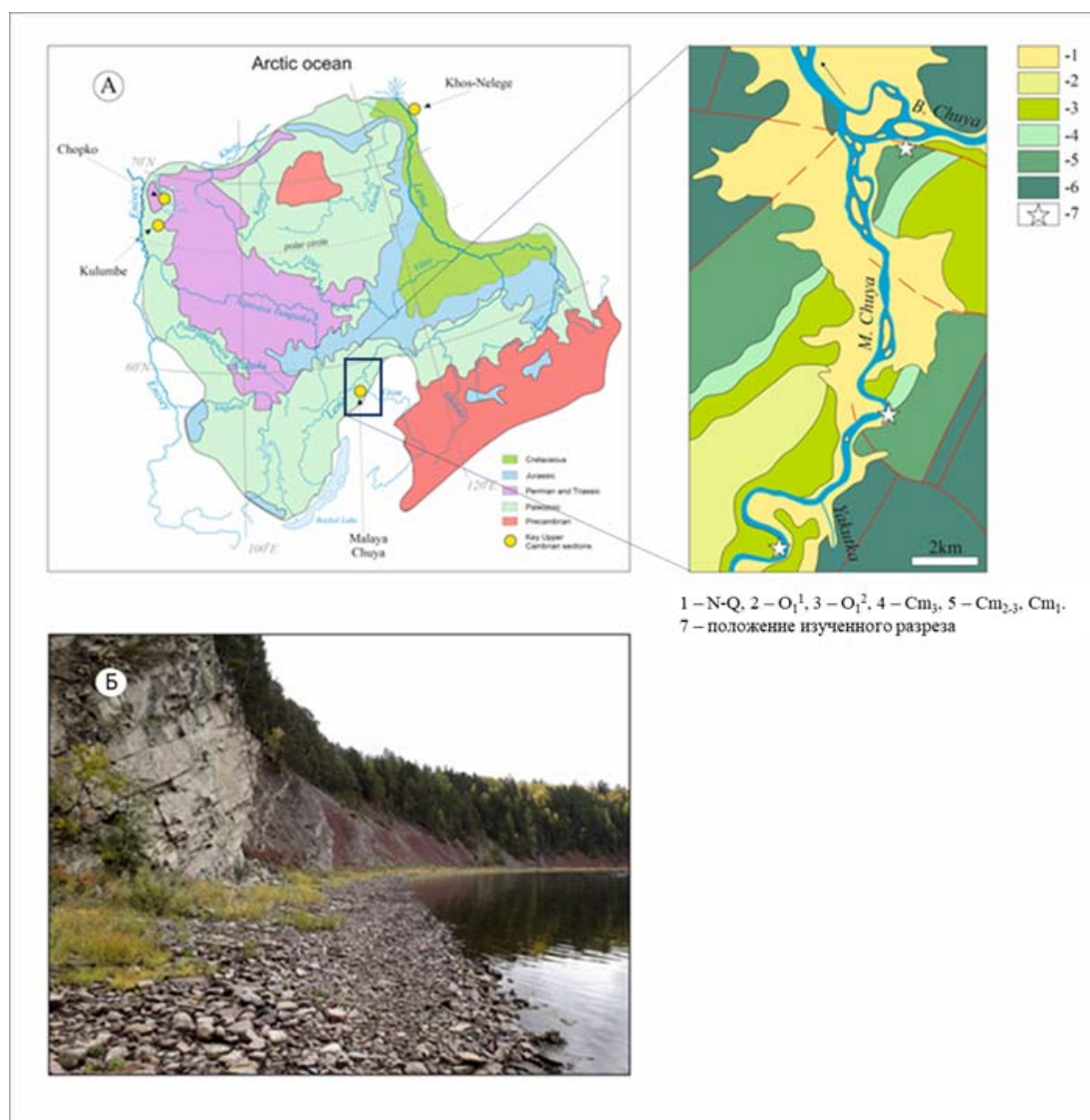


Рис. 23. Положение изученного разреза на: А – на геологической карте Восточной Сибири; Б – общий вид изученного обнажения кембрийских отложений (Pavlov V.E. et al., 2024).

Для контроля степени сохранности и отсутствия вторичных диагенетических преобразований исследуемого материала были учтены следующие особенности разреза:

- Для верхнекембрий-ордовикского карбонатного разреза критическим значением $\delta^{18}\text{O}$, позволяющим дифференцировать наименее изменённые и существенно преобразованные образцы, было принято -10,0‰, VPDB (Brand U. et al., 1981; Nelson C. et al., 1996). Этот пороговый уровень соответствует диапазону $\delta^{18}\text{O}$ от -11,1 до -8,2‰, VPDB, характерному для хорошо сохранившегося кальцита нижеордовикских брахиопод, отражающему первичный изотопный состав морской воды (глобальное среднее значение $\approx$ -9,3‰; Shields et al., 2003). В исследованной коллекции значения $\delta^{18}\text{O}$ преимущественно варьировали от -7 до -11‰, VPDB, хотя в отдельных образцах

достигали $-12\text{...}-13\text{‰}$, VPDB и ниже. Для минимизации возможных искажений, связанных с диагенетическими изменениями, из анализа были исключены все образцы с $\delta^{18}\text{O} < -10\text{‰}$, что позволило получить более чёткий $\delta^{13}\text{C}$ -профиль.

- Дополнительным аргументом в пользу хорошей сохранности материала служит отсутствие статистически значимой положительной корреляции между значениями $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ ($R^2 = 0,09$), что исключает существенное влияние процессов диагенетического преобразования и смещения изотопных характеристик.

3.1.2 Результаты изотопных исследований

Стратиграфический характер изменения значений $\delta^{13}\text{C}$ в изученном разрезе представлен на рисунке (Рис. 24). Основные особенности, которые можно наблюдать в этом профиле, являются два выраженных изотопных экскурса.

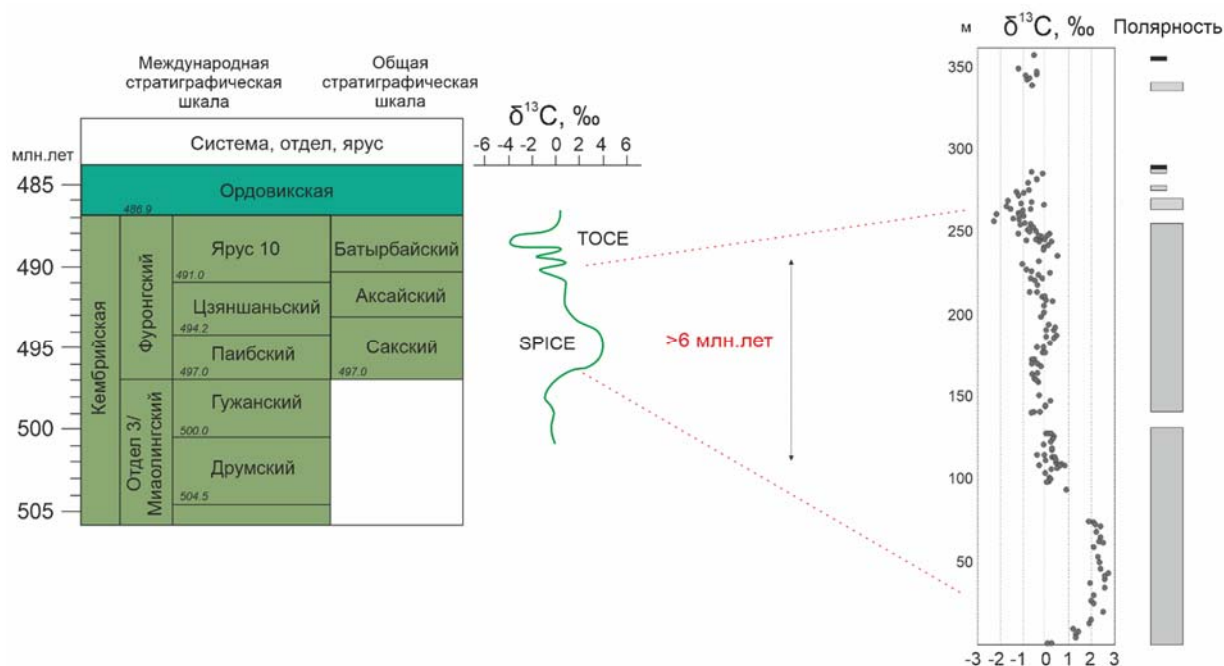


Рис. 24. Результаты изотопного анализа кислорода кембрийских отложений разреза правого берега р. Малая Чуя (Pavlov V.E. et al., 2024). Международная хроностратиграфическая шкала, и общая стратиграфическая (геохронологическая) шкала (Gradstein F. et al., 2020; Постановления Межведомственного стратиграфического комитета и его постоянных комиссий, 2019).

Первый представляет собой широкий положительный экскурс, начинающийся с самого основания разреза и характеризующийся относительно быстрым ростом значений $\delta^{13}\text{C}$ от $+0,1\text{--}+0,3\text{‰}$, VPDB у нижней границы исследованной последовательности до пикового значения около $+3\text{‰}$, VPDB на уровне примерно 42 м выше начала экскурса. Затем

значения постепенно уменьшаются до +2,9‰ на уровне около 75 м; после интервала примерно в 18 м (связанного с отсутствием карбонатов в данном стратиграфическом промежутке) наблюдается заключительный этап этого экскурса, где происходит падение значения $\delta^{13}\text{C}$ от +0,9 до +0,1–0,2‰, VPDB. В общей сложности этот положительный экскурс определяется по 30 образцам и охватывает примерно 90-метровый интервал нижней части изученного разреза. В верхней части верхоленской свиты и практически на всём протяжении илгинской свиты значения $\delta^{13}\text{C}$ колеблются около 0‰, VPDB, с возможными небольшими положительными и отрицательными экскурсами на уровнях около 108 и 246 м, с амплитудами примерно +1‰ и –1‰ соответственно. Начиная с уровня 244 м, значения $\delta^{13}\text{C}$ начинают снижаться, достигая минимального значения –2,3‰, VPDB на уровне около 255 м и затем возвращаясь к значениям, близким к 0‰, VPDB, на уровне примерно 280 м. Таким образом, несмотря на некоторый «шум», записи $\delta^{13}\text{C}$ чётко указывают на наличие выраженного отрицательного изотопного экскурса на интервале, охватывающем самую верхнюю часть илгинской свиты и самую нижнюю часть усткутской свиты (Рис. 24).

Принимая во внимание возрастные ограничения, описанные для данного разреза, и глобальную компиляцию данных по эволюции $\delta^{13}\text{C}$ в позднем кембрии, представляется вполне обоснованным коррелировать описанные положительный и отрицательный экскурсы в нижней и верхней частях разреза и, соответственно, с глобальными изотопными аномалиями SPICE и TOCE (Gradstein F. et al., 2020; Pavlov V.E. et al., 2024). Таким образом, мы приходим к тому же выводу, что и Буякайте М.И. с соавторами, однако на основании существенно более детальных данных (Буякайте М.И. и др., 2019). Более того, наши результаты по $\delta^{13}\text{C}$ позволяют уточнить возрастной диапазон формирования изученного разреза: при сравнении с глобальным синтезом данных они указывают, что его накопление происходило в интервале примерно от ~497–496 до ~490 млн лет назад и, таким образом, продолжалось не менее 6 миллионов лет (Gradstein F. et al., 2020).

Таким образом, комплексный анализ, включающего анализ изотопного состава углерода, опорного разреза верхнекембрийских отложений р. Малой Чуи позволил подтвердить и уточнить геохимические аномалии $\delta^{13}\text{C}$ SPICE и TOCE. В связи с тем, что эти аномалии имеют планетарный характер, подтверждение их наличия в разрезах верхоленской серии позволяет решительно продвинуться в решении проблемы стратиграфии верхнего кембрия юга Сибири. Полученные результаты могут быть интегрированы в анализ этапов геологического развития территории для поиска новых месторождений и прогноза нефтегазоносности в венд-кембрийских отложениях Восточной Сибири (Сауткин Р.С. и др., 2025).

3.2 Изотопный состав углерода и кислорода в мезозойских отложениях: на примере сеноман-туронского разреза Центрального Крыма

Изотопно-геохимические исследования сеноман-туронских отложений выполнены на образцах пород из разрезов Центрального Крыма по реке Бююк-Карасу. Их стратификация проводилась по комплексу фораминифер, описанных в работе (Латыпова М.Р. и др., 2019а). В данной работе приведены также детальное литологическое описание разреза, с сопутствующими описаниями шлифов и геохимическими исследованиями, в частности, результатами рентгенофазового анализа (РФА) и пиролитическими характеристиками пород.

Целью изучения сеноман-туронских отложений явилось выделение в разрезе интервалов, которые могли формироваться в условиях глобального аноксического события ОАЕ-2. Для этого были проведены исследования соотношения стабильных изотопов углерода и кислорода, результаты которых были сопоставлены с ранее изученными разрезами в Горном Крыму (разрез г. Аксу-Дере и г. Сельбухра, (Левитан М.А. и др., 2010).

3.2.1 Объект исследования

В основу работы положен материал, отобранный в течение полевого сезона 2017-2018г. в Центральной части Крымского п-ова близ г. Белогорска, на правом берегу р. Бююк-Карасу (Рис. 25, Латыпова М.Р. и др., 2019б). Для дополнения ранее полученных результатов микрофаунистических особенностей и литолого-геохимических характеристик разреза были отобраны образцы из 5 прослоев для анализа соотношения стабильных изотопов кислорода и углерода в карбонатном материале и из слоев 1-4 образцы придонных фораминифер рода *Ammodiscus incertus* (Рис. 25, В).

Детальное литологическое описание разреза, с сопутствующими описаниями шлифов и геохимическими исследованиями, в частности, результатами рентгенофазового анализа (РФА) и пиролитическими характеристиками пород, представлены в работе (Латыпова М.Р. и др., 2019а). В результате оценки сохранности фораминифер были выделены образцы из прослоев 3 и 4 в качестве наименее подверженных вторичным изменениям.

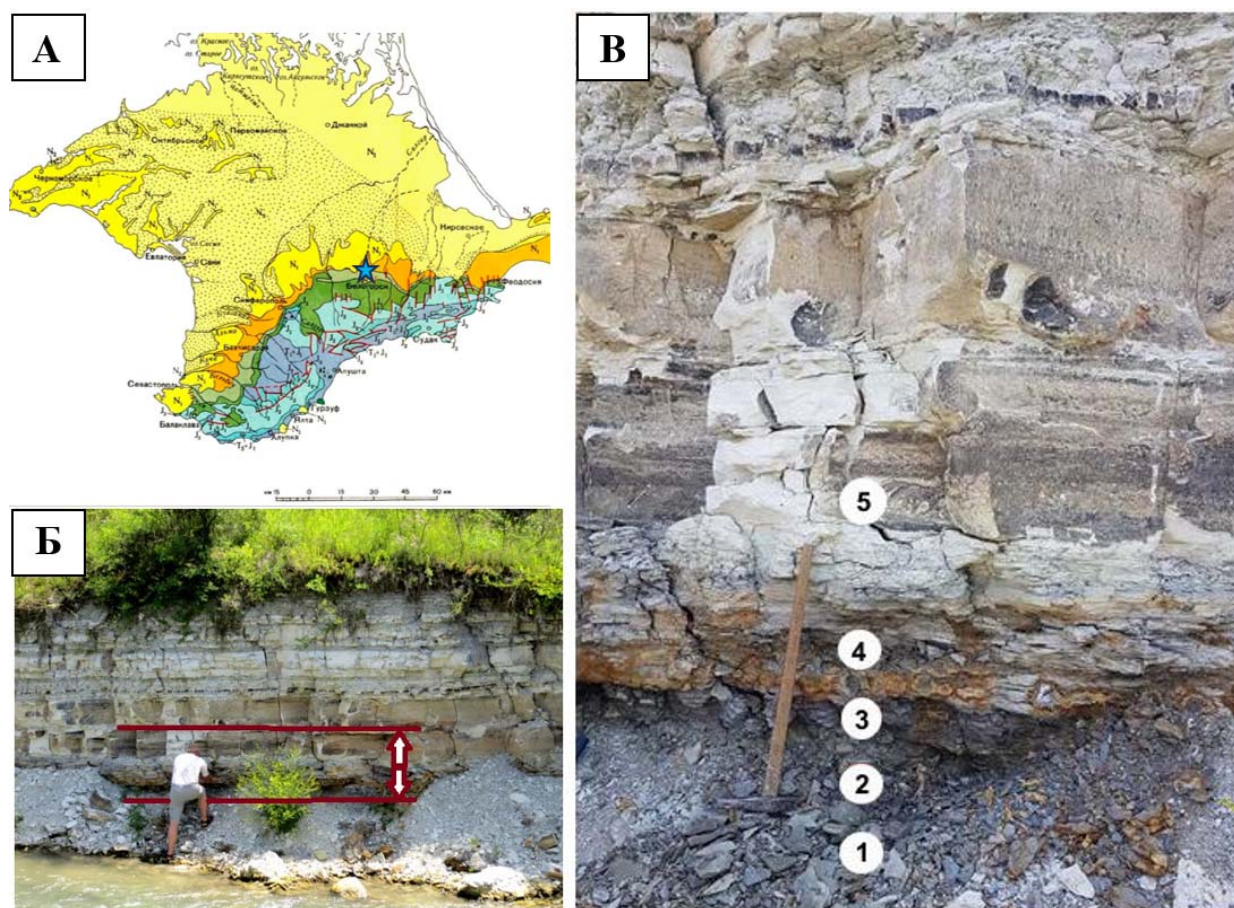


Рис. 25. Положение изученного разреза: А - Положение изученного разреза на территории Крыма, Б - общий вид обнажения у р. Буюк-Карасу; В – прослои, выделенные в обнажении (Латыпова М.Р. и др., 2019а).

3.2.2 Результаты изотопных исследований

Прослой 4, который отмечается наиболее тёмным цветом и полным вымиранием фораминифер рода *Rotalipora* по результатам микропалеонтологического исследования, имеет повышенные значения по $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$ (+3,84‰, VPDB) и относительно пониженные $\delta^{18}\text{O}_{\text{CaCO}_3}$ (-6,89‰, VPDB) (Рис. 26).

Прослой 1 также представлен положительным пиком $\delta^{13}\text{C}$ (3,71‰, VPDB), и относительно отрицательным пиком $\delta^{18}\text{O}$ (-8,52‰, VPDB) и имеет повышенное содержание органического углерода (Сорг = 4,14 мас.%) по данным пиролитических исследований (Латыпова М.Р. и др., 2019а). Полученные характеристики изотопного состава прослоев 4 и 1 полностью соотносятся с ранее полученными данными ($\delta^{13}\text{C}$ = от 4,01 до 4,64‰, $\delta^{18}\text{O}$ = от -3,98 – до -4,66‰, VPDB, (Найдин Д.П. и др., 1994а) и могут быть отнесены к глинистым породам, образованным в условиях бескислородных обстановок (ОАЕ-2).

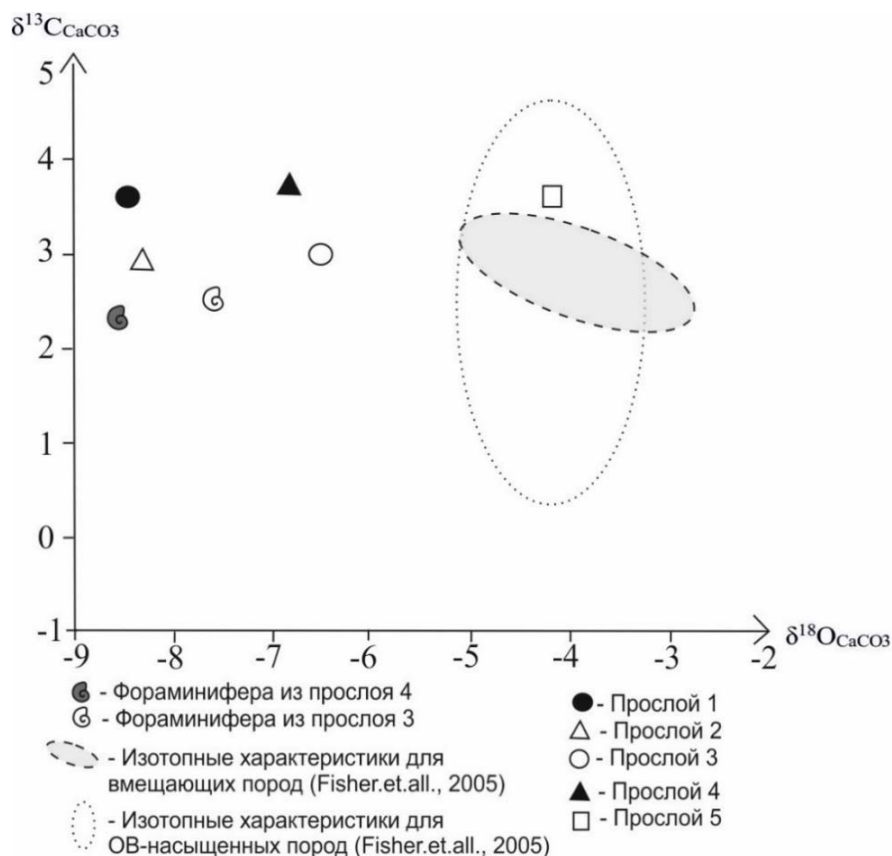


Рис. 26. Диаграмма соотношения стабильных изотопов $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ изученных образцов (Латыпова М.Р. и др., 2020).

В работе Fisher et. al. 2005 были представлены результаты измерения соотношения стабильных изотопов углерода и кислорода для Крымских разрезов с прослоями с повышенным содержанием ОВ, образованные при ОАЕ-2: Аксу-Дере, Сельбухра, Мендер, Белая. Образцы из разреза Биюк-Карасу по результатам соотношения стабильных изотопов $\delta^{13}\text{C}$ совпадают с аналогичными разрезами в южной части Крыма (Рис. 27).

При сравнении результатов изотопных маркеров карбонатов тёмных прослоев, насыщенных ОВ Восточного Кавказа (Гаврилов Ю.О. и др., 2013), наблюдается пониженное значение $\delta^{13}\text{C}$ для Крымских разрезов в целом. Предположительно, разница в изотопном составе углерода может быть связана с различием в содержании органического вещества в разрезах: для обнажения «Аймаки» в Восточном Кавказе содержание Сорг достигает 12 мас.%, а в обнажениях Биюк-Карасу – 4 мас.%.

На графике (Рис. 27) прослеживаются некоторые несоответствия по соотношению стабильных изотопов $\delta^{18}\text{O}$ для изучаемых пород и обнажений южной части Крыма. Эти результаты можно объяснить интенсивным деструктивным воздействием окружающей среды на изучаемое обнажение. Это воздействие включает в себя интенсивную проработку

изучаемого обнажения метеорными водами и водами реки Биюк-Карасу. Прослой 5 из изучаемого обнажения залегает на вершине разреза и не находится в зоне воздействия реки. Стоит отметить, что его значение $\delta^{18}\text{O}$ отличается от нижележащих прослоев, на которые река воздействует в период полноводья (рис. 1). Эффект обогащения легким изотопом кислорода в результате воздействия на породу пресными водами был отмечен во многих работах (Craig H. et al., 1965; Epstein S. et al., 1953). Для пресной воды солёность составляет около 1‰, что соответствует $\delta^{18}\text{O} \sim 20\text{‰}$, VPDB (Фор Г., 1989).

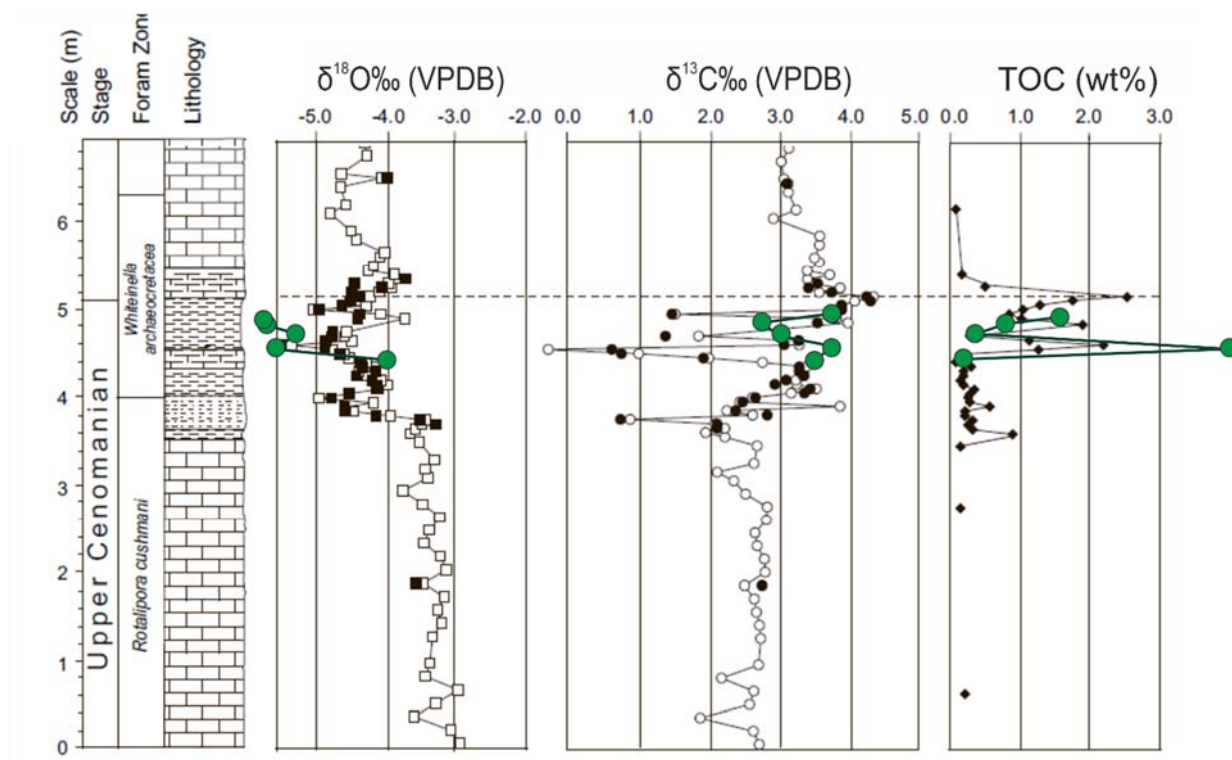


Рис. 27. Сравнительная характеристика изотопных отношений углерода и кислорода и содержания органического вещества сеноман-туронских отложений в изученном разреза (зеленёный маркер) и данных Крымских разрезов (черный и белый маркеры) и данных Крымских разрезов (Fisher J. et al., 2005) по (Латыпова М.Р. и др., 2019b, 2020 с дополнениями).

В качестве иного объяснения отрицательных значений $\delta^{18}\text{O}$ для пород изучаемого разреза может служить резкое опреснение морских солёных вод, в которых проходило осадконакопление. Значительное опреснение пространства аккомодации в результате притока метеорных вод могло понизить значение $\delta^{18}\text{O}$, что отразилось так же и на характеристиках фораминифер. Вероятно, в первом случае при проработке разреза современными метеорными водами реки Биюк-Карасу, фораминиферы сохранили бы свой изначальный изотопный состав, поэтому второе предположение является более реалистичным. Однако для окончательного подтверждения той или иной версии

необходимо провести дополнительное комплексное изучение микрофаунистических остатков.

Таким образом, по результатам комплексных исследований изучения пограничных сеноман-туронских отложений разреза у р. Биюк-Карасу (Центральный Крым) была подтверждена принадлежности изученного разреза к глобальному аноксическому событию ОАЕ-2. Показано сходство прослоев 1 и 4, насыщенных ОВ, с разрезами Горного Крыма, формировавшихся в обстановках, соответствующих событию ОАЕ-2 на границе сеномана и турона.

3.3 Изотопный состав углерода и кислорода в мезозойских отложениях: на примере турон-коньякского разреза Западного Кавказа

Характеристика интервалов разреза, соответствующих глобальным событиям в конце мелового периода в турон-коньякское время, проводилась с помощью изотопно-геохимических исследований по образцам пород Западного Кавказа. Разрезы турон-коньякских отложений были хорошо описаны в предшествующих работах (Наг В. et al., 1987, 2017; Вассоевич Н.Б., 1951). В этих работах было детально описано циклическое строение верхнемеловых толщ и их связь с периодическим колебанием уровня моря, что явилось основой выделения “верхнемелового флиша” Кавказа. Также было показано, что отложения «кавказского флиша» образовались в результате осаждения из мутьевых потоков, и их состав зависит от удалённости источника сноса (“кордильеры”, Афанасьев С.Л., 1976, 1992). Предметом изучения авторов стали отложения натухайской свиты (K_{2nt}) (верхний турон-коньяк) в разрезе отработанного карьера севернее станицы Шапсугская (Рис. 29). По мнению С.Л. Афанасьева они относятся к биогенному тонкому флишу, сформировавшемуся в срединной части глубоководного трога вдоль склоновых течений (Афанасьев С.Л., 1992).

Целью работы являлась реконструкция условий осадконакопления на Северо-Западном Кавказе в позднетуронское-раннеконьякское время на основе комплексных данных детальных литологических, био- и хемотратиграфических исследований.

3.3.1 Объект исследования

Образцы пород отбирались из разрезов, расположенных в долине реки Абин. В структурном отношении этот район относится к складчато-аллохтонной Анапско-Агойской подзоне Новороссийско-Лазаревской зоны Большого Кавказа (Рис. 28). В строении данной зоны принимают участие ритмично построенные относительно глубоководные карбонатные и терригенно-карбонатные отложения, сформировавшиеся у подножья континентального склона. Их возраст охватывает интервал от сеномана до маастрихта включительно, а мощность достигает 1500 м (Корсаков С.Г. и др., 2004, 2013).

Из толщи пород натухайской свиты мощностью 80 м было отобрано 22 образца с интервалом отбора 1-5 м. Детальное описание вещественного состава пород исследованного интервала на разных уровнях из карбонатных, глинистых и песчаных разностей приведено в работах (Яковишина Е.В. и др., 2022а, 2022б). Разрез Шапсугского карьера представлен ритмичной терригенно-карбонатной флишоидной толщей, представляющей собой крутопадающую на юг моноклиаль (Рис. 29).

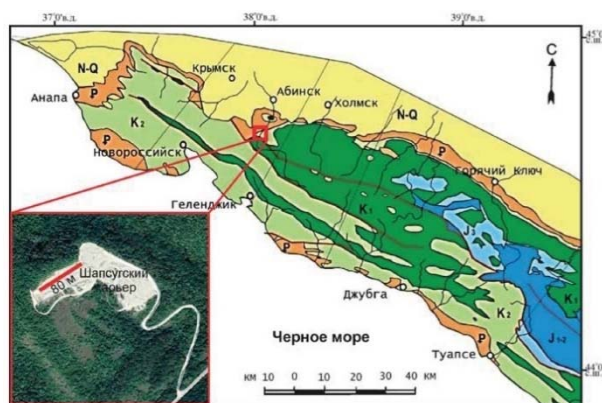


Рис. 28. Геологическая карта Северо-Западного Кавказа, по (Маринин А.В. и др., 2008), с изменениями. На врезке — космоснимок Шапсугского карьера (Яндекс-карты). Линия 80 м — интервал отбора образцов (Яковишина Е.В. и др., 2022а).



Рис. 29. Отложения туронского и коньякского ярусов в разрезе северо-западной стены Шапсугского карьера. Пунктирная линия — граница пачек 6 и 7, сплошная линия — граница туронского и коньякского ярусов. Фото Е.В. Яковишиной (Яковишина Е.В. и др., 2022а).

На основе проведённого литолого-фациального анализа был сделан вывод о формировании изучаемых турон-коньякских отложений в условиях дистального шельфа (неритовые отложения) и открытого морского бассейна (гемипелагические отложения), при медленной или умеренной гидродинамике и медленной седиментации и накоплении ниже зоны воздействия волн. Анализ состава комплексов фораминифер из турон-коньякских отложений Шапсугского карьера так же показал, что на протяжении турон-коньякского интервала территория представляла собой относительно глубоководный открытый морской бассейн окраины океана Тетис с глубинами до первых сотен (Яковишина Е.В. и др., 2022а, 2022b).

Для контроля степени сохранности образцов и отсутствия вторичных диагенетических преобразований исследуемого материала были учтены следующие изотопно-геохимические особенности:

- Изотопные характеристики раковин планктонных фораминифер рода *Marginotruncana* и вмещающих карбонатных прослоев схожи между собой. Они были изучены в разновозрастных отложениях на соседнем разрезе р. Бугундырь (Нетреба Д.А., 2020). Нахождение планктонных фораминифер в той же среде, в которой они существовали, позволяет использовать их для чистоты эксперимента.

- Отсутствие корреляции изотопных параметров кислорода и углерода ($R = 0,34$) также подтверждает автохтонный характер их осадконакопления.

Однако несколько образцов имеют слабый сдвиг изотопного состава кислорода в область отрицательных значений и, скорее всего, говорит о том, что прослой из изучаемого обнажения залегают в зоне воздействия рек. Эффект облегчения состава $\delta^{18}\text{O}\text{CaCO}_3$ в результате воздействия на породу пресными водами (Craig H. et al., 1965; Epstein S. et al., 1953). Наблюдаемый сдвиг незначительный, поэтому можно предположить, что изучаемые образцы были подвержены незначительным вторичным преобразованиям.

3.3.2 Результаты изотопных исследований

В результате проведённых исследований получены значения распределения изотопного состава кислорода и углерода в карбонатных породах разреза Шапсугского карьера (Рис. 30). Изученные образцы отбирались точно под биноклем из наименее диагенетически изменённых образцов и характеризуются узким интервалом значений ($\delta^{18}\text{O} = -3,28 - +0,19, \text{‰ VPDB}$; $\delta^{13}\text{C} = +1,24 - +3,18, \text{‰ VPDB}$). Значения изотопного состава соответствуют морским карбонатам (Фор Г., 1989). По результатам полученных изотопных характеристик были построены изотопные кривые и произведён расчёт палеотемператур (Рис. 30). Изотопная стратиграфия на основе кривой изменений значений $\delta^{13}\text{C}$ на протяжении позднего мела достаточно хорошо разработана и изотопные события могут быть прослежены на значительные расстояния (Jarvis I. et al., 2006; Jenkyns H. et al., 1994; Voigt S. et al., 1997, 2004; Walaszczyk I. et al., 2010; Wiese F., 1999).

В турон-коньякском разрезе Шапсугского карьера по изменениям изотопной кривой и относительным значениям $\delta^{13}\text{C}$ определены интервалы, выделенные, как изотопные зоны, которые можно сопоставить с рядом изотопных событий, выделенных в европейских разрезах соответствующего возраста (Рис. 30, Jenkyns H. et al., 1994; Gale A., 1996; Voigt S. et al., 1997; Wiese F., 1999; Jarvis I. et al., 2006; Walaszczyk I. et al., 2010).

В разрезе были выделены четыре зоны по изотопным характеристикам.

Зона 1 ($\delta^{13}\text{C} = +1,9 - +3,2, \text{‰ VPDB}$). В основании зоны – локальный максимум на кривой $\delta^{13}\text{C}$, характерный для конца среднего турона, в западноевропейских разрезах это событие выделено как Pewsey Event (Gale A., 1996; Voigt S. et al., 2004; Walaszczyk I. et al., 2010; Wiese F., 1999). Граница между зонами 1 и 2 проводится по смене локального минимума на увеличение значений $\delta^{13}\text{C}$ и сопоставляется с границей среднего и верхнего турона.

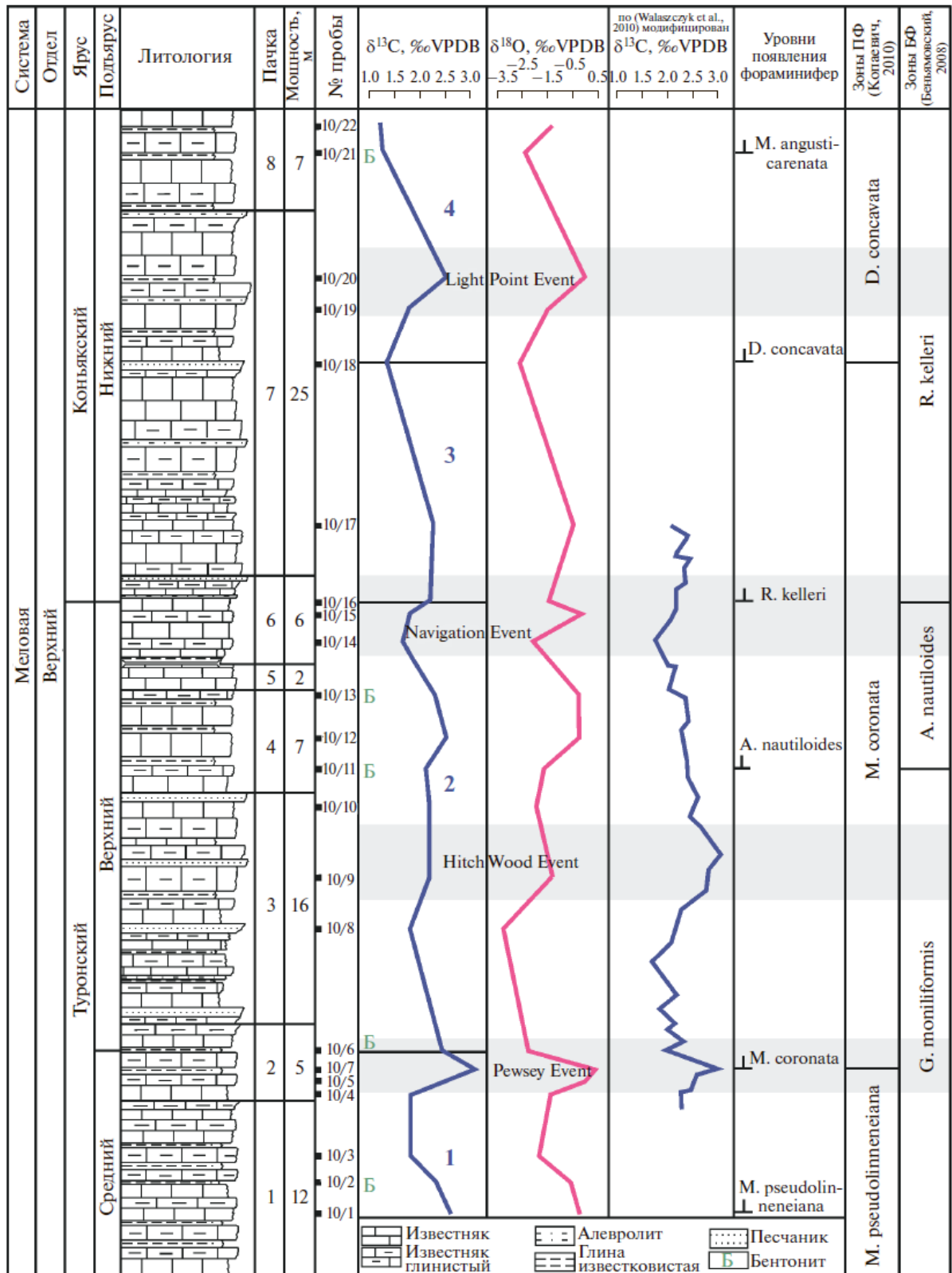


Рис. 30. Изотопные отношения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$. На кривой $\delta^{13}\text{C}$ выделены изотопные зоны 1–4. Приведены названия изотопных событий, установленных в западно-европейских разрезах: Pewsey Event, Hitchwood (Hyphantoceras) Event, Navigation Event, Light Point Event. Б – прослои бентонитовых глин. Пояснения указаны в тексте (Яковишина Е.В. и др., 2022a, 2022b).

Зона 2 ($\delta^{13}\text{C} = +1,6 - +2,6\text{‰}$, VPDB). В основании зоны выделяется максимум, соответствующий нижней части верхнего турона. Проявленный максимум значения $\delta^{13}\text{C}$ называется «верхнетуронским событием» или также как событие Hitch Wood Event, или Hyphantoceras Event (Voigt S. et al., 2004; Walaszczyk I. et al., 2010). Смену тенденций изменения кривой значений $\delta^{13}\text{C}$ в верхней части верхнего турона связывают с границей туронского и коньякского ярусов (Jarvis I. et al., 2006; Walaszczyk I. et al., 2010; Wiese F., 1999).

Событие на границе туронского и коньякского ярусов называют «навигационным событием» (Navigation Event (Jarvis I. et al., 2006; Walaszczyk I. et al., 2010). Локальный минимум значений $\delta^{13}\text{C}$ соответствует самым верхам верхнего турона. Международный союз геологических наук использует данное событие в качестве вспомогательного маркера для фиксации точки глобального стратотипа границы (лимитотипа), так называемого «золотого гвоздя» (GSSP), обозначающего нижнюю границу коньякского яруса (Walaszczyk I. et al., 2021).

Зона 3 определяется повышенным фоном значений ($\delta^{13}\text{C} = +2,3 - +2,4\text{‰}$, VPDB) и соответствует нижнему коньяку.

Зона 4 ($\delta^{13}\text{C} = +1,5 - +2,2\text{‰}$, VPDB) также сопоставлена с нижним коньяком. Зафиксированный максимум значения $\delta^{13}\text{C}$ коррелируется с изотопным событием Light Point Event в западноевропейских разрезах (Jarvis I. et al., 2006; Walaszczyk I. et al., 2010).

Изотопная кривая $\delta^{13}\text{C}$ меловых отложений Шапсугского карьера имеет значительное сходство с изменением изотопных значений углерода в европейских разрезах (Jarvis I. et al., 2006; Voigt S. et al., 2004; Walaszczyk I. et al., 2010; Wiese F., 1999). Таким образом, в разрезе нутхайской свиты Шапсугского карьера на основе анализа изменений значений изотопного состава $\delta^{13}\text{C}$ и построения изотопной кривой удалось детализировать стратиграфическое расчленение турон-коньякских отложений в этом разрезе и наметить в нём положение границ туронского и коньякского ярусов, а также среднего и верхнего турона (Рис. 30).

Соотношение значений изотопного состава $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ показывает, что накопление осадков происходило в морском бассейне с нормальной солёностью (Huber B. et al., 1995). Изотопный состав кислорода $\delta^{18}\text{O}$ является чутким маркером температурных колебаний (Фор Г., 1989, и другие). В изученном разрезе наблюдается так же довольно чёткая корреляция изотопного отношения $\delta^{13}\text{C}$ с уменьшением палеотемператур. Вероятно, колебания значений $\delta^{13}\text{C}$ на кривой связаны с изменением гидродинамики палеобассейна и

его биопродуктивностью. Эскурсы по утяжелению изотопного состава $\delta^{13}\text{C}$ связаны с повышением биопродуктивности в бассейне на фоне пониженных температур (Галимов Э.М., 1986). Таким образом, полученные данные свидетельствуют об изменении биопродуктивности бассейна. В целом, экскурсы величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ хорошо согласуются с литологическими особенностями пород и изменениями в составе микробиоты вмещающих их отложений (Яковишина Е.В. и др., 2022а).

Таким образом, комплексный подход к изучению разреза верхнемеловых отложений Шапсугского карьера послужил основой для восстановления условий седиментации турон-коньякских отложений. Анализ полученных данных позволил подтвердить границу туронского и коньякского ярусов, а также среднего и верхнего турона. На основе колебаний изотопных отношений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ удалось выделить события глобального масштаба, которые хорошо сопоставляются с рядом изотопных событий, установленных в разрезах Западной и Восточной Европы соответствующего возраста. Полученные событийные уровни фиксируют климатические флуктуации и колебания биопродуктивности поверхностных вод.

3.4 Изотопный состав углерода и кислорода в мезо-кайнозойских отложениях: на примере маастрихт и эоценового разреза Крыма

Глобальные события, происходившие на границе позднего мела и палеогена, имеют большое значение для реконструкции истории развития осадочного бассейна. Изотопные характеристики стабильных элементов карбонатного разреза маастрихта и эоцена в комплексе с другими методами позволяют проследить эволюцию осадочных толщ, восстановить глобальные события, изменившие палеогеографические обстановки осадконакопления, и выйти на условия формирования потенциальной нефтегазоносности.

В период конца мела–эоцена в истории Крыма происходило общее прогибание территории и формирование пострифтового осадочного чехла в пределах относительно мелководного шельфового бассейна (Nikishin A.M. et al., 2015; Никишин А.М. и др., 2006). На фоне проявления основной фазы складчатости в Понтидах на северо-востоке Турции на территории Предгорного Крыма фиксируется наличие предэоценового углового несогласия и периоды активизации тектонических движений (Nikishin A.M. et al., 2014; Воронина А.А., 1989; Горбач Л.П., 1972; Горбач Л.П. и др., 1982; Закревская Е.Ю., 2011; Лыгина Е.А., 2009; Никишин А.М. и др., 2006; Ч Г.С.С.С.Р.К., 1969).

3.4.1 Объект исследования

В основу работы положен материал, отобранный в течение полевых сезонов 2019–2020 гг. (Лыгина Е.А. и др., 2022) в пределах Белогорско-Курской структурно-фациальной зоны (СФЗ) центральной части Предгорного Крыма на северной окраине г. Белогорск и представляет собой скальный уступ эоценовой куэсты (Рис. 31, Рис. 32).

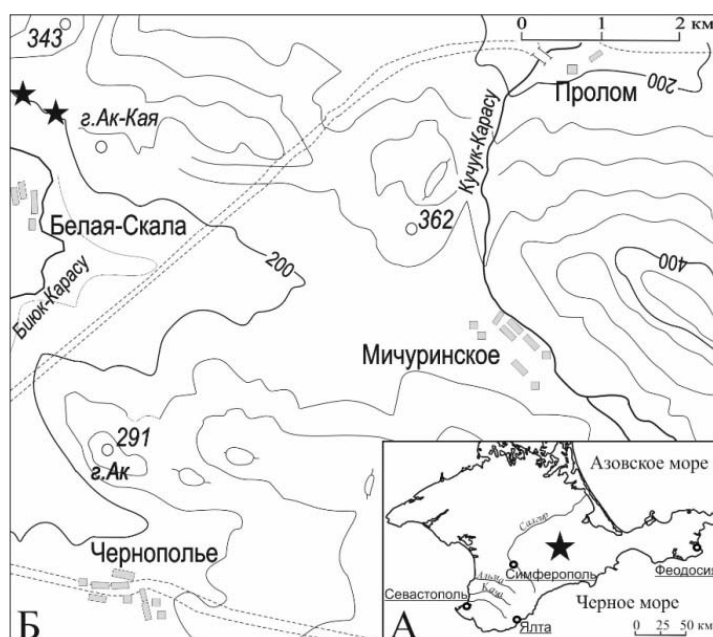


Рис. 31. Положение изученных разрезов (звездочки): А – на карте-схеме Крымского полуострова; Б – на топографической схеме Белогорского района Крыма (по Лыгина Е.А. и др., 2022, 2019).

Коллекция образцов представлена породами пограничных мел–эоценовых отложений: породы маастрихта представлены мергелями алевроитистыми; эоценовые породы (ипрского яруса) – нуммулитовыми известняками. Несогласная граница меловых пород и нуммулитовых известняков эоцена обнажена под нависающим карнизом куэсты. Кровля маастрихтских пород рассечена многочисленными различно ориентированными трещинами.

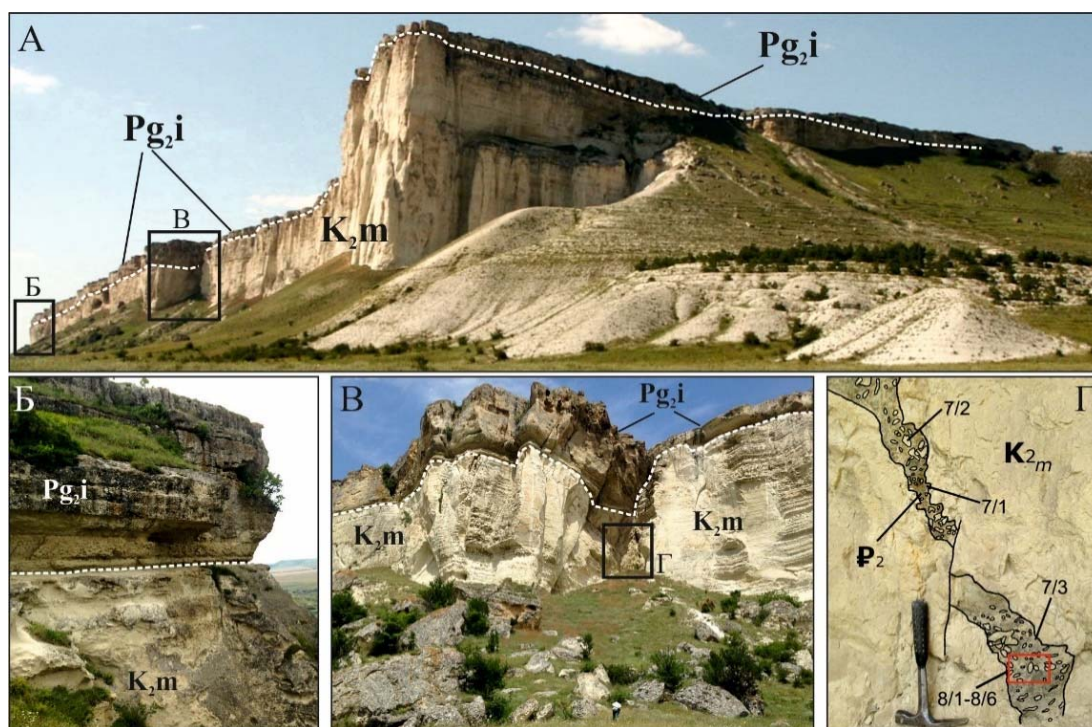


Рис. 32. Общий вид изученных обнажений пограничных мел-эоценовых отложений г. Ак-Кая. Белый пунктир – границы разновозрастных отложений, черные рамки с буквенными обозначениями – положение отдельных частей изученных обнажений на фотографиях рисунка 2. А – общий вид на г. Ак-Кая с юг-юго-востока; Б, В – общий вид изученных обнажений на северо-западном склоне г. Ак-Кая (Б) и к юго-востоку от него (В) (черная рамка на рис. 2В – положение крупной трещины в обнажении, см. Г); Г – фото крупной трещины с элементами дешифрирования и схемой отбора образцов (Лыгина Е.А. и др., 2022).

В изученном разрезе выделено 4 слоя (Рис. 33): слои 1, 2 отнесены к маастрихту, слои 3, 4 – к эоцену, а также отобран материал заполнения крупных трещин, который по валовому минеральному составу отличается от состава породы маастрихта (Лыгина Е.А. и др., 2019, 2022).

Отложения маастрихта сформированы в пределах относительно глубоководной части внешнего шельфа с глубинами до первых сотен метров в нормально морских водах,

насыщенных кислородом (Уилсон Д., 1980). Отложения ипра накапливались на незначительной глубине (несколько десятков метров) в море с нормальной солёностью (Уилсон Д., 1980). Материал замещения трещин богат глауконитом (до 16%) и цеолитом (до 6%).

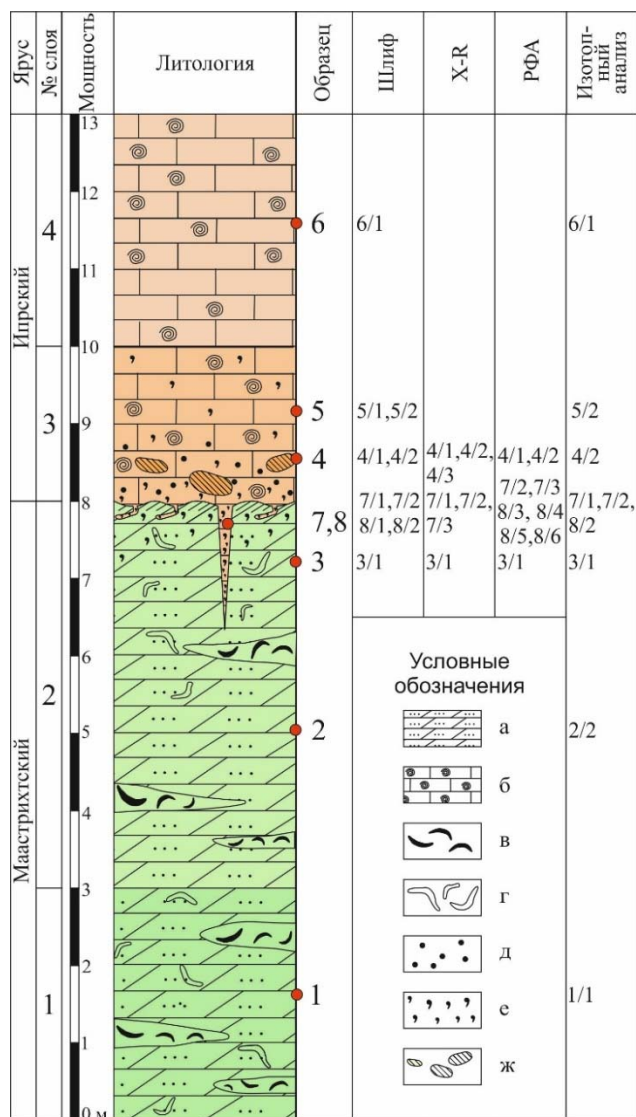


Рис. 33. Разрез пограничных мел-эоценовых отложений г. Ак-Кая со схемой отбора образцов и выполненными исследованиями (Лыгина Е.А. и др., 2022). Условные обозначения: а – мергели алевролитистые; б – известняки нуммулитовые; в – скопления раковинного детрита; г – ходы роющих организмов; д – конкреции фосфорита; е – конкреции глауконита; ж – обломки кровли пород твердого дна.

3.4.2 Результаты изотопных исследований

Полученные результаты изотопного анализа характеризуются интервалом значений изотопного состава кислорода ($\delta^{18}\text{O} = -3,5 - -1,0\text{‰ VPDB}$), изотопного состава углерода ($\delta^{13}\text{C} = -0,2 - +3,0\text{‰ VPDB}$) (Рис. 34). Значения изотопного состава, в целом, соответствуют

морским карбонатам (Фор Г., 1989), для части образцов наблюдаются дигенетические преобразования.

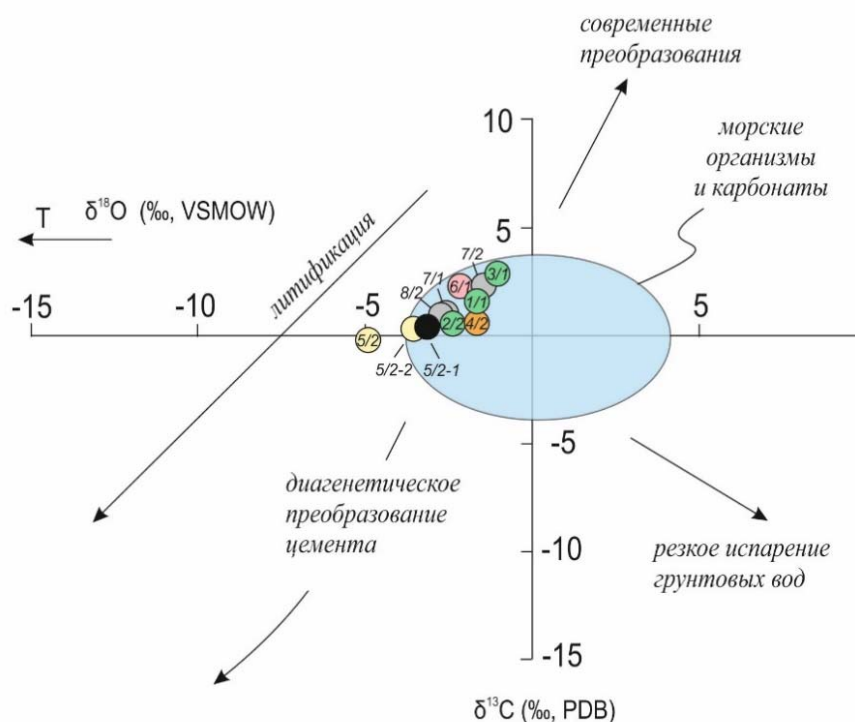


Рис. 34. График отношений изотопного состава $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ образцов маастрихтских, эоценовых пород и материала заполнения трещин в разрезе г. Ак-Кая (Лыгина Е.А. и др., 2022). Цвета образцов: породы маастрихта – зеленый; кровля маастрихта – рыжий; породы эоцена: желтый – базальный горизонт эоцена (основная масса), черный – обломки раковин двустворок из базального горизонта эоцена; серый – материал заполнения трещин, розовый – слой 3 эоценовых отложений. Голубое поле соответствует морским карбонатам (Фор Г., 1989).

Образец 5/2 был проанализирован три раз (5/2, 5/2-1, 5/2-2, каждый образец анализировался дважды), где 5/2-1 характеризует обломки раковин двустворок, 5/2 и 5/2-2 – основную массу. По литологическому описанию образец относится к разнородному материалу с обломками раковин бентосных фораминифер, двустворок и криноидей, заполняющему трещины. В обломках раковин и в образце в целом не наблюдается значительных следов литификации, что подтверждается изотопным составом углерода ($\delta^{13}\text{C} = -0,2 - -0,5\text{‰ VPDB}$). Предполагается, что полученный изотопный состав кислорода в раковинах может характеризовать изотопный состав, близкий к равновесной морской воды. В основной массе образца 5/2 фиксируется сдвиг изотопного состава кислорода в область отрицательных значений ($\delta^{18}\text{O} = -4,8 - -0,2\text{‰ VPDB}$).

Изотопное отношение $\delta^{18}\text{O}$ указывает на температуру, при которой происходило осаждение карбонатного материала, либо на вторичные преобразования при повышенных температурах. Однако в изученном карбонатном материале не обнаружено следов перекристаллизации, а изотопный состав кислорода как в раковинах, так и в основной массе характеризуется закономерным сдвигом к области более отрицательных значений, относительно других изученных образцов. В сочетании с крайней мелководностью образования изученных пород можно предположить, что полученные значения отвечают повышенным палеотемпературам (соответствуют расчётным температурам до 33 °C). Полученные характеристики изотопного состава кислорода могут быть скоррелированы с мировым событием в начале эоцена (EECO) (Westerhold T. et al., 2020). В свою очередь это позволяет датировать и тектоническое событие, приведшее к появлению палеосейсмодислокаций, началом ипра, что согласуется с ранее высказанными выводами о проявлении фазы тектонической активности в это время в Центральном Крыму (Лыгина Е.А. и др., 2019).

Результаты полученных температур (по данным $\delta^{18}\text{O}$) образования пород маастрихта (1/1, 2/2, 3/1, 4/2, 7/2) согласуются с данными ранее опубликованных работ (Бадулина Н.В. и др., 2016) и составляют около 19-22 °C. Разница в значениях $\delta^{13}\text{C}$ в этих же образцах может отражать разную степень переработки/биотурбации осадка, что соответствует натурным наблюдениям. Более низкими значениями $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ отличается обр. 2/2, который был взят из обломка раковины двустворки. Породы маастрихта формировались в море с несколько пониженной солёностью (30-33‰), что также хорошо коррелируется с рассчитанными значениям. В качестве подтверждения представленных предположений может выступить отношение магния к кальцию (Mg/Ca), которое, согласно работе (Chilingarian G., 1962), прямо пропорционально температуре воды, что отмечается и в искусственно осаждённых карбонатах. Поскольку доломитизация в породах не отмечена (данные описания шлифов и РФА, (Лыгина Е.А. и др., 2022) равно как и присутствие других магниезальных минералов, то можно предположить, что вариации отношения отражают разницу в палеотемпературных условиях осадконакопления: породы заполнения трещин (7/1-7/3) формировались при более высоких температурах, чем породы маастрихта (4/1-4/3).

Образец эоценовых пород из разреза (6/1) и два образца пород заполнения трещины (7/1, 8/2) характеризуются близкими отношением изотопного состава $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$, что может подтвердить ранее предложенные идеи о заполнении трещин породами базального горизонта эоцена (Лыгина Е.А. и др., 2019).

Таким образом, по результатам комплексных исследований пограничных мел-эоценовых отложений г. Ак-Кая (Центральный Крым) можно сделать следующие выводы:

- Базальный горизонт эоцена накапливался в условиях регионального палеосейсмического события, что подтверждается сходством материала, заполняющего трещины в кровле маастрихтских отложений и породах базального горизонта эоценовых отложений. Сходство заполняющего трещины материала установлено по данным изотопного анализа кислорода и углерода в совокупности с результатами других методов изучения пород.
- Изотопные характеристики стабильных элементов углерода и кислорода подтверждают ранее установленные признаки условий формирования пород маастрихта и эоцена. Зафиксированное повышение средней температуры до 29-31°C и даже 33°C во время формирования базального горизонта эоцена может быть связано с глобальным климатическим событием ЕЕСО. Это уточняет возраст накопления базального горизонта и, соответственно, время формирования палеосейсмодислокаций как самое начало эоцена, что совпадает с проявлением фазы тектонической активности в Понтидах (Восточная Турция).

3.5 Изотопный состав углерода и кислорода в кайнозойских отложениях: на примере эоценового разреза Крыма

Изотопно-геохимические исследования эоценовых отложений проводились на образцах пород из разрезов горы Сувлу-Кая юго-западной части Крыма, Бахчисарайский район. Палеогеновый разрез в окрестностях г. Бахчисарая является одним из опорных разрезов Европейской палеобиогеографической области (ЕПО) и вызывает большой интерес среди учёных для получения межрегиональных корреляций (Вялов О.С., 1975; Закревская Е.Ю., 1993, 2005; Коробков Н.А., Солун В.Н., 1964; Найдин Д.П., Беньямовский В.Н., 1994; Решение постоянной стратиграфической комиссии МСК по палеогену СССР, 1963 и другие). Этот разрез используется для создания унифицированных стратиграфических шкал областей Тетиса (King C. et al., 2018a; Беньямовский В.Н., 2001; Закревская Е.Ю., 2005).

Большое внимание палеогеографическим реконструкциям верхнеипрских отложений (симферопольский регион) уделено в работах (King C. et al., 2018a; Копаевич Л.Ф. и др., 2008; Лыгина Е.А. и др., 2010). Эти отложения представлены фациями нуммулитовых известняков изолированной карбонатной платформы (нуммулитовой банки), обнажающимися на южной окраине г. Бахчисарай. Несмотря на хорошую изученность разреза, детальная эволюция становления ипрской нуммулитовой банки и восстановление изменений условий осадконакопления требуют детального анализа.

Результаты изучения пограничных ниже-верхнеипрских отложений (верхняя часть бахчисарайского — нижняя часть симферопольского регионов) разреза г. Сувлу-Кая (Бахчисарайский район, Юго-Западный Крым, Рис. 35) представлены в работе (Лыгина Е.А. и др., 2023a). На основе микрофациального и микропалеонтологического анализов были установлены три этапа ипрской трансгрессии с максимумом в конце раннего ипра, сменившегося регрессией. Для более подробного расчленения изученного разреза, выделения скрытых перерывов и восстановления изменения условий осадконакопления был применён комплекс методов, включающих изотопный анализ углерода и кислорода карбонатного разреза.

3.5.1 Объект исследования

В основу работы положен материал, отобранный в течение полевого сезона 2021 г. В ходе исследования был детально описан разрез общей мощностью 18 м, с отбором образцов с интервалом 0,3-0,5 м. На основе литологических характеристик и расчёта нормативного минерального состава в изученном разрезе выделено 5 слоёв, где слои 1-4 относятся к

бахчисарайскому региону, слой 5 – к симферопольскому и имеют возраст ранний и поздний ипр, соответственно.



Рис. 35. Положение изученного разреза на : а – схеме Крымского полуострова; б – снимке Google Earth (координаты $44^{\circ}44'54''$ С, $33^{\circ}53'48''$ В); в – перспективном снимке; г – фото.

Разрез представлен переходным комплексом терригенно-карбонатных пород от преимущественно глинистой компоненты в нижней части к практически чистым нуммулитовым известнякам в верхней части разреза. Микрофациальный анализ позволил выделить 5 микрофациальных типов пород (МФТ) и соотнести их со стандартными микрофациями окаймлённых платформ (СМФ) и фациальными поясами (ФП) модели карбонатной платформы (Flügel E., 2010; Лыгина Е.А. и др., 2023b). В совокупности выделенные СМФ наиболее характерны для обстановок шельфовых лагун с открытой циркуляцией и глубоководного шельфа на уровне и ниже базиса штормовых волн на глубинах 30-100 м (Flügel E., 2010; King C. et al., 2018b).

Для контроля степени сохранности и отсутствия вторичных диагенетических преобразований исследуемого материала были учтены следующие особенности:

- При микроскопическом изучении пород было отмечено, что стенки большинства раковин крупных бентосных фораминифер обнаруживали хорошую сохранность.
- Отсутствовала корреляция изотопных параметров кислорода и углерода ($R = 0,39$).
- Значения изотопного состава углерода были низкими и колебались около 0‰ (от -0,43 до 0,26‰).
- Были установлены взаимосвязи между различными компонентами химического состава пород. Особое внимание уделялось концентрациям элементов-примесей (Mn, Mg, Sr, Fe), которые являются надёжными индикаторами вторичных изменений (Васильев А.М., 2003). Эти результаты были получены с помощью дополнительных исследований, включавших рентгеноспектральный флуоресцентный анализ с построением корреляционной матрицы химических элементов и оксидов. Как показали исследования, постседиментационные процессы, особенно связанные с воздействием метеорных вод, приводят к увеличению содержания железа и марганца в породах. В изученных образцах зафиксированы низкие концентрации этих элементов MnO (до 0,03 масс.%), MgO (до 2 масс.%), FeOобщ (до 3 масс.%), что отражает хорошую сохранность материала (Ветошкина О.С. и др., 2011).

Проведённые минералого-геохимические и микроструктурные наблюдения позволили исключить значительное влияние на породы постседиментационных процессов и предположить, что исследуемые образцы сохранили изотопные характеристики, близкие к исходному веществу.

3.5.2 Результаты изотопных исследований

Полученные результаты изотопного анализа характеризуются узким интервалом значений изотопного состава кислорода ($\delta^{18}\text{O} = -3,9 - -4,9\text{‰ VPDB}$), изотопного состава углерода ($\delta^{13}\text{C} = -0,5 - +0,2\text{‰ VPDB}$) (Рис. 36). В разрезе ипрских отложений г. Сувлу-Кая (Рис. 36) колебания изотопного состава кислорода не превышают 1‰, а углерода до 0,6‰, что говорит, в целом, об однородности разреза. Однако отмечаются закономерный скачок изотопных маркеров на границах выделенных слоёв 1-4. В данных прослоях происходит также скачкообразное увеличение смектит/иллитового отношения за счет резкого уменьшения количества гидрослюд и некоторого увеличения – смектита.

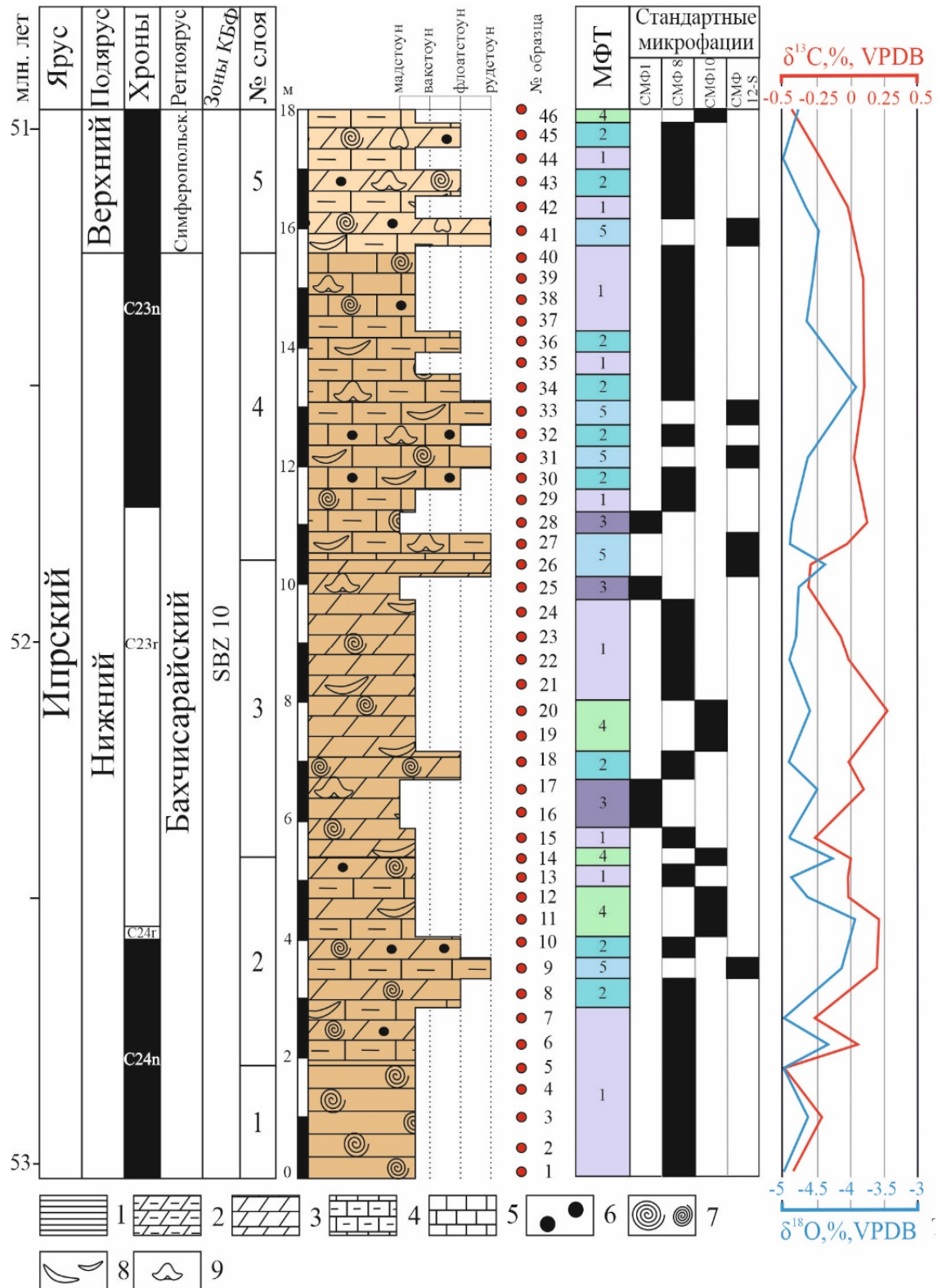


Рис. 36. Результаты изотопного анализа углерода и кислорода ипрских отложений разреза г. Сувлу-Кая (Лыгина Е.А. и др., 2023а с дополнениями). Условные обозначения: 1 – глина, 2 – глинистый мергель, 3 – мергель, 4 – глинистый известняк, 5 – известняк, 6 – пиритовые конкреции, 7 – нуммулиты, 8 – двустворки, 9 – брахиоподы.

Полученные закономерности могут говорить о процессах кратковременного перерыва осадконакопления, либо быть приуроченными к эпизодам начала трансгрессий. Граница слоёв 4 и 5 изученного разреза характеризуется отсутствием скачка по изотопным маркерам, но тенденцией к облегчению изотопного состава кислорода, что указывает на незначительное потепление и уменьшение солёности бассейна. По минеральным признакам наблюдается уменьшение количества смектита и хлорита и увеличению гидрослюд, что так же косвенно указывает на обмеление бассейна. В слоях 2, 3 и 4 в интервалах МФТ 4 и МФТ5, характеризующихся наиболее крупными обломками раковин, можно проследить незначительный скачок по изотопному составу $\delta^{18}\text{O}$, за счёт высоких концентраций бентосных фораминифер, члеников криноидей, двустворок, редких остракод (Лыгина Е.А. и др., 2023а).

Несмотря на то что в настоящее время в хеостратиграфии предпочитают больше использовать непосредственно значения изотопных отношений кислорода из-за неоднозначности используемых параметров, в работе были проведены оценки температурных параметров для сравнения с детальными температурными реконструкциями (Evans D. et al., 2018). В работе была проведена реконструкция химического состава воды и получены значения температур поверхности моря в тропических зонах в эоцене в пределах 30-36 °C (Рис. 37).

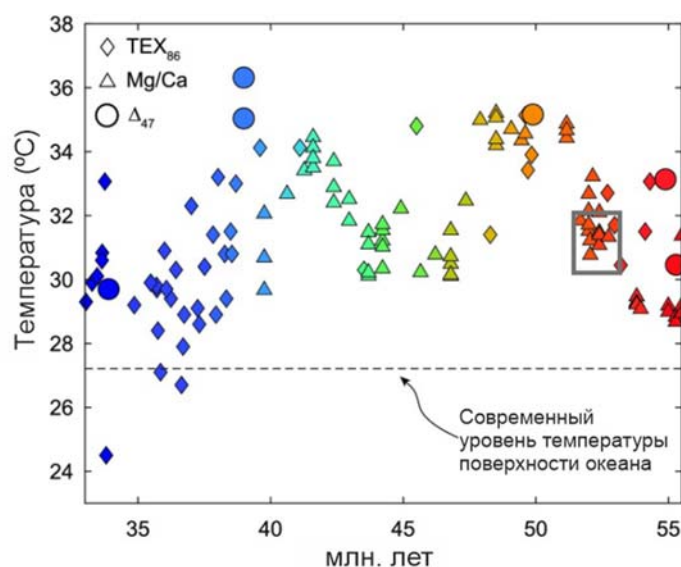


Рис. 37. Значения температур поверхности моря в тропических зонах в эоцене по (Evans D. et al., 2018). Серым прямоугольником отмечена область изученного разреза. Литературные данные: Δ_{47} – соотношение ^{13}C - ^{18}O в карбонате, Mg/Ca – соотношение концентраций в карбонате и TEX_{86} – данные органического палеотермометра, основанного на распределении мембранных липидов архей.

Проведенные расчеты хорошо согласуются с полученными ранее температурным оценками и соответствуют средним температурам 31 °C (28-33 °C). Рассчитанные значения солености для изученных отложений г. Сувлу-Кая меняются в пределах 25,4-27,2‰.

Таким образом, полученные значения изотопного состава кислорода и углерода в комплексе с литолого-геохимическими характеристиками позволили проследить изменение условий осадконакопления пограничных ниже-верхнеипрских отложений разреза г. Сувлу-Кая. Были подтверждены и детализированы полученные ранее оценки наличия трёх трансгрессивных этапов и регрессивного, венчающий разрез в позднем ипре. Изотопные отношения кислорода позволили установить общий повышенный температурный фон в ходе формирования эоценовой нуммулитовой банки, соответствующий средним значениям температур поверхности моря в тропических зонах в эоцене.

Выводы к Главе 3

Главными результатами проведённых комплексных изотопно-геохимических исследований являются следующими:

1. Полученные значения изотопного состава кислорода и углерода в комплексе с литолого-геохимическими характеристиками позволили установить общий повышенный температурный фон в ходе формирования эоценовой нуммулитовой банки и детализировать оценки наличия трёх трансгрессивных этапов и регрессивного, венчающего разрез в позднем ипре эоценовых отложений г. Сувлу-Кая.
2. На основе данных микроскопического изучения, РФА, рентгено-флуоресцентного и изотопного анализа кислорода и углерода в разрезе г. Ак-Кая был уточнён возраст накопления базального горизонта эоцена и подтверждено синхронное проявление палеосейсмического события с его накоплением.
3. Полученные значения изотопного состава кислорода и углерода в комплексе с литолого-геохимическими характеристиками пограничных сеноман-туронских отложений разреза у р. Бююк-Карасу (Центральный Крым) позволили подтвердить проявление в изученном разрезе глобального аноксийного события ОАЕ-2.
4. На основе колебаний изотопных отношений кислорода и углерода в комплексе с геохимическими и палеонтологическими данными удалось подтвердить границу туронского и коньякского ярусов, а также среднего и верхнего турона и сопоставив с рядом

изотопных событий, установленных в разрезах Западной и Восточной Европы соответствующего возраста.

5. Анализ изотопного состава углерода в комплексе с палеомагнитными исследованиями опорного разреза верхнекембрийских отложений р. Малой Чуи позволил подтвердить и уточнить геохимические аномалии $\delta^{13}\text{C}$ SPICE и TOCE в разрезе верхоленской свиты.

Таким образом, можно сформулировать второе защищаемое положение. Резкие изменения изотопных маркеров кислорода и углерода в карбонатных отложениях сеноман-туронского и эоценового возраста Крыма, турон-коньякских отложениях Северо-Западного Кавказа, а также в верхнекембрийских отложениях Сибирской платформы фиксируют положение интервалов разреза, соответствующих периодам изменения палеогеографических обстановок осадконакопления, климатическим изменениям и времени проявления глобальных событий планетарного масштаба.

ГЛАВА 4. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА УГЛЕРОДА БИТУМОИДОВ КАК ИНДИКАТОРА УСЛОВИЙ ОСАДКОНАКОПЛЕНИЯ⁴

Для раздельного фазового прогноза углеводородов необходимо знать не только положение очага нефтегазообразования и его температурный режим, но и палеогеографические обстановки осадконакопления с условиями формирования и захоронением органического вещества. Для решения этой задачи возможно использование изотопно-фракционного состава углерода битумоидов, который служит индикатором условий захоронения, отражая изменения генезиса, состава и свойств органического вещества. Выявленные закономерности изотопно-геохимических изменений в автохтонном органическом веществе позволяют устанавливать связь с генетическими типами отложений и определять сходство обстановок осадконакопления в соответствующие геологические периоды. В настоящей работе предпринята попытка выявить подобные закономерности для юрских отложений Западно-Сибирского и Баренцевоморского нефтегазоносных бассейнов в зависимости от условий осадконакопления, с целью создания генетической модели формирования органического вещества в пределах единого осадочного бассейна.

⁴ При подготовке данного раздела диссертации автором использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

1. **Краснова Е. А.** Геологическое строение и палеогеографическая зональность хадумского горизонта Предкавказского региона / Е. А. Краснова, А. В. Ступакова, А. Н. Стафеев, Н. П. Фадеева, Н. Ш. Яндарбиев, А. А. Суслова, Я. А. Шитова // Георесурсы. – 2021. – Т. 23. – № 2. – С. 99-109. doi:10.18599/grs.2021.2.9 (0,8 п.л., авторский вклад 60%). Импакт фактор JIF: 0,5
2. **Краснова Е. А.** Закономерности изменения изотопного состава углерода органического вещества как индикатор условий осадконакопления / Е. А. Краснова, А. В. Ступакова, А. П. Завьялова, Р. С. Сауткин, А. А. Суслова, Т. О. Колесникова // Георесурсы. – 2025. – Т. 27. – № 2. – С. 64-73. doi: 10.18599/grs.2025.2.6 (0,9 п.л., авторский вклад 60%). Импакт фактор JIF: 0,5
3. Стафеев А. Н. Палеогеографические предпосылки нефтегазоносности хадумского горизонта (нижний олигоцен) Предкавказья. / А. Н. Стафеев, А. В. Ступакова, **Е. А. Краснова**, А. А. Суслова, Р. С. Сауткин, Я. А. Шитова, М. Е. Воронин // Георесурсы. – 2023. – Т. 24. – № 2. – С. 89-104. doi:10.18599/grs.2023.2.7 (1,4 п.л., авторский вклад 35%). Импакт фактор JIF: 0,5
4. Суслова А. А. История развития Баренцево-Карского региона в фанерозое для оценки перспектив / А. А. Суслова, А. В. Мордасова, Р. М. Гилаев, **Е. А. Краснова**, Р. С. Сауткин, Н. И. Коробова, Н. С. Шевчук, А. С. Агаян, А. В. Ступакова, М. А. Большакова, Т. О. Колесникова // Георесурсы. – 2025. – Т. 27. – № 2. – С. 74-92. (1,1 п.л., авторский вклад 25%). Импакт фактор JIF: 0,5

4.1 Изотопно-геохимическая характеристика органического вещества пород юрских отложений Западной Сибири

Закономерности накопления органического вещества в породах баженовской свиты являются предметом многочисленных исследований, результаты которых были систематизированы в ряде фундаментальных работ (Брадучан Ю.В. и др., 1986; Гулари Ф.Г. и др., 1988; Захаров В.А., 2006; Конторович А.Э., 1976; Конторович А.Э. и др., 1974). Несмотря на значительный объём проведённых исследований юрско-мелового комплекса Западной Сибири (Гончаров И.В. и др., 2012, 2010, 2023; Григорьев Н.К. и др., 1971; Фурсенко Е.А. и др., 2021 и другие), стремительный рост высокоточных современных геохимических данных, оставляет вопрос систематизации и комплексного анализа исследований для выявления генетических характеристик органического вещества актуальным. Важным аспектом при оценке перспектив нефтегазоносности крупных осадочных бассейнов являются палеогеографические реконструкции, формируя фундаментальную основу для выделения и картирования нефтематеринских толщ.

В работе продемонстрированы закономерности изменения изотопно-геохимических характеристик в автохтонном органическом веществе юрских отложений (Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна) в зависимости от обстановок осадконакопления с целью создания генетической картины органического вещества в пределах единого осадочного бассейна.

4.1.1 Объект исследования

Объектом исследования послужила коллекция из более 400 образцов кернового материала, характеризующая верхнетриасовые и юрские отложения севера и центральной части Западной Сибири (Рис. 38). Для всех образцов была проведена экстракция битумоида из породы с последующим разделением битумоидов на аналитические группы – масла, смолы, асфальтены, выделением метаново-нафтенной и ароматической фракций. В итоговой выборке после проведённой отбраковки (раздел 2.2) было использовано 220 образцов битумоидов, описывающих автохтонное органическое вещество. Районы исследования юрских отложений находятся в пределах Краснотинского свода, Surgутского свода центральной части Западной Сибири и в пределах Уренгойского и Ямбургского валов, в пределах Гыданской зоны поднятий севера Западной Сибири.

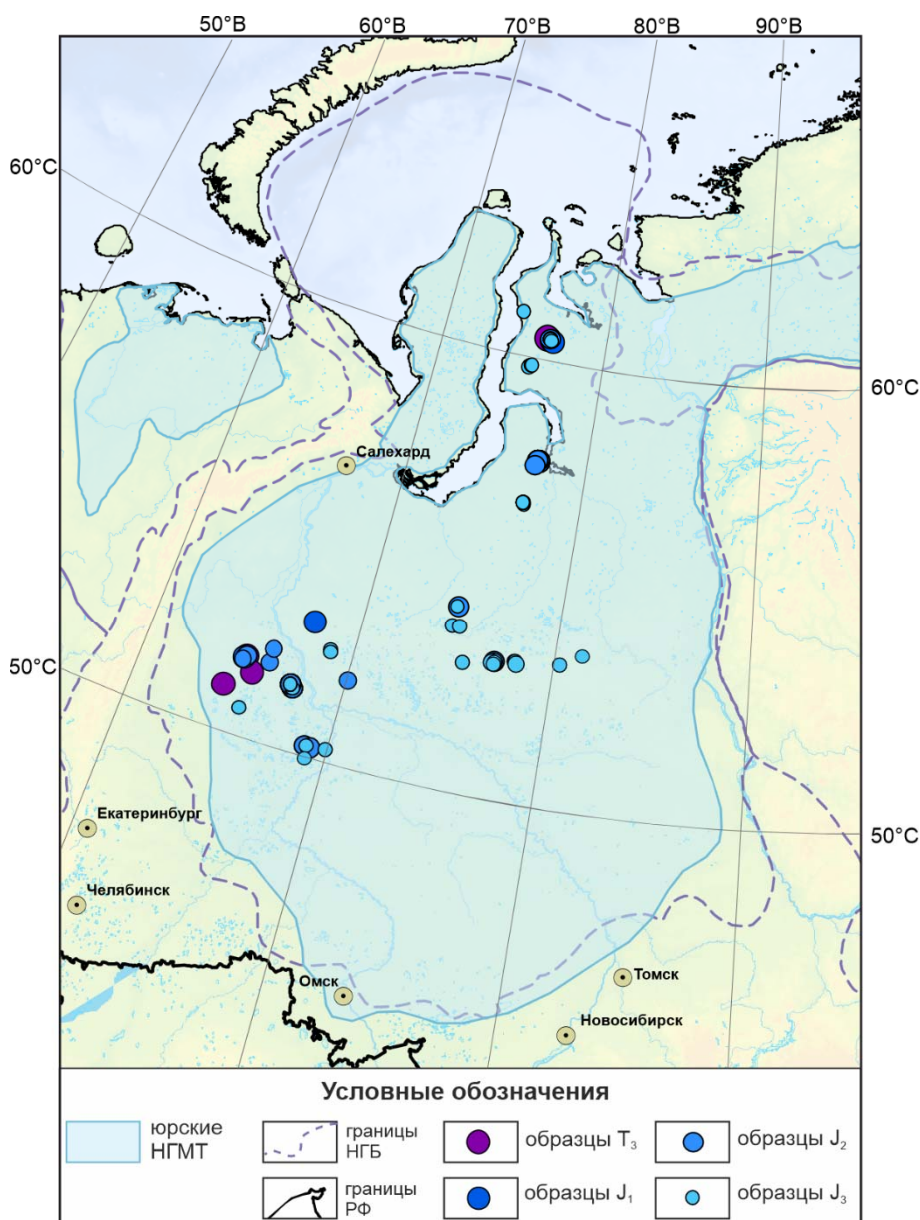


Рис. 38. Схема распространения НГМТ для триасово-юрского комплекса (Ступакова А.В. и др., 2024). На схеме точками нанесено положение скважин образцов изученной коллекции.

Отбор и привязка образцов, используемых для исследования, проводилась с учётом представлений о геологическом строении и условиях образования юрских толщ, описанных в многочисленных работах геологов, занимающихся вопросами Западной Сибири. Для привязки образцов были использованы разрезы скважин и сводные разрезы месторождений, которые собирались специалистами научного коллектива Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова. Большая часть геологических результатов, используемых автором в диссертационной работе, была опубликована в соавторстве с научным коллективом МГУ. Одной из последних обобщающих работ, результаты которой активно используются автором, является изданный в 2024 году Атлас «Палеобассейны».

Геологическое строение и нефтегазоносность» (Ступакова А.В. и др., 2024). Все карты, стратиграфические разрезы, профили, опубликованные в Атласе для юрского комплекса отложений, послужили основой для систематизации данных и выбору полигонов исследования. При этом учитывалось, чтобы отобранные образцы представляли разные фациальные зоны, с разным набором генетических типов отложений.

В пределах Западно-Сибирского бассейна были рассмотрены отложения ниже-среднеюрского и верхнеюрского комплексов. Совместно с образцами ниже-среднеюрских отложений, которые относятся к тогурской свите (Гончаров И.В. и др., 2012), были также отобраны и описаны образцы верхнетриасовых отложений.

Нижнеюрский разрез. Верхнетриасовые и нижнеюрские отложения представлены преимущественно прибрежно-морскими алевро-песчаными породами (Рис. 39А). Северная часть Западной Сибири и Енисей-Хатангский прогиб испытывали погружение, и в обстановках мелководно-морского шельфа накапливались глинистые отложения. Увеличение доли морской составляющей в разрезах происходило в северном и северо-восточном направлениях, где в Енисей-Хатангском бассейне формировались относительно глубоководные глинистые и алевро-глинистые отложения. Разрез сложен прибрежно-морскими терригенными отложениями шеркалинской, урманской и тогурской свит, представленными чередованием тёмных глин, аргиллитов и алевролитов.

Среднеюрский разрез. Среднеюрские толщи (тюменская свита) на большей части бассейна сложены прибрежно-морскими и мелководно-морскими терригенными отложениями, сформировавшимися в палеовпадинах на шельфе (Рис. 39, Б). К концу среднеюрского времени постепенное углубление морского бассейна привело к формированию глинистых разностей в морском бассейне, простирающемся вдоль восточного склона Уральской складчатой области. Байосс-батские отложения формировались в условиях постепенной, но неравномерной трансгрессии, которая достигает своего максимума в келловее.

Верхнеюрский разрез. Обстановки мелководного шельфа значительно продвигаются на юго-запад, где формируются глинистые и алевро-глинистые толщи гольчихинской, абалакской, даниловской и др. свит, представленные, глинами тёмно-серыми, аргиллитами и алевролитами глауконитовыми, буровато-зелёными, а также алевро-глинистыми битуминозными породами с кремнисто-глинистыми прослоями. В позднеюрское время трансгрессия в Западной Сибири достигла своего максимума. Морская акватория заняла большую часть бассейна (Рис. 39, В).

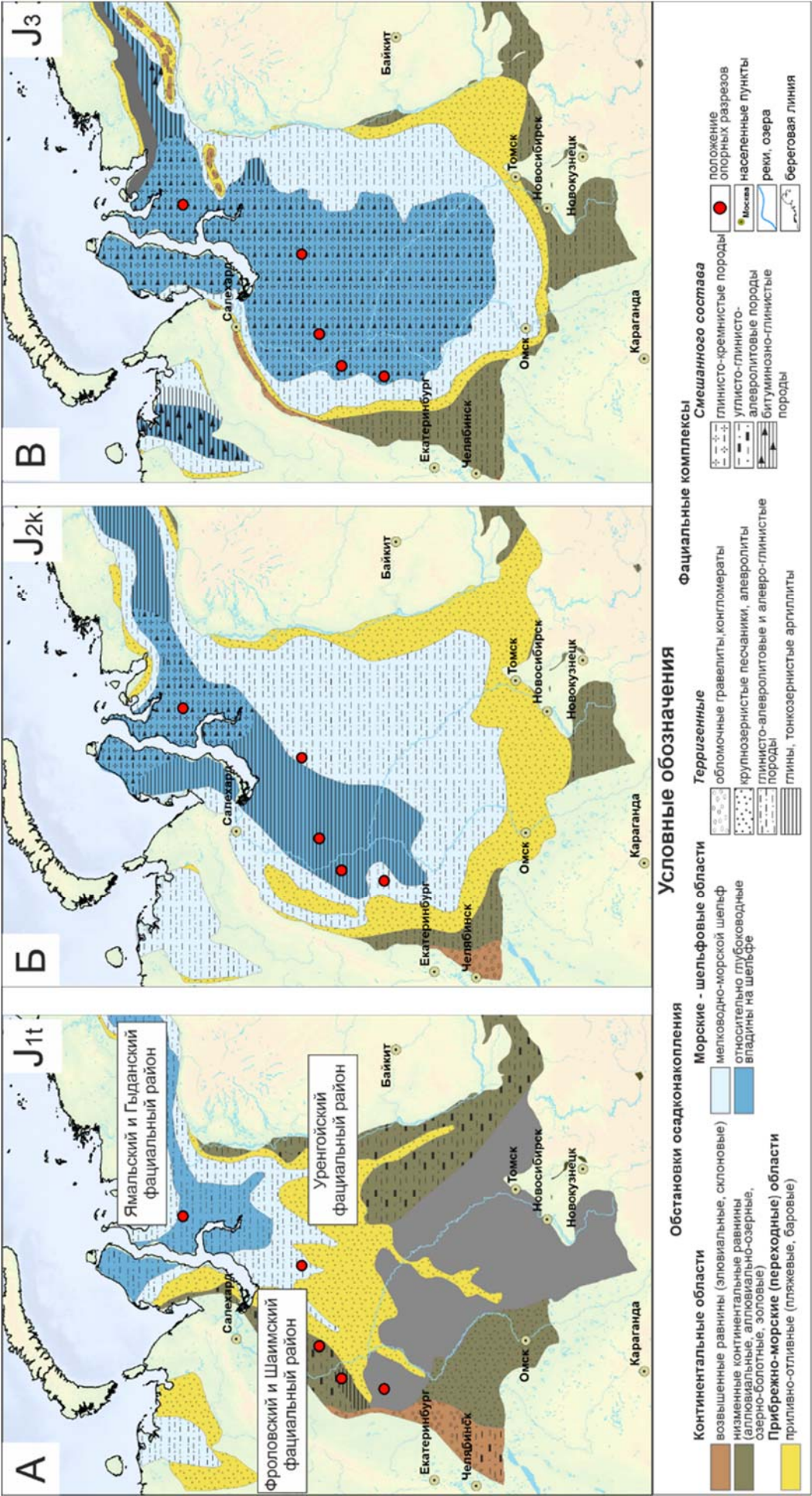


Рис. 39. Литолого-фациальная схема: А - нижнеюрских, Б - среднеюрских (J_{2k}), В - верхнеюрских отложений (Ступакова А.В. и др., 2024 с использованием Конторович А.Э. и др., 2013; Атлас. Ред. В.С. Сурков, 1995, Гурари и др., 1988.).

В центральной глубоководной части накапливались чёрные и буровато-чёрные углеродисто-кремнисто-глинистые осадки баженовской и тутлеймской свит. К периферии бассейна они сменялись глинистыми и песчанисто-глинистыми возрастными аналогами баженовской свиты — гольчихинской, даниловской, марьяновской, яновстанской свитами.

4.1.2 Влияние фациальных обстановок на изотопный состав органического вещества

Влияние фациальных обстановок на изотопный состав органического вещества было прослежено на примере генетических типов отложений юрского возраста месторождений Краснотенинского свода, севера Западной Сибири, западной части Баренцева моря. Генетические типы отложений, сформировавшиеся в единой обстановке осадконакопления, были выделены другими исследователями на основе лито-фациального анализа и увязаны с региональной цикличностью их строения (Marin D. et al., 2017; Ступакова А.В. и др., 2024). Выделение региональной цикличности отложений связано с представлениями о стадиях регрессивного, стабильного и трансгрессивного развития полного цикла осадконакопления. В самом общем виде это выражено последовательной сменой генетических типов отложений, континентальных, прибрежных, морских, мелководно-морских и глубоководно-морских. Чередование генетических типов отложений, их периодическая повторяемость связаны циклическим изменением относительного уровня моря. Циклиты, как отражение стадий развития полного цикла осадконакопления, обычно выделяются по данным каротажа скважин, описанию керна и иногда могут прослеживаться по данным сейсморазведки. Изотопно-геохимические исследования могут подтвердить или уточнить те или иные генетические типы отложений как в разрезе одного циклита, так и между циклитами разного порядка.

Применение изотопно-фракционного метода к характеристике генетических типов отложений с учётом цикличности их строения позволило установить связь между органическим веществом и фациальными обстановками осадконакопления. При этом разные генетические типы отложений имели свою, отличную от других, особенность распределения изотопных кривых. Метод сопоставления изотопных кривых был применён к каждому изучаемому объекту, где в качестве основы применялись выделенные трансгрессивно-регрессивные циклиты осадконакопления, фиксирующие повышение или понижение уровня моря (Ступакова А.В. и др., 2024).

Анализ изотопно-фракционных кривых органического вещества пород и их корреляции с условиями фациальных обстановок показан на примере разрезов скважин Краснотенинского свода (Рис. 40).

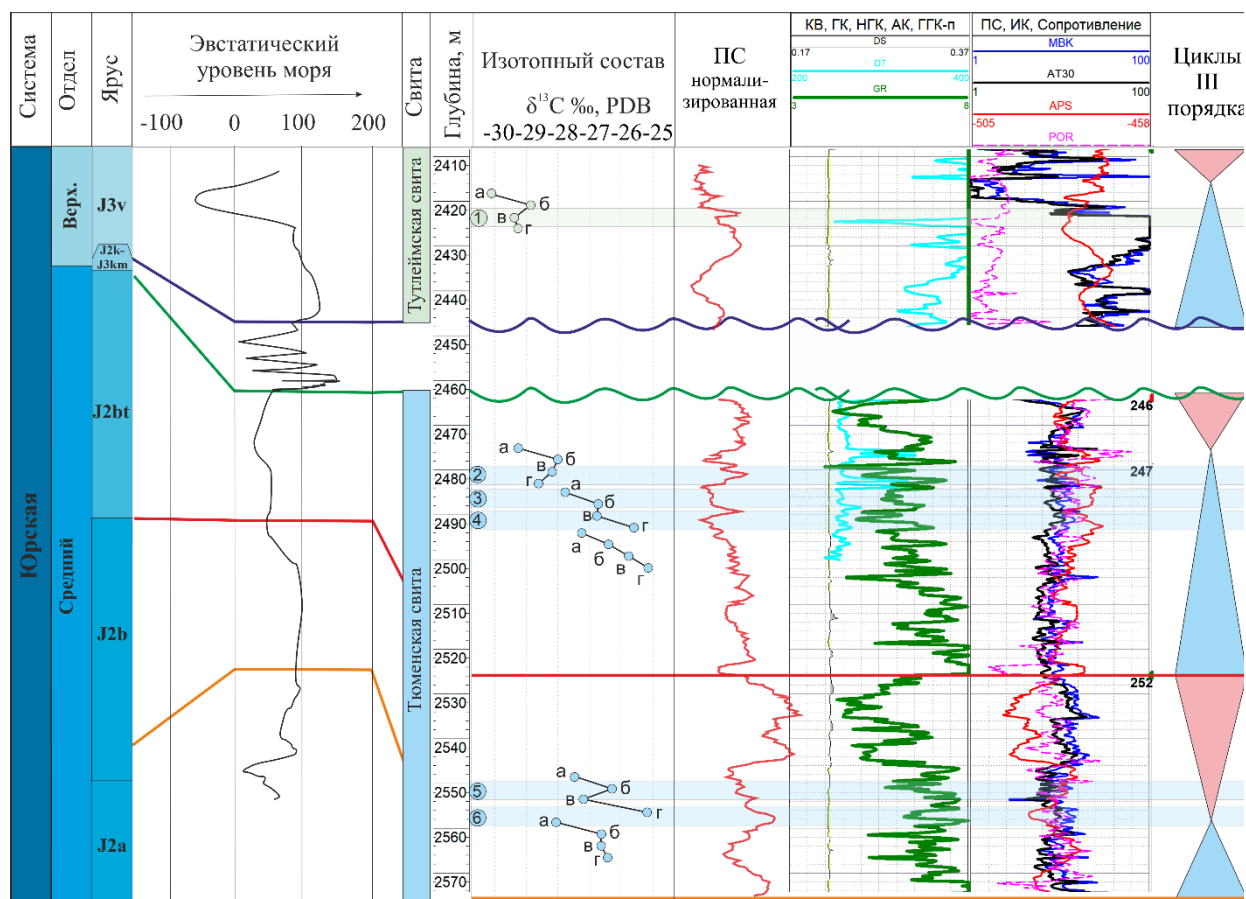


Рис. 40. Корреляция изотопных характеристик битумоидов с трансгрессивно-регрессивными циклитами юрских отложений Красноленинского свода, фиксирующими периодическое изменение уровня моря. Вдоль шкалы глубин цифрами отмечено положение образцов. Вдоль шкалы глубин цифрами отмечено положение образцов. По шкале изотопов отмечен изотопный состав углерода для разных фракций: а – насыщенная фракция, б – ароматическая фракция, в – смолистая фракция, г – асфальтены. Циклы III порядка: голубой – трансгрессивный, красный – регрессивный.

Представленные изотопные кривые ($\delta^{13}\text{C}$) для образцов тюменской и тутлеймской свит, отобранных в интервале глубин 2557-2423 м, демонстрируют закономерные изменения изотопного состава углерода по разрезу.

Как видно из рисунка (Рис. 40), вверх по разрезу от глубины 2557 м до 2488 м наблюдается закономерное обогащение тяжёлым изотопом углерода всех фракций битумоида до $\delta^{13}\text{C} = 1-1,5\text{‰}$, VPDB (например, для асфальтенов от $-26,4\text{‰}$ до $-25,2\text{‰}$, VPDB). Выше по разрезу, до глубины 2423 м, значения $\delta^{13}\text{C}$ сдвигаются в более отрицательную область (для асфальтенов до $-29,3\text{‰}$, VPDB). Образец тутлеймской свиты характеризуется наиболее отрицательными значениями каждой фракции. Наблюдаемые вариации изотопного состава хорошо соотносятся с колебанием уровня моря и выделяемыми циклитами для данного района. В регрессивном цикле изотопные значения

всех фракций битумоидов стремятся в менее отрицательную область, к характеристикам увеличения гумусового материала, а в трансгрессивном – наоборот, к увеличению сапропелевого материала. Показанные колебания изотопных данных демонстрируют переменный состав тюменской свиты с общим увеличением сапропелевого вещества к бажен-абалакскому комплексу.

Подобные закономерности наблюдались также в других скважинах Западно-Сибирского бассейна, что обуславливается изменением соотношения гумусового и сапропелевого материала ОВ и колебанием фациальных обстановок. Важно заметить, что выявление общих закономерностей для разных районов бассейна может указывать на региональный характер выявленных тенденций. На основе предложенного подхода в работе показано, что изотопно-фракционный состав углерода и его вариации в пределах генетически близких отложений позволяет ранжировать толщу по условиям осадконакопления. Это положение делает пригодным изотопно-геохимические исследования для подтверждения корректности трансгрессивно-регрессивных циклитов и фациальных зон осадочного бассейна.

4.1.3 Генезис органического вещества по изотопным маркерам

На основе анализа изотопных маркеров битумоидов проведена классификация органического вещества пород по условиям его образования. Для точности эксперимента анализировалось автохтонное (исходное) органическое вещество, а образцы битумоидов с признаками миграционных флюидов были отбракованы по геохимическим параметрам. Всего было выделено пять групп изотопно-фракционных кривых, отражающих средний изотопный состав автохтонного органического вещества верхнетриасово-юрских отложений в пределах Фроловско-Шаимского, Ямало-Гыданского и Уренгойского фациальных районов (Рис. 41, Рис. 42, Рис. 43). Полученные кривые представлены в порядке увеличения полярности фракций (цифры на графике соответствуют фракциям): 1 – насыщенная, 2 – ароматическая, 3 – бензольные смолы, 4 – спирто-толуольные смолы (*в ряде образцов – единая фракция смол, выделенная спирто-толуольным растворителем), 5 – спиртобензольные смолы, 6 – асфальтены, 7 – общий битумоид.

Группа 1 (оранжевая, Рис. 41, Рис. 42, Рис. 43): характеризуется узким диапазоном изотопных значений $\delta^{13}\text{C}$ ($-27,0\text{‰}$ – $-31,0\text{‰}$, VPDB), при этом общий битумоид демонстрирует значения изотопа углерода $\delta^{13}\text{C}$ от $-28,0\text{‰}$ до $-30,0\text{‰}$, VPDB. Такие значения типичны для сапропелевого и сапропелево-гумусового исходного органического вещества.

Ключевая особенность формы кривой – изогнутая форма с заметным обогащением насыщенной фракции относительно ароматической (Краснова Е.А. и др., 2025).

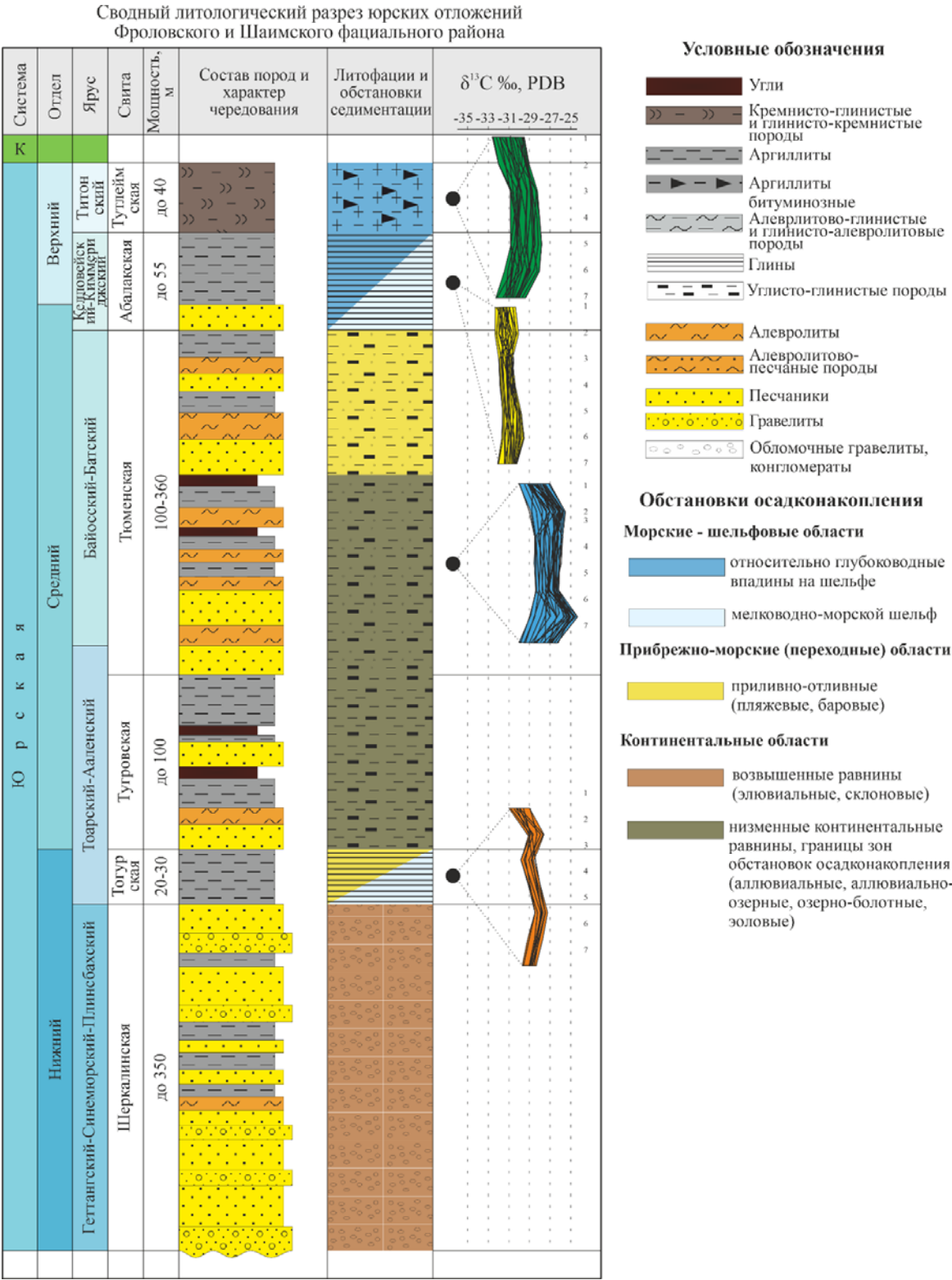
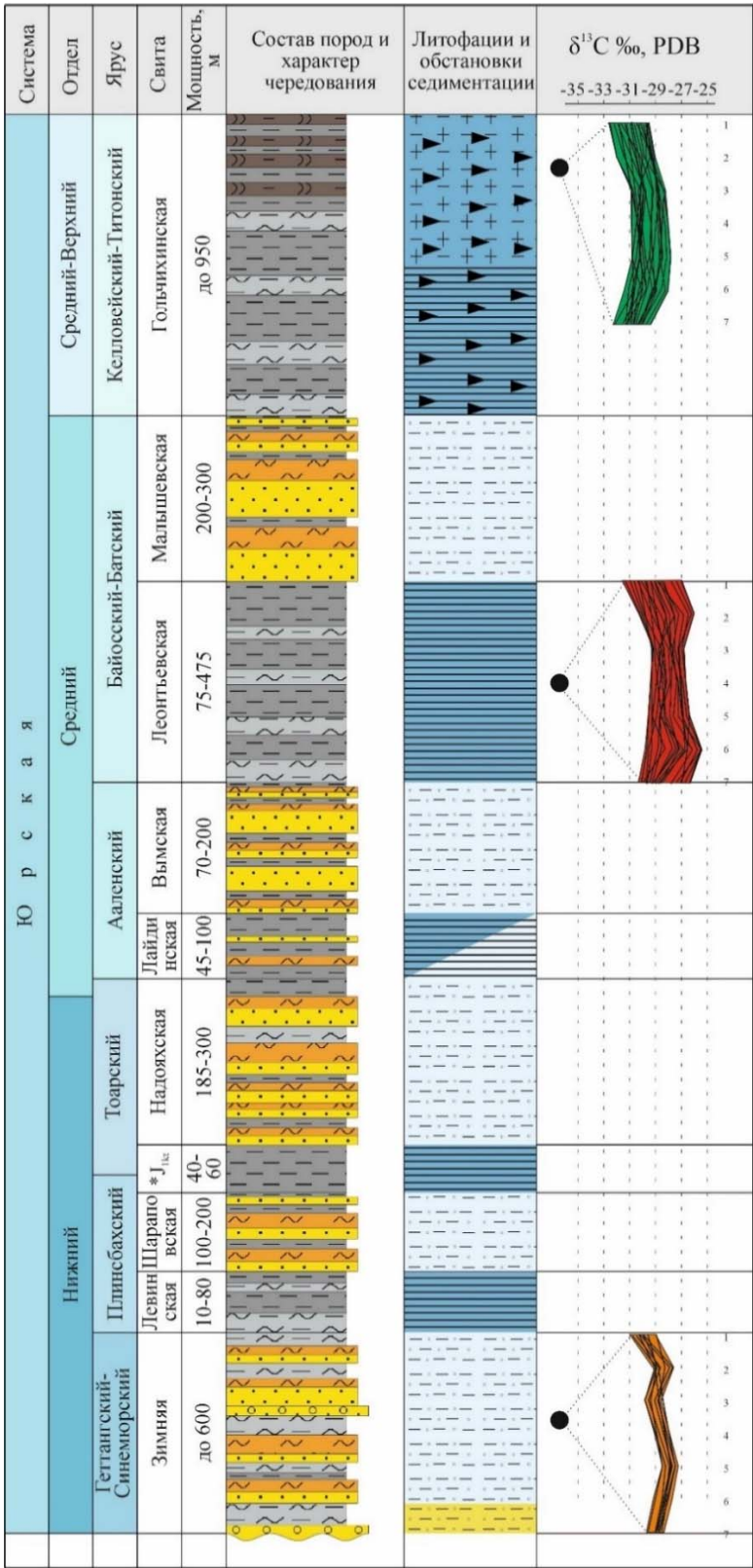


Рис. 41. Группы типов ОБ, выделенных по изотопному составу углерода (Краснова Е.А. и др., 2025). Типы ОБ увязаны со сводным литолого-стратиграфическим разрезом отложений Фроловского и Шаимского фациальных районов, опубликованном в Атласе (Ступакова А.В. и др., 2024).



* J₁₂ - Китербютская свита.

Рис. 42. Группы типов ОВ, выделенных по изотопному составу углерода (Краснова Е.А. и др., 2025). Типы ОВ увязаны со сводным литолого-стратиграфическим разрезом отложений Ямальского и Гыданского фациальных районов, опубликованном в Атласе (Ступакова А.В. и др., 2024). См. условные обозначения на Рис. 41.

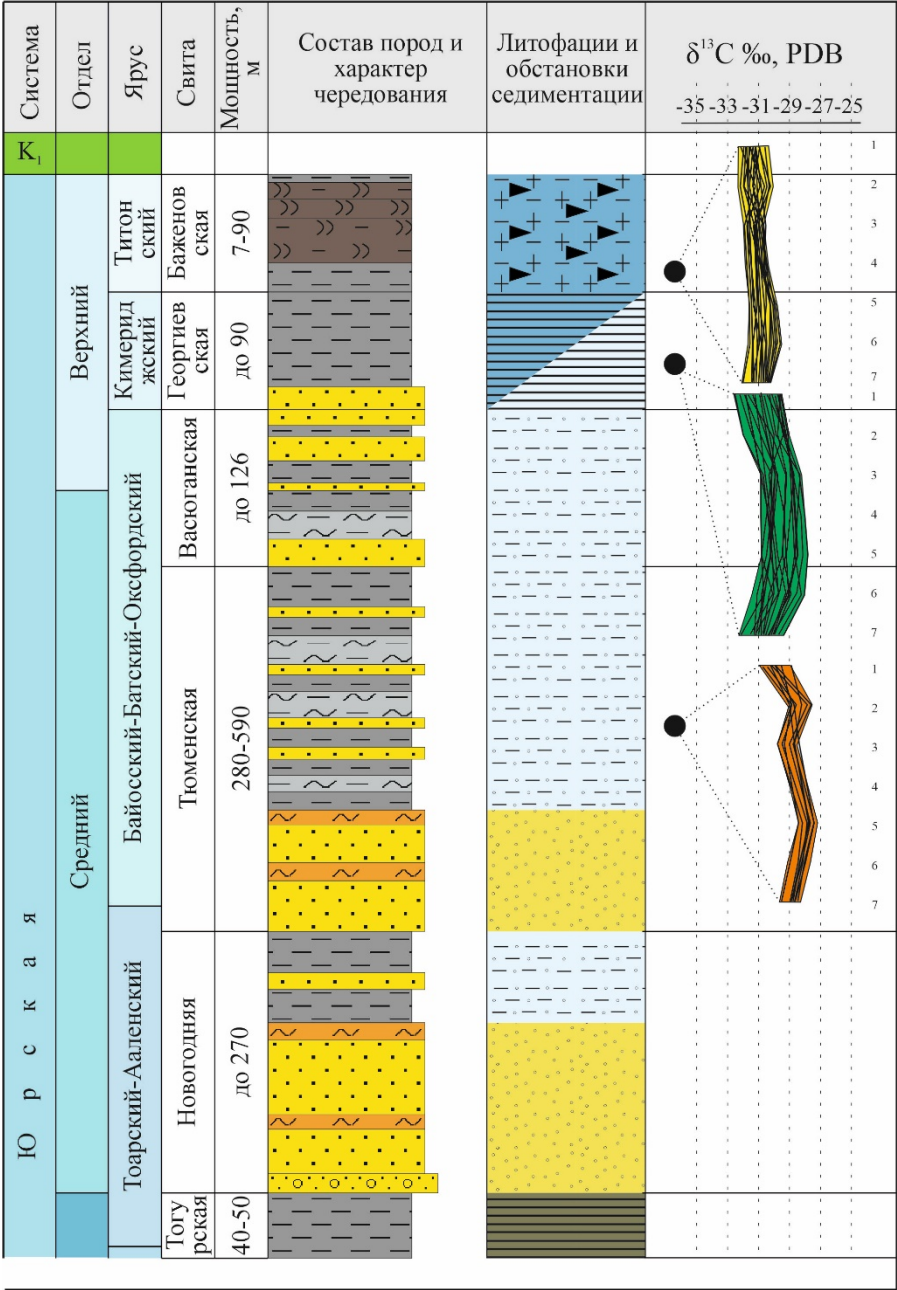


Рис. 43. Группы типов ОВ, выделенных по изотопному составу углерода (Краснова Е.А. и др., 2025). Типы ОВ увязаны со сводным литолого-стратиграфическим разрезом отложений Уренгойского фациального района, опубликованном в Атласе (Ступакова А.В. и др., 2024). Нижнеюрский отдел не был представлен в связи с отсутствием изотопных данных См. условные обозначения на Рис. 41.

Группа 1 отражает условия мелководно-морского шельфа и приурочена к тоугурской свите (Фроловский и Шаимский районы), зимней свите (Ямальский и Гыданский районы) и тюменской свите (Уренгойский район).

Группа 2 (красная, Рис. 42) демонстрирует более широкий диапазон вариаций $\delta^{13}\text{C}$ (-26,0‰ – -31,0‰, VPDB) по сравнению с группой 1, при этом общий битумоид

характеризуется $\delta^{13}\text{C}$ в пределах $-26,5\text{‰}$ – $-30,0\text{‰}$, VPDB. Такой диапазон также указывает на сапропелевый и сапропелево-гумусовый тип ОБ, но отличается от группы 1 большим вкладом гумусовой составляющей. Форма кривых сохраняет единый облик: обогащённая лёгким изотопом насыщенная фракция и тяжёлым – асфальтены. Группа 2 соответствует относительно глубоководным впадинам шельфа и характерна для среднеюрских отложений Ямало-Гыданского района (Краснова Е.А. и др., 2025).

Группа 3 (синяя, Рис. 41): близка к группе 2 как по форме кривых, так и по диапазону значений, однако отличается сдвигом в область более тяжёлых значений изотопного состава. Диапазон $\delta^{13}\text{C}$ варьирует от $-24,5\text{‰}$ до $-30,0\text{‰}$, VPDB (общий битумоид: $-26,0\text{‰}$ – $-29,7\text{‰}$, VPDB). Данная группа отражает условия переходных прибрежно-морских областей и аллювиально-озерно-болотных равнин и приурочена к среднеюрским отложениям Фроловско-Шаимского района (Краснова Е.А. и др., 2025).

Группа 4 (жёлтая, Рис. 41, Рис. 43): характеризуется наиболее узким диапазоном значений $\delta^{13}\text{C}$ ($-29,5\text{‰}$ – $-32,0\text{‰}$, VPDB), где общий битумоид соответствует $-30,0\text{‰}$ – $-32,0\text{‰}$, VPDB. Изотопный состав углерода в пределах данного диапазона указывает на преимущественно сапропелевый тип органического вещества. Группа 4 соответствует относительно глубоководным впадинам шельфа верхнеюрского возраста и наблюдается в абалакской свите (Фроловско-Шаимский район) и баженовской свите (Уренгойский район) (Краснова Е.А. и др., 2025).

Группа 5 (зелёная, Рис. 41, Рис. 42, Рис. 43): определяется серповидной формой изотопно-фракционных кривых и диапазоном вариации $\delta^{13}\text{C}$ от $-28,0\text{‰}$ до $-32,5\text{‰}$, VPDB (общий битумоид: $-29,0\text{‰}$ – $-32,5\text{‰}$, VPDB). Такие значения также указывают на сапропелевый тип ОБ, формирующийся преимущественно за счёт остатков морского планктона. Группа 5, как и группа 4, характерна для относительно глубоководных впадин верхнеюрских отложений, включая георгиевскую свиту (Уренгойский район), гольчихинскую свиту (Ямало-Гыданский район) и тутлеймскую свиту (Фроловско-Шаимский район) (Краснова Е.А. и др., 2025).

Полученные группы демонстрируют общую тенденцию изменения изотопного состава углерода. Обогащение лёгким изотопом углерода указывает на увеличение глубины морского бассейна, в котором происходило захоронение органического вещества. Вариации внутри каждой группы обусловлены как незначительными изменениями в составе исходного органического вещества, так и степенью его преобразованности. Несмотря на разброс данных внутри групп, выявленные закономерности позволяют характеризовать

особенности органического вещества, соответствующего однотипным фациальным условиям в различных районах единого осадочного бассейна.

Во всех изученных разрезах Западно-Сибирского бассейна прослеживается единая тенденция изменения изотопного состава от верхнетриасовых к верхнеюрским отложениям. Исключение составляют битумоиды верхнеюрских отложений Уренгойского района (группы 4 и 5), которые демонстрируют обратную тенденцию, отражая иные палеогеографические условия периферийной части бассейна. Эти отличия, вероятно, связаны с распространением Уренгойско-Колтогорского грабена, в пределах которого глубоководный морской бассейн позднеюрского времени резко обмелел на рубеже поздней юры и раннего мела.

Таким образом, изотопно-геохимические исследования, проведённые в отдельных районах Западно-Сибирского бассейна, позволили уточнить генезис органического углерода и его связь с условиями осадконакопления. Изотопно-фракционный анализ битумоидов юрских отложений выявил закономерности изменения изотопного состава органического вещества в зависимости от смены фациальных условий в пределах Фроловско-Шаимского, Ямало-Гыданского и Уренгойского районов. Полученные закономерности расширяют возможности анализа нефтематеринских пород осадочного бассейна и значительно углубляют понимание процессов, контролирующих формирование нефтегазоносности. Результаты обладают высокой практической значимостью для оптимизации поисковых работ и повышения эффективности разведки углеводородов в сложных и малоизученных районах.

4.2 Изотопно-геохимическая характеристика органического вещества пород верхнеюрских отложений Баренцевоморского региона

Изотопно-геохимические исследования органического вещества и его связи с обстановками осадконакопления были выполнены также для западной части Баренцевоморского бассейна. Условия осадконакопления юрских отложений в Баренцевом море имеют принципиальное значение для прогноза фазового состава углеводородов в залежах. Несмотря на многолетние исследования юрского комплекса отложений и доказанную его нефтегазоносность, вопросы генетического типа органического вещества в разных фациальных группах отложений остаётся вопросом открытым и актуальным.

Верхнеюрские глины в пределах Баренцевоморского бассейна, практически повсеместно, характеризуются высоким содержанием органического вещества и отнесены к материнской толще в интервале оксфорд-берриасского возраста (Leith T. et al., 1993; Ohm S. et al., 2008; Бро Е.Г., 1992; Кирюхина Н.М. и др., 2013; Ступакова А.В. и др., 2021). Значения ТОС в нём изменяется в диапазоне от 0,45% до 23% на западе и от 0,5 до 16% на востоке (Cedeño A. et al., 2021; Ступакова А.В. и др., 2021). Данный обогащённый ОВ интервал подразделяется на две пачки: оксфорд-киммериджскую и титон-берриасскую, соответствующие выделяемым на норвежском шельфе пачкам Альге и Криль, соответственно. Пачка Альге отличается значительным вкладом морского ОВ, в то же время пачка Криль характеризуется преобладанием наземного ОВ, что свидетельствует об усилении влияния континентального сноса в период её формирования. Геохимические свойства обеих пачек демонстрируют региональные вариации, связанные с различиями в источниках сноса и палеогеографических условиях (Leith T. et al., 1993; Ohm S. et al., 2008; Бро Е.Г., 1992; Кирюхина Н.М. и др., 2013; Ступакова А.В. и др., 2021). На архипелаге Шпицберген верхнеюрская НГМТ представлена свитой Агардфьеллет среднеоксфордско-среднетитонского возраста. Содержание ТОС здесь варьирует от 1% до 10%, кероген относится преимущественно к типу III (Leith T. et al., 1993).

Трансгрессивно-регрессивные циклы осадконакопления в юрский период, связанные с изменениями уровня моря, оказали существенное воздействие на состав и распределение пород изучаемого комплекса. В периоды повышения уровня моря в позднеюрское время формировались глубоководные глинистые отложения богатые ОВ. Во время понижения уровня моря повышался привнос осадочного материала в бассейн осадконакопления и относительно-глубоководные условия сменялись мелководно-морскими и иногда прибрежно-морскими. Снижение уровня моря приводило к накоплению обеднённых ОВ песчано-алевритовых пород. Подобная цикличность в строении верхнеюрских толщ была

прослежена и на севере Уренгой-Колтогорского грабена Западной Сибири, где она определяла не только литологический состав отложений, но и влияла на геохимические параметры ОВ, такие как его тип и способность к генерации углеводородов.

Для оценки связи изотопно-геохимического состава органического вещества и фациальных условий его осадконакопления в Баренцевоморском бассейне был использован подход, аналогичный применённому для юрских отложений Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна. Образцы битумоидов для измерения их изотопно-геохимических характеристик отбирались согласно признакам автохтонного органического вещества верхнеюрских отложений. Образцы привязывались к известным фациально-генетическим группам отложений, охарактеризованным другими авторами стандартными методами лито-фациального анализа (Grundvåg S.-A., Olaussen S., 2017; Marin D. et al., 2017; Mordasova A.V. et al., 2024; Мордасова А.В., 2018 и другие). Затем был проведён анализ изотопно-фракционных кривых разных генетических групп отложений для оценки связи их с фациальными обстановками осадконакопления органического вещества.

4.2.1 Объект исследования

Верхнеюрско-нижнемеловой комплекс в Баренцевом море представлен серией переслаивающихся терригенных отложений с прослоями карбонатных пород и интервалами богатых органикой сланцев. В норвежском секторе шельфа отложения оксфорд-берриасского возраста выделяются, как формация Хеккинген. Верхнеюрско-меловой комплекс в целом представляет собой толщу цикличного строения. В разрезе выделяются 7 циклитов III-го порядка, разделённых внутриформационными несогласиями и коррелятивными им согласными поверхностями (поверхностями затопления) (Grundvåg S.-A. et al., 2017; Marin D. et al., 2017; Mordasova A.V. et al., 2024; Мордасова А.В., 2018).

Изученная коллекция включала 29 образцов кернового материала скважин западной части шельфа Баренцева моря и 7 образцов скважины ДН-5 на арх.Шпицберген (Рис. 44), для которых был проведен полный комплекс литолого-геохимических исследований (Колесникова Т.О. и др., 2025), а также 5 образцов скважин восточной части шельфа и 10 образцов обнажения арх. Земля Франца Иосифа (Sobolev P.O., 2012; Киреев Г.И. и др., 2009; Кирюхина Н.М. и др., 2013).

Также в работе были использованы опубликованные данные геохимических исследований кернового материала скважин шельфа норвежской базы данных (Официальный сайт Норвежского Нефтяного директората, npd). Изотопный анализ фракций битумоидов был определён по стандартной методике, приведённой в главе (раздел 2.2). В

итоговую выборку вошла коллекция из 250 образцов верхнеюрских отложений Баренцево моря.

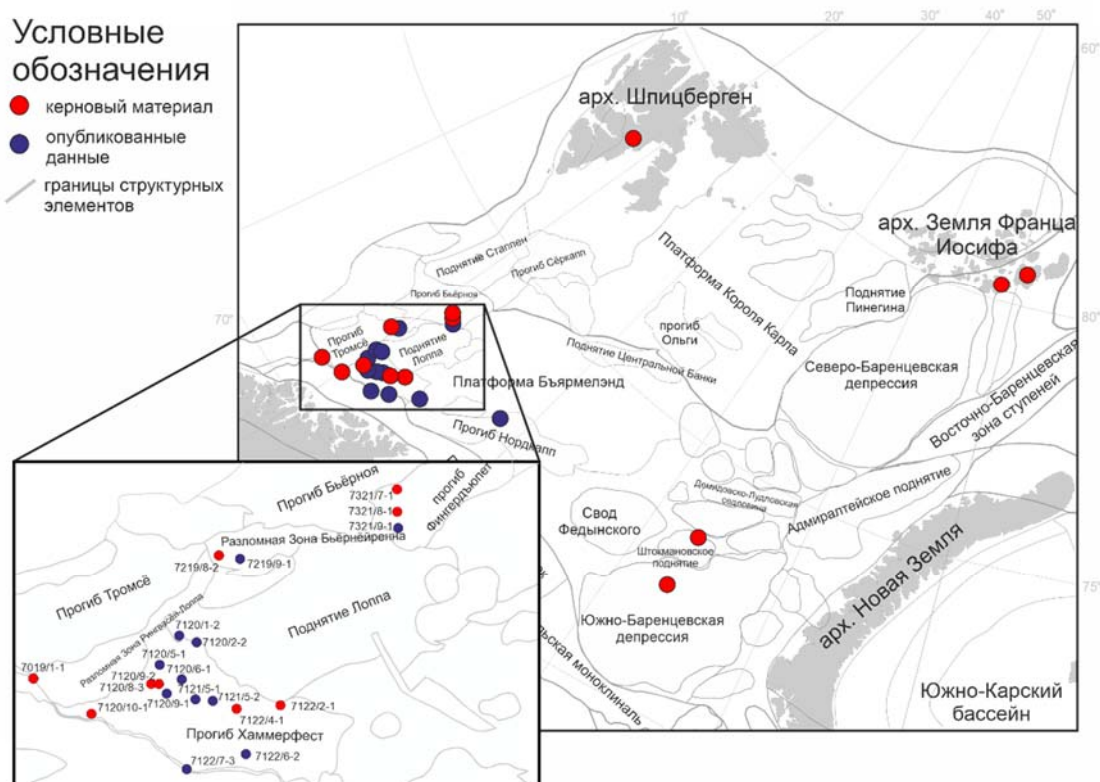


Рис. 44. Карта фактического материала верхнеюрских отложений Баренцево моря.

С начала ранней юры на территории исследования преобладали континентальные обстановки осадконакопления, которые на протяжении средней и поздней юры постепенно сменялись прибрежно-морскими и морскими обстановками до условий относительно глубоководного шельфа в конце юрского периода (Klausen T. et al., 2022; Суслова А.А., 2014). Генерационный потенциал юрских отложений подтверждён ранее проведёнными исследованиями (Ohm S. et al., 2008). В средне-верхнеюрских отложениях выявлены залежи газа, а часть верхнеюрских отложений является как региональным флюидоупором, так и потенциальной нефтегазоматеринской толщей, представленной высокоуглеродистыми глинисто-кремнистыми отложениями (Суслова А.А., 2014).

4.2.2 Типизация генезиса органического вещества по изотопным маркерам

На примере верхнеюрско-нижнемелового разреза отложений западной части Баренцева моря показаны изотопные характеристики отдельных фракций битумоидов, экстрагированных из органического вещества пород разного генезиса.

В прогибе Хаммерфест значения $\delta^{13}\text{C}$ насыщенной фракции составляют от -30,1 до -28,7‰, VPDB, ароматической - от -29,6 до -27,8‰, VPDB, асфальтенов - от -28,2 до -26,4‰, VPDB. В разломной зоне Бьёрнёнренна и суббассейне Фингердьюпет состав насыщенной фракции варьирует от -30,0 до -29,5‰, VPDB, ароматической - от -29,7 до -27,9‰, VPDB, асфальтенов - от -29,3 до -26,9‰, VPDB. В прогибе Тромсё значения схожи, но $\delta^{13}\text{C}$ асфальтенов возрастает до -25,7‰, VPDB. Образцы верхнеюрских отложений восточного шельфа демонстрируют узкие диапазоны $\delta^{13}\text{C}$ (в пределах 1‰ для каждой фракции): насыщенная и ароматическая – -29,8 до -29,2‰, VPDB, смолы и асфальтены – -29,4 до -28,5‰, VPDB. Аналогичные результаты получены для верхнеюрских пород Шпицбергена, но асфальтены обогащены тяжёлым изотопом (-29,8 до -26,7‰, VPDB, преимущественно около -27‰). Образцы архипелага Земли Франца-Иосифа отличаются наиболее обогащённым лёгким изотопом фракций смол (-31,9 до -29,4‰, VPDB) и асфальтенов (-31,4 до -29,4‰, VPDB).

Результаты анализа изотопно-фракционных кривых свидетельствуют о смешанном генезисе ОВ во всех изученных интервалах, что может указывать на общность палеосреды их формирования или сходных биопродуцентов. В западной части шельфа на основе большего объёма данных норвежской базы данных можно проследить изменчивость изотопного состава фракций внутри циклитов, выделенных в работе (Marin D. et al., 2017). Вверх по разрезу с преобладанием сапропелевого органического вещества наблюдается обогащение лёгким изотопом $\delta^{13}\text{C}$ изученных фракций образцов (Рис. 45). В некоторых случаях, например, в бассейне Хаммерфест, наблюдается полная смена облика изотопно-фракционных кривых от явно континентального типа к морскому.

Влияние фациальных обстановок на изотопный состав органического вещества было прослежено на примере генетических типов отложений позднеюрско-раннемелового возраста Баренцева моря. Аналогично Западно-Сибирскому бассейну была прослежена связь изотопного состава органического вещества пород с цикличностью строения верхнеюрско-нижнемелового разреза в скважинах западной части Баренцева моря. Литолого-геохимическая характеристика органического вещества этих отложений (Колесникова Т.О. и др., 2025) позволяет предположить обстановки осадконакопления, в которых формировались породы. Изменение обстановок осадконакопления в пределах единого седиментационного цикла отражается в смене изотопного состава органического вещества и его геохимических параметров (Колесникова и др., в печати). Изотопный состав органического вещества верхнеюрских отложений указывает на преобладание морских условий осадконакопления. Морские обстановки осадконакопления подтверждаются также

и другими геохимическими параметрами, такими как биомаркерные параметры и изменения значений водородного индекса в составе пород верхнеюрского возраста, насыщенных органическим веществом.

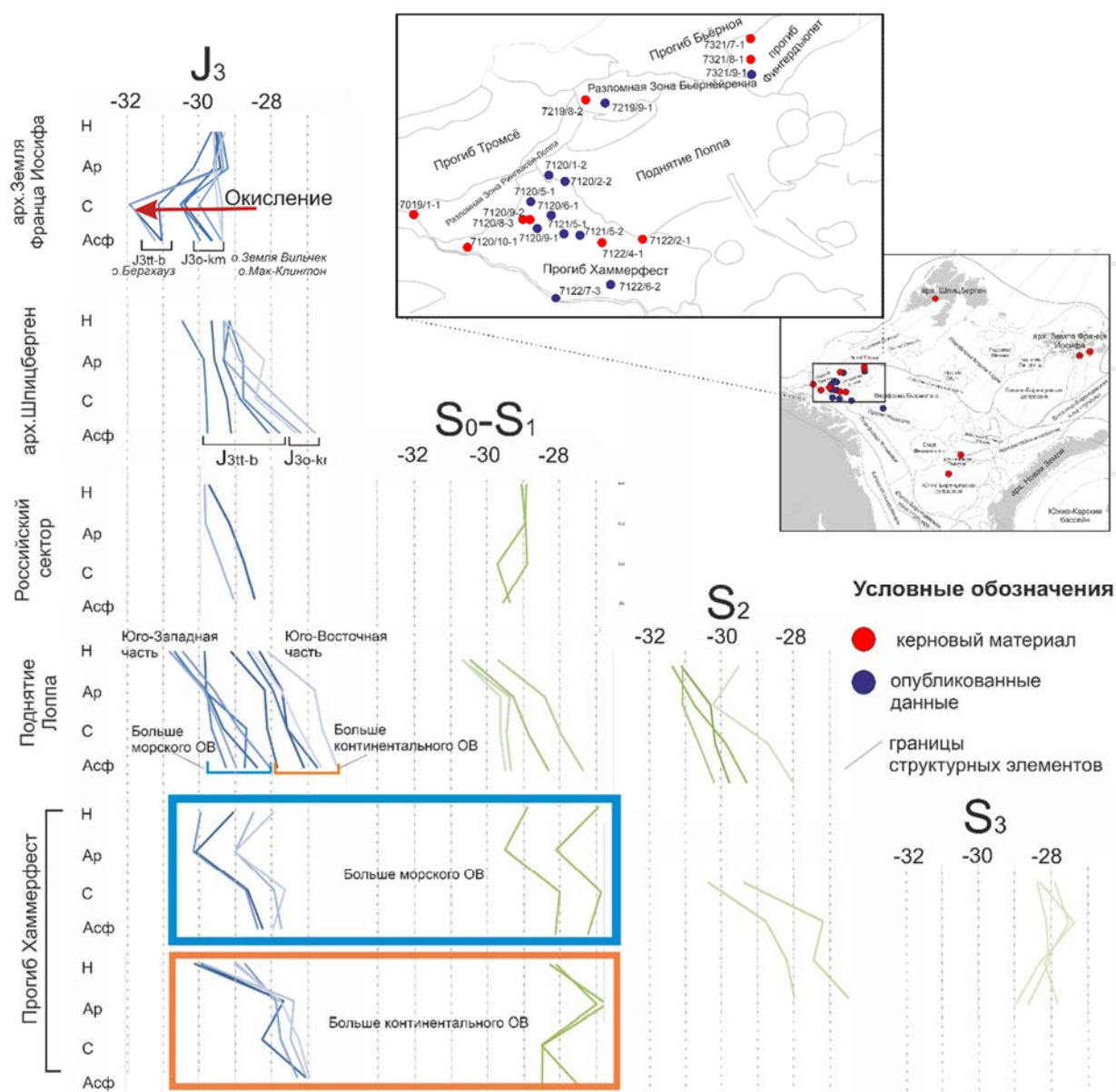


Рис. 45. Изотопно-фракционные кривые битумоидов изученных образцов, разделенные на группы по циклитам позднеюрско-раннемелового возраста, выделенных в работе (J₃, S₀-S₁, S₂, S₃ (Marin D. et al., 2017). Буквами на графиках изотопно-фракционных кривых битумоидов обозначены: Н – насыщенная фракция, Ар – ароматическая фракция, с – смолистая фракция и Асф – асфальтены.

Колебания условий образования исходного органического вещества, связанные с циклическостью условий осадконакопления, хорошо отражаются на изотопном составе углерода фракций экстрактов и керогена. На (Рис. 46) показано обогащение лёгким

изотопом углерода вверх по разрезу, связанное, скорее всего, с углублением бассейна осадконакопления. Эта тенденция была прослежена в трансгрессивной части верхнеюрского циклита скважины 7321/9-1 прогиба Фингердьюпет. Формы всех изотопных кривых соответствуют преимущественно смешанному типу ОВ. По мере приближения к максимуму трансгрессии наблюдается обогащение лёгким изотопом углерода всех фракций. Эта тенденция коррелирует со значениями $\delta^{13}\text{C}$ керогена, которые смещаются в более отрицательную область вверх по разрезу. Значения $\delta^{13}\text{C}$ керогена соответствуют -25‰, VPDB в самом начале трансгрессивной фазы и достигают -32‰, VPDB к её концу, что указывает на увеличение морской составляющей в составе керогена.

скв. 7321/9-1

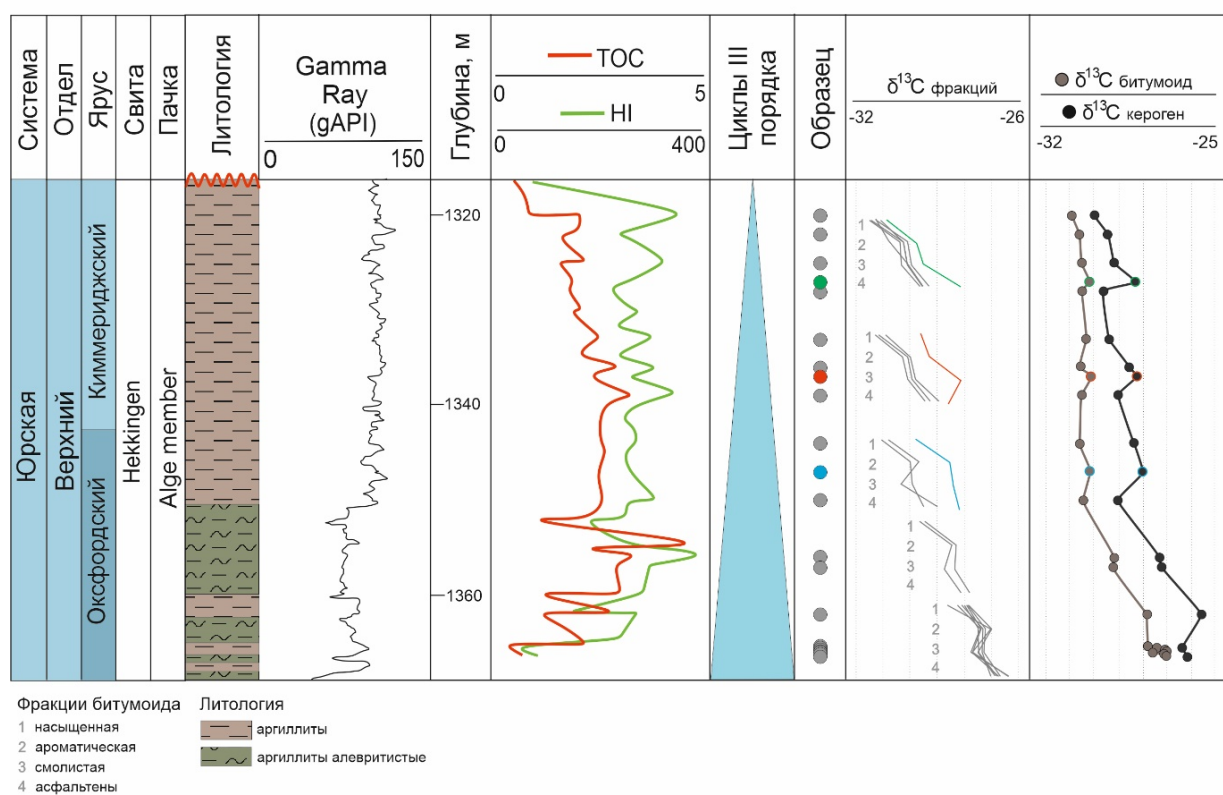


Рис. 46. Корреляция изотопно-геохимических характеристик органического вещества пород в трансгрессивной части верхнеюрского циклита на западе Баренцевоморского осадочного бассейна. Вдоль шкалы глубин кругами отмечено положение образцов. По шкале изотопов отмечен изотопный состав углерода для разных фракций: 1 – насыщенная фракция, 2 – ароматическая фракция, 3 – смолистая фракция, 4 – асфальтены.

Таким образом, проведённые исследования верхнеюрских отложений Баренцевоморского региона подтвердили тесную взаимосвязь между седиментационной цикличностью, обусловленной трансгрессивно-регрессивными колебаниями уровня моря, и геохимическими особенностями изученных отложений. Цикличность проявляется в

закономерном распределении пелитового материала и ОВ: максимальное накопление тонкодисперсных осадков и обогащение ОВ фиксируется в заключительной фазе максимальной трансгрессии для каждого цикла осадконакопления.

Влияние трансгрессивно-регрессивного режима ярко прослеживается во всех геохимических параметрах. В периоды максимальной трансгрессии наблюдаются признаки большей примеси морского ОВ в распределениях алканов и изотопном составе углерода фракций и керогена. Ранжирование толщ на основе биомаркерного и изотопного анализа позволило дифференцировать интервалы с различным генезисом ОВ. Полученные результаты подтверждают, что верхнеюрский циклит остаётся наиболее перспективным источником углеводородов благодаря относительному высокому содержанию морского ОВ. Результаты исследования подчёркивают важность учёта цикличности седиментации при прогнозировании зон развития НГМТ в верхнеюрско-нижнемеловом комплексе.

4.2.3 Сопоставление изотопных характеристик битумоидов верхнеюрских отложений Западно-Сибирского и Баренцевоморского бассейнов

Выявленные генетические группы по изотопному составу углерода битумоидов для верхнеюрских отложений Западно-Сибирского и Баренцевоморского бассейнов были сопоставлены с целью оценки и сопоставления условий их формирования.

Мезозойский этап развития Баренцево-Карского региона охарактеризован по большому количеству фактического материала, опубликованного в работах, иллюстрирующих детальное строение и условия осадконакопления всего региона и его отдельных зон (Басов В.А. и др., 2009; Малышев Н.А., 2000; Малышев Н.А. и др., 2023; Мордасова А.В., 2018; Норина Д.А., 2014; Ступакова А.В., 2001; Ступакова А.В. и др., 2024; Суслова А.А., 2013; Суслова А.А. и др., 2021, 2025). Обобщённая характеристика истории развития и палеогеографические построения в Баренцево-Карском регионе в течение мезозойского этапа представлены на Рис. 47, (Суслова А.А. и др., 2025). В работе была показана унаследованность трендов изменения обстановок осадконакопления в пределах тектонических блоков.

Сравнение изотопно-геохимических характеристик верхнеюрских отложений Западно-Сибирского и Баренцевоморского бассейнов (Рис. 48, Рис. 49) показало, что отложения трансгрессивной части циклита (J_{30+km}) Баренцевоморского шельфа (Рис. 48) по изотопным данным могут быть соотнесены с верхнеюрскими отложениями (J_{3km}) Фроловского и Шаимского фациального района (тутлеймской свитой) и Ямальского и Гыданского фациальных районов (гольчихинской свитой) Западной Сибири.

Регрессивная часть верхнеюрского циклита (J_{3km+tt} , Рис. 49) Баренцево-Карского шельфа по составу отложений и изотопным маркерам генезиса органического вещества пород сопоставима со среднеюрскими отложениями (J_{2b}) Гыданского фациального района.

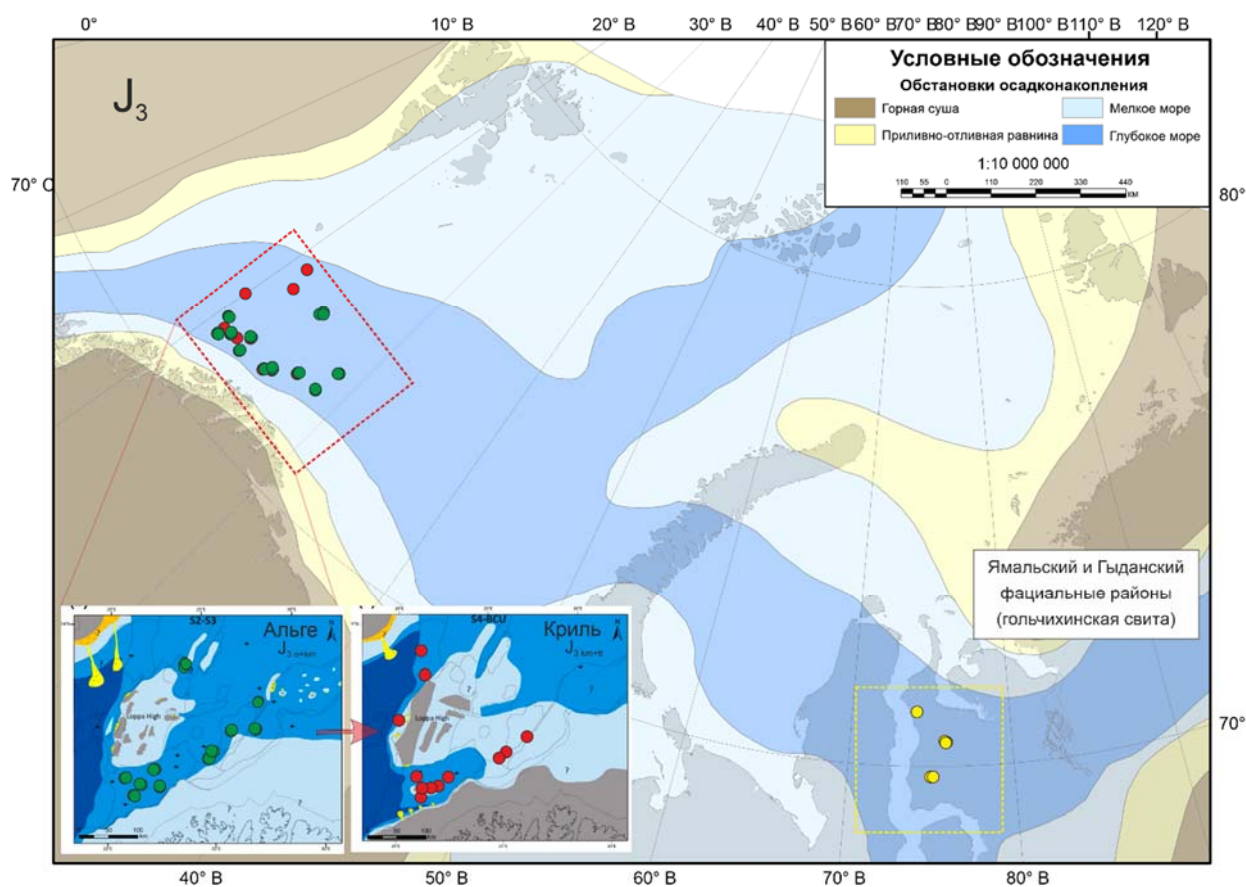


Рис. 47. Модель истории развития юрских осадочных бассейнов Баренцево-Карского шельфа, J_3 – позднеюрское время (Сулова А.А. и др., 2025). На схеме обозначены изученные образцы битумоидов: желтые – Ямальской и Гыданской зоны, зеленые – формации Хеккинген пачки Альге, красные – формации Хеккинген пачки Криль. Врезки палеогеографических карт взяты из (Marin D. et al., 2017)

Породы, слагающие регрессивную часть разреза средне-верхнеюрских циклитов, сложены прибрежно-морскими и мелководно-морскими терригенными отложениями, сформировавшимися в палеовпадинах на шельфе. Наблюдаемые характеристики подтверждают особенности мезозойского этапа развития Баренцево-Карского региона, в ходе которого наблюдается постепенное увеличение глубины морского бассейна, чередующееся с периодами относительного понижения уровня моря.

В результате проведенного исследования была получена генетическая картина изотопного распределения углерода битумоидов верхнеюрских отложений Западно-Сибирского и Баренцево-Карского бассейнов. Полученная закономерность расширяет

возможности анализа органического вещества нефтематеринских пород в пределах осадочного бассейна и значительно повышает целостность понимания процессов, контролирующих процесс формирования нефтегазоносности.



Рис. 48. Изотопно-фракционная кривая группы 5 (Рис. 41, Рис. 42, Рис. 43), выделенная в Западно-Сибирском бассейне. Условные обозначения см. Рис. 41. На графике черными линиями нанесены данные изотопного состава углерода фракций битумоидов трансгрессивного цикла верхнеюрской формации Хеккинген пачки Альге ($J_{3\ 0+km}$).

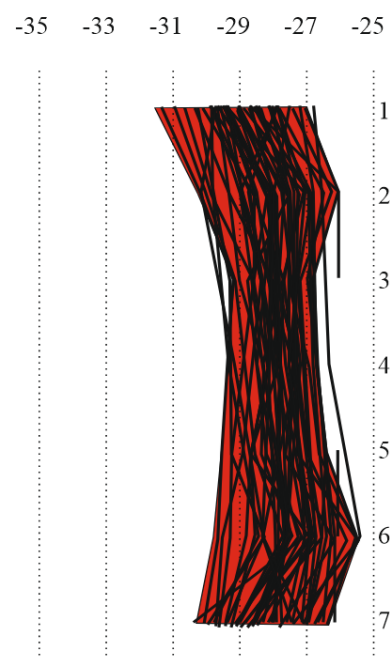


Рис. 49. Изотопно-фракционная кривая группы 2 (Рис. 42), выделенная в Западно-Сибирском бассейне. Условные обозначения см. Рис. 41. На графике черными линиями нанесены данные изотопного состава углерода фракций битумоидов регрессивного цикла верхнеюрской формации Хеккинген пачки Криль ($J_{3\ km+tt}$).

4.3 Изотопно-геохимическая характеристика органического вещества и палеогеографическая зональность хадумского горизонта Предкавказского региона

Изотопно-геохимические исследования могут применяться не только для детальной корреляции отдельных разрезов, но и для региональной корреляции выдержанных высокоуглеродистых толщ при бассейновом анализе. Пример использования изотопных маркеров для уточнения региональных моделей приведён для хадумского горизонта Предкавказского передового прогиба. Хадумский горизонт Предкавказского региона является потенциально нефтегазоматеринской толщей олигоцен-раннемиоценового возраста с высоким содержанием органического вещества. Изотопно-геохимические исследования таких отложений, так же, как и других высокоуглеродистых формаций, помогают эффективно выделить интервалы разреза с высоким содержанием органического вещества разного генезиса.

Несмотря на значительный объём ранее проведённых исследований, методики прогнозирования и поиска зон развития сложнопостроенных коллекторов в глинистых толщах, подобных хадумской, всё ещё остаются недостаточно разработанными и апробированными. Майкопская серия (олигоцен - нижний миоцен), в состав которой входит хадумский горизонт, обрамляет с юга Восточно-Европейскую платформу и участвует в геологическом строении основных региональных структур Предкавказья. На протяжении всей истории её изучения она рассматривается как региональная нефтепроизводящая и нефтесодержащая толща и является одним из основных объектов изучения с точки зрения перспектив нетрадиционных источников углеводородов Предкавказья, в которых особое внимание исследователей привлекает хадумский горизонт. В геологическом отношении бассейн изучен очень неравномерно. Строение, литологический состав, геохимические и геофизические характеристики палеогенового разреза Восточно-Предкавказского нефтегазоносного бассейна представлены в литературе наиболее полно (Рыжков В.И., 2016; Шарафутдинов В.Ф., 2003; Яндарбиев Н.Ш. и др., 2017 и другие). Однако комплексного анализа изотопно-геохимических характеристик отложений хадумского горизонта в совокупности с геологическим строением, фациальной изменчивостью и литолого-геохимическими характеристиками хадумского горизонта всего Предкавказского бассейна в полном объёме не проводилось.

На примере юрских отложений Западной Сибири были разработаны изотопные маркеры, указывающие на генетический тип органического вещества, накапливавшегося в различных фациальных обстановках. Для высокоуглеродистых отложений баженовской свиты были установлены изменения изотопного состава углерода в зависимости от

колебаний относительного уровня моря в момент накопления осадка. Подобный подход к анализу строения высокоуглеродистой формации был применён и для хадумского черносланцевого горизонта Предкавказья. Ключевые параметры и обстановки осадконакопления хадумского горизонта нижнего олигоцена Предкавказья были идентичными тем, что описываются и для баженовского горизонта Западной Сибири. Основные отличия связаны с особенностями морфологии дна, повышенной тектонической активностью и слабыми связями с Океаном (Воронин М.Е. и др., 2024; Попов С.В. и др., 1993; Столяров А.С., 1999). Использование изотопно-геохимических критериев идентификации генетических типов отложений позволяет уточнить имеющиеся в настоящее время модели палеогеографического развития Предкавказского региона во время формирования хадумского горизонта.

4.3.1 Объект исследования

В тектоническом отношении Предкавказский бассейн приурочен к южной окраине Скифской молодой эпигерцинской платформы и ограничен с юга Кавказским складчатым сооружением, с севера - кряжем Карпинского, с северо-запада – Украинским щитом, а на востоке соединяется с Южно-Мангышлакским бассейном Туранской плиты (Рис. 50).

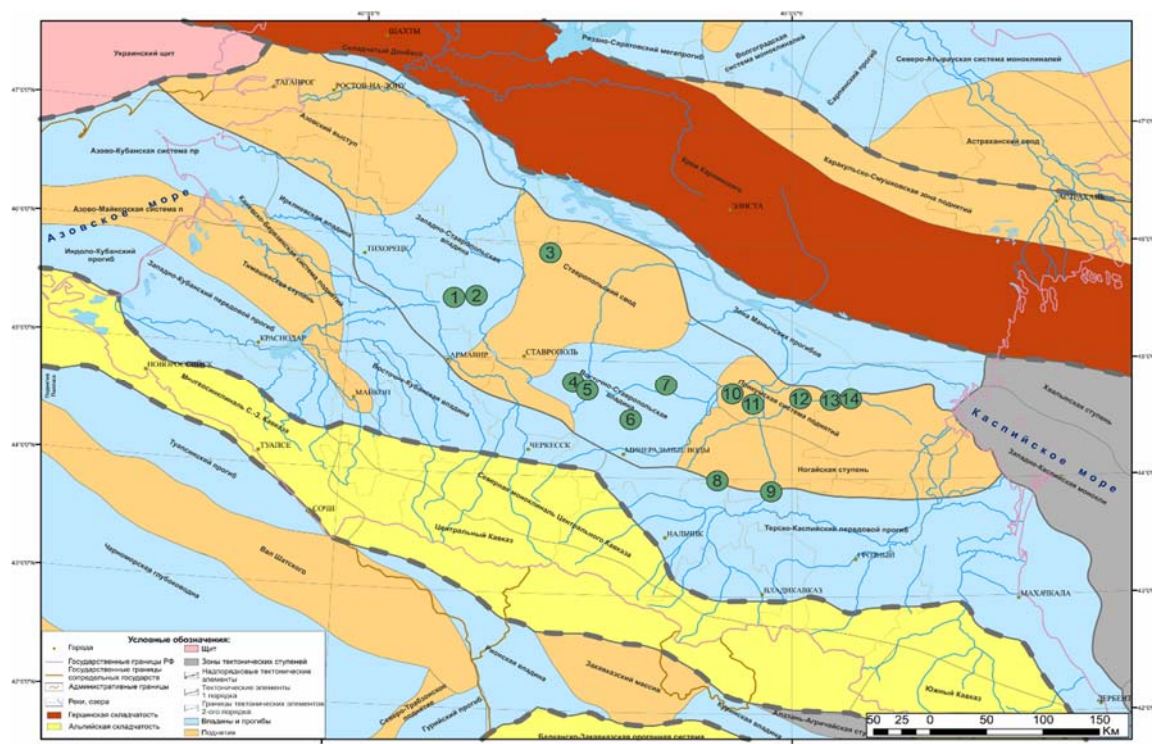


Рис. 50. Схема структурно-тектонического районирования с использованием данных тектонического районирования Предкавказья (Краснова Е.А. и др., 2021), выполненных под редакцией Летавина А. И. (1987) г., Каспийского моря – Леонова Ю.Г., Воложа Ю.А. (2010), Черного моря – Глумова И.Ф. (2014).

В строении Предкавказского осадочного бассейна выделяются два структурных этажа: доюрское складчатое основание и мезозойско-кайнозойский осадочный чехол. Среди элементов первого порядка выделяются системы прогибов и поднятий, вытянутых вдоль Крымско-Кавказской орогенной системы. Среди них зона Манычских прогибов, Азово-Ставропольско-Прикумская система поднятий, Кавказский передовой прогиб (с севера на юг) (Рис. 50). В пределах этих крупных структурно-тектонических элементов выделяются впадины и поднятия более мелкого порядка.

Литологическая характеристика отложений хадумского горизонта на изучаемой территории не однородна и изменчива. Необходимо различать понятия хадумского горизонта и хадумской свиты, которые выделены в Предкавказском бассейне с разной степенью детальности в различных структурно-фациальных зонах. В данной работе интервал исследований не ограничен только хадумской свитой, практически везде в ней выделяются пшехский и солёновский подъярусы (региоярусы) (Попов С.В. и др., 1993). По площади хадумская свита изменяется по названию и расчленению. Суммарно свиты на площади объединяются в хадумский горизонт в объеме рюпельского яруса, нижнего олигоцена. Виргулинелловые слои относятся к хаттскому ярусу и являются переходными между хадумским горизонтом и клиноформным комплексом майкопа.

Можно выделить два основных типа разрезов хадумского горизонта. Первый песчано-глинистый описан на Ставропольском своде и распространен на Западном и Центральном Предкавказье, а также в северных районах Восточного Предкавказья. Второй тип разреза – карбонатно-глинистый описан в пределах Восточно-Ставропольской впадины и характерен для Восточного Предкавказья и Терско-Каспийского прогиба.

Интерпретация изотопно-геохимических данных, проведённая автором, позволила уточнить, а в некоторых случаях переосмыслить предложенные палеогеографические модели, выполненные на основе региональных геолого-геофизических работ (Стафеев А.Н. и др., 2023; Столяров А.С., 1991, 1999). Для детальной характеристики территории была подобрана коллекция из 180 образцов пород хадумского горизонта, включающей 104 образца из 6 скважин Центрального Предкавказья и 76 образцов из 32 скважин Восточного Предкавказья. Образцы из скважин Восточного Предкавказья представлены глинисто-кремнистыми и карбонатно-глинисто-кремнистыми породами, а образцы из скважин Центрального Предкавказья – алевролитами, алевро-глинистыми и глинистыми породами.

4.3.2 Палеогеографическая модель формирования хадумских отложений

В палеогеографическом плане осадки, впоследствии сформировавшие отложения хадумского горизонта, накапливались в условиях обширного, сильно расчленённого шельфа, в пределах которого существовали относительно глубоководные впадины сотни метров глубиной с компенсированным и некомпенсированным осадконакоплением. С внешней стороны шельф был оконтурен линейно-дугообразной системой подводных поднятий. Часть поднятий выступала на поверхность в виде низких островов. Южная часть Предкавказского региона представляла собой шельфовый склон, обращенный в сторону океанических впадин.

Отложения хадумского горизонта накапливались в условиях периодически повторяющихся этапов эвстатического повышения уровня моря. В этапы периодического подъема уровня моря (пшехско-цимлянское, солёновское, виргулинеловое время) (Рис. 51) обстановки осадконакопления менялись от мелководно-морских до относительно глубоководных. Разные источники сноса посредством придонных течений поставляли со стороны Восточно-Европейской платформы преимущественно глинистый осадочный материал, выполнявший каналы врезов и формировавший конусы выноса и зоны развития контуритов на уровне пикноклина. Это приводило к частичной дифференциации терригенного материала и локализации более грубых фаций, например, каналовых и шнурковых тел, которые в настоящее время могут служить коллекторами для УВ внутри преимущественно глинистой высокоуглеродистой формации (Краснова Е.А. и др., 2021).

Система	Отдел	Ярус	Серия	Западное Предкавказье	Центральное Предкавказье	Восточное Предкавказье	Временные интервалы по А.С. Столярову	Литологическая характеристика			
Палеогеновая	Оligocen	Хаттский	Майкопская	Баталпапинская	Баталпапинская	Баталпапинская	Баталпапинское	глины тёмные, некарбонатные, мергели зеленоватого серые			
				Хадумский горизонт	Хадумский горизонт	Хадумский горизонт	Солёновское	Виргуленелловое	известковистые тёмно-серые глины		
		Морской байки								Верхнемороз-кинская	Верхнемороз-кинская
										Нижнемороз-кинская	
	Рюпельский	Полбинский горизонт		Хадумский горизонт	Хадумский горизонт	Полбинская «остракодовый пласт»	Полбинское	Позднесолёновское (Ики-бурульское)	тёмно-серые микрослоистые глины песчано-алевритовыми разностями		
		Пшехская						Пшехская	Раннесолёновское	глины слабозвестковистые, мергели с остракодами	
	Эоцен	Приабон-Бартон		Белоглинская	Белоглинская	Белоглинская	Белоглинское	Пшехско-цимлянское	чередование известковистых и неизвестковистых глин с примесью песчано-алевритового материала		
				Белоглинская	Белоглинская	Белоглинское	Белоглинское	Белоглинское	мергели и глины известковистые и неизвестковистые		

Палеогеновая система

Эоценовый отдел (бартонский, приабонский ярусы)

Рюпельский ярус

Хаттский ярус

Палеогеновая система

Эоценовый отдел (бартонский, приабонский ярусы)

Рюпельский ярус

Хаттский ярус

Рис. 51. Сводная литолого-стратиграфическая схема строение хадумского горизонта Предкавказья (с использованием материалов (Краснова Е.А. и др., 2021; Попов С.В. и др., 1993, 1993, 1993; Столяров А.С., 1991).

Особенности палеогеографических обстановок в хадумское время, свидетельствуют о нескольких этапах формирования врезов в хадумских преимущественно глинистых отложениях на Рис. 52, (Краснова Е.А. и др., 2021b; Стафеев А.Н. и др., 2023).

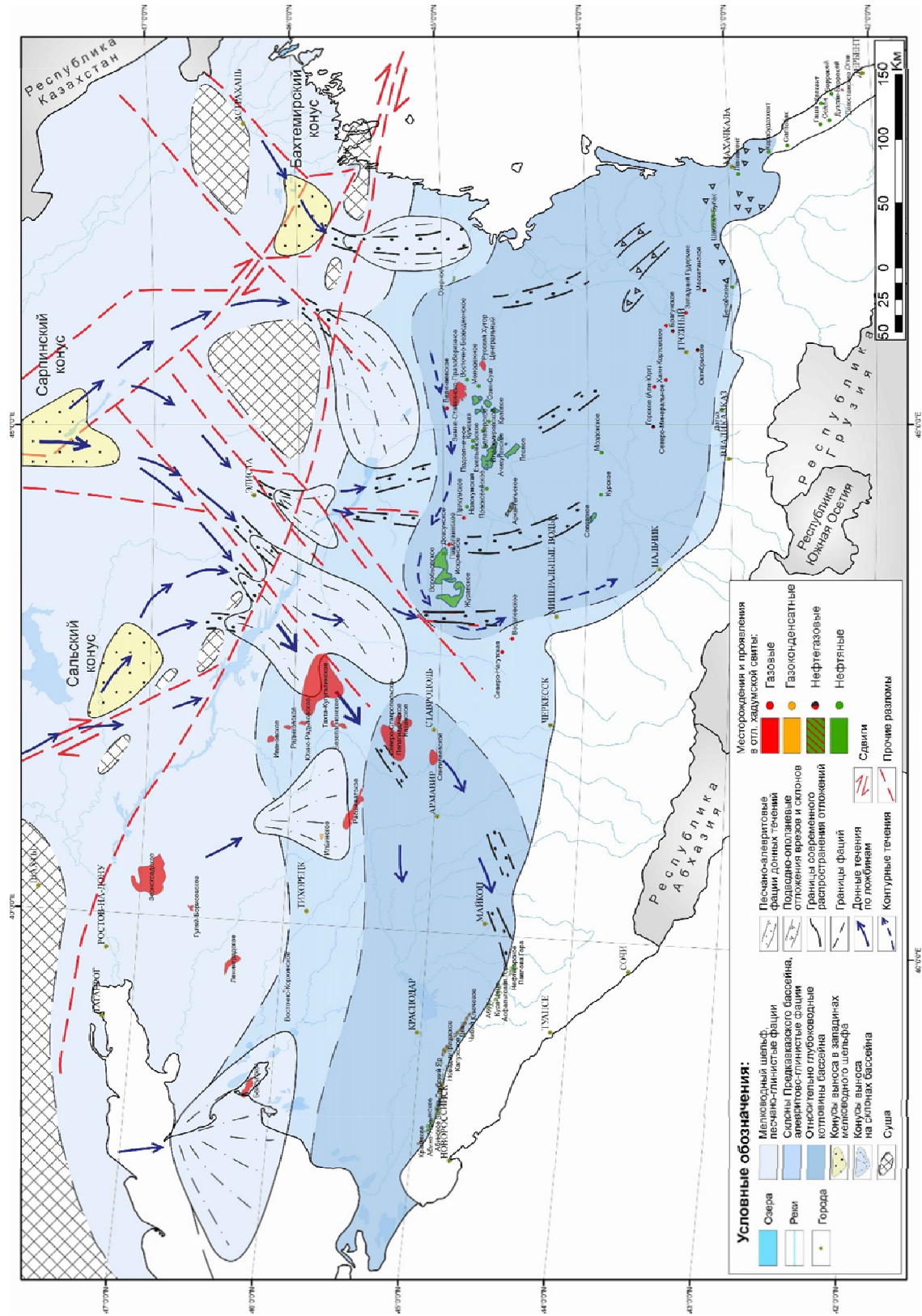


Рис. 52. Структурно-фациальная схема раннего олигоцена Предкавказья (с использованием материалов (Краснова Е.А. и др., 2021; Попов С.В. и др., 1993, 1993, 1993; Стафеев А.Н. и др., 2023; Столяров А.С., 1991).

Протяжённость таких врезов достигала 100 и более километров, при ширине от нескольких сотен метров до 20–30 км и глубине до нескольких десятков метров. Они сложены относительно более грубыми песчано-алевритовыми отложениями. В прошлом эти песчано-алевритовые каналы в разрезе осадочного чехла могли служить путями миграции углеводородов, а в настоящее время способны содержать газовые и газоконденсатные залежи. Протяжённые фации каналов, расположенные в дистальных зонах палеошельфа и на склоне, формировали конусы выноса. Положение склоновых фаций конусов, вероятно, контролировалось уровнем галоклина (вместе с термоклинном). После поступления осадочного материала к уровню галоклина внутрибассейновый твёрдый сток осуществлялся контурными течениями, формировавшими валообразные протяжённые тела, окаймлявшие котловины шельфа. Эти тела могут представлять определённый интерес с точки зрения перспективности, однако данный вопрос требует более детального изучения.

Все залежи нефти, обнаруженные в нетрадиционных глинистых коллекторах хадума Предкавказья, сформировались в отложениях, накапливавшихся ниже глубин галоклина, преимущественно вдоль его кромки. При значительном увеличении глубины, ниже уровня галоклина, условия осаждения органического вещества становились всё менее благоприятными. Высокие перспективы Журавского района, подтверждённые большим числом открытых залежей и более высоким этажом нефтегазоносности, включающим в верхней части низы баталпашинской (калмыцкой) свиты, не являются случайными. В период виргулиnellового времени в направлении Журавского района происходил поверхностный сток из Волго-Донского бассейна, расположенного севернее и отделённого от Предкавказского бассейна цепочкой островов с широтным простираем. Иными словами, Журавский район находится на «перекрёстке» придонных контурных и субмеридиональных, преимущественно поверхностных течений. Такая гидродинамическая обстановка обеспечивала повышенную первичную биопродуктивность за счёт поступления биофильных элементов из нескольких источников. Оценка характеристик органического вещества изотопно-геохимическими исследованиями для получения корреляционной связи с литофациальными обстановками поможет уточнить условия формирования органически насыщенных прослоев хадумского горизонта Предкавказья.

4.3.3 Изотопно-геохимическая характеристика битумоидов хадумского горизонта

Снизу вверх по разрезу хадумского горизонта установлена тенденция увеличения в составе ОВ террагенной компоненты. Одной из возможных причин может быть усиление во времени стока из Волго-Донского бассейна, что отражается в увеличении размера обломков вверх по разрезу. Это наиболее характерно для области развития переходных

фаций Центрального Предкавказья: в зоне транзитного стока в глинисто-алевритовых разрезах Пелагиадинской площади от подошвы к кровле растет песчанистость, появляются линзы алевролитов и песчаников, увеличивается содержание углефицированного растительного детрита (Мельникова Ю.С. и др., 1958). Начиная с хаттского века сток еще более активизировался, но уже с Украинского массива и, главным образом, со стороны Северного Прикаспия, возможно, с Южного Урала (?) (Столяров А.С., 1991, 1999).

По результатам пиролиза в скважинах Северо-Ставропольского месторождения в верхней части хадумского горизонта наблюдаются интервалы разреза с повышенной насыщенностью углеводородами. В таких интервалах разреза фиксируются параметры, которые указывают на высокое содержание углеводородов (значение параметров $S1 > 20$ мг УВ/г породы, $OSI > 100$, $T_{max} < 300$ °C). Из данных интервалов отложений, насыщенных углеводородами, были отобраны образцы пород, которые можно отнести к потенциальным нефтегазоматеринским породам. В потенциально нефтегазоматеринских толщах, богатых органическим веществом, выделено органическое вещество как II-го (аквагенного) типа, так и органическое вещество III-го типа с большим влиянием гумусовой компоненты (террагенное) (Рис. 53).

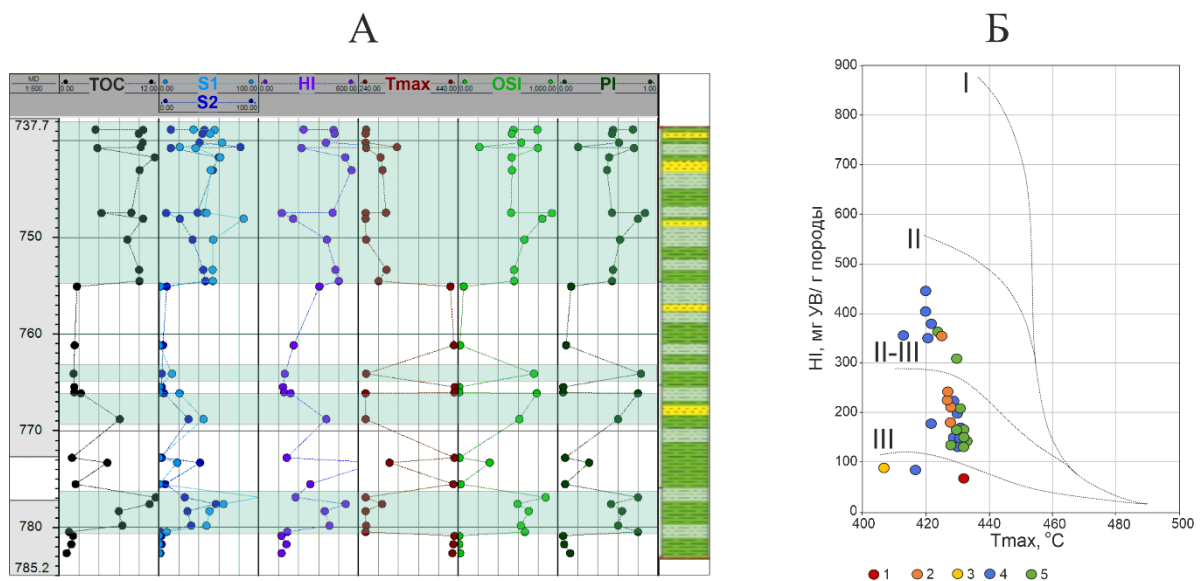


Рис. 53. А - пиролитический планшет по скважине Северо-Ставропольская 2 для интервала хадума, зеленым подсвечены УВ-насыщенные интервалы; Б - модифицированная диаграмма Ван-Кревелена для скважин Центрального Предкавказья (Стафеев и др., 2023).

Закономерность распространения двух типов ОВ прослеживается и в других районах Предкавказья. По данным пиролиза наиболее ярко она проявляется в пределах Восточно-

Ставропольской впадины; далее к востоку (Озек-Суатская площадь) и юго-востоку (Курская, Моздокская площади) она становится менее явной.

4.3.3.1 Результаты изотопного анализа битумоидов Восточного Предкавказья

Полученные значения $\delta^{13}\text{C}$ для насыщенной фракции битумоидов варьируют от -29,6 до -31,2‰, VPDB, для ароматической фракции от -28,7 до -30,5‰, VPDB. Изотопный состав смол изменяется в диапазоне от -28,5 до -29,8‰, VPDB, асфальтенов - от -25,9 до -29,2‰, VPDB. Для всех образцов Восточного Предкавказья характерно преобладание тяжелого изотопа в наиболее полярной фракции асфальтенов (в среднем $\delta^{13}\text{C}$ на 1-2‰ больше, чем у фракции насыщенных УВ), что свидетельствует о наличии в асфальтеновой фракции соединений, содержащих фрагменты изотопно более тяжёлых белков и углеводов, которые не подверглись микробиальной переработке на ранних стадиях литогенеза.

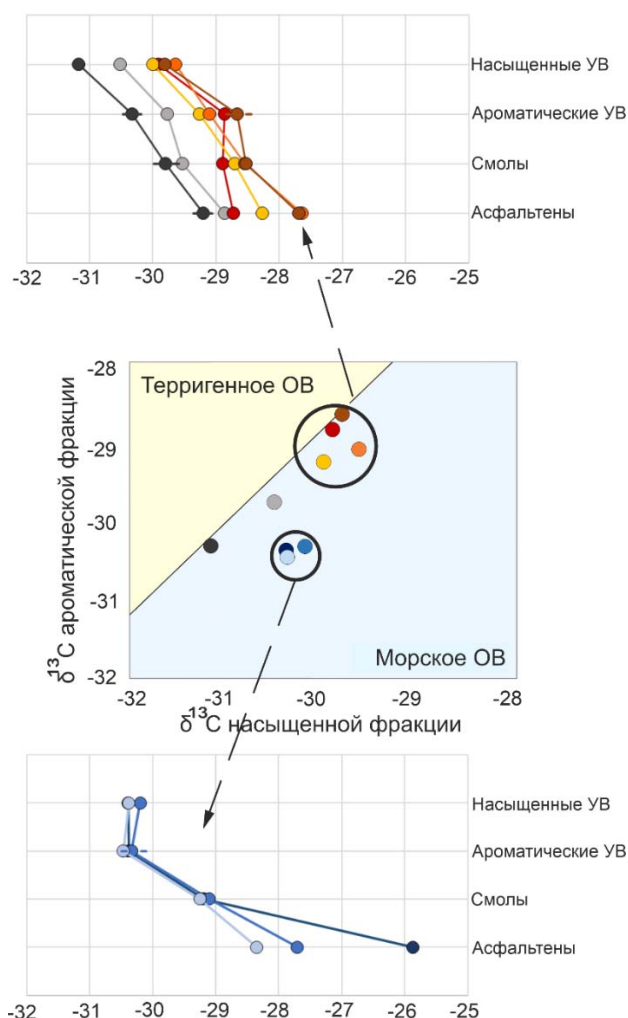


Рис. 54. Диаграмма соотношения $\delta^{13}\text{C}$ для насыщенной и ароматической фракций хлороформного экстракта из образцов Восточного Предкавказья. Цветом обозначены скважины: 10 – желтый, 6 – рыжий, 14 – темно-синий, 13 – голубой, 8 – светло-голубой, 7 – серый, 9 – коричневый и 12 – черный.

Кривые, характерные для второго типа органического вещества, отвечают линейному тренду, который указывает на постепенное облегчение изотопного состава по мере движения от наиболее полярных фракций к менее полярным. Данные кривые характерны для смешанного ОВ. В целом, заметна тенденция к облегчению изотопного состава при переходе от смол к УВ-фракциям, что может говорить о малом влиянии лигниновых компонентов на изотопный состав и наличия липидной составляющей.

Данные изотопного анализа свидетельствуют в пользу смешанного, аквагенного с примесью гумусовой составляющей, типа ОВ в образцах хадумских отложений Восточного Предкавказья, что согласуется данными геохимических исследований (Стафеев А.Н. и др., 2023). Следы флюидов с характеристиками типично морского ОВ, вероятно, является миграционными.

4.3.3.2 Результаты изотопного анализа Западного и Центрального Предкавказья

Для образцов из скважин Западного (1, 2) и Центрального (3) Предкавказья экстракция битумоида проводилась из открытых (гексановый экстракт) и закрытых (хлороформенный экстракт) пор. Для гексановых экстрактов значения $\delta^{13}\text{C}$ насыщенной фракции варьируют от -29,2 до -31,2‰, VPDB, для ароматической фракции от -28,2 до -30,6‰, VPDB (Рис. 55). Для хлороформенных экстрактов значения $\delta^{13}\text{C}$ насыщенной фракции от -28,8 до -30,5‰, VPDB, для ароматической фракции от -26,8 до -29,8‰, VPDB, изотопный состав смол характеризуется диапазоном от -27,5 до -29,6‰, VPDB, асфальтенов - от -28,3 до -30,3‰, VPDB.

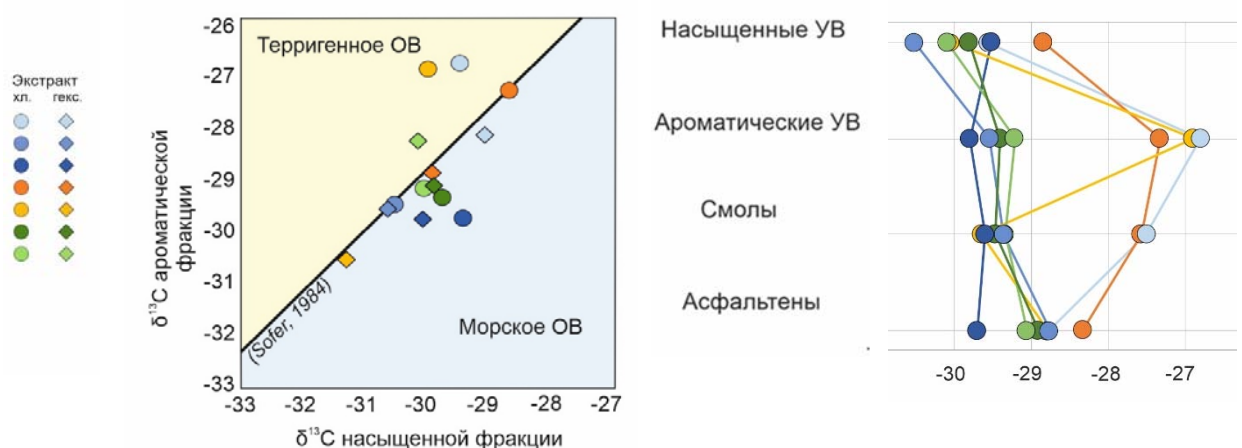


Рис. 55. Диаграмма соотношения $\delta^{13}\text{C}$ для насыщенной и ароматической фракций гексанового и хлороформенного экстрактов из образцов Западного и Центрального Предкавказья. Цветом обозначены скважины: 1 – желтый и рыжий, 2 – синий и голубой, 3 – зеленые.

По характеру изотопно-фракционной кривой резко отличаются от других образцов скважины 1 и 2, которые характеризуются наличием гумусового ОВ. Также для них характерно довольно резкое различие битумоида из открытых и закрытых пор (Рис. 55 А), что может быть свидетельством наличия в них миграционного битумоида. В разрезе эти образцы попадают в часть хадумского горизонта, обеднённого глинистой составляющей, что может выступать в пользу наличия миграционного флюида.

Образцы скважины 2 и 3 более схожи между собой, а также их кривые похожи на кривые с линейным трендом, который был отмечен в образцах Восточного Предкавказья. Для этих образцов изотопный состав битумоида открытых и закрытых пор ближе. А для образца скважины 2 (синий, Рис. 55 А), отобранного из более глинистого прослоя, изотопный состав гексанового и хлороформенного битумоида идентичен, что дает основания характеризовать образец в качестве автохтонного битумоида. Остальные образцы гексановых экстрактов этой скважины тяготеют к нему и поэтому можно предположить, что на его уровне находится основной нефтематеринский прослой.

4.3.3.3 Обобщение результатов изотопного анализа

Результаты изотопных анализов образцов Западного и Центрального Предкавказья говорят о разных типах органического вещества по разрезу хадумского горизонта. Так, в скважине 2 на разных глубинах залегания хадумского горизонта результаты изотопно-геохимических исследований свидетельствуют о разных типах органического вещества. В верхних интервалах разреза хадумского горизонта в открытых порах находится миграционный битумоид, а автохтонный битумоид из закрытых пор схож с автохтонным битумоидом скважины 1 с высоким содержанием гумусовой составляющей. В нижних интервалах разреза хадумского горизонта ОВ содержит меньше миграционной составляющей и похоже на ОВ из скважины 3, а также на ОВ из образцов Восточного Предкавказья с линейным трендом изотопно-фракционной кривой, то есть имеет смешанный состав.

По результатам изотопных анализов в образцах из отложений хадумского горизонта можно выделить ОВ трех типов: смешанное ОВ с большим содержанием компонентов морского происхождения, характерное только для образцов Восточного Предкавказья (Рис. 56, I); смешанное ОВ с большим содержанием компонентов терригенного происхождения, характерное как для восточных, так и для центральных районов Предкавказья (Рис. 56, II); и преимущественно гумусовое ОВ в образцах Западного Предкавказья (Рис. 56, III).

Таким образом, по особенностям изотопного состава углерода исследованные образцы битумоидов из отложений хадумского горизонта разделяются на экстракты, исходное органическое вещество которых преимущественно морское, и экстракты, исходное органическое вещество которых континентальное. Последние представлены только в экстрактах из скважин Центрального Предкавказья, а преобладание морского ОВ отмечается и Восточном и в Центральном Предкавказье.

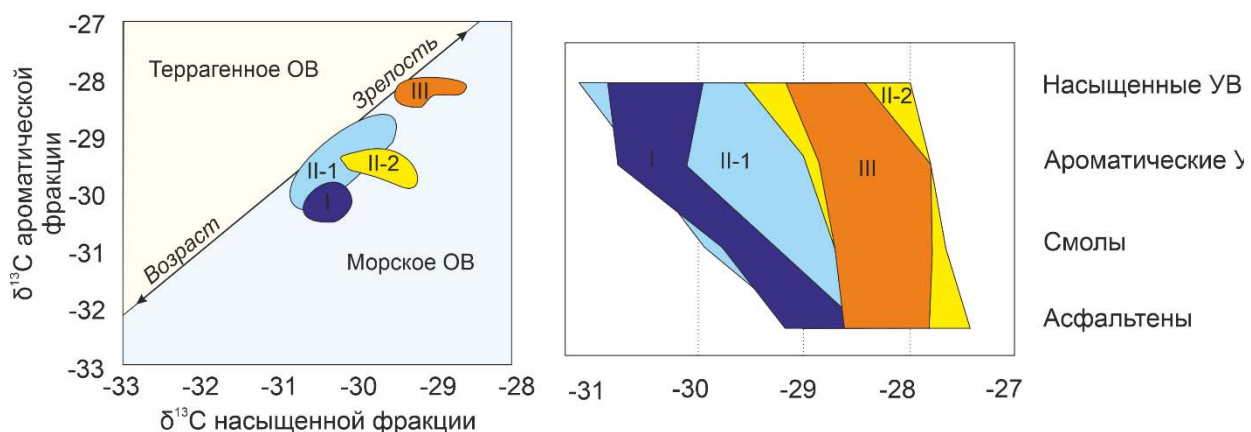


Рис. 56. Сравнение средних значений изотопного состава углерода для различных районов Предкавказья: I, II-1 – Восточное Предкавказье, II-2, III – Центральное и западное Предкавказье.

Битумоиды морского ОВ по форме изотопно-фракционных кривых дополнительно подразделяются на 3 группы: для 1 характерен наибольший вклад морского ОВ, а во 2 и 3 группах отмечается смешение различных типов ОВ, а разные тренды по изотопным составам фракций, вероятно, вызваны небольшими различиями в составе биопродуцентов и/или условий осадконакопления.

4.3.4 Распространение типов органического вещества в хадумском горизонте

Немногочисленные данные по типам ОВ пород хадумского горизонта, значительные и быстрые вариации его состава в разрезе и на площади (иногда в соседних скважинах), не позволяют на основе интерпретации только этих материалов создать кондиционную карту распределения типов ОВ в породах хадумского горизонта для всего Предкавказья. Однако даже отрывочные сведения по типам ОВ в породах хадумского горизонта (террагенное, аквагенное или смешанное) хорошо коррелируются с особенностями распределения литофаций. Совместный учет этих данных может помочь в детализации как фациального рисунка, так и распределения на площади ОВ различного типа в породах хадумского горизонта, а в конечном итоге – прогноза генерационного потенциала хадумского горизонта (Рис. 57).

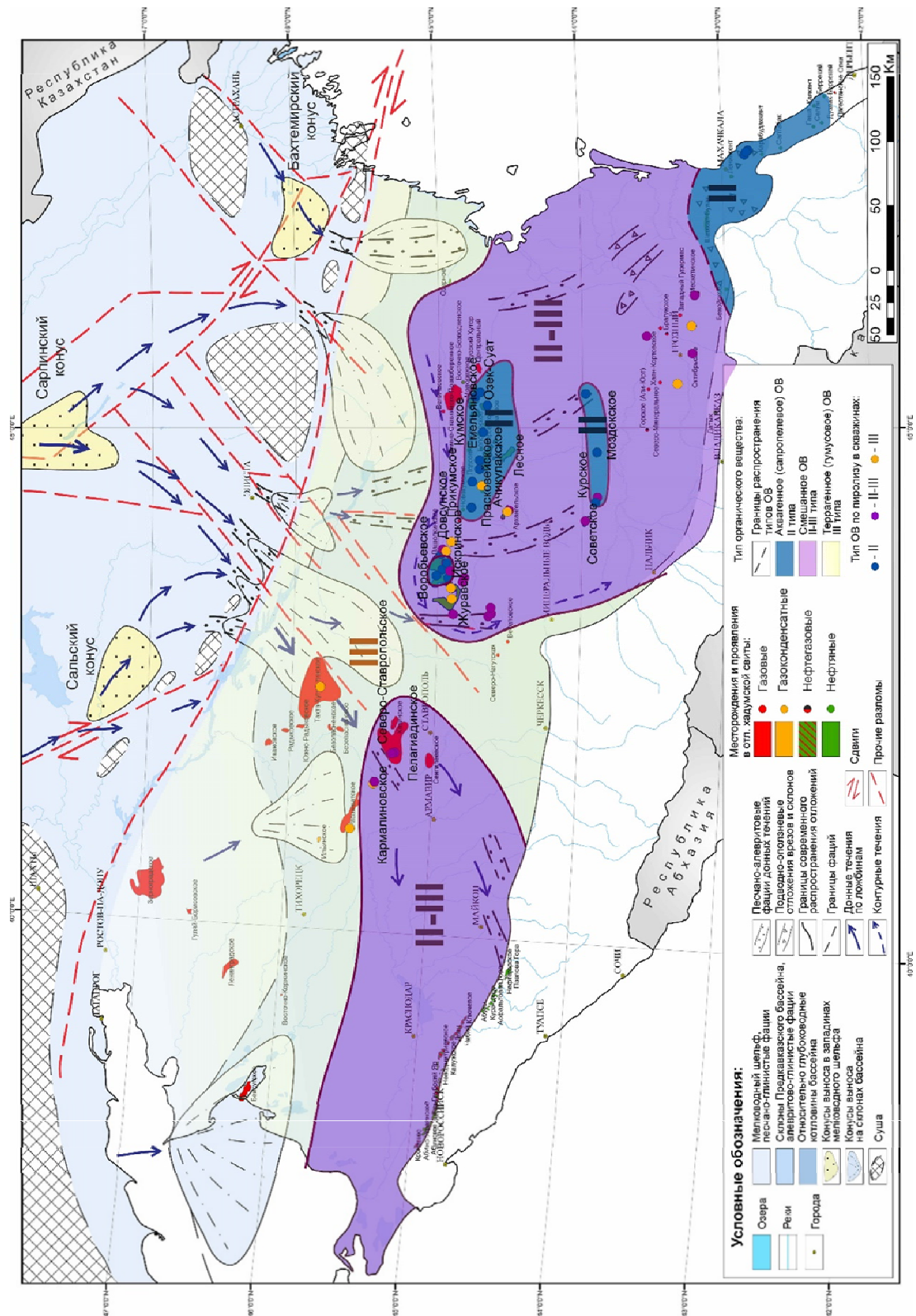


Рис. 57. Карта-схема распространения типов ОВ в хадзубаском горизонте (Стафеев А.Н. и др., 2023).

Воробьевско-Прикумская субширотная зона распространения преимущественно морского ОВ совпадает с предполагаемой зоной цунамигенного апвеллинга и высокой первичной биопродуктивности над одноименной зоной относительных палеоподнятий Предкавказского бассейна. Наличие сапропелевого ОВ подтверждается присутствием только липтинитовых мацералов (преимущественно битуминита) в образцах из скважин Прикумской системы поднятий (11, 12, 13) (Стафеев А.Н. и др., 2023). В Восточно-Ставропольской впадине эта зона разобщена меридиональной полосой развития фаций донных течений. Здесь (восточная часть Воробьевской площади, Довсунская площадь) наблюдается сильное влияние гумусовой компоненты террагенного ОВ (Рис. 57). Аналогично сапропелевое ОВ по характеристикам мацерального состава отмечено на северном борту Терско-Каспийского прогиба (9).

При этом важно отметить, что коррелятивная связь наблюдается и в латеральном распределении фаций и типов ОВ Восточного Предкавказья. Так, в районе Журавской и Советской площадей, в скважинах которых установлено ОВ с большой долей террагенной компоненты, по результатам бурения и интерпретации геофизических профилей прослеживаются субмеридионально вытянутые песчано-алевритовые тела русловых фаций донных течений (Стафеев А.Н. и др., 2023). Они могли формироваться сгонными течениями из Волго-Донского бассейна после цунамигенного нагона со стороны Предкавказского бассейна. В отличие от стоковых, эти течения были более высоко плотностными, формировали врезы, несли более грубый материал, они проникали ниже термоклина.

Иными словами, террагенная компонента органического вещества поступала в Восточное и Центральное Предкавказье из Волго-Донского и Днепровско-Донского бассейнов посредством каналов придонных течений. Вероятно, происхождение этого ОВ связано с размывом торфяников и переносом частично разложившегося органического вещества высших растений. В Сарпинско-Армавирской зоне главного транзита материала усиливающийся сток приносил террагенную составляющую, тогда как ослабевающий сток способствовал поступлению биофильных элементов, обеспечивавших развитие планктона и осаждение аквагенного ОВ. Именно в этой зоне (Северо-Ставропольская площадь) в основании разреза наблюдается чёткое чередование террагенного и аквагенного типов ОВ при отсутствии переходных форм.

На территории Предкавказья с запада на восток преобладает смена террагенного состава ОВ на аквагенный. Для переходной Сарпинско-Майкопской зоны характерен смешанный тип ОВ или последовательное чередование различных типов в разрезе. Эти

данные хорошо согласуются с распределением залежей углеводородов различного фазового состава.

Для северной части Западного Предкавказья и переходной фациальной зоны типичны газовые залежи, тогда как в северной части Восточного Предкавказья преобладают нефтяные залежи. Органическое вещество южного склона Предкавказского бассейна, вероятно, имеет независимые источники, связанные с локальными зонами повышенной биопродуктивности планктона над относительными поднятиями, где действовал апвеллинг. Нефтяные залежи здесь расположены вблизи участков развития подводных оползней (Чепак Г.Н. и др., 1983). Стоковые и сгонные придонные течения со стороны Волго-Донского бассейна формировали врезы и протяжённые осадочные тела (Столяров А.С., 1991, 1999), сложенные относительно более грубым песчано-алевритовым материалом, которые в прошлом могли служить путями миграции углеводородов, а в настоящее время могут содержать газовые и газоконденсатные залежи.

Установленная для северного склона Предкавказского раннеолигоценового бассейна тесная коррелятивная связь между фациальным рисунком и распределением различных типов ОВ позволит создать наиболее достоверную модель осадконакопления высокоуглеродистых отложений хадумского горизонта и определить перспективы поисков нефти и газа. В отличие от многих черносланцевых формаций, содержащих значительные количества кремнистой и карбонатной компонентов, в сланцах хадумского горизонта явно доминируют глины. Не обладая жёстким «каркасом», глинистые коллекторы способны содержать залежи нефти лишь при наличии аномально высокого пластового давления (АВПД). Не случайно значительные промышленные притоки нефти из глинистых коллекторов зарегистрированы в районах (Журавско-Воробьёвская площадь), где хадумский горизонт изолирован мощными флюидоупорами (более 500 м) как сверху, так и снизу (Стафеев А.Н. и др., 2023). В восточном направлении толщина палеоцен-эоценового флюидоупора уменьшается до 200–100 м, что способствовало миграции нефти из хадумского горизонта в нижележащие коллекторы палеогена, верхнего мела и верхнего альба (Чепак Г.Н. и др., 1983).

Таким образом, проведённый анализ палеогеографических условий осадконакопления в раннеолигоценовое (хадумское) время на территории Предкавказья и прилегающих регионов позволил выявить их гидродинамические взаимосвязи и закономерные формационные переходы. В этот период установился режим переноса и

осаждения осадочного материала, сопровождавшийся периодическими подъёмами глубинных вод, которые доставляли к поверхности значительное количество биофильных элементов. Это обеспечивало циклы массового цветения и гибели планктона — основного источника аквагенного органического вещества. Аквагенное сапропелевое органическое вещество хадумского горизонта накапливалось преимущественно в зонах, слабо подверженных влиянию терригенного осадочного материала, переносимого течениями. Наиболее благоприятными ландшафтами для накопления чёрных сланцев, богатых аквагенным ОВ, являлись подводные плато и их склоны, а также глубоководные склоны бассейнов, что в основном характерно для восточной части Предкавказья. В остальных районах осадконакопления преобладало органическое вещество смешанного состава. Особенности распределения различных типов ОВ определяют соответствующее размещение залежей углеводородов с разным фазовым составом.

Несмотря на значительные различия в тектонических, гидродинамических и гидрологических условиях, среды осадконакопления хадумского горизонта соответствуют ключевому параметру модели формирования чёрных сланцев — относительной мелководности. При оценке генерационного потенциала прослоев, богатых органическим веществом, в каждом конкретном бассейне необходимо учитывать особенности рельефа и глубин дна, гидрологические и гидродинамические условия, тектонические и эвстатические события, а также режим стока. Учитывая значительное сходство палеогеографических условий и осадочных обстановок разновозрастных черносланцевых формаций Северной Евразии, предлагаемая методика комплексного палеогеографического анализа цепочек проточных бассейнов, включающих черносланцевые бассейны, может быть эффективно применена для прогноза и локализации высокоуглеродистых бассейнов. Это особенно важно для оценки нефтегазоносности труднодоступных морских акваторий.

Выводы к Главе 4

Главными результатами проведённых комплексных изотопно-геохимических исследований являются следующие:

1. Изотопно-геохимические исследования могут быть использованы для решения задач поисково-разведочных работ на нефть и газа в области прогноза внутреннего строения нефтегазопроизводящей толщи. Использование изотопных маркеров как дополнительного метода к лито-фациальному расчленению разреза нефтегазоматеринской толщи на

отдельные пачки и слои по условиям образования органического вещества и его типам позволяет прогнозировать интервалы разреза, потенциальные для нефте- и газогенерации.

2. Исследование влияния фациальных обстановок на изотопный состав органического вещества юрских отложений западной Сибири показал, что в отложениях тюменской свиты частые колебания эвстатического уровня моря привели к соответствующим колебаниям изотопного состава углерода, демонстрируя переменный гумусово-сапропелевый состав органического вещества с общим увеличением доли сапропелевого материала к бажен-абалакскому комплексу.

3. На примере разреза юрских отложений Западной Сибири разработана типизация генезиса органического вещества по изотопным маркерам. Для каждого генетического типа отложений, накапливавшихся в единых фациальных условиях, предложен набор изотопных маркеров, фиксирующих обстановку осадконакопления и тип органического вещества. Сапропелевое ОБ, накапливавшееся в относительно- глубоководных условиях, характеризуется наиболее узким диапазоном значений $\delta^{13}\text{C}$ ($-29,5\text{‰}$ – $-32,0\text{‰}$, VPDB). Смешанное ОБ мелководно-морского генезиса, преимущественно сапропелевое с небольшой долей гумусовой составляющей, характеризуется изотопными маркерами углерода от $\delta^{13}\text{C}$ ($-27,0\text{‰}$ – $-31,0\text{‰}$, VPDB). Смешанное мелководно-морское сапропелево-гумусовое органическое вещество имеет более широкий диапазон вариаций изотопного состава углерода $\delta^{13}\text{C}$ ($-26,0\text{‰}$ – $-31,0\text{‰}$, VPDB). Органическое вещество прибрежно-морских областей и аллювиально-озерно-болотных равнин имеет наиболее широкий диапазон изотопного состава $\delta^{13}\text{C}$ от $-24,5\text{‰}$ до $-30,0\text{‰}$, VPDB с характерным присутствием более тяжёлых изотопов углерода. Облегчение изотопного состава углерода свидетельствует об увеличении глубины морского бассейна, в котором захоронялось органическое вещество.

4. Изотопно-геохимические исследования отдельных фракций битумоидов юрских отложений Баренцева моря показали аналогичную юрским отложениям Западной Сибири смену обстановок осадконакопления с увеличением общей доли сапропелевого материала вверх по разрезу, что фиксируется в обогащении органического вещества легким изотопом углерода. Колебания изотопного состава в верхнеюрских отложениях Баренцева моря свидетельствуют о периодическом изменении глубины позднеюрского морского бассейна.

5. Изотопно-геохимические исследования хадумского горизонта Предкавказского региона показали возможности метода для прогноза не только типов органического вещества в нефтегазоматеринских породах, но и уточнения палеогеографических

обстановок осадконакопления с целью поиска зон развития сложнопостроенных коллекторов в глинистых толщах. Результаты изотопных анализов образцов Западного, Центрального и Восточного Предкавказья говорят о разных типах органического вещества по разрезу хадумского горизонта, в составе которого большую долю помимо автохтонного органического вещества занимает миграционный битумоид. Увеличение доли гумусовой органики, установленной по изотопным маркерам битумоидов, на фоне смешанного морского типа органического вещества может свидетельствовать о зональном распределении отложений донных течений, которые были закартированы в Восточно-Ставропольской впадине.

Таким образом, можно сформулировать третье защищаемое положение. Изотопно-фракционный состав углерода битумоидов органического вещества в юрских отложениях Западно-Сибирского бассейна служит индикатором условий осадконакопления. Последовательная смена генетических типов отложений, формировавшихся в аллювиально-озёрных, мелководных и глубоководных морских условиях, фиксируется в соответствующем обогащении лёгким изотопом углерода ^{12}C органического вещества. Связь изотопно-фракционного состава углерода битумоидов с генетическими типами отложений, прослеженная в верхнеюрских отложениях Западно-Сибирского и Баренцевоморского бассейнов, подтверждает сходство обстановок осадконакопления в этих регионах в соответствующие геологические периоды.

ГЛАВА 5. ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГАЗООБРАЗНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ⁵

Изотопные маркеры являются эффективным инструментом для идентификации источников природных газов как на месторождениях, так и при их проявлении на поверхности в результате дегазации недр. Процесс дегазации недр происходит преимущественно через многочисленные грязевые вулканы и обширные зоны дислокаций осадочного покрова (Поликарпов Г.Г. и др., 1989). Часто метан, выделяющийся в составе флюидов, имеет разный изотопный состав, что указывает на его полигенное происхождение. Метан может быть как катагенетический, образующийся на значительных глубинах, так и диагенетический (микробиальный), генерируемый в молодых осадочных слоях. Понимание источника газа, отобранного в скважине или на поверхности Земли, является одной из ключевых задач поисково-разведочных работ на углеводороды.

В случае приповерхностного отбора газа его источник может быть определён либо путём сравнения геохимических характеристик с данными по газу, ранее отобранному непосредственно из изучаемого пласта, либо на основе геологической модели региона с учётом состава и свойств нефтематеринских толщ. Наиболее ориентировочные выводы об источнике газа могут быть сформулированы на основе сочетания изотопно-геохимического состава газа и анализа геологического строения региона; такие данные имеют оценочный

⁵ При подготовке данного раздела диссертации автором использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

1. Аветов Н. Р. Некоторые особенности приустьевых газопоявлений из интервала криолитозоны на территории Ямбургского нефtezаконденсатного месторождения / Н. Р. Аветов, Е. А. Краснова, В. С. Якушев // Газовая промышленность. – 2017. – Т. 8. – № 756. – С. 44-47. (0,3 п.л., авторский вклад 30%). Импакт фактор РИНЦ: 0,242
2. Аветов Н. Р. О возможных причинах и природе газовыделений вокруг газовых и газоконденсатных скважин на территории Ямбургского нефтегазоконденсатного месторождения / Н. Р. Аветов, Е. А. Краснова, В. С. Якушев // Вести газовой науки. – 2018. – Т. 33. – № 1. – С. 33-40. (0,6 п.л., авторский вклад 30%). Импакт фактор РИНЦ: 0,490
3. Краснова Е. А. Изотопно-геохимические особенности распределения газообразных углеводородов в разрезе баженовской свиты (южная часть Западной Сибири) / Е. А. Краснова, А. Ю. Юрченко, А. Г. Калмыков, М. М. Фомина // Георесурсы. – 2019. – Т. 21. – № 2. – С. 153-158. doi:10.18599/grs.2021.2.9 (0,8 п.л., авторский вклад 60%). Импакт фактор JIF: 0,5
4. Самсонов Р. О. Оценка углеводородного потенциала Крымского полуострова: состояние и перспективы / Р. О. Самсонов, М. Ю. Карпушин, О. В. Крылов, А. А. Сулова, Т. О. Колесникова, А. Н. Стафеев, Р. С. Сауткин, Е. А. Краснова, Я. А. Шитова // Георесурсы. – 2023. – Т. 25. – № 2. – С. 64-75. doi:10.18599/grs.2023.2.5 (0,9 п.л., авторский вклад 20%). Импакт фактор JIF: 0,5
5. Краснова Е. А. Геолого-геохимическая характеристика естественных проявлений углеводородов континентальной окраины юго-западного Крыма, бухта Ласпи / Е. А. Краснова, А. А. Будников, И. Н. Иванова, А. И. Хурчак, А. С. Грязнова, О. В. Крылов, Т. В. Малахова // Георесурсы. – 2024а. – Т. 26. – № 4. – С. 83-100. doi:10.18599/grs.2024.4.13 (2,4 п.л., авторский вклад 60%). Импакт фактор JIF: 0,5

характер, но являются достаточными для предварительного анализа. В работе данный подход продемонстрирован на примере анализа газовых углеводородных смесей, отобранных в прибрежной зоне юго-западного Крыма (бухта Ласпи).

5.1 Изотопно-геохимическая характеристика прибрежных естественных проявлений углеводородов

5.1.1 Естественные проявления газообразных углеводородов Крымского региона

По различным оценкам, объём метана, содержащегося в водной массе Чёрного моря, варьирует от 80 до 108 миллиардов кубических метров (Егоров В.Н. и др., 2011; Леин А.Ю. и др., 2009; Русанов И.И., 2007; Шнюков Е.Ф. и др., 2004). Пузырьковые выходы метана (холодные метановые сипы) могут служить одним из признаков наличия залежей нефти и газа на глубине (Etiope G., 2015; Francis D., 1993; Валяев Б.М., 2011 и другие). Подобные газовые проявления были обнаружены и описаны во всех окраинных морях Мирового океана от арктических до антарктических регионов (Etiope G., 2015; Kvenvolden K. и др., 2005). Первые сипы в Чёрном море были обнаружены визуально на мелководье в прибрежной части Черного моря в бухте Балчик на побережье Болгарии и спустя 10 лет зарегистрированы гидроакустическим методом (Dimitrov P.S. et al., 1979; Поликарпов Г.Г. и др., 1989). С тех пор они неоднократно регистрировались на различных глубинах всего Азово-Черноморского бассейна, а некоторые районы стали модельными системами для изучения изменчивости газовых потоков и связанных с этим биогеохимических процессов (Егоров В.Н. и др., 2011; Круглякова Р.П. и др., 2009; Леин А.Ю. и др., 2009). К таким районам можно отнести газовые проявления палео-русла Днестра, палео-русла Дона, так называемые Керченские сипы, и палео-русла Дуная и сипы в районе Кавказского побережья (Hillman J. et al., 2018; Naudts L. et al., 2006; Pape T. et al., 2010a, 2020, 2021; Riedel M. et al., 2021; Römer M. et al., 2012; Schmale O. et al., 2010; Körber J.-H. и др., 2014). Несмотря на детальные исследования зон выхода газа на поверхность, одним из главных нерешённых вопросов остаётся вопрос их источника и природы возникновения на небольших глубинах, что тесно связано с прогнозом нефтегазоносности прибрежной части Чёрного моря.

5.1.2 Современная нефтегазоносность Крымского региона

В Крыму выявлено достаточно большое количество мелких по запасам месторождений нефти и газа. Они открыты на Керченском полуострове, в пределах центральной части равнинного Крыма, на Тарханкутском полуострове и в других частях сухопутной части Крыма (Рис. 58). На шельфе Чёрного и в акватории Азовского морей также открыты месторождения нефти и газа, и потенциал поиска новых скоплений

- в карбонатных отложениях палеоцена (Глебовская, Оленевская, Краснополянская, Кировская, Черноморская, Северо-Серебрянская, Голицинская и др.),
- в терригенных толщах эоцена, олигоцена, миоцена и плиоцена (Фонтановская, Джанкойская, Куйбышевская, Южно-Сивашская. Северо-Керченская, Белокаменная, Голицинская, Славянская, Мысовая и др. площади).

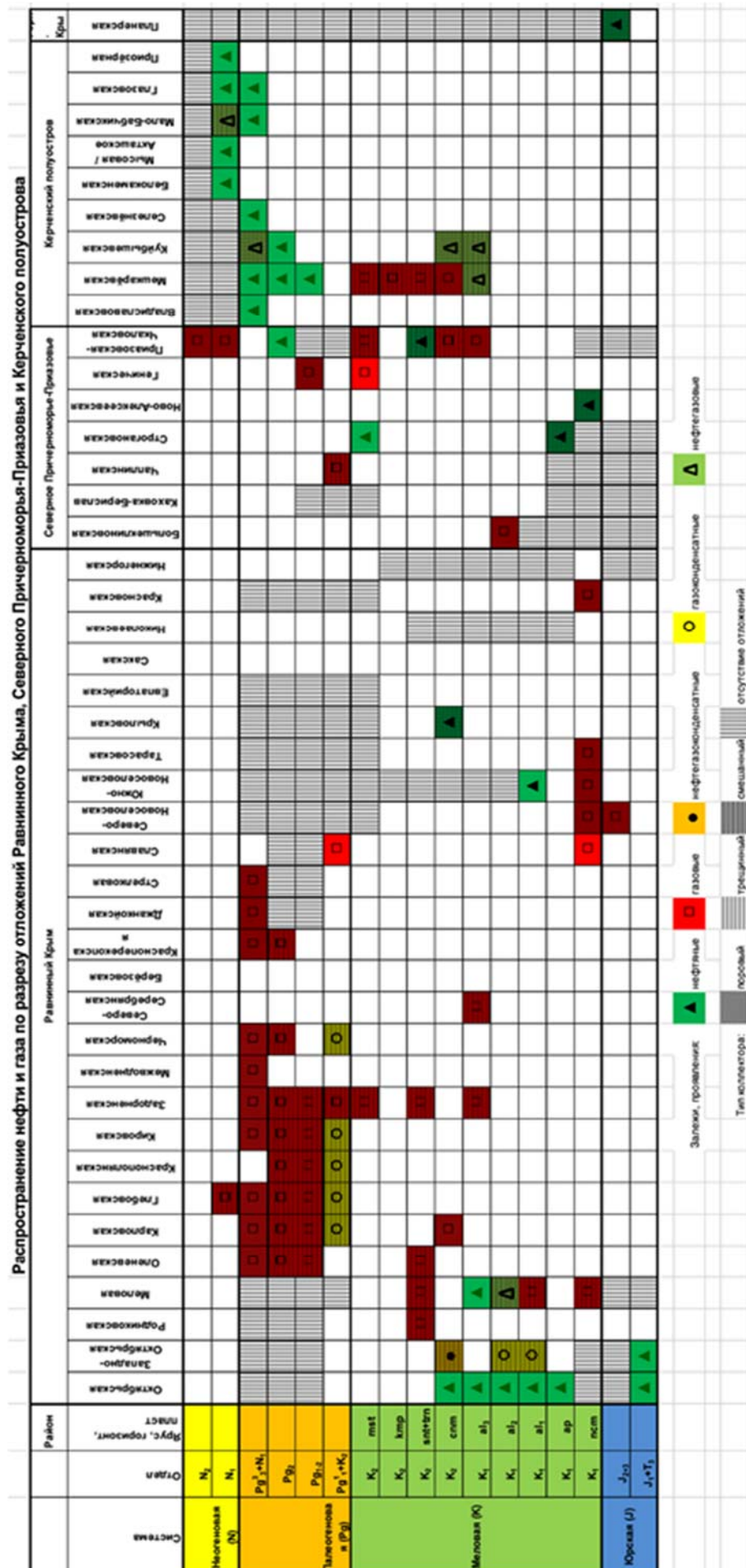
Наибольшие скопления УВ на доступных глубинах установлены в отложениях майкопской свиты. На глубинах более 1 км, помимо общеизвестных свойств нефтематеринской толщи и покрышки, майкопская свита может также проявлять и коллекторские свойства (Ульмасвай Ф.С. и др., 2016).

Изучение глобальных стратиграфических событий в истории развития этого региона показало на их рубеже повышенную биопродуктивность, которая способствовала формированию потенциально нефтегазоносных отложений (Gavrilov Y.O. et al., 2019; Sachsenhofer R. et al., 2017). К доказанным нефтегазоматеринским толщам в пределах Крымско-Кавказского региона относятся отложения кумской свиты среднего эоцена, майкопской серии и караган-чокракский интервал миоцена. Апт-альбские и пограничные сеноман-туронские отложения также рассматриваются в качестве потенциальных нефтематеринских пород (Афанасенков А.П. и др., 2007; Габдуллин Р.Р. и др., 2012; Суслowa Э.Ю., 2006).

Эти отложения изучены в обнажениях Крыма, на южном склоне Западного Кавказа (в районе Сочи – Адлера и Абхазии), а также в Восточном Предкавказье (включая Республику Дагестан). Формирование указанных отложений происходило на фоне глобальных океанских аноксических событий OAE1 и OAE2 (Oceanic Anoxic Event), которые играли ключевую роль в формировании благоприятных условий для накопления повышенного количества органического вещества в донных осадках.

Всю сухопутную часть территории Республики Крым можно разделить на 3 нефтегазоносные области: на западе и центральной части равнинного Крыма Причерноморско-Крымская нефтегазоносная область, Западно-Предкавказская газонефтеносная область и Западно-Кубанская нефтегазоносная область. Каждая из областей имеет свою геологическую специфику и разные оценки ресурсного потенциала. Обобщённые данные были положены в основу составления таблицы с распределением открытых и предполагаемых к открытию залежей углеводородов по разрезу и по площади.

Таблица 2. Распределение открытых и предполагаемых к открытию залежей угледородов по разрезу и по площади (составлена по материалам Богаец А.Т., Шестопал Б.А. и др, 1973 с дополнениями)



Интервал нефтегазоносности и известные нефтематеринские толщи всех трёх областей приурочен преимущественно к мел-кайнозойским отложениям (Таблица 2). Важно отметить, что взаимодействие тектонических процессов, биостратиграфических и биогеохимических циклов в этом регионе приводит к формированию уникальных условий для аккумуляции и миграции углеводородов.

Подробное изучение механизмов дегазации и характеристик углеводородных газов имеет ключевое значение для расшифровки геологической истории бассейна и оценки потенциала экологических рисков, связанных с выделением метана. По изотопному составу углерода газовых смесей проведён анализ природы газопроявлений, что позволило уточнить модели формирования нефтегазоносности отложений в регионе Чёрного моря, Северного Кавказа и Крыма.

5.1.3 Изотопно-геохимическая характеристика прибрежных естественных проявлений углеводородов

История изучения мелководных сипов бухты Ласпи насчитывает около 20 лет (Шик Н.В., 2006). Пузырьковый газ в бухте Ласпи имеет глубинное происхождение, на что указывает компонентный (C_1/C_2+) и изотопный состав ($\delta^{13}(CH_4) - 33,3\%$, VPDB) углерода, а также низкие скорости микробных процессов продукции и окисления метана в верхнем слое донных осадков (Малахова Т.В. и др., 2015, 2020). Сипы в бухте Ласпи обладают сезонной устойчивостью по сравнению с другими мелководными биогенными газовыделениями Гераклейского полуострова (Малахова Т.В. и др., 2015).

Глубина газвыделяющей площадки составляет 1,5–2 м, и её доступность позволила проводить многолетний цикл экспериментов по оценке газового потока с использованием различных методов: подводной видеосъёмки, системы улавливания пузырьков, а также пассивной акустики (Будников А.А. и др., 2019; Иванова И.Н. и др., 2021). Вышеперечисленные работы проводились преимущественно в летний период, что не даёт полную картину о характеристиках газовых потоков в различные сезоны и при различных температурных условиях. Обобщая полученные в работах результаты, можно отметить, что газовый поток от одного точечного источника на площадке варьирует от 25 до 200 л/сут, а оптимальным для продолжительного измерения потока является метод пассивной акустики (Будников А.А. и др., 2023).

5.1.4 Объект исследования

Пробы газов для исследования отбирались из мелководных метановых сипов в бухте Ласпи Чёрного моря. Отбор проводился с учётом сезонной гидрологической обстановки. Впервые решалась задача исследования временной динамики изотопных характеристик ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ и $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_6}$) и компонентного состава пузырькового газа на сезонном и суточном масштабах времени. Эти данные были использованы для оценки степени влияния микробных процессов метанового цикла на исследованные характеристики пузырькового газа.

Для мониторинга межсезонных и суточных вариаций изотопного и компонентного состава пузырькового газа Чёрного моря в прибрежной области бухты Ласпи (Рис. 59, Крымское побережье Чёрного моря, $44^\circ 25' 15''\text{N}$, $33^\circ 42' 25''\text{E}$), в 2023 году была выбрана площадка для измерения мелководных газовыделений.

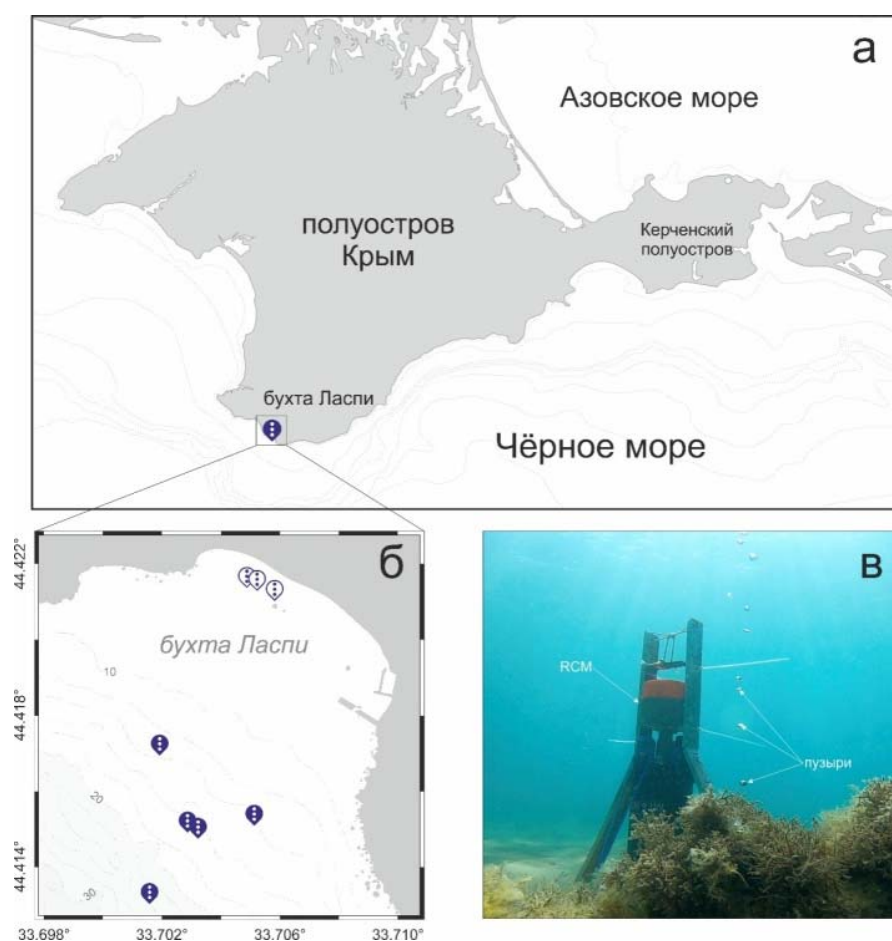


Рис. 59. Карта-схема района исследований (а); расположение прибрежных площадок (светлые маркеры) и более глубоководных сипов (темные маркеры) (б); подводное фото сипа в бухте Ласпи и установленного рядом многопараметрического зонда RCM 9 LW (AANDERAA INSTRUMENTS, Норвегия) (в) (Краснова Е.А. и др., 2024а).

Выбранная точка для измерений приурочена к характерному рельефу дна, что позволило во все сезоны устанавливать приборы строго в одном месте, определённом как основная площадка. Газ отбирался в ходе экспедиционных работ в феврале, апреле, мае, июне, августе и октябре 2023 года (Таблица 3). Для измерения гидрологических параметров, а также модуля скорости и направления движения морской воды над сипом использовался комплекс измерительных приборов, который был установлен непосредственно над выбранной точкой активных газовыделений при помощи маломерного плавсредства и дайверов.

Таблица 3. График проведенных работ на площадке пузырьковых газовыделений в бухте Ласпи в 2023 г. (для зонда RCM указана длительность записей в часах, а также отмечено наличие отобранных проб пузырькового газа, метана в воде и карбонатного материала)

Дата	RCM	CH ₄ в воде	Пузырьковый газ	Образец карбонатов
04.02.2023	2 ч.	+	+	-
08.04.2023	3.5 ч.	+	+	-
14.05.2023	3 ч.	+	+	-
24–25.06.2023	24 ч.	+	+	-
22–23.08.2023	24 ч.	+	+	-
29–30.10.2023	25.5 ч.	+	+	+

5.1.5 Геология района исследований. Строение осадочного чехла

В геологическом плане район исследования расположен в пределах Ласпинского структурного блока западной части южнобережного склона Крыма. Крутые, местами субвертикальные обрывы массивов верхнеюрских известняков формируют дугу, выгнутую в северном направлении, образуя уникальный Ласпинский амфитеатр. С северо-запада он ограничен хребтом Кокия-Бель, с северо-востока – горой Каланых-Кая и её отрогами, с юга – горным массивом Ильяс-Кая. На большей части Ласпинского амфитеатра от основания известняковых массивов до побережья Чёрного моря простирается сложный денудационно-оползневой склон, который имеет сильно расчленённый рельеф и изрезан многочисленными эрозионными ложбинами, представляющими собой русла временных водотоков. Склон находится в стадии современной трансформации. Определяющими

факторами рельефообразования являются эрозионные и оползневые процессы. Их активизация связана с изменением крутизны югобережного склона в результате дифференцированных тектонических движений – подъёма в районе осевой части главной гряды Крымских гор и опускания шельфа и побережья.

В районе Ласпинского блока наиболее древними породами являются отложения таврической серии (T_3-J_1 , Рис. 60), которая составляет основание Крымских гор и состоит из частого чередования тёмных глинистых пород – аргиллитов с прослоями кварцевых плотных алевролитов и песчаников. Аргиллиты тёмно-серые, слегка коричневатые или зеленоватые, иногда почти чёрные, слабо метаморфизованы.

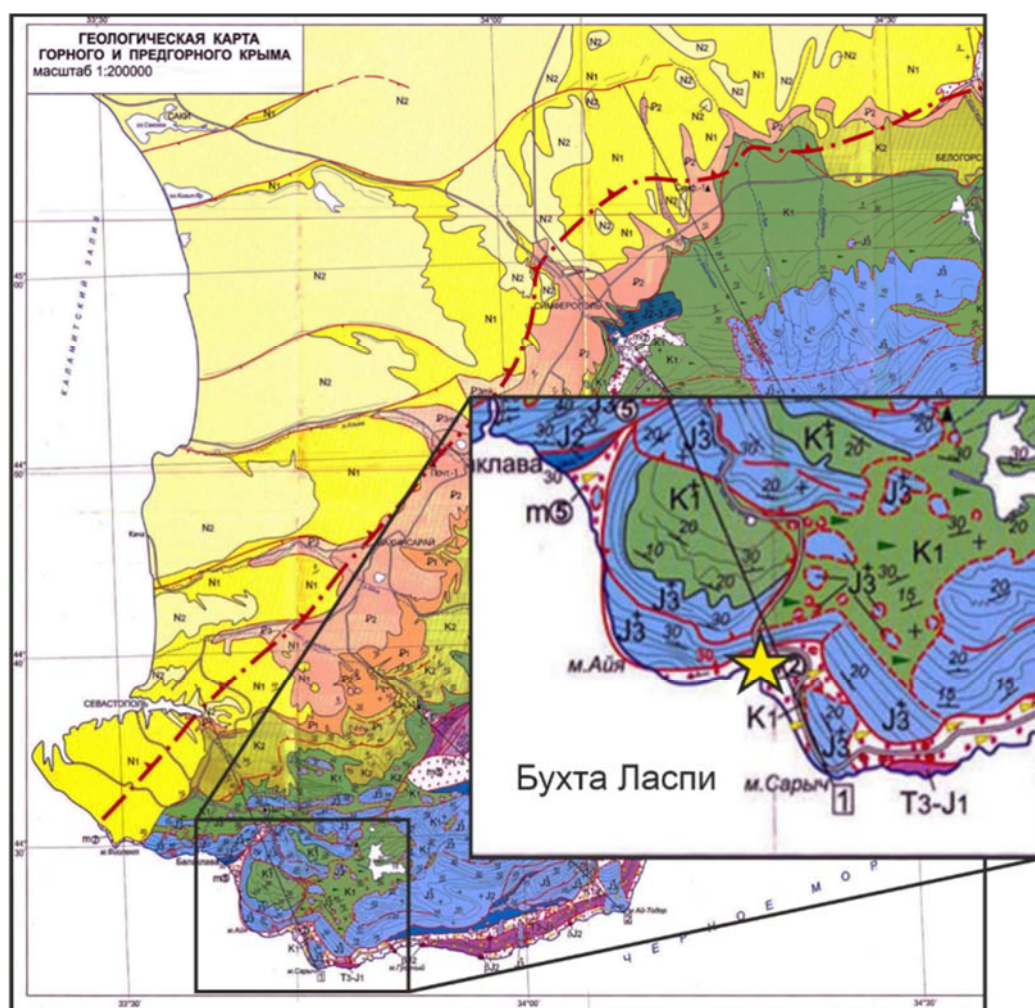


Рис. 60. Геологическая карта юго-западной части Крымского полуострова. Район работ – Ласпинский участок – отмечен звездочкой (Юдин В.В., 2009).

Среднеюрские отложения по своему составу похожи на таврическую серию. Эти отложения характеризуются зеленоватым оттенком, а песчаники несколько менее крепкие, чем таврические, и содержат остатки обугленных растений. Маршрутная съёмка побережья в основном подтвердила результаты ранее выполненных изысканий, в части границ между

породами таврической серии и среднеюрскими отложениями. Обычно относительно слабо дислоцированные среднеюрские отложения с резким несогласием налегают на размытую поверхность таврических пород. Отложения таврической серии слагают центральную часть Ласпинского амфитеатра, среднеюрские – его южную и северную части. Амфитеатр разбит на отдельные блоки разломами диагонального простирания, образовавшимися в результате многократной структурной перестройки района (Юдин В.В., 2009). Разломная система отчётливо подчиняется древнему структурному плану и периодически активизировалась на протяжении мезокайнозоя.

5.1.6 Результаты изотопных исследований

5.1.6.1 Общая характеристика газовыделений

Гидроакустический и визуальный мониторинг изучаемой части акватории показал, что газовыделения наблюдались в течение всего периода исследований с февраля по октябрь 2023 года. Для всех сезонов наблюдались фазы просачивания и отсутствия газопроявлений, причём продолжительность активной фазы заметно преобладала над паузами. Преобладали кластеры длительностью от 2 до 5 секунд, а средняя продолжительность кластера пузырьков не превышала 10 минут, паузы длились не более 3 минут. Максимальная продолжительность кластера составила около двух часов, а максимальная продолжительность паузы – 8 минут 23 секунды. Объём выделившегося газа от одного точечного источника в различные сезоны 2023 г. варьировал от 26 до 37 литров в день (в среднем около 10 м³ в год). Подробный анализ характеристик газовой разгрузки (периодичность, активность и объёмы газовыделений) приведены в работе (Malakhova T.V. et al., 2024).

5.1.6.2 Компонентный состав пузырькового газа

Компонентный состав пузырькового газа характеризуется непостоянством как на масштабе сезонных, так и суточных измерений. Состав углеводородной газовой смеси содержит метан (50,7–72,1%), этан (1,3–1,4 %), пропан (0,003%), бутан (0,001%). Углеводородное соотношение C₁/C₂+ не превышало 100. Также в составе пузырькового газа отмечался азот (17,7–33,5%), кислород (3,7–6,8%), CO₂ (0,03–0,07%). В (Таблица 4) представлены средние значения доли (%) газовых компонентов пузырькового газа в бухте Ласпи в различные сезоны 2023 г.

5.1.6.3 Изотопный состав пузырькового газа $\delta^{13}C(CH_4)$ и $\delta^{13}C(C_2H_6)$

Исследованы межсезонные и суточные вариации изотопного состава углерода газовыделений в Бухте Ласпи. Величины $\delta^{13}C$ в CH₄ и C₂H₆ варьируют в узком диапазоне от

–33,6 до –37,4‰ ($\delta^{13}\text{C}_{\text{средн}} = -36,0 \pm 0,8\text{‰}$) и от –37,9 до –37,0‰ ($\delta^{13}\text{C}_{\text{средн}} = -37,5 \pm 0,2\text{‰}$) соответственно. Средние значения для 5 отдельных серий измерений, проведённых в различные месяцы 2023 г., представлены в (Таблица 4).

Таблица 4. Средние значения изотопного соотношения углерода в метане и этане и доли (%) газовых компонентов (в пересчете на 100% углеводородов – УВ 100%) в пробах пузырькового газа в бухте Ласпи в различные сезоны 2023 г.; n – количество проанализированных образцов.

Дата	n	Пузырьковый газ							Растворенный газ
		$\delta^{13}\text{C}$ (CH_4),‰	$\delta^{13}\text{C}$ (C_2H_6),‰	CH_4 , %	C_2H_6 , %	CH_4 , УВ 100%	C_2H_6 , УВ 100%	$\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$	CH_4 , нмоль/л
08.04.2023	5	$-36,1 \pm 0,8$	$-37,3 \pm 0,3$	$65,1 \pm 7,3$	$1,2 \pm 0,1$	98,2	1,8	54,25	10438 (1)*
14.05.2023	4	$-36,8 \pm 0,4$	$-37,7 \pm 0,2$	-	-	-	-	-	1–9 (4)
29.06.2023	11	$-35,8 \pm 0,9$	$-37,7 \pm 0,2$	$64,9 \pm 7,3$	$1,1 \pm 0,1$	98,3	1,7	59	9–698 (14)
22.08.2023	6	$-35,3 \pm 0,9$	$-37,4 \pm 0,2$	-	-	-	-	-	1–442 (12)
30.10.2023	5	$-35,9 \pm 0,6$	$-37,5 \pm 0,2$	$60,9 \pm 2,6$	$1,4 \pm 0,1$	97,8	2,2	43,5	13–57 (2)

*в скобках указано количество проб воды, проанализированных на содержание растворенного CH_4 ; «-»– измерение не проводилось.

5.1.6.4 Изотопный состав $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ карбонатных корок

Карбонатные корки, сцементированные микритовой связующей массой, обнаружены на поверхности дна внешнего шельфа в пределах области струйно-пузырьковых просачиваний метана. Рентгеноструктурный анализ показал, что карбонатная корка сложена арагонитом (2%), кальцитом (85%) и хлорид-кварцевой слюдой (13%). Для определения изотопного состава $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ был отобран материал из разных карбонатных фаз (Рис. 61). Результаты изотопного анализа карбонатных минеральных построек демонстрируют вариативность внутри единого образца (Таблица 5): присутствуют минералы, отвечающие современным морским карбонатам ($\delta^{13}\text{C} = -2,5 \pm 0,2\text{‰}$ и $\delta^{18}\text{O} = -3,1 \pm 0,4\text{‰}$, VPDB), и карбонаты, в состав которых входит изотопно-лёгкая углекислота ($\delta^{13}\text{C}$ достигает $-17,0 \pm 0,2\text{‰}$), тогда как изотопный состав кислорода остаётся практически неизменным ($\delta^{18}\text{O} = -2,5 \pm 0,5\text{‰}$, VPDB).

Таблица 5. Результаты измерения изотопного состава углерода и кислорода карбонатной корки.

№	$\delta^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$
1	$-2,5 \pm 0,1$	$-3,1 \pm 0,2$
2	$-7,0 \pm 0,1$	$-3,1 \pm 0,2$
3	$-17,0 \pm 0,1$	$-2,5 \pm 0,2$

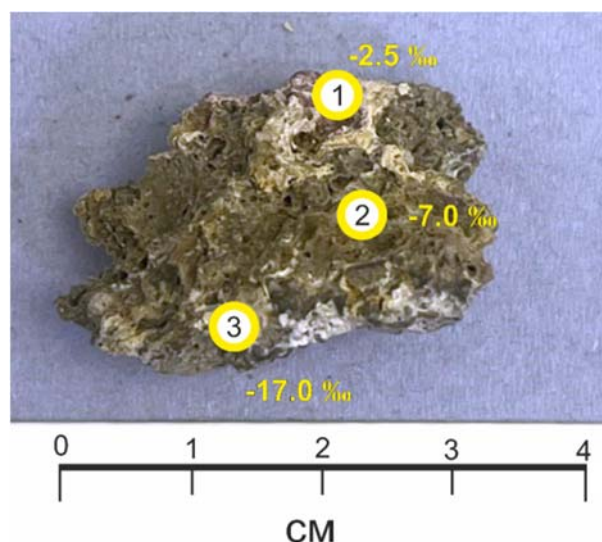


Рис. 61. Карбонатная корка постройки. Цифрами обозначены точки определения изотопного состава (Краснова Е.А. и др., 2024а).

5.1.7 Природа газовых проявлений

Углеводородные (УВ) газы, генерируемые в результате биогенных процессов, таких как микробное восстановление CO_2 , характеризуются преобладанием метана (C_1) с незначительным содержанием этана (C_2) и пропана (C_3). Соотношение C_1/C_2 в таких газах обычно превышает 100 (Kim J.-H. et al., 2020). В отличие от биогенных газов, термогенные УВ газы, образующиеся при термokatалитическом разложении органического вещества, обогащены высшими углеводородами (C_2+) и демонстрируют соотношение $\text{C}_1/(\text{C}_2+)$ менее 100 (Whiticar M., 1999).

Зависимость молекулярного состава газа от его изотопного состава ($\text{C}_1/(\text{C}_2+)$ от $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$), позволяет отличить биогенный газ от термогенного, Рис. 61 (Chung H. et al., 1988; Milkov A.V. et al., 2018; Prinzhofer A. et al., 2000; Whiticar M., 1994). Большинство газовых проявлений в составе холодных сипов Чёрного моря характеризуется участием биогенного метана, по изотопным характеристикам, отвечающим бактериальному метаногенезу, с низким содержанием тяжёлых углеводородов C_2+ , равным всего 0,1–0,4% (Dimitrov L., 2002; Леин А.Ю., Иванов М.В., Пименов Н.В., 2002 и другие).

Признаки метана термokatалитического происхождения (с изотопными характеристиками углерода в метане от $-30,0$ до $-50,0\text{‰}$, VPDB) обнаружены в газовых сипах, связанных с грязевыми вулканами центральной части западной халистазы и прогиба Сорокина (Byakov Y.A. et al., 2002; Ivanov M.K. et al., 2003; Mazzini A. et al., 2004;

Sorokin Y.I., 2002; Берлин Ю.М. и др., 1987). Термокаталитический метан встречен также в сипах вдоль побережья Кавказа (Körber J.-H. и др., 2014; Pape T. et al., 2010b, 2021).

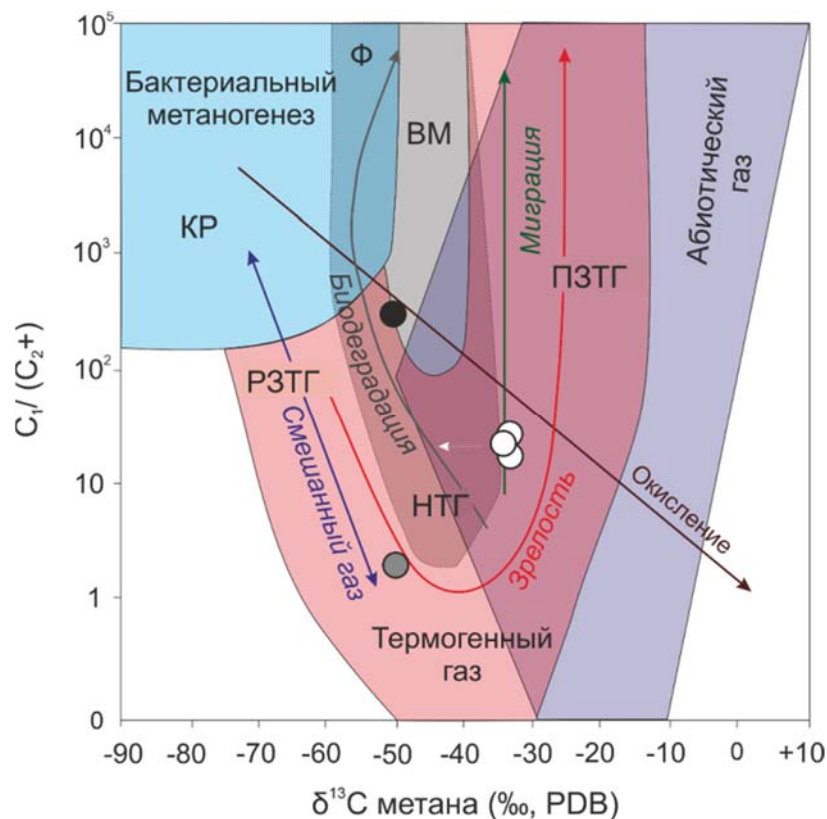


Рис. 61. Вариации $\delta^{13}\text{C}$ метана и отношение концентрации метана и суммы гомологов (Краснова Е.А. и др., 2024а). На диаграмме нанесены генетические поля составов УВ (Milkov A.V. et al., 2018). Белым маркером обозначены газовые образцы из бухты Ласпи, сипы Кавказского побережья Черного моря, схожие по величине $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ по (Pape T. et al., 2021): черным – сипы Батуми, серым – сипы Колхети. КР – карбонатная редукция, Ф – ферментация метилового типа, ВМ – вторичный микробный газ, НТГ – нефтеассоциированный термогенный газ, РЗТГ – ранний зрелый термогенный газ, ПЗТГ – поздний зрелый термогенный газ. Легкие углеводороды во всех участках расположены на полях, отнесенных к нефтесодержащему термогенному газу (НТГ) и вторичному микробному газу ("ВМ").

Многочисленные исследования газовых сипов Чёрного моря указывают на тесную корреляцию между пространственным распределением сипов и разломными нарушениями, что часто объясняет термогенную природу газов (Peel F. et al., 1995). Глубинные и поверхностные разломы обеспечивают пути миграции как жидких, так и газообразных УВ, создают струйно-пузырьковые каналы, обеспечивающие дегазацию мощных осадочных толщ, богатых органическим углеродом (Егоров В.Н. и др., 2011; Шнюков Е.Ф. и др., 2013).

Исследуемые образцы газа из бухты Ласпи характеризуются соотношением $\text{C}_1/(\text{C}_2+)$ менее 100, что свидетельствует об их термогенной природе, где основным источником УВ

газов является термокаталитическое разложение органического вещества. Газы могли мигрировать к поверхности по проводящим каналам. Обмен в системе $\text{CO}_2\text{--CH}_4$, в ходе которого в метане мог накапливаться преимущественно лёгкий (^{12}C), а в углекислоте – тяжёлый (^{13}C) изотоп углерода (Bottinga Y., 1969), был исключён в связи с отсутствием существенной примеси CO_2 .

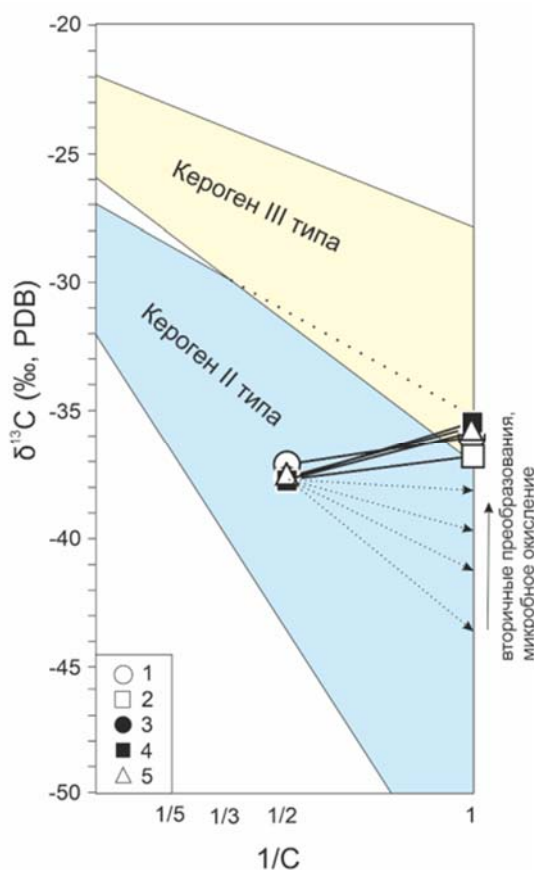


Рис. 62. Изотопный состав углерода углеводородных компонентов ($1/C$) газа на диаграмме (Chung et al., 1988). Значками обозначены средние значения изотопного состава углерода в период отбора образцов: 1 – 08.04.2023, 2 – 14.05.2023, 3 – 29.06.2023, 4 – 22.08.2023, 5 – 30.10.2023 (Краснова Е.А. и др., 2024а).

Природный тренд изотопного состава углерода газовой смеси является линейным, где изотопный состав метана имеет наиболее отрицательные значения (Chung H. et al., 1988). В ряде гомологов с утяжелением происходит изменение изотопного состава углерода в положительную область. В связи с низкими концентрациями пропана изотопный состав его углерода не был определён, поэтому построить тренд и оценить биологическое распределение изотопных характеристик во всех компонентах детально не получилось. Однако были предприняты попытки получить косвенные оценки исходного изотопного состава метана, исходя из соотношения изотопных данных углерода этана и метана. Предполагается, что полученные изотопные характеристики этана могут отвечать близким

к исходным значениям в связи с меньшей скоростью процессов фракционирования углерода в этане относительно метана (Галимов Э.М., 1973с, 1986). Полученные характеристики изотопного состава углерода в этане отвечают полю составов газов, генерируемых органическим веществом II типа (Рис. 62).

На Рис. 62 нанесены стрелками возможные исходные изотопные отношения углерода метана, не подвергшегося вторичному изменению, что привело к утяжелению изотопного состава остаточного метана. Вторичное преобразование могло привести к смещению изотопного состава углерода в метане до 10‰ в положительную область, исходный состав мог отвечать интервалу значений от -43‰ до -38‰ , VPDB. Полученные соотношения изотопного состава углерода метана и этана демонстрируют, что, скорее всего, газовая смесь генерировалась из исходного органического вещества II типа (сапропелевого) (Рис. 62).

5.1.8 Сравнение с другими мелководными сипами

Как уже отмечалось, количество работ, посвящённых прибрежным исследованиям, значительно уступает опубликованным данным по глубоководным районам. В (Таблица 5) приведены усреднённые результаты сравнительного анализа изотопно-геохимических характеристик газов, выполненных автором для газов исследуемого района с использованием литературных данных по газам из других сипов прибрежных районов Мирового океана. Сравнение проводилось по углеводородному и изотопному составу углерода газов, а также значениям удельных потоков метана в газах. Диапазон интенсивности струйных газовыделений очень широк. Он составляет от нескольких до сотен кубометров газа в год. Метановые газопроявления Крымского побережья сравнительно малодобитные, средний удельный поток составляет около $10 \text{ м}^3 \text{ год}^{-1}$ в отдельном сипе. Как и в других сипах Мирового океана, в газовом составе сипов бухты Ласпи преобладает метан (Таблица 5).

Газовые пузыри содержали 52–72% CH_4 ($n = 21$, Таблица 5), что совпадает с диапазоном, описанным для других подобных районов: в заливе Торри шельфа Шотландии и литоральной зоне у острова Моча (Jessen G. et al., 2011; Judd A. et al., 2002). Обычно содержание метана в газовых пузырьках значительно выше (около 90–100% от общего состава смеси газов), в том числе для мелководных сипов (Dando P. et al., 1994; Etiope G. et al., 2006; Kinnaman F. et al., 2010). Пузырьковые газовыделения в бухте Ласпи содержали гомологи метана, в процентном отношении сравнимое с сипами, расположенными в районе нефтяного месторождения Эллууд, о. Моча и сипа Брайн в Тихом океане, а также близки к образцам прогиба Сорокина в Чёрном море, где одним из основных источников газовых

проявлений является преобразованное органическое вещество (Kinnaman F. et al., 2010; Washburn L. et al., 2005).

Таблица 5. Локализация, глубина, компонентный (%) и изотопный составы углерода и водорода пузырькового газа ($\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ и $\delta^2\text{H}(\text{CH}_4)_{\text{‰}}$), удельный поток газа ($\text{м}^3 \text{год}^{-1}$) из прибрежных сипов различных районов Мирового океана

Район	Координаты	Глубина, м	Газовый состав	Изотопный состав ($\delta^{13}\text{C}$, VPDB; $\delta^2\text{H}$, SMOW)	Удельный поток CH_4	Ссылка
Бухта Ласпи, Чёрное море	44.420818° с.ш. 33.706990° в.д.	2	96,9% C_1 3,03% C_2 0,01% C_3	$-33,3\text{‰}$ $\delta^{13}\text{C}$,	$\sim 10 \text{ м}^3 \text{год}^{-1*}$	Данное исследование
Большие грязевулканические структуры в центральной части моря и прогиб Сорокина (Черное море)	**	**	**	$-30,0\text{‰}$ — — $50,0 \delta^{13}\text{C}$, $-40,0\text{‰}$ — — $42,0 \delta^{13}\text{C}$	**	(Byakov Y.A. et al., 2002; Stadnitskaia A. et al., 2008)
Район	Координаты	Глубина, м	Газовый состав	Изотопный состав ($\delta^{13}\text{C}$, VPDB; δD , SMOW)	Удельный поток CH_4	Ссылка
м. Фиолент, Чёрное море	44°29'55" с. ш., 33°29'20" в. д.	2	76% C_1 5% CO_2	$-60,3\text{‰}$ $\delta^{13}\text{C}$	-	Малахова и др., 2022a
м. Феофан, Чёрное море	44.559569° с.ш., 33.400730° в.д.	10	73,5% C_1	$-65,5\text{‰}$ $\delta^{13}\text{C}$	-	Малахова и др., 2022б
Залив Чивитанова-Марке, Адриатическое море	43°20.0370 с.ш. 13°44.3190 в.д.	10	90% C_1 6–7% CO_2 $\text{C}_1/(\text{C}_2 + \text{C}_3) < 100$	-55‰ $\delta^{13}\text{C}$; -280‰ δD	140–1400 $\text{м}^3 \text{год}^{-1***}$	(Etiope G. et al., 2014)
О. Моча, Тихий океан	38°20' ю.ш. 73°55' з.д.	1–5	70 $\pm$ 3% C_1	$-44,4 \pm 1,4 \delta^{13}\text{C}$	0,4 $\text{м}^3 \text{год}^{-1*}$	(Jessen G. et al., 2011)
Сип Шанэ, Тихий океан	34°24.370' с.ш. 119°53.428' з.д.	21	79,7% C_1 15,2% CO_2 0,87% C_2 0,72% C_3 0,23% C_4	**	2660 $\text{м}^3 \text{сут}^{-1***}$	(Washburn L. et al., 2005)

Сип Брайн, Тихий океан	34°24.109' с.ш. 119 °49.917' з.д.	10	91,2% C ₁ 7,5% CO ₂ 1,1% C ₂ 0,2% C ₃ <0,05% C ₄	–42,3 δ ¹³ C	882–1330 м ³ сут ^{–1} ***	(Kinnama n F. et al., 2010)
Пролив Каттегат	-	10	94,8% C ₁ 2,1% CO ₂ 3,0% N ₂ 0,1 O ₂ +Ar	–68,4 δ ¹³ C –191 δD	-	(Laier T., 1992)
Хирсхольмене (Hirsholmene), пролив Каттегат	-	12	98,6% C ₁ 0,3% CO ₂ 0,8% N ₂ 0,2% O ₂ +Ar	–65,3 δ ¹³ C –168 δD	-	(Laier T., 1992)
Б. Сан- Симон, Риа-де- Виго, Атлантический океан	-	< 7	~100% C ₁	от –42,5 до –55,0‰ δ ¹³ C	47–217 м ³ год ^{–1} *	(Iglesias J. et al., 2007)
Район	Координаты	Глубина, м	Газовый состав	Изотопный состав (δ¹³C, VPDB; δD, SMOW)	Удельный поток CH₄	Ссылка
Побережье о. Хайнань, Южно- Китайское море	18°14'15.7" с.ш. 108°14'37.0" в.д.	5	70,8– 100% C ₁	от –33,9‰ до –38,2‰ δ ¹³ C	600 м ³ год ^{–1} *	(Di P. et al., 2014)

* – с одного сипа; ** – нет данных; *** – со всей площадки струйных газовыделений

5.1.9 Сезонные колебания в составе газовых сипов

Ранее было показано, что изотопные характеристики пузырькового метана мелководных сипов у берегов Крыма могут значительно изменяться. Межсезонные и межгодовые отличия изотопных характеристик метана продемонстрированы в работе (Малахова Т.В. и др., 2015, 2020, 2023). Значительные вариации в содержании δ¹³C(CH₄) зарегистрированы в исследованных образцах пузырькового газа, отобранных в районе мыса Тарханкут, Крым, где в разные годы значения изотопа углерода изменялись от –65 до –48‰, VPDB (Tarnovetskii I.Y. et al., 2018). Также высокая вариабельность значений изотопов углерода отмечена между параллелями в одной серии проб для газа микробного генезиса (Малахова Т.В. и др., 2020).

Пробы пузырькового газа, отобранные в различные сезоны 2023 г. в бухте Ласпи, незначительно различались по изотопному составу углерода метана и этана (от $-33,6$ до $-37,4$ ‰ и от $-36,9$ до $-38,0$ ‰, VPDB соответственно). Межсезонные вариации $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ и (C_2H_6) сопоставимы с суточными (Рис. 63, Рис. 64).

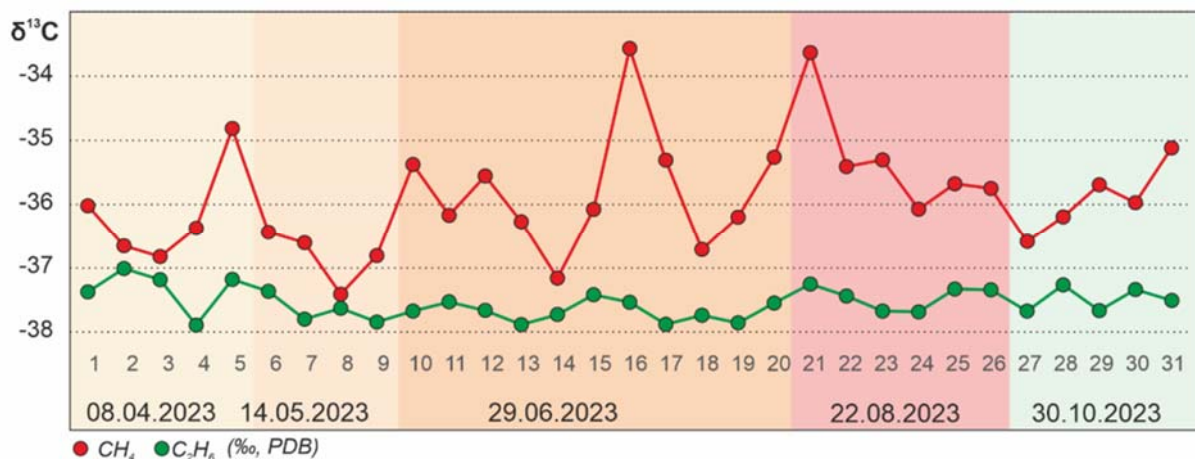


Рис. 63. Вариабельность изотопного состава углерода в газовых пробах в ходе сезонных изменений (Краснова Е.А. и др., 2024а).

Это свидетельствует либо о незначительном изотопном фракционировании в результате жизнедеятельности метанотрофного микробного сообщества, либо о том, что этот процесс постоянный во времени и не зависит от сезона и внешних гидрологических изменений.

На Рис. 64 представлена временная динамика концентрации растворенного CH_4 над сипом, а также изменение изотопного соотношения $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ пузырькового газа в июне и августе 2023 г., соотнесённая с временным изменением скорости и направления движения воды в точке измерения. Вертикальное направление соответствует направлению на север (к берегу). Максимальная скорость, зарегистрированная в июне, составила 13,2 см/сек в августе – 7,6 см/сек. Содержание растворенного в воде CH_4 непосредственно над сипом варьировало от 9 до 698 нмоль/л в июне и от 1 до 442 нмоль/л в августе.

Важно отметить, что распределения в обоих случаях отличались от нормального, где большая часть выборки не превышала 100 нмоль/л, тогда как максимальные значения растворенного CH_4 представляли собой выбросы. Как видно из Рис. 64, экстремумы не коррелируют со сменой гидрофизической обстановки в акватории. В целом же вариабельность может быть связана с совокупностью гидродинамических характеристик среды и мозаичностью распределения флюидных потоков метана на площадке, величина которых может отличаться на порядок 1,4–74,3 ммоль/м²сут (Малахова Т.В. и др., 2020).

Дискретность полученных данных на этом этапе исследования не позволяет судить о связи движения морской воды в области сипа с концентрацией CH_4 в воде.

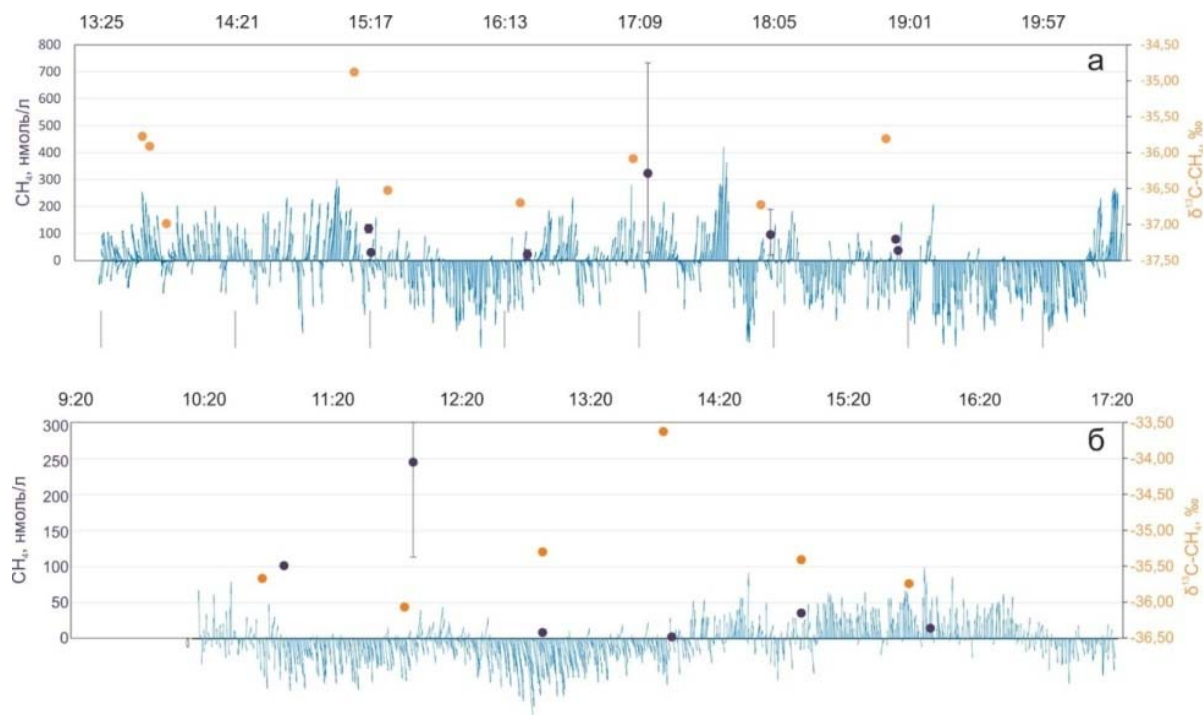


Рис. 64. Суточная динамика средних величин концентрации растворенного CH_4 над сипом (фиолетовые маркеры) и изменения изотопного ^{13}C пузырькового газа (рыжие маркеры), соотнесенная с изменением во времени направления и скорости движения воды (голубые линии) в июне (а) и августе 2023 г. (б). Примечание: погрешностями отмечен диапазон измеренных значений CH_4 , вертикальное направление скорости совпадает с направлением на север (Краснова Е.А. и др., 2024а).

Проведённые исследования показывают, что в местах выделения газа происходит интенсивное осаждение карбонатов. Чаще всего подобная цементация наблюдается в осадках прибрежной зоны. Её формирование связывали с образованием хемогенного карбоната вследствие повышения солёности (упариванием), либо прогрева морских вод в прибрежно-лагунной зоне, а иногда и с развитием циано-бактериальных сообществ (Бруевич С.В. и др., 1946; Кленова М.В. и др., 1962; Штеренберг Л.Е. и др., 1975). Микробное окисление метана в анаэробных условиях приводит также к накоплению изотопно-лёгкой углекислоты, из которой образуются аутигенные карбонатные отложения, ассоциированные с газовой разгрузкой (Bernard B. et al., 1976; Hathaway J. и др., 1968; Matsumoto R., 1990). Подобный крупномасштабный процесс анаэробного окисления метана сопровождается накоплением изотопно-лёгкого органического вещества бактериальных матов, и карбонатные минералы построек могут достигать $\delta^{13}\text{C}$ от $-32,5$ до $-40,4\text{‰}$, VPDB (Иванов М.В. и др., 1991).

Наблюдаемые в изученном образце карбонатной корки изотопные характеристики углерода характеризуются трендом от морских карбонатов (1: $\delta^{13}\text{C} = -2,5\text{‰}$, VPDB) к обогащённым изотопно-лёгкой углекислотой (2 и 3: $\delta^{13}\text{C} = -7,0$ и $-17,0\text{‰}$, VPDB соответственно). Подобный разброс в значениях изотопного состава углерода может свидетельствовать о вариации условий окружающей среды, либо о длительности взаимодействия карбонатных корок с обеднённой C^{13} углекислотой в местах разгрузки метановых сипов. Как было показано выше, сезонные колебания не отразились на изменениях свойств газовых потоков. Подобные вариации могут свидетельствовать о длительности экспозиции карбонатного материала на морском дне, демонстрируя степень переуравновешивания с изотопно-лёгким углеродом органического вещества.

В образовании карбонатных минералов наряду с изотопно-лёгкой углекислотой, образующейся при окислении метана, принимает участие и минеральный углерод, растворенный в морской воде. Поэтому углерод карбонатных минералов не так заметно обеднён изотопом ^{13}C , как микробная биомасса. Разница в изотопном составе карбонатных образований может также объясняться попаданием изотопно-тяжёлого раковинного карбоната и карбоната, осаждающегося из водной толщи.

Полученные изотопные характеристики могут свидетельствовать о том, что карбонатная минерализация разорвана во времени, то есть образована в разное время. Проблема генезиса карбонатных корок в областях выхода глубинных газовых струй выглядит более сложной и требует дополнительных детальных исследований экосистемы сипов.

5.1.10 Источники и происхождение углеводородных флюидов

Осадочный слой мелководных районов либо маломощный и представлен песчаными отложениями, либо вовсе отсутствует, в отличие от глубоководных районов. Во многих случаях остаётся открытым вопрос, являются ли мелководные пузырьковые газовыделения следствием просачивания газа из глубинных слоев, или выделяющийся газ образуется в верхнем слое осадка. В ряде работ (например, Малахова Т.В. и др., 2022) показано, что верхний слой осадка, содержащий детритовый материал, не может быть основным источником газовых проявлений. Основным аргументом служил факт обнаружения сипов в зонах отсутствия детритного материала (открытые участки песка и прибойные зоны). В бухте Ласпи четвертичные отложения представлены маломощными прослоями с незначительным содержанием органического вещества (Ревков Н.К. и др., 2002), неспособными продуцировать достаточно метана для образования наблюдаемых

газопроявлений. Учитывая высокую гидродинамическую активность подводных течений и волновых процессов, постоянно смещающих рыхлые отложения, связь газовыделений с органическим веществом четвертичных морских осадков сомнительна.

Можно предположить, что газ был продуцирован в нижележащих толщах и мигрировал в вышележащие слои по системе разломов. В пользу этого утверждения говорят данные, полученные рядом исследователей (Sackett W. et al., 1968; Галимов Э.М., 1973а; Zartman R. et al., 1961).

Для прогноза потенциально нефтегазоматеринских толщ и времени возможных процессов нефтегазогенерации были рассмотрены четыре генерационно-аккумуляционные углеводородные системы, каждая из которых соответствует одноимённому осадочному комплексу отложений со своим набором элементов УВ системы, включая нефтегазоматеринские толщи, коллектора, ловушки и флюидоупоры. Анализ УВ систем был выполнен для отложений триасово-юрского, мелового, эоценового (кумская свита) комплексов и отложений майкопской серии. Вдоль принципиальных геолого-геофизических разрезов прибрежной территории Крыма проведено бассейновое моделирование 2Д. Выбор основных параметров углеводородных систем проводился на основе работ (Афанасенков А.П. и др., 2007; Бадулина Н.В., 2008; Баженова О.К. и др., 2005; Дистанова Л.Р., 2007; Шик Н.В., 2006) (Рис. 65, Таблица 2).

Триасово-юрский комплекс отложений. В качестве основной нефтегазоматеринской толщи, как источника дегазации, могут быть рассмотрены угленосные породы среднеюрских отложений. Количество прослоев, обогащенных органическими остатками, незначительное (Юдин В.В., 2009), и возможный продуцирующий газ этими отложениями будет отвечать изотопным характеристикам 3 типа керогена.

Согласно проведённому анализу сейсморазведочных данных и материалов бурения, в Юго-Западном Крыму крупные олистолиты верхнеюрских известняков есть у поверхности и в самой глинистой толще матрикса олистостромы. Ассоциация трещинных коллекторов в известняках и глинистой покрышки при благоприятных условиях может рассматриваться как новый структурно-литологический тип ловушки, что наиболее вероятно для восточной части Предгорного Крыма (Самсонов Р.О. и др., 2023; Юдин В.В., 1997).

Сеноман-туронский комплекс отложений. Суммарные толщины прослоев, обогащённых органическим веществом, в сеноман-туронском комплексе составляют всего лишь от 0,13 м (в отложениях северо-западного Кавказа) до 1,30 м (в отложениях Крыма)

(Бадулина Н.В., 2008; Обласов Н.В. и др., 2020). В связи с этим рассматривать эти отложения в качестве основного источника газа и говорить об их существенном вкладе в формирование нефтегазоносности региона представляется сомнительным. Кроме того, степень преобразованности органического вещества в них низкая, до стадии нефтеобразования (Афанасенков А.П. и др., 2007; Баженова О.К. и др., 2005; Обласов Н.В. и др., 2020; Сулова Э.Ю., 2006).

Эоценовая (кумская свита) и Майкопская серия отложений. Нефтегазовый комплекс характеризуется фациальной изменчивостью палеоцен-эоценовых песчано-глинистых отложений, среди которых кумская свита выступает как один из ключевых нефтегенерирующих горизонтов. Майкопская серия, формирующаяся в олигоцене – раннем миоцене в эпиконтинентальном море Восточного Паратетиса, представляет собой мощный, преимущественно глинистый осадочный комплекс, играющий роль основной нефтематеринской толщи в Крымско-Кавказском регионе. В этом комплексе особо выделяются карбонатно-глинистые и глинистые отложения хадумской свиты как наиболее перспективные для нефтегенерации.

Майкопские глинистые породы в Чёрном море содержат гумусово-сапропелевое органическое вещество с преобладанием сапропелевой составляющей, благоприятное для образования как жидких, так газообразных УВ (Надеждин Д.В., 2011). Олигоценевая часть разреза майкопских отложений прогиба Сорокина характеризуется наличием сапропелевого ОВ и повышенным нефтематеринским потенциалом, а миоценовая – более гумусового ОВ и повышенным газоматеринским потенциалом (Козлова Е.В., 2003; Нечаева О.А. и др., 2008; Фадеева Н.П. и др., 2001).

В числе потенциально нефтегазоносных толщ следует рассматривать так же терригенные отложения пермо-триаса, широко представленные в основании мезозойского осадочного комплекса (Казанцев Ю.В., 1982). Например, в Предкавказье из аналогичных отложений получены притоки газа на Каневской, Староминской и Челбасанской площадях. В пределах Симферопольского поднятия, в окрестностях города Симферополя на Белоглинской площади в мелких скважинах №6, 7 и 10 на глубинах 268-350 м из пород нижнего мела и юры при бурении отмечалось газирование. Кроме того, в скв. №6 в этом же диапазоне наблюдалась пленка нефти. Поскольку чехол мел-неогеновых пород здесь незначительный (до 100-500 метров), то, скорее всего, углеводороды на этих глубинах могут быть связаны с нижележащими более древними палеозой-юрскими отложениями, слагающими свод Симферопольской антиклинали. Существуют и другие описания нефтегазопроявлений, но они не всегда четко привязаны на местности.

Не стоит исключать из рассмотрения и более глубокопогруженные (8-10 км) палеозойские комплексы отложений. В мезозойском осадочном комплексе отмечаются многочисленные олистолитовые глыбы каменноугольно-пермского возраста. Эти олистолиты могут быть свидетельством присутствия полого-складчатого, возможно, локально метаморфизованного палеозойского комплекса отложений. В пользу того, что палеозойский комплекс не сильно метаморфизован и в нём могли сохраниться все свойства нефтематеринских пород, свидетельствуют и сами олистолиты, внутренняя структура которых часто не нарушена, в том числе и сохранены определяемые палеонтологические формы. Также аналогичные палеозойские комплексы выделяются и в восточном продолжении субширотных структур в Предкавказье.

Несмотря на то, что палеозойский комплекс сильно погружен и в качестве первоочередного объекта для выявления ловушек его рассматривать пока не стоит, все же он требует более детального изучения с точки зрения наличия и распространения древних нефтематеринских толщ, которые могли бы генерировать углеводороды в течение разных периодов развития бассейна, формировать залежи, которые, в свою очередь, могли впоследствии переформироваться. Например, в породах горного Крыма отмечаются нефте- и газопроявления в ряде скважин (Ялтинская-1, Алуштинская 2-А, 8, 9, 12, Планерские и др.) и в естественных выходах (источник Аджи-Су). Они могут быть рассмотрены как свидетельства наличия возможных залежей углеводородов на глубине (под аллохтоном горного Крыма), поступающих вверх по многочисленным трещинным зонам (Казанцев Ю.В., 1982).

5.1.11 Бассейновое моделирование и оценка нефтегазоносности

Проведённое моделирование 2Д по опорным геолого-геофизическим разрезам позволило оценить степень зрелости нефтематеринских пород в разных структурно-тектонических зонах (Рис. 65). Наибольшей зрелости породы достигают в Индоло-Кубанском прогибе, который, по всей видимости, является основным очагом генерации углеводородов в регионе. В наиболее глубокопогружённых зонах в пределах Индоло-Кубанского прогиба все нефтегазоматеринские породы от мела до миоцена вышли из главной зоны нефтеобразования (ГЗН) и вошли в главную зону газообразования (ГЗГ), то есть на данный момент генерируют газовые углеводороды. Этим фактом объясняется преобладание газовых месторождений в регионе. В Сивашском прогибе практически все меловые нефтегазоматеринские толщи вошли в ГЗН, а аптские нефтегазоматеринские породы только начали входить в ГЗГ. В пределах Азово-Майкопской системы поднятий все нефтематеринские толщи находятся в главной зоне нефтеобразования. Большинство

нефтематеринских пород в пределах Молдавско-Северо-Черноморской системы прогибов являются незрелыми, однако в западной части меловые нефтематеринские породы могут входить в ГЗН, где они наиболее погружены (Nikishin A.M. et al., 2015; Самсонов Р.О. и др., 2023).

Прогиб Сорокина рассматривается исследователями как задуговый молассовый прогиб, который развился параллельно с Индоло-Кубанским прогибом (Nikishin A.M. et al., 2015; Sydorenko G. et al., 2016). Прогиб был заложен в начале олигоцена и сложен толщей (5 км) майкопских осадков, перекрытых (3,5 км) средне-миоцен-четвертичными отложениями (Гожик П.Ф. и др., 2010). Предполагается, что сжатие способствовало образованию зон высоких пластовых давлений в майкопских отложениях, приводившему к последующему выдавливанию газо-флюидных образований в верхние горизонты разрезов.

Согласно данным проведённого нами моделирования и работ (Мейснер А.Л., 2010), в которых также проводится аналогия с Индоло-Кубанским прогибом, верхнеэоценовые и нижнемайкопские отложения (нижний олигоцен) в Западно-Черноморском бассейне находятся на градации МК₄–АК₁. В пределах прогибов Туапсинского, Сорокина и Гурийского (Восточно-Черноморский бассейн) эти отложения находятся в главной зоне нефтеобразования (градации катагенеза МК₃).

Таким образом, в рамках работы были выполнены комплексные исследования, включающие определение состава пузырькового газа и изотопных характеристик его УВ компонентов, концентрацию растворенного в воде метана и изотопный анализ карбонатных корок, а также результаты гидрологических измерений на площадке мелководных газовыделений в прибрежной области бухты Ласпи. Впервые такие комплексные работы проведены во все сезоны года для оценки межсезонной и суточной изменчивости геохимических характеристик мелководных сипов.

Результаты изотопного состава углерода метана и этана ($\delta^{13}\text{C}_{\text{средн}} = -36,0 \pm 0,8\text{‰}$, VPDB, $\delta^{13}\text{C}_{\text{средн}} = -37,5 \pm 0,2\text{‰}$, VPDB, соответственно) указывают на значительную роль термokatалитического газа, мигрирующего по разломным системам, участвующим в формировании газовых сипов бухты Ласпи Чёрного моря.

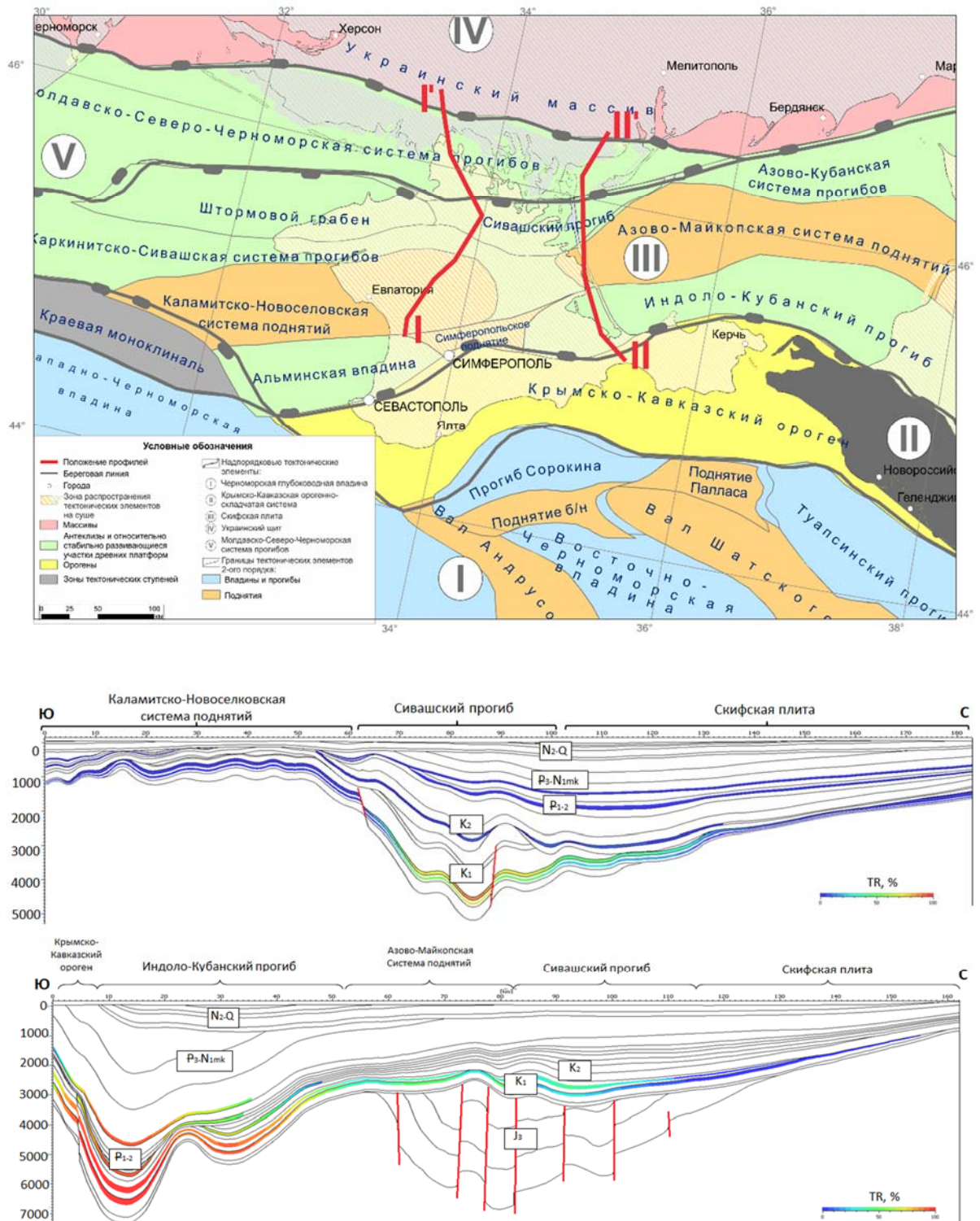


Рис. 65. А – Карта с положением профилей, по которым было проведено региональное бассейновое 2D-моделирование формирования углеводородов. Б - Профили, отражающие индекс трансформации (TR, %) органического вещества нефтематеринских пород по площади. Верхний профиль соответствует региональному I-I', нижний – II-II' (Самсонов Р.О. и др., 2023).

Полученные данные демонстрируют наличие признаков вторичного преобразования, приведшего к смещению изотопного состава углерода в метане до +10‰, исходный состав которого мог отвечать интервалу значений от –43‰ до –38‰.

Установлено, что метановые сипы Крымского побережья сравнительно малодобитные, удельный поток газа из отдельного сипа составляет около $10 \text{ м}^3 \text{ год}^{-1}$. Представленная временная динамика концентрации растворенного CH_4 над сипом и изменение изотопного соотношения $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ пузырькового газа показали отсутствие межсезонных вариаций и связи с гидрологическими изменениями в акватории, что свидетельствует о постоянстве процесса во времени. Полученные результаты демонстрируют наличие карбонатной минерализации в местах разгрузки метановых сипов и их образование на поверхности морского дна в различные временные периоды.

Изученные соотношения изотопного состава углерода газовых струй свидетельствуют о генерации газовой смеси органическим веществом морского генезиса, одним из источников которого могли являться верхнеэоценовые и олигоценовые отложения, широко развитые в Западно-Черноморском бассейне.

5.2 Изотопные характеристики приповерхностных газопроявлений эксплуатационных скважин

Более достоверные результаты по оценке генезиса и характеристик органического вещества могут быть получены при сравнении геохимических характеристик приповерхностных проявлений с данными по газу, ранее отобранному непосредственно из изучаемого пласта. В настоящей работе этот подход реализован на примере приповерхностных проявлений на территории Ямбургского нефтегазоконденсатного месторождения (север Западной Сибири).

Газопроявления различной степени и динамики при бурении скважин (поисковых, разведочных, наблюдательных, эксплуатационных, мерзлотно-параметрических и иных), а также при их эксплуатации на месторождениях Западной Сибири отмечались с первых дней освоения (Бондарев В.Л. и др., 2008; Леонов С.А., 2010; Якушев В.С. и др., 1987). Исследователями описаны многочисленные факты газопроявлений в различном интервале глубин (от 50 до 600 м.) (Леонов С.А., 2010; Махонина Н.А. и др., 2008; Якушев В.С., 2009а; Якушев В.С. и др., 2014; Якушев В.С., 2015а). Их причиной в основном служит нарушение сплошности и таяние многолетнемерзлых пород вокруг скважин с последующим выходом внутримерзлотного газа на дневную поверхность. При этом форма залегания газа может быть как свободная, так и газогидратная. В соответствии с технологией бурения, подобные газовыделения задавливаются более тяжёлым буровым раствором и перекрываются кондуктором и технической колонной (Леонов С.А., 2010). Однако до конца неисследованным остаётся как происхождение этого газа, так и распространённость подобных газовыделений.

Проблема распространённости метана и его происхождения в многолетнемерзлых породах (ММП) становится все более актуальной по мере продвижения в Арктику, но, наиболее часто, объектом изучения становится исключительно так называемый «болотный газ» (приповерхностный метан). Однако, по результатам разбуривания ММП, доподлинно известно, что метан и другие углеводородные газы, залегающие в них, имеют самое разное происхождение (Аветов Н.Р. и др., 2017а; Якушев В.С., 2009b; Якушев В.С. и др., 2014; Якушев В.С., 2015а).

На сегодняшний день в областях залегания многолетнемерзлых толщ (ММТ) существует проблема прогнозирования выбросов метана в процессе бурения и эксплуатации скважин. Согласно исследованиям С.А. Леонова, статистические данные о газопроявлениях доказывают потенциальную возможность нахождения в ММТ запасов

газа, в свободном и в гидратном состояниях (Леонов С.А., 2010). В работах Н.Н. Аветова с соавторами рассмотрены типы углеводородных газов, наблюдающиеся в ММТ на территории района исследования (Аветов Н.Р. и др., 2017а). Было показано, что по генезису газ встречается внутримерзлотный биохимический газ, который находится в свободном и газогидратном состоянии, катагенетический (термогенный) газ и смешанный газ (биохимический + катагенетический) (Аветов Н.Р. и др., 2017а).

Основная часть газопроявлений была зафиксирована вблизи кондуктора (до 0,5 метров), существенно меньшая часть – на расстоянии до 2-3 метров от устьев скважин. В первом случае – это выход газа из глубинных слоёв ММП и подмерзлотного разреза по зонам повышенной проницаемости вдоль контакта «цементированное кольцо – пористая порода», во втором – источник газа залегает относительно неглубоко и был затронут ореолом оттаивания в процессе работы скважины (Аветов Н.Р. и др., 2017а, 2018).

Однако в каждом случае необходимо точно установить источник газопроявлений, так как возможны подтоки внутримерзлотного газа и вертикальные перетоки газа нижележащих отложений. Газопроявления сеноманского газа и формирование потока внутримерзлотного газа схематично показано (Рис. 66).



Рис. 66. А - Газопроявление из надсеноманского разреза (глубина забоя 430 м) при бурении разведочной скважины. Б - Схема формирования потока внутримерзлотного газа при оттаивании ММТ вокруг работающей скважины (Леонов С.А., 2010; Якушев В.С., 2015а).

В связи с этим авторами были инициированы исследования заколонных газопроявлений на скважинах, давно введенных в эксплуатацию. По имеющимся данным, в районе исследования, газовыделения из интервала криолитозоны находили своё подтверждение в период поискового и разведочного бурения, а газ по генезису считался преимущественно местным, биохимическим (Мельников П.И. и др., 1989; Якушев В.С. и др., 1987). На сегодняшний день значительная часть фонда скважин эксплуатируется несколько десятилетий, в связи с чем ими был сформирован значительный ореол оттаивания мёрзлых пород. Эти процессы могли изменить фильтрационно-ёмкостные свойства пород, что, в свою очередь, могло способствовать к просачиванию более глубинного катагенетического газа из продуктивных горизонтов через интервал криолитозоны. В работе планируется на основе изотопного состава углерода метана ($\delta^{13}\text{C}$) и компонентного соотношения $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ газа установить источник газа, опираясь на данные газоносных горизонтов изучаемого района (Аветов Н.Р. и др., 2017b, 2017c, 2018; Арэ Ф.Э., 1998).

5.2.1 Объект исследования

В ходе проведения исследований было показано наличие газовыделений на всей территории месторождения, и выявлены факты о 74-х скважинах с заколонными газовыделениями:

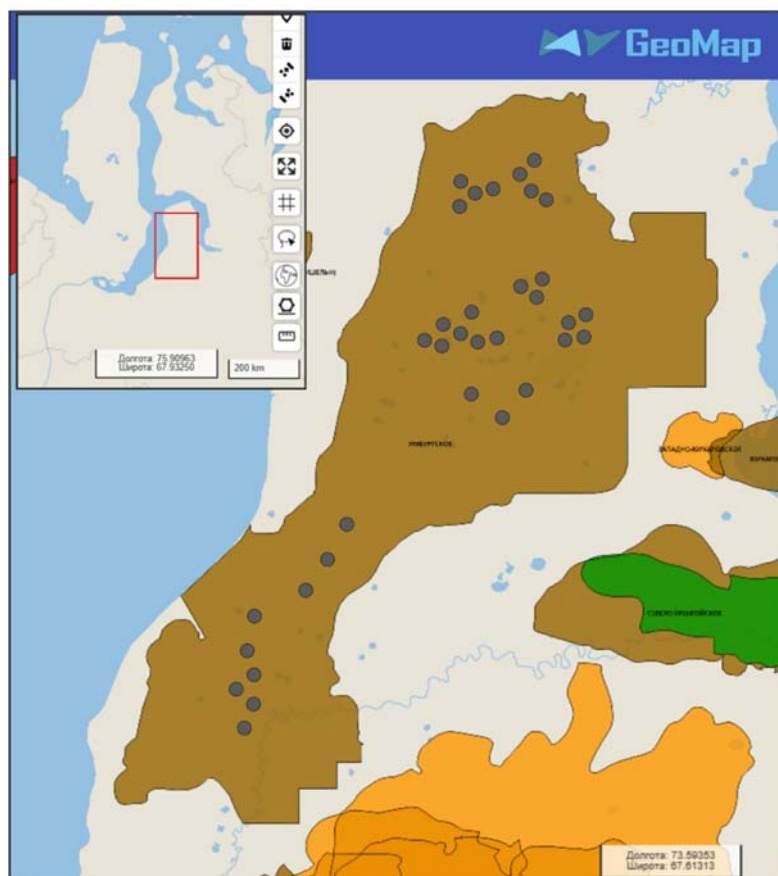


Рис. 67. Карта фактического материала. На врезке красным прямоугольником, а на основной карте коричневой областью обозначено положение Ямбургского нефтегазоконденсатного месторождения. Кругами показаны скважины, в районе которых были отобраны газовые пробы на территории исследования.

52 – газовые; 19 – газоконденсатные; 2 – разведочные (на сеноманские отложения) и 1 – поисковая. За весь период исследований авторами отобраны пробы газа на 39 сеноманских и 13 валанжинских скважинах (Рис. 67), приведённых в (Аветов Н.Р. и др., 2017, 2018).

5.2.2 Результаты изотопных исследований

На первом этапе, проводимом в 2016 году, были отобраны пробы заколонного и межколонного газа с 4-х сеноманских скважин. По полученным результатам было выделено две группы скважин: первая группа, в которых изотопные отношения $\delta^{13}\text{C}$ составляют соответственно, -46,5‰ и -44,4‰, VPDB; вторая группа, в которых изотопные отношения $\delta^{13}\text{C}$ -70,6‰ и -70,5‰, VPDB, соответственно и характеризуются существенным обогащением лёгким изотопом углерода, относительно первой.

В результате были сделаны следующие выводы. Заколонные газопроявления на скважинах относятся к сеноманскому или туронскому газу, что может говорить о перетоке глубинного газа через оттаявший контур мёрзлых пород вокруг эксплуатационных скважин, а источником его, по всей видимости, является сеноманский продуктивный горизонт или вышележащие породы нижнего палеогена, где газ по своему составу идентичен сеноманскому, однако, может находиться в гидратной форме. В части скважин был сделан вывод, что газ в заколонных газопроявлениях имеет внутримерзлотное происхождение. По результатам исследования проб межколонного газа было определено, что газ в них соответствует сеноманскому: $\delta^{13}\text{C}$ -51,5‰ и -50,5‰, VPDB, соответственно (Аветов Н.Р. и др., 2017, 2018).

5.2.3 Источники происхождения углеводородов

На следующих этапах исследования, проводимых в период с 2019 по 2023 годы, авторами были отобраны пробы газа с 14 сеноманских и 7 валанжинских скважин. На графике (Рис. 68) показаны изотопный состав углерода метана и отношение концентраций метана к сумме этана и пропана ($\text{C1}/(\text{C2}+\text{C3})$). На диаграмму нанесены поля составов газа и приблизительные области известного из литературных источников компонентного состава внутримерзлотного, сеноманского и валанжинского газов (Арэ Ф.Э., 1998; Дворецкий П.И. и др., 2000; Якушев В.С., 2015b).

Скважины, пробуренные на сеноманские отложения

Как показано на (Рис. 68), заколонный газ со всех скважин кроме №18 (изотопные отношения углерода в среднем равны $\delta^{13}\text{C} = -65\text{‰}$, VPDB) имеет бактериальное

происхождение, образованное в приповерхностных условиях. Однако значения на некоторых скважинах (№6, 7, 10 и 11) сдвигаются в область внутримерзлотного газа.

На скважине №5 межколонный газ имеет смешанное (катагенетическое (термогенное) и бактериальное (внутримерзлотное)) происхождение. Вероятно, происходит медленная разгрузка внутримерзлотных газ-газогидратных скоплений, вскрытых при бурении скважины, принимая во внимание, что заколонные газопроявления на данной скважине были зафиксированы в 2009 году и наблюдаются по сегодняшний день.

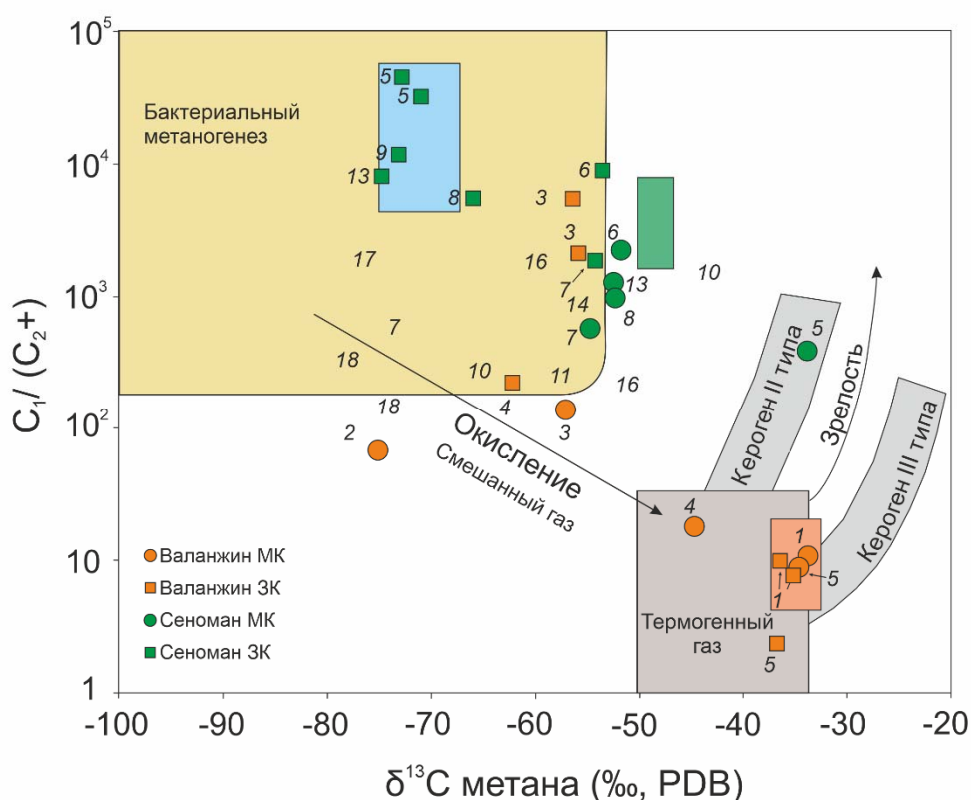


Рис. 68. Компонентный состав газа относительно изотопного состава углерода метана. Поле составов нанесены по (Whiticar M., 1994, 1999). Закрашенные прямоугольники показывают геохимические характеристики сеноманского (зелёный) и валанжинского (оранжевый) продуктивных горизонтов и газа газогидратов (голубой) по (Якушев В.С., 2009b, 2015b). ЗК – заколонный газ, МК – межколонный газ.

Полученные данные по межколонному газу сеноманских скважин демонстрируют незначительный разброс параметров у части из них (значения для скважин № 8,13,16 и 7,14 находятся близи границ областей, соответственно, смешанного и внутримерзлотного происхождения). По скважинам № 6 и 10 изотопные значения углерода газовых компонентов из межколонного пространства попадают в область смешанного происхождения газа, однако близки к сигнатурам сеноманского пласта (по скважине №6 значения близки также и к внутримерзлотному). Очевидно, внутримерзлотное

происхождение имеет газ из межколонного пространства скважины № 18. На скважинах №9,11,12,15 и 17 межколонное давление отсутствует. По скважине № 7 был установлен идентичный (внутримерзлотный) источник газа как заколонного, так и межколонного пространств.

Стоит отметить, что ни по одной из исследованных скважин (на этапе 2), пробуренных на сеноманский горизонт, и на которых был зафиксирован заколонный выход газа, его источником не являлся термогенный (глубинный) газ.

Скважины, пробуренные на валанжинские отложения

Среди изученных образцов выделяются две группы: газы бактериального метаногенеза и термогенного генезиса. Для изученных проб валанжинских скважин характерны обе типовые группы, причем подобное распределение свойственно как для заколонных газов, так и для межколонных.

По результатам, представленным на рисунке (Рис. 68), заколонный и межколонный газ скважины №1В характеризуются изотопными отношениями $\delta^{13}\text{C}$ -35,1‰ и -33,7‰, VPDB, соответственно, что указывает по сигнатурам на газ и валанжинского продуктивного пласта. Остальные скважины имеют более облегченный изотопный состав углерода метана.

Заколонные газопроявления на скважинах №2В,3В,4В,6В и 7В (соответственно, $\delta^{13}\text{C}$ =-73,9‰, -56,3‰, -62,1‰, -70,5‰ и -72,6‰, VPDB) имеют бактериальное происхождение (внутримерзлотный газ), что может говорить о том, что газ генерировался в малоглубинных условиях, при этом изотопные характеристики межколонного газа у этих скважин различаются. В пробах газа из межколонного пространства скважин №2В и 3В прослеживаются так же переходные значения изотопного состава, демонстрируя смешение глубинного и приповерхностного источника, а в скважине 4В – катагенетического (глубинного). Такое же происхождение имеет заколонный газ скважины №5 ($\delta^{13}\text{C}$ =-36,71‰, VPDB), откуда можем предположить о миграции глубинного газа сквозь оттаявший контур мёрзлых пород вокруг скважины. При этом межколонное пространство скважины №5 заполнено газом, соответствующим валанжинскому пласту. На скважинах №6В и 7В межколонное давление было равно 0 кгс/см².

Полученные результаты по пробам газа, отобранным в межколонном и заколонном пространстве скважин, можно принципиально отнести к двум источникам: газ, смешанного происхождения и микробный биохимический приповерхностный газ. Среди проб газа для каждой из групп наблюдаются так же случаи их смешения. Возможно, это связано со

смешением глубинного и внутримерзлотного газов при миграции вдоль цементного кольца скважин.

Газы межколонных и заколонных проявлений отвечают схожим геохимическим характеристикам, что свидетельствует о едином генетическом источнике и позволяет оперативно идентифицировать разломные нарушения и иные газопроявления вокруг скважин. Полученная связь газопоявлений с типом отложений позволяет не только устанавливать присутствие газовыделений, но и идентифицировать глубину и тип источника газа.

Таким образом, заколонные приустьевые газопоявления характерны для скважин, пробуренных как на сеноманские (газовые), так и на валанжинские (газоконденсатные) отложения, и встречаются по всей территории месторождения. Эти явления могут быть обусловлены рядом причин: техническим состоянием оборудования, наличием газа различного происхождения в многолетнемерзлых породах, или миграцией катагенетического (глубинного) газа по проницаемым разломам. Помимо заколонных, встречаются также приколонные газопоявления. Изотопные исследования отобранных проб показали, что источниками заколонных газовыделений являются газы как катагенетического (глубинного), так и микробиального (приповерхностного) происхождения. Источниками катагенетического газа, вероятно, служат отложения сеномана и валанжина, в то время как микробиальный газ связан с внутримерзлотными и подмерзлотными газ-газогидратными пластами и пропластками, имеющими промышленное значение.

5.3 Изотопно-геохимические особенности газообразных углеводородов в разрезе осадочной толщи

Наиболее достоверная привязка газовых проявлений к осадочной толще может быть осуществлена при помощи методики отбора газа из закрытых керновых туб. Данный метод был отработан на примере анализа газообразных углеводородов в разрезе баженовской свиты (южная часть Западной Сибири).

Основные нефтематеринские породы представлены высокобитуминозными кремнисто-глинисто-карбонатными толщами морского генезиса, которые встречаются практически во всех нефтегазоносных бассейнах мира. Особое место среди них занимает баженовская свита Западно-Сибирского бассейна. Баженовская свита выполняет двойную функцию: является региональным флюидопором и обладает коллекторскими свойствами. В многочисленных районах основные ресурсы углеводородов (УВ) сконцентрированы под этой толщей, а на ряде месторождений ведётся промышленная добыча нефти непосредственно из нее. С момента выделения Ф.Г. Гурари в 1959 году как самостоятельного литостратиграфического подразделения баженовская свита находится в центре внимания исследователей. По данным А.Э. Конторовича, баженовская свита является источником более 80% геологических запасов нефти, обнаруженных на территории Западной Сибири (Конторович А.Э. и др., 1999). Многочисленными исследованиями установлено, что нефти продуктивных горизонтов меловых и юрских отложений подавляющего большинства месторождений генетически связаны с высокобитуминозными породами баженовской свиты (Гончаров И.В., 1987; Гончаров И.В. и др., 2010, 2016; Конторович А.Э., 1976; Конторович А.Э., Богородская Л.И., Голышев С.И., 1985; Конторович А.Э. и др., 1986, 1974 и другие).

Развитие научных исследований в области геохимии севера Западной Сибири существенно расширило понимание процессов генерации углеводородов. В работах последних десятилетий было проведено детальное моделирование процессов генерации углеводородов различными нефтегазоматеринскими породами (Конторович А.Э. и др., 2013; Немченко-Ровенская А.С. и др., 2011; Ступакова А.В. и др., 2014). На молекулярном и изотопном уровнях установлено генетическое родство флюидов, аккумулированных в ловушках, и нефтегазоматеринских пород, а также их полигенная природа (Goncharov I.V. et al., 2021; Гончаров И.В. и др., 2023).

Актуальность исследований флюидов в пределах осадочного чехла и баженовской свиты сохраняется и требует применения современных методов диагностики. Особое

значение приобретает изотопный метод анализа газообразных флюидов, который позволяет: оценить вклад различных источников углеводородов в формирование залежей, провести дифференциацию между разными типами флюидов и определить генетические связи между различными источниками. Таким образом, комплексное изучение флюидного режима и применение изотопного анализа являются ключевыми инструментами для понимания процессов формирования и распределения углеводородов.

5.3.1 Объект исследования

В качестве объектов для изучения изотопного состава газов юрских высокоуглеродистых отложений были выбраны 4 скважины, расположенные в южной и центральной частях Западной Сибири (Рис. 69).

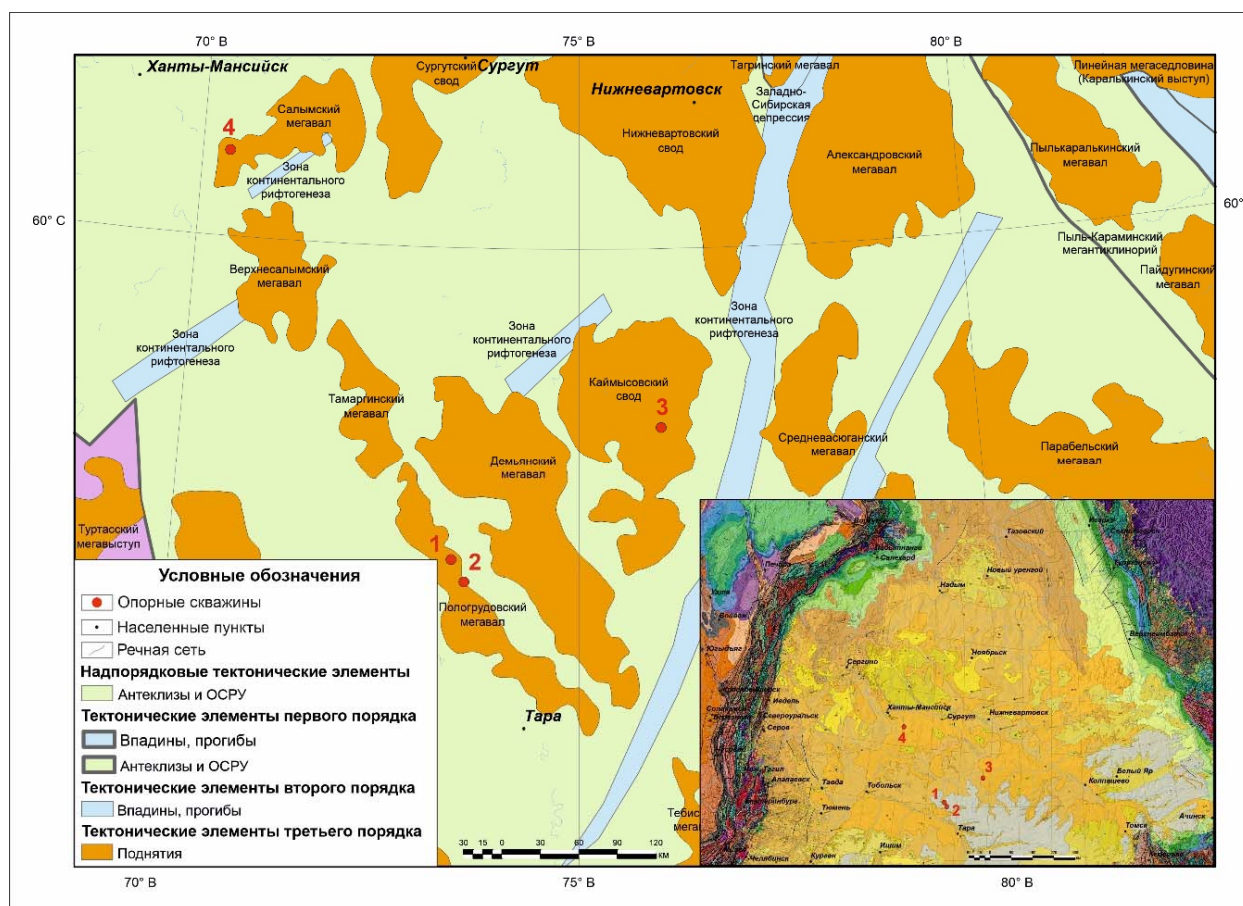


Рис. 69 Фрагмент тектонической карты Западно-Сибирской плиты с обозначенными объектами исследования (Краснова Е.А. и др., 2019; Ступакова А.В. и др., 2016).

Были проанализированы результаты изотопных исследований газообразных углеводородов из отложений баженовской свиты (БС) по двум скважинам на Подогрудовском мегавале (1 и 2), одной скважины на Каймысовом своде (3) и одной скважины на Салымском мегавале (4).

Целью работы является выявить особенности изотопного состава углеводородов в природных газах, продуцируемых отложениями баженовской свитой, охарактеризовать их генезис и установить влияние вторичных процессов на изотопный состав углеорода

5.3.2 Результаты изотопно-геохимических исследований

Был изучен компонентный и изотопный состав представительных 56 проб газ из четырех скважин. Состав углеводородной газовой смеси содержит метан (75,7–82,1%), этан (9,3–11,6 %), пропан (4,9–6,3%), бутан (1,3–2,1%), пентан (0,2–0,4%). Углеводородное соотношение C_1/C_{2+} в среднем около 10. По величинам $\delta^{13}C$ в CH_4 и гомологах можно выделить 2 группы газов. Группа 1: метан $\delta^{13}C_{\text{средн}} = -58,5 \pm 3,8\text{‰}$, VPDB, этан $\delta^{13}C_{\text{средн}} = -43,4 \pm 1,2\text{‰}$, VPDB, пропан $\delta^{13}C_{\text{средн}} = -39,8 \pm 0,8\text{‰}$, VPDB, бутан $\delta^{13}C_{\text{средн}} = -37,2 \pm 0,5\text{‰}$, VPDB, пентан $\delta^{13}C_{\text{средн}} = -35,8 \pm 0,8\text{‰}$, VPDB. Группа 2: метан $\delta^{13}C_{\text{средн}} = -46,3 \pm 3,8\text{‰}$, VPDB, этан $\delta^{13}C_{\text{средн}} = -37,5 \pm 0,6\text{‰}$, VPDB, пропан $\delta^{13}C_{\text{средн}} = -35,7 \pm 0,2\text{‰}$, VPDB, бутан $\delta^{13}C_{\text{средн}} = -33,2 \pm 0,6\text{‰}$, VPDB, пентан $\delta^{13}C_{\text{средн}} = -32,8 \pm 0,7\text{‰}$, VPDB. В работе учитывались средние значения газовых компонентов для каждой скважины внутри одной группы.

Выбор скважин основывался на характеристиках органического вещества данных отложений. 3 скважины (1, 2, 3) по зрелости органического вещества баженовской свиты относятся к стадии катагенеза ПКЗ, то есть органическое вещество не вошло в главную зону нефтеобразования (по классификации (Espitalie J. и др., 1986; Вассоевич Н.Б. и др., 1976). Среднее значение $T_{\text{мах}}$ для скважины 1 составляет 428°C , для скважины 2 – 424°C , а для скважины 3 – 431°C . Параметр HI, показывающий степень трансформации, равен 670 мг УВ/г ТОС, 625 мг УВ/г ТОС и 620 мг УВ/г ТОС, соответственно. При исходном значении HI_0 для этой зоны 700–750 мг УВ/г ТОС – степень преобразованности достаточно низка. При этом остальные геохимические характеристики в скважинах похожи: параметр S1 составляет примерно 4–6 мг УВ/г породы, а ТОС в среднем равно 11 мас. %.

Скважина 4 отличается от первых трёх. Отложения баженовской свиты являются более преобразованными в этой скважине и вошли в главную зону нефтеобразования, стадия катагенеза составляет МК2, $T_{\text{мах}}$ равен 440°C , что превышает средние значения в первых трёх скважинах на $10\text{--}15^\circ\text{C}$, а параметр HI равен 480 мг УВ/г ТОС, показывая, что степень трансформации составляет 35%. Важно отметить, что в данной скважине при более низком по сравнению с остальными среднем значении ТОС (8,7 мас. %), значение S1 гораздо более высокое и в среднем составляет почти 10 мг УВ/г породы. Это свидетельствует о нефтенасыщенности разреза.

Основные породообразующие компоненты БС в исследуемых скважинах представлены минералами группы кремнеёма (до 15-90 мас.%), органическим веществом (3-30 мас.%), карбонатными минералами (0-95 мас.%), глинистыми минералами (не больше 30 мас.%) и пиритом (от 0 до 15 мас.%). При этом необходимо отметить, что в скважинах 1, 2 и 3 доля кремнистых минералов снижается вверх по разрезу, а количество глинистых минералов и органического вещества растёт. Скважина 4 отличается от первых трёх, в ней количество органического вещества в нижней части разреза практически неизменно, а количество кремнистых минералов увеличивается вверх по разрезу, достигает максимума в середине разреза, после чего начинает снижаться. Общая доля глинистых минералов в данной скважине существенно меньше.

Отложения баженовской свиты на основании особенностей распределения радиоактивности пород, отличительных наборов бентоса и нектона и их соотношений могут быть расчленена на два относительно контрастных интервала – нижнюю и верхнюю подсвиты (Калмыков Г.А., 2016). Скважина 4 представлена наиболее полным разрезом пород БС, который является сильно карбонатизированным и имеет мощность 45 м. В скважинах 1 и 2 мощность БС существенно сокращается: с 45 м до 25 м, отсутствуют породы, характерные для нижней части подсвиты, глинисто-кремнистые с радиоляритами породы согласно ложатся на кровлю абалакских отложений. В скважине 3 общая мощность снижается до 16 м, породы нижней части БС почти не прослеживаются.

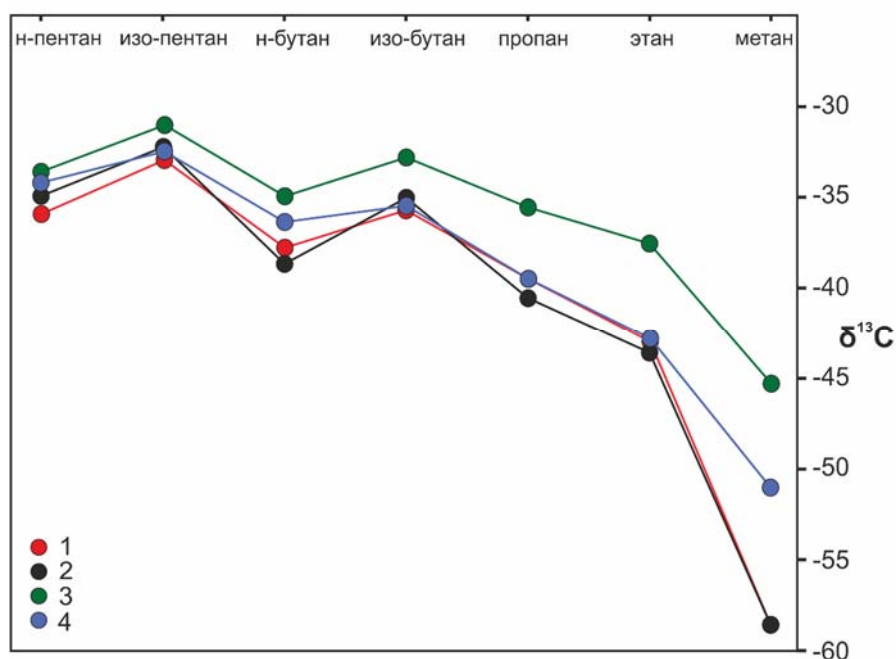


Рис. 70. Средние значения изотопного состава углеводородных компонентов баженовской свиты четырех скважин (Краснова Е.А. и др., 2019).

По литологическому описанию керна изученные газовые пробы были отобраны из толщи баженовской свиты. Баженовская свита представлена различными породами: керогеново-глинисто-кремнистыми, глинисто-глауконитовыми, глауконитово-кремнисто-глинистыми и др. В пределах интервалов присутствуют прослои глауконита, песчаников, глинисто-кремнистых пород и др. Было выявлено, что во многих интервалах изотопное отношение углерода контролируется изотопным обменом выше и ниже лежащих толщ. Происходит миграция наиболее лёгких изотопов по трещинам и концентрация в вышележащих прослоях, смещая изотопный состав углерода газовой смеси в область облегчённого изотопного состава. По соотношению компонентного состава газа изученные пробы попадают в область термогенного газа с незначительной примесью микробияльного газа (Рис. 70).

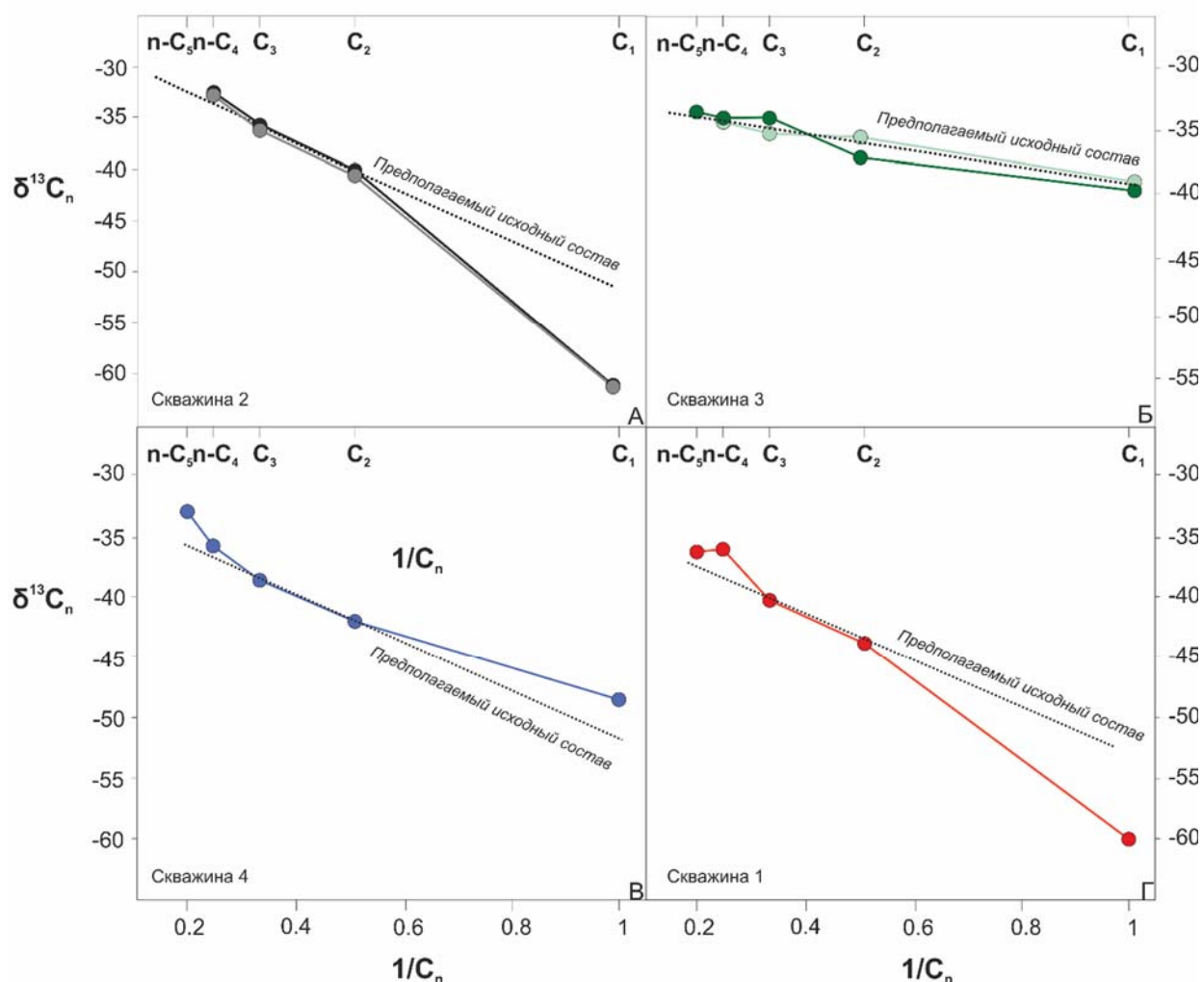


Рис. 71. Линейный тренд теоретического природного изотопного состава газа всех компонентов отобранных образцов баженовской свиты четырех скважин (Краснова Е.А. и др., 2019).

Все изученные газовые пробы относятся к группе газов, генерированных морским органическим веществом. Изотопный состав газа изученных скважин 1, 2 и 4 характеризуются относительно гомогенным изотопным составом углеводородов. Однако скважина 3 и несколько образцов скважины 2 резко отличаются. Резкое отличие образцов может отражать несколько процессов – диффузию газа, и/либо смешение с другим газом, продуцирующимся в нижележащих слоях.

С целью установления изотопного состава газа, продуцированного толщей баженовской свиты, был рассчитан линейный тренд теоретического природного изотопного состава газа всех компонентов (по Chung H. et al., 1988), не претерпевавших вторичных изменений (микробиального воздействия, диффузии и пр.). Для расчёта кривых были выбраны пробы газа из одинаковых интервалов для всех скважин, выдержанными по литологическому составу и соответствующему наиболее гомогенному составу керогеново-глинисто-кремнистых разностей (Рис. 71). Важной особенностью всех отобранных образцов является их принадлежность к верхнему интервалу баженовской свиты, обладающему едиными фильтрационными свойствами для миграции газа.

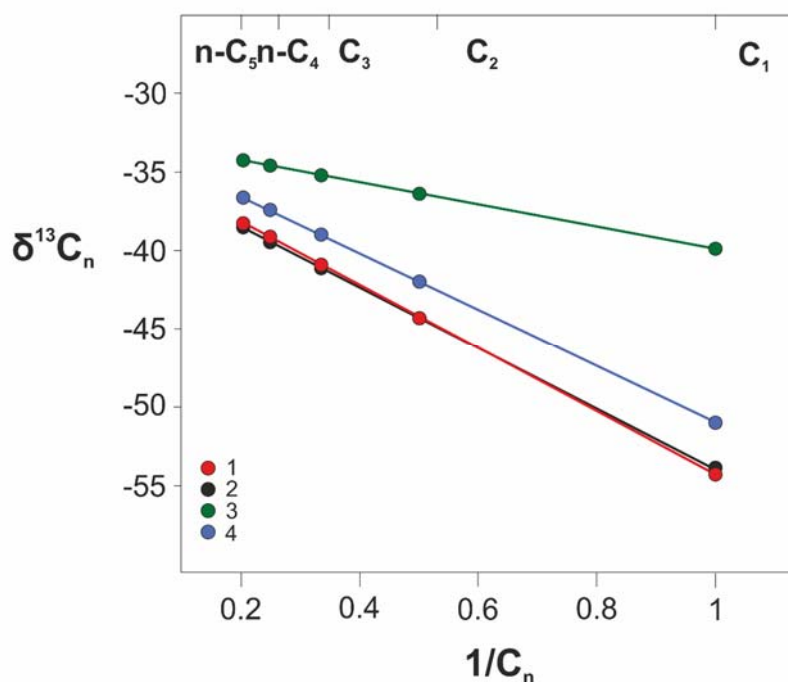


Рис. 72. Сравнение исходного изотопного состава газа баженовской свиты (Краснова Е.А. и др., 2019).

При сравнении подобных кривых было выявлено, что керогеново-глинисто-кремнистые породы скважин 1 и 2 продуцируют аналогичный по изотопному составу газ.

Рассчитанный исходный состав газовой смеси скважины 3 резко отличается от остального смещения в область изотопно-тяжёлого состава (Рис. 72).

Подробный анализ и расчёт исходного изотопного состава газа, продуцируемого породами абалакской свиты, не проводился, так как вопрос его природы остаётся дискуссионным. Однако наблюдаются определённые закономерности и связь изотопного состава и литологических характеристик пород. В большинстве газовых проб фиксируется небольшой привнос микробияльного газа, сдвигающего изотопный состав углерода метана на 5-10‰ в область изотопно-облегченного состава.

5.3.3 Типизация газовых углеводородов баженовской свиты

В качестве реперов зрелости газовых систем использовались величины изотопного состава углерода метана ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$) и распределение гомологов метана. Данные показатели могут отражать генетическую принадлежность и катагенетическую зональность образования газов (Chung H. et al., 1988; Prinzhofer A. et al., 2000; Whiticar M., 1999). Выделяются два типа свободных газов, генерация которых проходила в похожих обстановках при термокаталитическом разложении органического вещества.

Первый тип газов был продуцирован толщей баженовской свиты скважин 1, 2 и 4 и в нескольких образцах 3. Для первого типа газа характерно содержание метана 80-85%. Распределение изотопов углерода в компонентах газа в целом отличается устойчивой закономерностью, обеднением изотопом ^{12}C с увеличением молекулярного веса углеводородов. Изотопные данные указывают на термогенную природу газа с незначительными вторичными преобразованиями. Проведя интерпретацию изотопных данных на основе генетической схемы, предложенной Э.М. Галимовым, изученный газ первого типа образуется в сравнительно мягких условиях и относится к одной генетической категории (Галимов Э.М., 1973с). Газ скважины 4 отличается закономерным утяжелением изотопного состава метана и гомологов. В работах Э.М. Галимова была показана чёткая связь изотопного состава газа со степенью метаморфизма органического вещества (Галимов Э.М., 1973с). Образование метана в ходе превращения органического вещества происходит в следствии отщепления периферийных CH_3 -групп. В ходе этого процесса за счёт внутримолекулярной изотопной неоднородности без учета кинетических эффектов газ обогащён ^{12}C относительно исходного органического вещества более чем на 3%. На ранних стадиях превращения органического вещества наблюдаются газообразные углеводороды изотопно-легкого состава, а на стадиях зрелого и глубокого метаморфизма процесс движется в направлении образования изотопно-тяжелого газа. Учитывая тот факт, что

органическое вещество скважины 4 является более преобразованным, стадия катагенеза составляет МК2, закономерное утяжеление изотопного состава на 3-6‰ можно объяснить степенью превращенности исходного органического вещества. В результате, изученный газ скважин 1, 2 и 4, несмотря на вариации изотопного состава, относятся к одной генетической категории.

Второй тип, продуцированный баженовской толщей скважины 3 и двух образцов скважины 2, является газом с высоким коэффициентом жирности (выше 30), доминантностью пропана и величиной $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ - 39 – -44‰, VPDB, по зрелости органического вещества баженовской свиты относятся к стадии катагенеза ПК3. Следовательно, утяжеление изотопного состава генерируемого газа второго типа нельзя связать со степенью превращенности исходного органического вещества. На основе генетической схемы (Галимов Э.М., 1973с), распределения изотопов углерода в индивидуальных углеводородах второй группы газов, наличие газов, богатых тяжёлым изотопом углерода, позволяет отнести их к другой генетической группе.

5.3.4 Источники и происхождение углеводородных флюидов

Для определения источников двух генетически разных типов газа и определения газа, продуцируемого баженовской свитой, были рассмотрены пути миграции флюидов из подстилающих толщ. В литературе отмечается, что глубинные высокотемпературные флюиды могут способствовать дополнительному преобразованию ОБ, а также служить путями для транспортировки флюидов.

С целью наличия признаков гидротермальных флюидов были проведены расчёты палеотемператур, при которых происходила кристаллизация кальцита на основе изотопного состава углерода и кислорода карбонатов, подстилающих баженовскую толщу (Kim S.-T. et al., 1997). Изотопный состав воды принимался 0‰ – среднее значение, полученное при анализе изотопного состава кислорода неизменённых ростров белемнитов из соответствующей толщи. Признаки высокотемпературного гидротермального воздействия на толщу были зафиксированы в скважине 3. Изученный высокотемпературный жильный кальцит характеризуется изотопным составом $\delta^{18}\text{O}$ -21‰, VPDB (+9‰, vsmow, Tкристаллизации – 170-200°C) при изотопном составе углерода, близком к 0‰, VPDB (Латыпова М.Р. и др., 2019).

Однако признаков дополнительного преобразования ОБ в скважине 3 не наблюдается (градиация катагенеза ПК3). Наблюдаемые изменения изотопного состава газа метана и гомологов так же не могут быть объяснены воздействием высокотемпературных

флюидов (до $T = 170-200^{\circ}\text{C}$). Ранее, на основе экспериментального исследования изменения изотопного состава углерода метана, этана, пропана и бутана с увеличением температуры Э.М. Галимовым было продемонстрировано, что суммарный изотопный состав газа остаётся почти неизменным при температурах ниже 300°C (Галимов Э.М., 1973с). При более высоких температурах (500°C и выше) признаки изотопного обмена существенны, происходит обеднение лёгким изотопом всех без исключения компонентов системы. Следовательно, наблюдаемое обогащение тяжелым изотопом углерода нельзя объяснить вторичными преобразованиями изученной толщи.

Можно предположить, что газ второй группы был продуцирован в нижележащих толщах и мигрировал в вышележащие слои по системе небольших разломов. Выявление газа второго типа и признаков гидротермальной активности в скважине 3 указывает на вероятный транспорт этих флюидов из нижележащих горизонтов за счет гидротермальных потоков. Тенденция к обогащению метана этих комплексов изотопно-тяжелым углеродом, вероятнее всего, обусловлена примесью газов, образующихся в результате деструкции жидких углеводородов - продуктов преобразования смешенного органического вещества, преобладающего в нижних комплексах отложений.

Таким образом, получено распределение стабильных изотопов углерода газа в разрезе четырёх скважин южной и центральной части Западной Сибири. Установлено, что по соотношению углеводородов в газовой смеси были выделены две генетические группы. Оценен изотопный состав газа, продуцируемый баженовской свитой с незначительными признаками вторичных изменений ($\delta^{13}\text{C}$ метана = $-50 - -55\%$, VPDB). Органическое вещество баженовской свиты со степенью катагенеза МК2 генерировало газ с преобладанием тяжелого изотопа углерода в метане и гомологах ($\delta^{13}\text{C}$ метана = -50% , VPDB). Зафиксированы признаки подтоков миграционного газа второй группы углеводородов из нижележащих отложений.

Выводы к Главе 5

В главе представлены результаты анализа газовых углеводородных смесей, отобранных в различных геодинамических условиях: в прибрежной части юго-западного Крыма, бухта Ласпи, в разрезе баженовской свиты (южная часть Западной Сибири) и приповерхностных проявлений на территории Ямбургского нефтегазоконденсатного месторождения (север Западной Сибири).

Главными результатами проведённых комплексных изотопно-геохимических исследований являются следующие: Изученные соотношения изотопного состава углерода газовых струй в прибрежной области бухты Ласпи свидетельствуют о генерации газовой смеси органическим веществом морского генезиса, одним из источников которого могли являться верхнеэоценовые и олигоценовые отложения, широко развитые в Западно-Черноморском бассейне.

Применённая впервые методика отбора газа из определенного интервала позволила на основе изотопного состава углерода газа четырех скважин южной и центральной части Западной Сибири идентифицировать генетические группы и установить признаки миграционных газов. Оценен изотопный состав газа, продуцируемый баженовской свитой, и зафиксированы признаки подтоков миграционного газа из нижележащих прослоев.

Изотопные исследования отобранных проб газа в пределах Ямбургского нефтегазоконденсатного месторождения позволили выделить три генетические группы. Одним из источников газа являются отложения сеномана, вторым – отложения валанжина и третьим - внутримерзлотные и подмерзлотные газ-газогидратные пласты и пропластки.

Таким образом, можно сформулировать четвертое защищаемое положение. Использование изотопных маркеров углерода газов позволяет установить их природу и проследить связь газовых флюидов из различных горизонтов осадочного чехла. Изотопные характеристики газов, полученных из бухты Ласпи Чёрного моря, указывают на их термогенное происхождение и миграцию к поверхности из более глубоких горизонтов. Для залежей Ямбургского месторождения изотопный состав газов свидетельствует о трёх источниках генерации: сеноманском, валанжинском и микробиальном приповерхностном. Изотопный состав газов баженовского горизонта Салымского мегавала соответствует газам, сгенерированным баженовской нефтегазоматеринской толщей, а также газам, мигрировавшим из более глубоких комплексов.

ГЛАВА 6. ПРИМЕНЕНИЕ ИЗОТОПНЫХ МАРКЕРОВ ДЛЯ ФЛЮИДОДИНАМИЧЕСКИХ РЕКОНСТРУКЦИЙ⁶

Одними из основных направлений использования изотопных маркеров для решения задач в нефтегазовой геологии является типизация органического вещества, определение генетической связи и единого источника разных форм органического углерода в породах осадочного чехла (Dias R. et al., 2002; Franks S. et al., 2001; Tocqué E. et al., 2005). Кроме того, применяя изотопно-молекулярный подход ($\delta^{13}\text{C}$), существует возможность идентифицировать влияние наложенных факторов (окисление, биodeградация, термальное воздействие и др., Рис. 1, (Галимов Э.М., 1981, 1986). Комплексный геохимический анализ флюидов с привлечением изотопного и биомаркерного методов позволяет прогнозировать связь между разновозрастными комплексами и проводить оценку перераспределения углеводородов (УВ) с течением времени при многоэтапном формировании залежей за счёт многократной миграции по разломам. Для однозначной трактовки данных, полученных другими методами, необходимо включение изотопно-геохимических исследований в комплекс геофизических и геологических работ, позволяющих уточнять картину строения региона и дополнять общую интерпретацию данных на региональном и локальном уровне. Установление генетических изотопных связей между нефтематеринской толщей (НМТ) и углеводородами, а также связей флюидов между разновозрастными комплексами позволяет создать адекватную флюидодинамическую модель изучаемого участка и использовать

⁶ При подготовке данного раздела диссертации автором использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

1. Большакова, М. А. Информационная значимость геохимических и гидрогеологических данных в нефтегазовой геологии / М. А. Большакова, А. В. Корзун, А. В. Ступакова, Р. С. Сауткин, А. Г. Калмыков, Э. А. Абля, **Е. А. Краснова**, Н. А. Харитоновна, М. С. Тихонова, Е. В. Козлова, И. А. Санникова, Т. А. Рязанова, И. Ю. Белкин // Георесурсы. – 2021. – Т. 23. – № 2. – С. 214-220. doi:10.18599/grs.2021.2.21 (0,6 п.л., авторский вклад 25%). Импакт фактор JIF: 0,5
2. Карпова, Е. В. Гидротермально-метасоматические системы как важнейший фактор формирования элементов нефтегазоносного комплекса в баженовско-абалакских отложениях / Е. В. Карпова, А. О. Хотылев, Е. А. Мануилова, А. А. Майоров, **Е. А. Краснова**, О. В. Хотылев, А. Г. Калмыков // Георесурсы. – 2021. – Т. 23. – № 2. – С. 142-151. doi:10.18599/grs.2021.2.14 (0,9 п.л., авторский вклад 25%). Импакт фактор JIF: 0,5
3. **Краснова, Е. А.** Использование соотношений стабильных изотопов $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ в задачах нефтяной геологии / Е. А. Краснова, А. В. Ступакова, Р. С. Сауткин, А. В. Корзун, М. А. Большакова, А. А. Сулова // Георесурсы. – 2024b. – Т. 26. – № 3. – С. 126-137. doi:10.18599/grs.2024.3.14 (1,6 п.л., авторский вклад 60%). Импакт фактор JIF: 0,5
4. Ступакова, А. В. Комплексование разномасштабных данных для поиска и разведки месторождений нефти и газа / А. В. Ступакова, Р. С. Сауткин, Калмыков, Г.А., Коробова, Н.И., М. А. Большакова, **Е. А. Краснова**, Корзун, А.В., Мордасова, А.В., А. Г. Калмыков // Георесурсы. – 2025. – Т. 27. – № 2. – С. 186-205. doi: 10.18599/grs.2025.2.15 (1,0 п.л., авторский вклад 25%). Импакт фактор JIF: 0,5

полученные закономерности при проведении бассейнового моделирования. Также знание о перестроении и перетоках флюидов между залежами может помочь при создании модели истории формирования региона и его структурных перестроек.

6.1 Построение флюидодинамической модели на основе комплексного изотопно-геохимического анализа на примере группы месторождений Каменной вершины, Западная Сибирь.

6.1.1 Этап 1. Установление условий формирования органического вещества (битумоида) и его генетическая типизация

По данным соотношений стабильных изотопов $\delta^{13}\text{C}$ в битумоиде.

В основе метода лежит определение изотопного состава углерода отдельных фракций битумоидов месторождения Красноленинского свода. Было проанализировано 80 проб битумоидов, экстрагированных из нефтематеринских толщ тутлеймской и тюменской свит и разделённых на аналитические группы (масла, бензольные и спирто-бензольные смолы, асфальтены). Изотопный состав исследованных битумоидов варьирует в пределах: $\delta^{13}\text{C}$ насыщенных фракций изменяется от -29,7 до -26,2‰, VPDB, ароматических – от -29,8 до -25,1‰, VPDB. Можно отметить, что такая картина распределения изотопного отношения углерода весьма характерна для флюидов, генерированных морским гумусово-сапропелевым типом ОВ.

Были сопоставлены изотопно-фракционные кривые для определения генетической связи битумоидов путем оценки степени сходства между соответствующими кривыми. Битумоиды характеризуются вариацией изотопного отношения до 4‰, что говорит о различной природе изученных образцов. Был проведён расчёт обобщённого сходства изотопно-фракционных кривых по методу, представленному в работе (Фрик М.Г., 1984). Метод основан на математическом подобии форм изотопно-фракционных кривых исследуемых объектов и на близости диапазонов значений изотопного состава углерода.

Коэффициент сходства представляет собой произведение коэффициента ранговой корреляции Спирмена (ρ), описывающий подобие форм кривых, на эмпирическую величину (β), оценивающей совпадение диапазонов изотопного состава углерода фракций исследуемых объектов (Митропольский А.К., 1971). Коэффициент сходства изменяется в диапазоне -1÷1. Причём, чем теснее связь между величинами исследуемых объектов, тем ближе к единице по своей абсолютной величине показатель коэффициента сходства. Знак показателя коэффициента сходства показывает, является ли рассматриваемая связь прямой

или обратной. В данной работе величина 0,7 рассматривается в качестве пограничной. Значения коэффициента сходства равные или большие этой величины указывают на сходство кривых исследованных объектов и, следовательно, на их генетическую связь.

В Таблица 6 представлены результаты расчёта и приведены в качестве примера коэффициенты зависимости значений сходства форм изотопно-фракционных кривых битумоидов пород для 1 группы.

Таблица 6. Пример коэффициентов сходства по М.Г. Фрик (1984) для образцов битумоидов группы 1.

№ скважин	1	3	6	8	9	13	14
1	0,98	0,90	0,93	0,94	0,94	0,89	0,94
2	0,95	0,87	0,92	0,89	0,96	0,93	0,97
3	0,95	0,86	0,92	0,88	0,97	0,96	0,97
4	0,94	0,91	0,96	0,97	0,89	0,87	0,86
5	0,97	0,88	0,93	0,95	0,94	0,92	0,90
6	0,83	0,75	0,80	0,76	0,86	0,90	0,88
7	0,82	0,75	0,78	0,81	0,86	0,88	0,87
8	0,97	0,91	0,93	0,92	0,96	0,90	0,95
9	0,96	0,88	0,91	0,96	0,93	0,90	0,91
10	0,82	0,74	0,78	0,80	0,86	0,88	0,87
11	0,94	0,86	0,89	0,93	0,96	0,92	0,95
12	0,98	0,89	0,95	0,95	0,91	0,89	0,92
13	0,96	0,87	0,92	0,95	0,90	0,89	0,90
14	0,95	0,86	0,91	0,94	0,90	0,89	0,91

По результатам расчёта были выделены три генетические группы (Рис. 73). Как видно из Рис. 73 форма изотопно-фракционных кривых характерна для большинства исследованных битумоидов – серповидная. Внутри каждой группы вариация изотопного состава не превышает 1,5‰. Полученные вариации изотопного состава групповых фракций битумоида можно экстраполировать и предположить изотопный состав керогена. Для первой группы – $-27‰ \pm 0,5$; для второй – $-24‰ \pm 0,5$; для третьей – $-24‰ \pm 0,5$, VPDB. Для

второй и третьей группы предполагается схожий изотопный состав углерода керогена и, это вероятно, говорит о едином исходном органическом веществе.

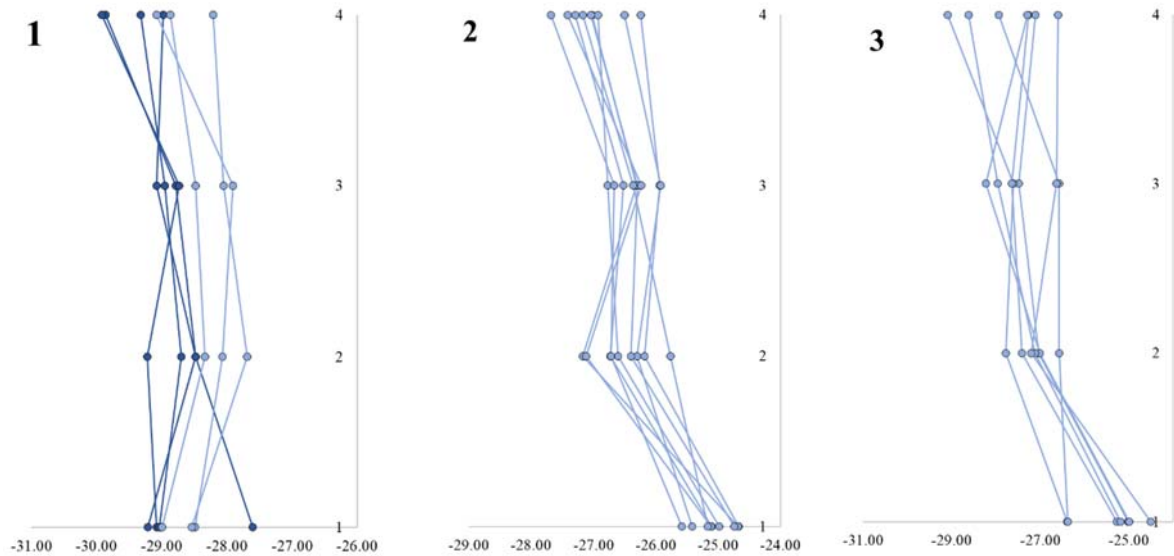


Рис. 73. Три генетические группы битумоидов, выделенные путем оценки степени сходства между соответствующими изотопно-фракционными кривыми. Масла (4), бензольные (3), спирто-бензольные смолы (2), асфальтены (1)

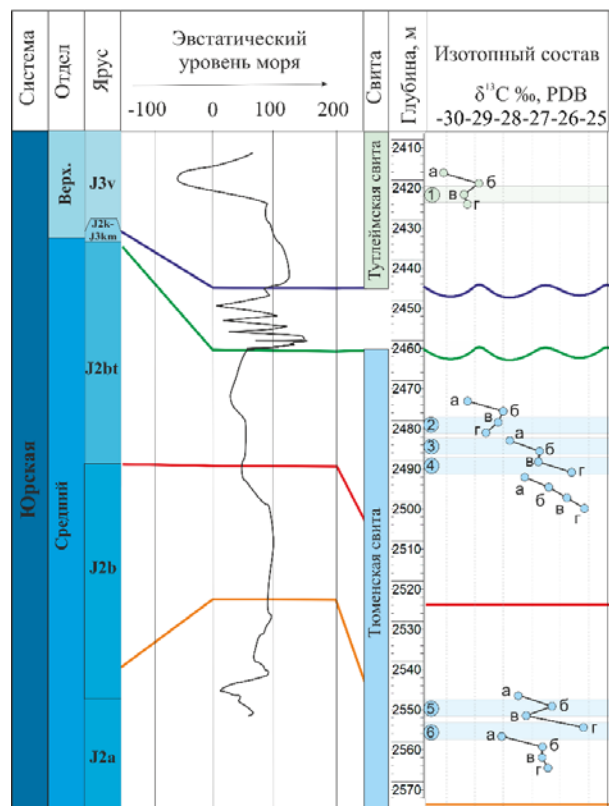


Рис. 74. Изотопно-фракционные кривые битумоидов скважин 1. Голубым цветом обозначены образцы тюменской свиты, зеленым – бажен-абалакский комплекс (БАК) (Краснова Е.А. и др., 2025).

Однако для третьей группы коэффициенты сходства разнятся и близки к пограничному параметру $= 0,7$, что может указывать на влияние вторичных процессов на исходное распределение изотопного состава углерода органического вещества.

Экстрагированные образцы нефтематеринских пород в скважине 1 (Рис. 74) демонстрируют изменение формы изотопно-фракционной кривой по разрезу. Для битумоидов тюменской свиты наблюдается также вертикальная зональность: вверх по разрезу характерно общее утяжеление изотопного состава фракционной кривой, а затем – облегчение. Наблюдаемые изменения скорее всего связаны с фиксацией фациальных обстановок и изменением соотношения гумусового и сапропелевого материала органического вещества (более детально представлено на Рис. 40). Тюменская свита определяется переменным составом типов органического вещества с общим увеличением сапропелевой составляющей вверх по разрезу, к бажен-абалакскому комплексу.

Таким образом, на первом этапе была проведена характеристика битумоидов: установлен тип исходного органического вещества, определены две генетические группы и выделена третья группа, фиксирующая признаки вторичных преобразований.

6.1.2 Этап 2. Установление условий формирования жидких углеводородов и их генетическая типизация

По данным соотношений стабильных изотопов $\delta^{13}\text{C}$ нефти.

В рамках исследования был проанализирован изотопный состав углерода разнополярных фракций 60 проб нефтей (пласты: доюрского комплекса (ДЮК), тюменской свиты (ЮК 2-9), аналога абалакской свиты (П), викуловской свиты (ВК) и базального горизонта, аналог шеркалинской свиты (БГ). Вариации изотопного состава $\delta^{13}\text{C}$ разнополярных фракций позволили типизировать исходное органическое вещество и выявить генетическую связь разных форм органического углерода в пределах осадочного чехла (Рис. 75.).

Изотопный состав исследованных нефтей варьирует в узких пределах: $\delta^{13}\text{C}$ насыщенных фракций изменяется от $-31,2$ до $-29,4\text{‰}$, VPDB, ароматических – от $-30,5$ до -29‰ , VPDB. Подобная картина распределения изотопного отношения углерода аналогична характеристикам битумоидов и флюидов, сгенерированных морским гумусово-сапропелевым типом ОВ. Алифатические и ароматические структуры нефти викуловской свиты обогащены лёгким изотопом C^{12} и, вероятно, характеризуются большей примесью морского ОВ в составе НГМТ.

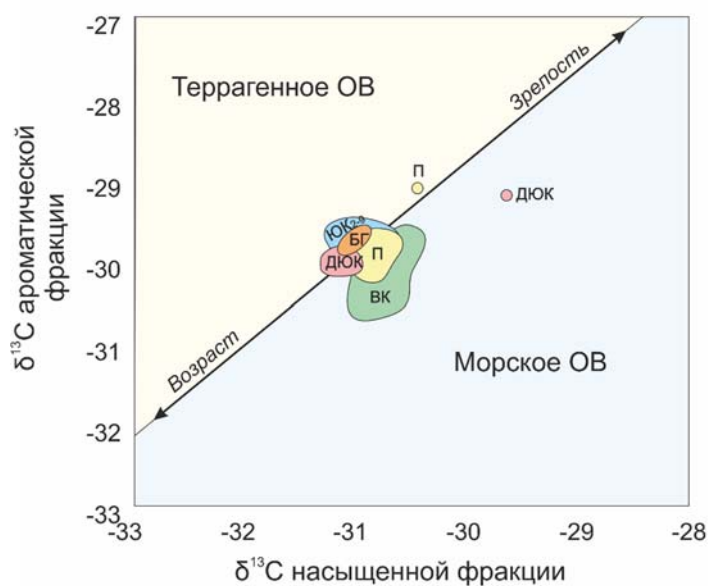


Рис. 75. Изотопный состав углерода насыщенных и ароматических фракций нефтей. ДЮК – доюрский комплекс, ЮК 2-9 – тюменская свита, П – аналог абалакской свиты, ВК – викуловская свита и БГ – базальный горизонт, аналог шеркалинской свиты (Краснова Е.А. и др., 2024b).

Для определения генетической связи нефть-нефть, ОВ-ОВ, нефть-ОВ были сопоставлены изотопно-фракционные кривые путём оценки степени сходства между соответствующими изотопно-фракционными кривыми. Пример полученных коэффициентов сходства представлен для группы 1 в (Таблица 7).

Таблица 7. Пример коэффициентов сходства по М.Г. Фрик (Фрик М.Г., 1984).

№ скв.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	ВК	ЮК ₀	ЮК ₀	ЮК ₁	П	П	ЮК ₂₋₉	БГ ₂	БГ ₂	ДЮК	ДЮК
1	1,00	0,91	0,81	0,83	0,87	0,71	0,82	0,95	0,92	0,81	0,88
2	0,91	1,00	0,94	0,78	0,83	0,80	0,77	0,86	0,83	0,83	0,81
3	0,81	0,94	1,00	0,77	0,86	0,86	0,72	0,85	0,79	0,81	0,84
4	0,83	0,78	0,77	1,00	0,94	0,60	0,73	0,84	0,94	0,74	0,86
5	0,87	0,83	0,86	0,94	1,00	0,70	0,78	0,90	0,97	0,80	0,94
6	0,71	0,80	0,86	0,60	0,70	1,00	0,81	0,76	0,65	0,89	0,74
7	0,82	0,77	0,72	0,73	0,78	0,81	1,00	0,82	0,83	0,97	0,84
8	0,95	0,86	0,85	0,84	0,90	0,76	0,82	1,00	0,92	0,81	0,95
9	0,92	0,83	0,79	0,94	0,97	0,65	0,83	0,92	1,00	0,81	0,94
10	0,81	0,83	0,81	0,74	0,80	0,89	0,97	0,81	0,81	1,00	0,82
11	0,88	0,81	0,84	0,86	0,94	0,74	0,84	0,95	0,94	0,82	1,00

*коэффициент корреляции менее 0,7 показывает отсутствие связи между параметрами

По результатам расчёта коэффициента сходства изотопных кривых были выделены три генетические группы как для битумоидов, так и для нефтей, а также сопоставлены друг с другом. Первая группа отвечает серповидному тренду изотопно-фракционной кривой и характеризуется наиболее лёгким изотопным составом углерода ($\delta^{13}\text{C}$ насыщенных фракций нефтей – от -30 – -31‰, VPDB, для битумоидов – от -28,5 – -29‰, VPDB). Подобное распределение формируется в условиях диагенеза органического вещества в обстановке сапропелеобразования (Галимов Э.М., 1981).

Вторая группа отвечает более тяжёлому изотопному составу углерода относительно первой группы ($\delta^{13}\text{C}$ насыщенных фракций нефтей – от -29 – -30‰, VPDB, для битумоидов – от -26 – -28‰, VPDB) и формирует «сублинейный» тренд распределения изотопного состава углерода. При таком распределении изотопы углерода по группам следуют прогрессирующему «утяжелению» величин от менее к более полярным фракциям, что характерно для гумусового органического вещества (Галимов Э.М., 1981). Несколько образцов формируют серповидный тренд, отвечающий верхам тюменской свиты, и фиксируют привнос сапропелевой составляющей. Третья группа отвечает смешанным значениям изотопного состава углерода между 1 и 2 группами.

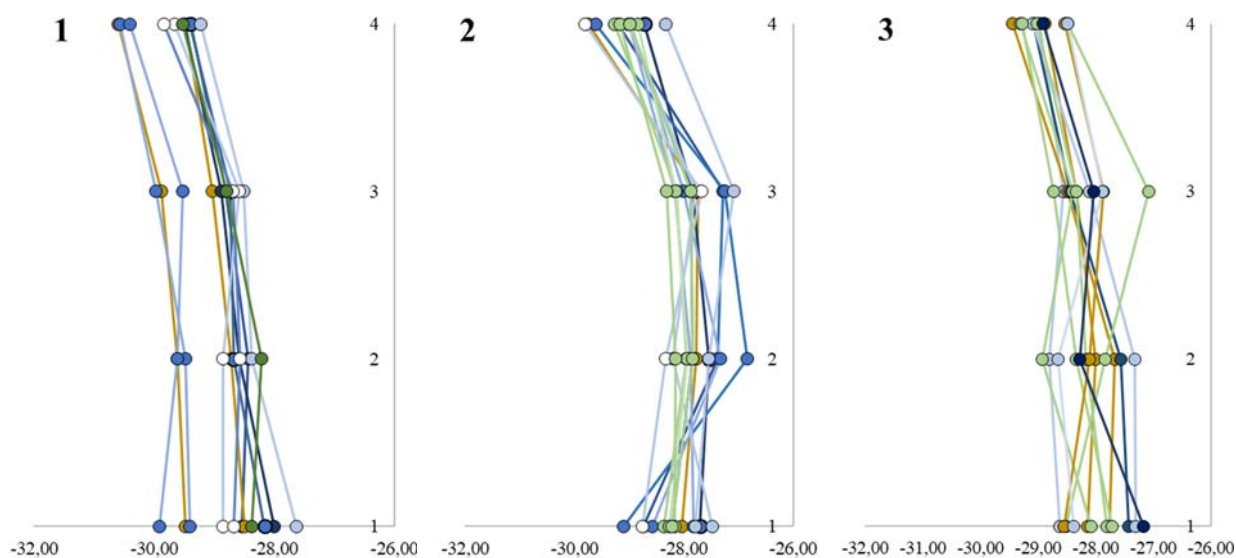


Рис. 76. Три генетические группы нефтей, выделенные путем оценки степени сходства между соответствующими изотопно-фракционными кривыми. Цифрами в левом верхнем углу выделены генетические группы нефтей. Цифрами по вертикали справа показан изотопный состав фракций сверху вниз: масла (4), бензольные (3), спирто-бензольные смолы (2), асфальтены (1)

Важно отметить, что для образцов нефти вариации незначительны для всех групп – до 2‰, что говорит об их флюидодинамической связи. Для битумоидов между группами

вариации изотопного состава достигают 4‰, внутри каждой группы – преимущественно не превышают 1,5‰. Как для нефтей, так и для битумоидов наблюдаются некоторые отскоки от биологического тренда распределения изотопов, что говорит о наличии вторичных преобразований. Для изученных интервалов осадочной толщи по минералогическому петрографическому исследованию было установлено, что вещество пород подверглось термальным воздействиям (Карпова Е.В. и др., 2021). Изотопные вариации углерода наименее полярных фракции могут указывать на признаки гидротермальной деятельности в исследуемых породах.

Полученные вариации и разделения статистическим методом сходства кривых, вероятно, указывают как на изменение соотношения гумусового и сапропелевого материала исходного органического вещества, так и на различную эволюцию вещества – влияние вторичных процессов на исходное органическое вещество. Существенно, что для изучаемых нефтей не обнаружено корреляций с принадлежностью к определённым возрастным интервалам. Группы, выделяющиеся по изотопно-фракционной кривой, формируются из образцов всех наблюдаемых пластов, что может говорить о связи флюидов между разновозрастными пластами.

Таким образом, проведённое исследование с использованием изотопно-молекулярного метода диагностики источника нафтидов, позволило сопоставить возможные генетические связи разных форм органического углерода в пределах осадочного чехла. Для исследованных битумоидов пород и нефтей установлены два генетических типа исходного органического вещества и одна группа смешанных флюидов, где присутствуют флюиды, сформировавшиеся как из одного, так и из другого генетического типа органики. Оба генетических типа ОВ являются преимущественно сапропелевыми, но с различной примесью гумусовой составляющей. Таким образом, полученные распределения изотопно-фракционных кривых для нефтей и органического вещества предполагаемых нефтематеринских толщ позволяют говорить о смешении флюидов, сгенерированных разными нефтегазоматеринскими толщами.

6.1.3 Этап 3. Оценка гидродинамической связи

По данным изучения геохимических параметров δD и $\delta^{18}O$ в воде.

Была выполнена оценка гидродинамической взаимосвязи по латерали и между пластами по вертикали и детально представлена в работе (Большакова М.А. и др., 2021). Попутные воды в большинстве случаев являются смесью вод различного генезиса в разных

пропорциях. Для диагностики используется широкий круг методов и показателей состава воды, которые можно разделить на три большие группы:

- Генетические коэффициенты (rNa/rCl , Cl/Br , rMg/rCa , $(rNa+rMg)/rCa$, B/Cl , B/Br , $Li:Rb:Cs$) и др;
- Стабильные изотопы ряда элементов (кислород, водород, азот, сера и углерод);
- Редкоземельные (РЗЭ, реже используется аббревиатура TR элементы).

Все три группы имеют ограничения и не могут быть единственными. Генетические коэффициенты на протяжении геологической истории подземных вод могут видоизменяться, что затрудняет интерпретацию генезиса подземных вод, а стабильные изотопы фракционируют в процессе обменных реакций и изменения фазового состава вод.

Для оценки кондиционности проб попутной воды и влияния техногенного фактора были проанализированы данные: по перфорациям и перестрелам скважин; по проведённым ГТМ (геолого-технические мероприятия), за период 2017-2019г.г.; по величине обводнённости, и проведено сопоставление с минерализацией и ТОС (Total Organic Carbon). Детальный анализ представлен в работе (Большакова М.А. и др., 2021). По результатам оценки было выделено 23 образца, которые можно признать кондиционными, а результаты анализов химического и изотопного состава воды были использованы при изучении флюиодинамических связей на месторождении Красноленинского свода.

Для проведения анализа полученных аналитических результатов, оптимизации процесса интерпретации многочисленных характеристик химического состава, по каждой пробе были составлены паспорта флюидов, в которые вошли наиболее показательные генетические коэффициенты, изотопный состав, расчётные температуры, аномалии по РЗЭ, характерные особенности. В качестве примера приведён коэффициент отношения Cl/Br , который демонстрирует различную природу изученных вод (Рис. 77). Данные изотопного состава всех проб воды для сравнения нанесены на график с линией Крейга, согласно которой прогнозируются условия формирования и генезис подземных вод.

В зоне активного водообмена воды имеют, как правило, инфильтрационное происхождение, поэтому их изотопный состав определяется изотопным составом атмосферных осадков и поверхностных вод. На диаграмме $\delta^{18}O$, δD их положение совпадает с положением атмосферных осадков региона, в котором расположена область питания горизонтов. Основным процессом формирования изотопного состава воды в

условиях глубокой подземной циркуляции (глубже 500 м, в зонах замедленного и затруднённого водообмена) является изотопный обмен в системе вода-порода. Присутствует также процесс обмена воды с газами (H_2S , H_2 , CH_4 , CO_2) и жидкими углеводородами нефтяного ряда. Взаимодействие с вмещающими породами может приводить к фракционированию в содержании кислорода-18 и дейтерия. Обычно, величина δD ведёт себя более консервативно, чем $\delta^{18}\text{O}$, поскольку в породах количество кислорода резко преобладает над водородом. Это выражается в отклонении фигуративных точек от линии метеорных вод на диаграмме $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}$.

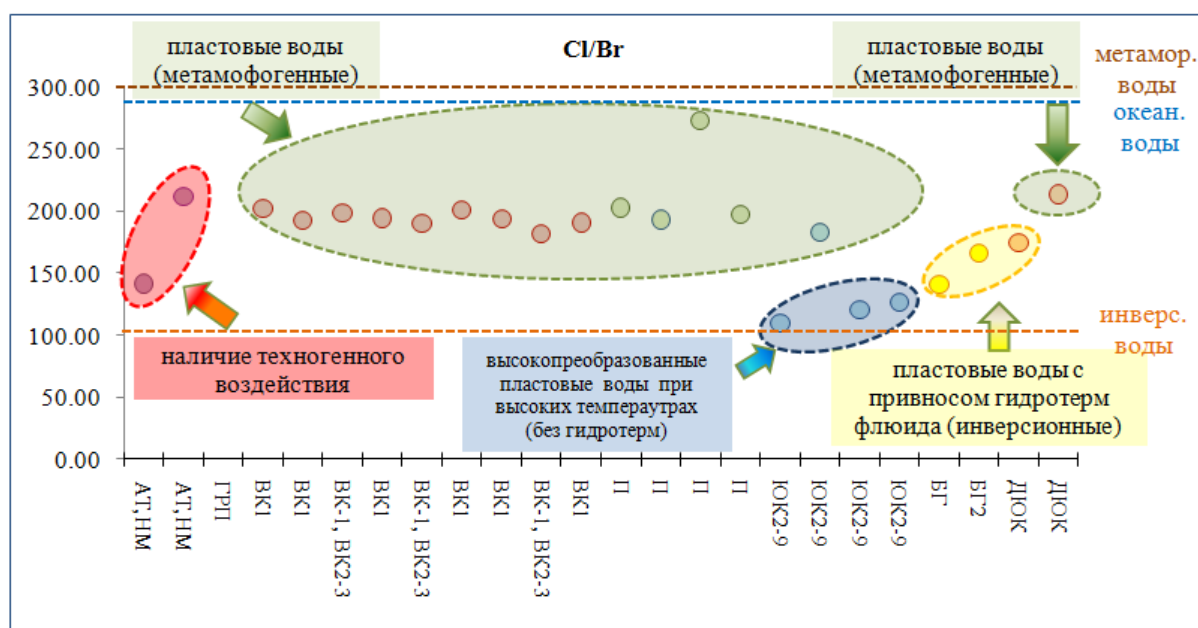


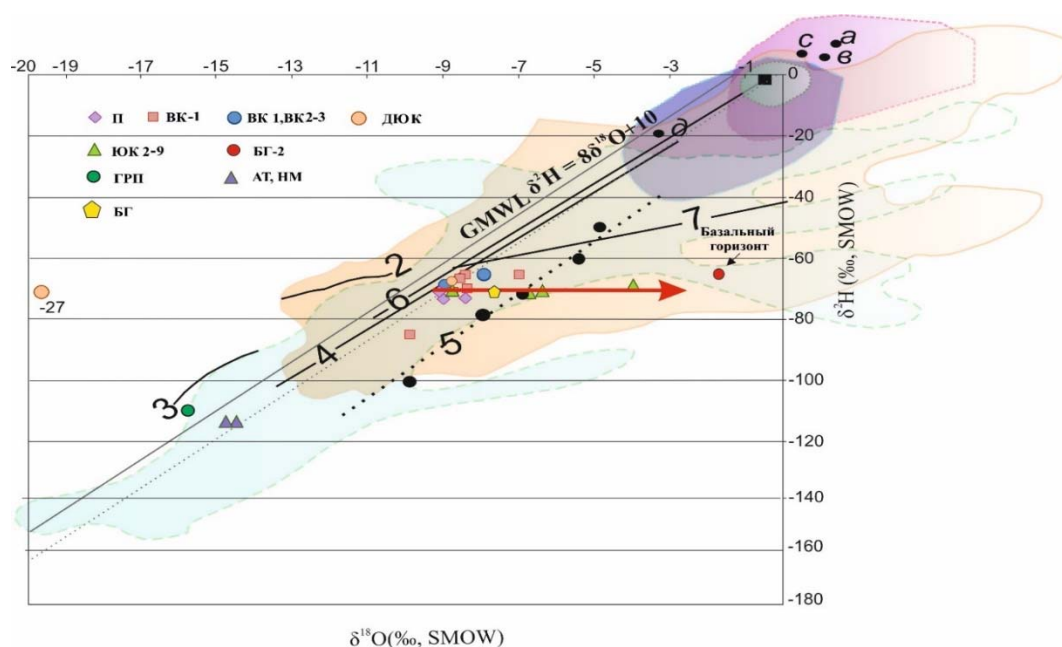
Рис. 77. График изменения отношения Cl/Br по пластам месторождений Красноленинского свода.

Карбонатные и силикатные породы, обогащённые тяжёлым изотопом кислорода ^{18}O , в условиях высоких температур способны обогащать им подземные воды, образуя «положительный кислородный сдвиг» (Clayton R.N., 1961; Craig, Harmon, 1963; Craig H., 1966; Hitchon B. и др., 1969; Savin S.M. и др., 1970). Влияние углекислого газа при сопоставимых с водой объёмах приводит к заметному обеднению вод ^{18}O в результате его перераспределения между водой и газом, образуя «отрицательный кислородный сдвиг» (Ferrara G.C. и др., 1965; С.Л. Шварцев и др., 2017; Ферронский В.И. и др., 1983). Таким образом, величина «кислородного сдвига» подземных вод зависит от концентрации $\delta^{18}\text{O}$ в «первоначальных» водах, от концентрации $\delta^{18}\text{O}$ в водовмещающих породах, от степени изотопного равновесия между водовмещающими породами, водой и газами и от температуры.

Генетическая типизация вод.

Изотопно-геохимические исследования воды на месторождении Красноленинского свода позволили выделить несколько типов вод, среди которых воды техногенные, используемые для проведения гидроразрыва пласта (ГРП), и воды пластовые из разных горизонтов разреза осадочного чехла.

Воды техногенные (ГРП). Изотопный состав вод ГРП весьма облегченный, составляет $-114,8\text{‰}$ для δD_{V-SMOW} и $-15,8\text{‰}$ для $\delta^{18}O_{V-SMOW}$. При нанесении на широко используемую глобальную линию метеорных вод (ГЛМВ) точки ложатся чуть выше линии и практически совпадают с поверхностными водами региона. Это может указывать на их связь с атмогенными (метеорными) водами (Рис. 78).



2 - Зап.-Сибирского, 3 - то же (поровые растворы K2 - P2),
4 - Ангаро-Ленского, 5 - Cl-Ca рассолы Западной Сибири;
7 - Зап.-Туркменского,
Морские воды: а - Мертвого, в - Красного, с - Красного (рассолы дна),
д - Черного морей и е - залива Кара-Богаз-Гол

Ареалы вод:

- Океанических
- Морских
- Эвапоритовых бассейнов
- Метеорных и подземных
- неглубокого залегания
- Атезианских глубокого
- залегания
- Геотермальных областей

Рис. 78. Соотношение изотопов δD и $\delta^{18}O$ в пластовых водах месторождений Красноленинского свода (Большакова М.А. и др., 2021). Цифрами представлены линии усредненных значений изотопного состава вод разных регионов.

Воды пластов ВК1, ВК2-3. Воды данных горизонтов имеют значительный разброс по значениям, что свидетельствует о смешанном генезисе (от -14,9‰ до -7,0‰ для $\delta^{18}\text{O}_{\text{v-SMOW}}$ и от -110,8‰ до -65,2‰ для $\delta\text{D}_{\text{v-SMOW}}$). На диаграмме в координатах $\delta^{18}\text{O}$ – δD в нескольких образцах вод наблюдается положительный сдвиг величины $\delta^{18}\text{O}$ (до 3‰), который свидетельствует об активном изотопном обмене кислородом между водой и водовмещающими породами в условиях повышенных температур.

Воды пласта П. По изотопному составу $\delta^{18}\text{O}$, так и δD воды похожи на воды пластов ВК1, 2-3 (от -10,1‰ до -8,4‰ для $\delta^{18}\text{O}_{\text{v-SMOW}}$ и от -73,4‰ до -69,6‰ для $\delta\text{D}_{\text{v-SMOW}}$). На диаграмме в координатах $\delta^{18}\text{O}$ – δD изотопные значения ложатся компактно вблизи GLMW, и только в одном образце воды наблюдается незначительный положительный сдвиг величины $\delta^{18}\text{O}$ (около 2,5‰).

Воды пласта ЮК2-9. Воды пласта ЮК2-9 имеют изотопный состав, характеризующийся большим разбросом значений, но с чётко выраженным положительным сдвигом величины $\delta^{18}\text{O}$ (до 6,4‰). Положительный сдвиг по изотопам кислорода свидетельствует об активном изотопном обмене кислородом между водой и водовмещающей породой, который происходит при повышенных температурах, существенно более высоких, чем для вод пластов ВК и П. Вариаций в изотопном составе водорода практически не наблюдается.

Воды пласта БГ2. Воды пласта БГ2 характеризуются очень высокими значениями изотопного состава $\delta\text{D}_{\text{v-SMOW}}$ и $\delta^{18}\text{O}_{\text{v-SMOW}}$ -1,7‰, и значительным положительным сдвигом величины $\delta^{18}\text{O}$ (около 7‰), который свидетельствует об активном изотопном обмене кислородом между водой и водовмещающей породой при очень высоких температурах.

Воды пласта доюрского комплекса (ДЮК). Воды пласта ДЮК распались на две группы. Одна имеет изотопный состав близкий к пластам ВК и П. Вторая группа совсем не похожа на классические пластовые воды и единственная имеет на диаграмме в координатах $\delta^{18}\text{O}$ – δD отрицательный сдвиг величины $\delta^{18}\text{O}$, который свидетельствует об активном изотопном обмене кислородом между водой и газовой фазой CO_2 , при большом количестве газа в системе. Подобные значения $\delta^{18}\text{O}$ могут быть обусловлены наличием в системе открытых разломов, по которым происходит внедрение глубинного углекислого газа в воды горизонта. Такое возможно при пластово-блоковом строении фундамента, когда отдельные блоки гидродинамически разобщены в процессе геологической истории.

В результате анализа изотопно-геохимических факторов было получено, что в викуловском пласте установлены зоны с вертикальной восходящей фильтрацией. Пласты

базального, тюменского и доюрского горизонтов несмотря на то, что залегают на близких глубинах, содержат принципиально разные воды и, следовательно, в настоящий момент не имеют латеральной флюидодинамической связи между собой. Было отмечено, что подвержены гидротермальной проработке пласты базального горизонта (инверсионные воды с пониженной минерализацией), где и сейчас наблюдается значительный приток флюида, обогащённого углекислотой. Воды доюрского комплекса, даже при условии возможной примеси воды из викуловской свиты вследствие неидеальной изоляции последней, не похожи на пластовые воды из вышележащих горизонтов. Доюрские воды, единственные среди изученных пластовых вод, характеризуются отрицательным сдвигом величины $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ (-27,2‰), который свидетельствует об активном изотопном обмене кислородом между водой и газовой фазой CO_2 . Обмен изотопами кислорода между водой и углекислым газом возможен при большом количестве газа в системе (Галимов Э.М., 1973с). Подобный процесс обусловлен наличием в системе открытых разломов, по которым может происходить внедрение глубинного флюида с углекислым газом, что подтверждается относительно высоким соотношением $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ - +1,96 (Большакова М.А. и др., 2021; Ферронский В.И. и др., 1983).

6.1.4 Этап 4. Определение вторичных преобразований

По данным комплексного изучения геохимических параметров $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатном материале.

Автором настоящей работы, в соавторстве с другими коллегами, по изотопным маркерам была проведена оценка вторичных процессов в карбонатных породах на месторождении Краснотенинского свода. В карбонатных интервалах разреза определён изотопный состав кислорода и углерода, а результаты опубликованы в работе (Карпова Е.В. и др., 2021). В карбонатных породах изотопные отношения кислорода (до $\delta^{18}\text{O} = 6,2\text{‰}$ (VSMOW) или -24‰ (VPDB) свидетельствуют об изотопном обмене между породой и флюидом, который мог происходить при повышенных температурах. Рассчитанные палеотемпературы кристаллизации кальцита в микротрещинах отвечают интервалу температур 110 – 210 °C и отличаются от средних палеотемператур вмещающей породы 40 – 80 °C, что подтверждает идею просачивания гидротермальных растворов вдоль разломов и микротрещин. К несомненным доказательствам проявления гидротермальной деятельности стоит отнести оценки минералого-петрографического исследования и наличие новообразованного сфалерита (ZnS) и барий-содержащих минералов (Карпова Е.В. и др., 2021). Другим индикатором наличия преобразований осадочной толщи при

повышенных температурах было наличие в кварцевых образованиях двухфазных газовой-жидких включений с температурой гомогенизации до 260⁰С (Карпова Е.В. и др., 2021).

Таким образом, минеральная ассоциация, изотопный состав кислорода карбонатов и воды, признаки вторичных преобразований по изотопному составу углерода нефтей фиксируют взаимодействия породы с флюидом при возможном воздействии на неё гидротермальных растворов с повышенной относительно пластовой температурой.

6.1.5 Этап 5. Обобщение данных и построение флюидодинамической модели формирования группы месторождений Красноленинского свода (Западная Сибирь)

По данным комплексного изучения геохимических параметров $\delta^{13}\text{C}$ в нефтях и битумоидах, $\delta^{18}\text{O}$ и δD в воде, $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатном материале и полученных ранее геологических данных.

Для определения путей миграции во времени и обоснования флюидодинамической связи как естественной, так и техногенной природы между залежами по вертикали и по горизонтали было проведено сравнение изотопного состава и свойств всех флюидов на месторождении. В рамках данной методики под флюидами подразумеваются нефть, битумоиды из различных пород и пластовые (подтоварные) воды залежи.

Важным первостепенным этапом является проведение анализа истории работы скважин, определение разрабатываемых пластов, их мощность, а также оценка взаиморасположения пластов в разрезе. В процессе разработки существует вероятность изменения целевых интервалов скважин, в результате может происходить миграция нефти между пластами в ходе протечки сквозь систему изоляции. При разработке зачастую бурятся горизонтальные или наклонные скважины и используется технология ГРП. В результате в породах образуется система трещин, которая может достигать прилегающих пластов.

На месторождениях Красноленинского свода в некоторых скважинах между пластом отложений доюрского комплекса и тутлеймской свиты мощность крайне мала, поэтому в случае ГРП могут быть вовлечены в разработку разные свиты. Таким образом, для анализа результатов нефти и воды из определённого пласта скважины необходимо получить представление о возможных факторах, которые могли повлиять на отклонение результатов от характеристик автохтонных флюидов.

Комплексные аналитические исследования флюидов, расчёт генетических коэффициентов, в том числе изотопных маркеров, параметров вторичных преобразований

нефтей, учитывающих процессы биодегradации и контаминации, позволили оценить термическую историю преобразования исходного ОВ.

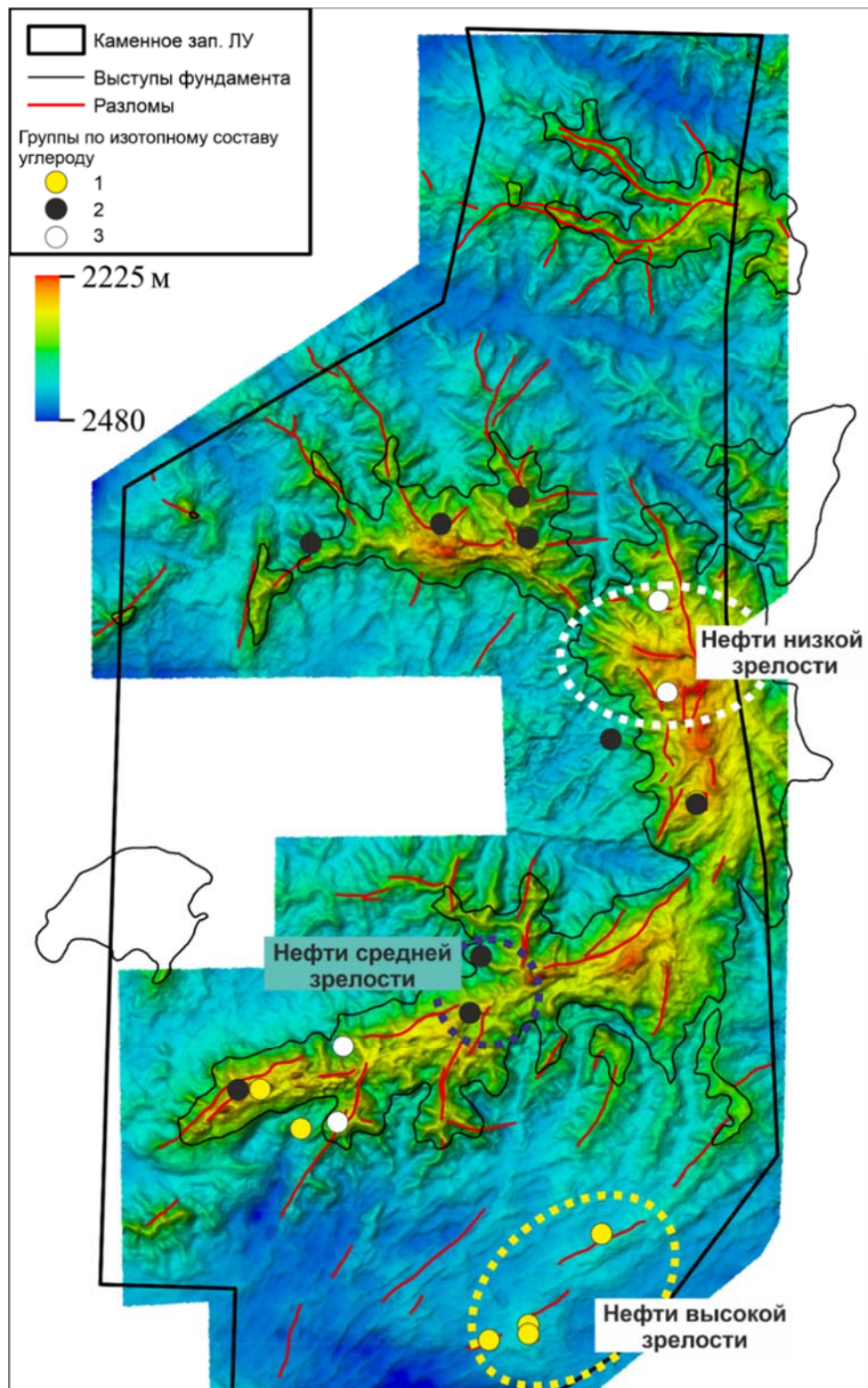


Рис. 79. Распределение типов нефти на структурной поверхности кровли тюменской свиты (Краснова Е.А. и др., 2024b). Группы нефтей по зрелости были обозначены по (Осипов К.О. и др., 2023) и соответствуют выделенным группам по изотопному составу углерода (нефти: 1 группа – высокой, 2 группа – средней, 3 группа – низкой зрелости).

Результаты этих комплексных аналитических исследований опубликованы в работах: (Карпова Е.В. и др., 2021; Осипов К.О. и др., 2023; Тихонова М.С. и др., 2021; Фомина М.М. и др., 2021 и другие).

Для построения комплексной флюидодинамической модели учитывались химические и изотопные показатели всех флюидов месторождения. В результате сопоставления полученной геохимической информации с геологической интерпретацией района работ были сделаны выводы о наличии проводящих каналов, разломов структурных поверхностей, которые могли или могут в настоящее время выступать в качестве путей миграции углеводородов (Рис. 79). Было показано, что распределение типов органического вещества по катагенетической зрелости, установленных по пиролитическим параметрам в отложениях тюменской свиты, соответствует выделенным группам нефтей по изотопному составу углерода и биомаркерным параметрам (Осипов К.О. и др., 2023). Первая группа отвечает высокой степени зрелости вещества, вторая группа – средней, третья группа – низкой зрелости.

Установлено обратное традиционному распределение зрелости органического вещества в породах тутлейской (баженовской) свиты в работах (Тихонова М.С. и др., 2021; Фомина М.М. и др., 2021), что говорит о влиянии разломной тектоники с повышенными тепловыми потоками и активной флюидодинамикой на формирование месторождения.

В результате сравнения свойств флюидов между залежами по вертикали и по горизонтали с полученными данными изотопного состава можно предполагать существование миграции флюидов по трещинам и наличие термального воздействия в областях, ассоциированных с наиболее зрелым органическим веществом. При использовании комплексного подхода была получена новая принципиальная модель поведения флюидов в пределах месторождения Красноленинского свода, которая построена с учётом флюидодинамических связей на месторождении (Рис. 80).

Геохимические исследования флюидов хорошо согласуются с результатами геологических и других исследований (Большакова М.А. и др., 2021; Карпова Е.В. и др., 2021; Коробова Н.И. и др., 2023; Осипов К.О. и др., 2023; Ступакова А.В. и др., 2025; Тихонова М.С. и др., 2021; Фомина М.М. и др., 2021), а именно:

- При литологических исследованиях зафиксировано несколько палеоперехватов зеркала чистой воды в отложениях викуловской свиты, что согласуется с утверждением об импульсном заполнении резервуара в несколько этапов

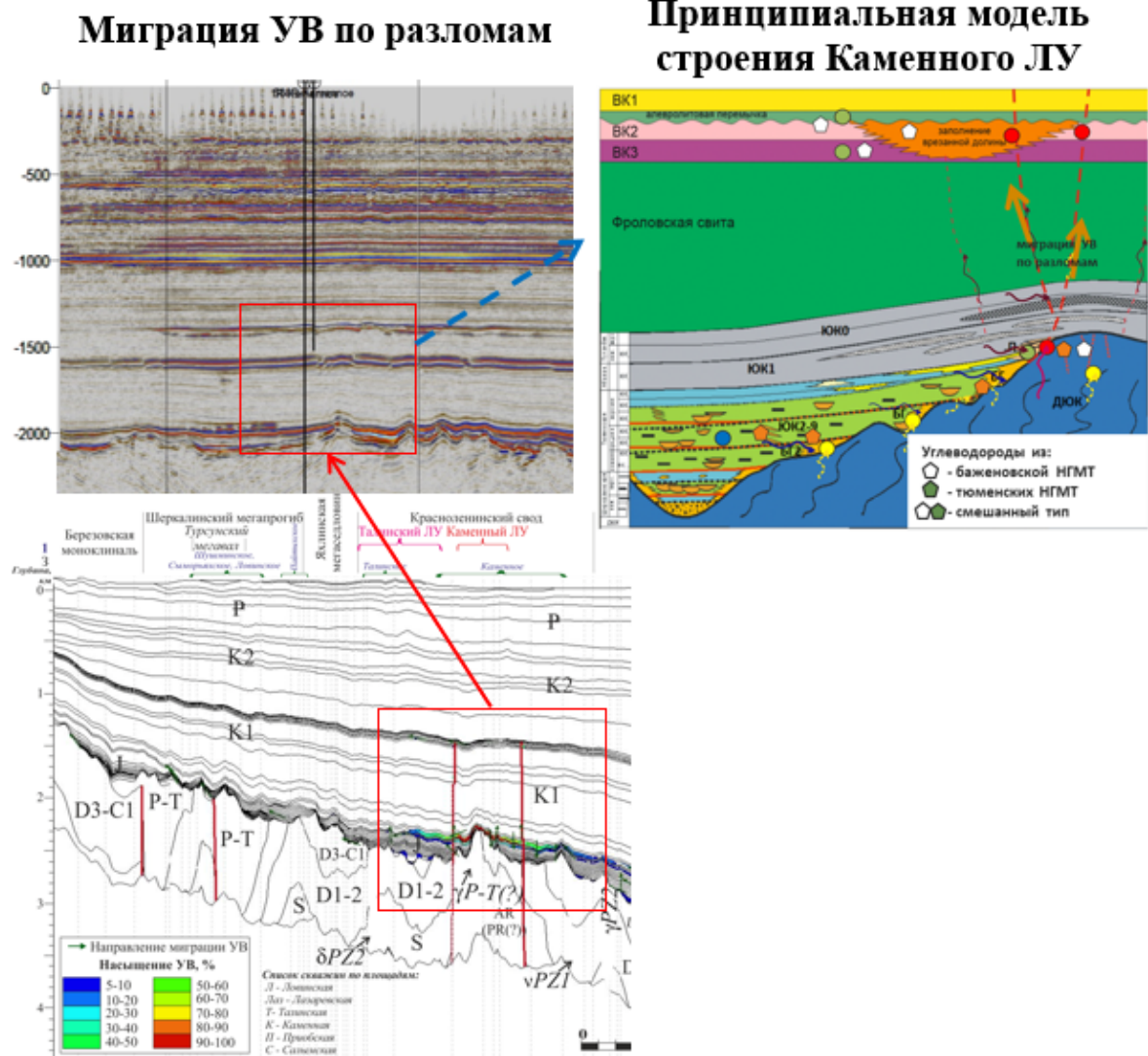


Рис. 80. Принципиальная модель флюидодинамических связей в пределах Каменной вершины Красноленинского свода.

- При литологических и изотопных исследованиях карбонатов из зон разломов в викуловской свите зафиксированы карбонаты нескольких генераций гидротермального происхождения, что согласуется с утверждением импульсным заполнении резервуара в несколько этапов и результатами анализа происхождения вод с учётом геотермометров
- В трещинах бажен-абалакского комплекса зафиксированы карбонаты гидротермального происхождения, что подтверждает результаты полученного ранее изотопного состава воды.
- Данные, полученные при изучении пород доюрского комплекса о многократном прогреве отложений, также хорошо перекликаются с выводами о стадийном заполнении резервуара в силу того, что прогрев доюрского комплекса и появление миграции по тектоническим нарушениям происходили в одно и то же время и были связаны с

тектоническими реконструкциями. Многочисленные разрывные нарушения в пределах месторождения зафиксированы сейсморазведочными работами.

В результате проделанной комплексной геолого-геохимической работы была уточнена принципиальная модель формирования залежей исследованного месторождения и проведено сравнение с ранее предложенной схемой миграции углеводородов на Красноленинском своде (Гончаров И.В. и др., 2016). По существующим представлениям мощная толща фроловских глин мешает вертикальной миграции вверх углеводородов из баженовской НГМТ в викуловские отложения (Гончаров И.В. и др., 2016). По мнению авторов, миграция по вертикали через фроловские глины происходила и происходит вверх по многочисленным разломам, которые были выявлены по результатам интерпретации сейсмических данных. Миграция флюидов происходила не постоянно, а периодически замирала и затем вновь возобновлялась. Помимо подтока сухого газа, лёгких и средних углеводородов в виде газоконденсатной смеси из доюрского комплекса, также, по нашему мнению, периодически происходит подток гидротермальных флюидов, в том числе и с CO_2 из пород фундамента.

Таким образом, в работе показаны результаты использования изотопных маркеров при решении геохимической типизации органического вещества и построения моделей миграции флюидов и флюидодинамических реконструкций. Проведенное изотопно-молекулярное исследование диагностики источника нефтидов позволило сопоставить возможные генетические связи разных форм органического углерода в пределах осадочного чехла в пределах месторождений Красноленинского свода в Западной Сибири. Были выявлены две генетические группы углеводородов, зафиксированы следы смешения выявленных групп и зафиксирована вертикальная зональность углеводородов.

На основе использования комплексного подхода изучения геохимических параметров и полученных ранее геологических данных предложена новая принципиальная модель флюидодинамических связей в пределах месторождений Красноленинского свода, показывающая миграцию вверх углеводородов в викуловские отложения из баженовской НГМТ, из доюрского комплекса, с периодическим подтоком гидротермальных флюидов.

Выводы к Главе 6

В настоящем разделе было продемонстрировано использование изотопных маркеров, как дополнительного уточняющего метода при построении геолого-геохимических моделей миграции флюидов с диагностикой их источника. Проведённое

комплексное всестороннее изотопно-геохимическое исследование источника нефти, битумоидов, воды и карбонатных пород осадочного чехла в пределах месторождения Красноленинского свода Западной Сибири позволило уточнить принципиальную модель формирования залежей месторождения. Было получено, что миграция флюидов по вертикали происходит через фроловские глины вверх по многочисленным разломам. Помимо подтока сухого газа, лёгких и средних углеводородов в виде газоконденсатной смеси из доюрского комплекса, также, происходит подток гидротермальных флюидов, в том числе и с CO_2 из пород фундамента.

Таким образом, можно сформулировать пятое защищаемое положение. Изотопно-геохимические исследования образцов пород и флюидов на месторождении Красноленинского свода подтверждают флюидодинамическую связь углеводородов в отдельных залежах викуловской свиты и доюрского комплекса с органическим веществом баженовской свиты, а также свидетельствуют о термическом преобразовании органического вещества.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе продемонстрирован комплексный подход решения фундаментальных задач современной нефтяной геологии на основе разработки геолого-геохимических критериев изменения изотопно-геохимических параметров органического вещества. Изотопно-геохимические показатели ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$) позволили создать геолого-геохимические модели с характеристикой природных объектов, условий и масштабов генерации-эмиграции углеводородов в пределах исследуемых территорий, которые в дальнейшем могут быть использованы для оценки перспектив нефтегазоносности.

Применённые подходы изотопных эффектов и адаптация методики относительно изучаемого объекта позволили продемонстрировать возможности применения изотопных маркеров для решения задач в нефтегазовой геологии по трём блокам: стратификация разрезов, геохимическая типизация органического вещества и флюидодинамические реконструкции.

Главные результаты работы в блоке «стратификация разрезов» следующие:

1. По изотопным данным получены новые стратиграфические реперные точки в разрезах эоценовых, сеноман-туронских отложений Крыма. На Северо-Западном Кавказе в разрезе турон-коньякских отложений и в кембрийских отложениях—юга Сибирской платформы. В итоге установлены глобальные события планетарного масштаба в эоцене (EECO), на границах сеномана-турона (OAE-2), турона-коньяка и в верхнекембрийских отложениях (SPICE и TOCE). Выполненная оценка позволила установить этапы трансгрессивных и регрессивных событий, температурных флуктуаций, а также колебания биопродуктивности бассейна.

Главные результаты работы в блоке «геохимическая типизация органического вещества» следующие:

2. На основе анализа массива разнородных данных показана взаимосвязь между седиментационной цикличностью, обусловленной трансгрессивно-регрессивными колебаниями уровня моря, и изотопно-геохимическими особенностями изученных верхнеюрских отложений Западно-Сибирского и Баренцевоморского бассейнов.

3. Выявлены и систематизированы закономерности распределения изотопов углерода в автохтонном органическом веществе и создана единая генетическая картина для единых палеогеографических обстановок Западно-Сибирского и Баренцевоморского бассейнов позднеюрского времени.

4. Применённая впервые методика отбора газа из определенного интервала позволила на основе изотопного состава углерода детализировать и типизировать генетические группы газовых углеводородов баженовской свиты центральной части Западной Сибири.

5. Выявлена взаимосвязь приповерхностных газовых углеводородных проявлений с источником их генерации в прибрежной части юго-западного Крыма (бухта Ласпи) и на территории Ямбургского нефтегазоконденсатного месторождения (север Западной Сибири).

Главные результаты работы в блоке «флюидодинамические реконструкции» следующие:

6. Установлены связи между нефтематеринской толщей и углеводородами, а также между флюидами разновозрастных комплексов в пределах группы месторождений Красноленинского свода в Западной Сибири, что позволило уточнить флюидодинамическую модель изучаемого участка и использовать полученные закономерности при проведении бассейнового моделирования.

Проведенный анализ изотопных характеристик углерода и кислорода позволил зафиксировать палеоклиматические и палеоокеанологические события общепланетарного масштаба, что актуально как для детальной стратиграфической корреляции, так и для изучения отложений, богатых органическим веществом.

Установленные закономерности изотопных характеристик имеют ключевое значение для понимания процессов нефтегазообразования в регионе. Представленные в работе изотопно-геохимические показатели предоставляют возможность создавать геолого-геохимические модели палеопогружения и прогрева толщ, условий и масштабов генерации-эмиграции углеводородов в пределах исследуемой территории для оценки перспектив ее нефтегазоносности.

Результаты исследования способствуют оптимизации стратегий поисков и разведки углеводородов, предоставляя новые инструменты для оценки нефтегазоносного потенциала осадочных бассейнов. Безусловно, исключительно комплексная интерпретация геохимических, геофизических и геологических данных дает наиболее полную картину формирования нефтегазоматеринских толщ и их детальных характеристик, а применение изотопно-геохимических методов изучения разреза повышает достоверность созданных моделей.

СПИСОК ИЛЛЮСТРАЦИЙ

Рис. 1. Основные направления использования изотопных маркеров для решения задач в нефтегазовой геологии.	13
Рис. 2. Изотопный состав кислорода в бентосных фораминиферах (Cramer B. et al., 2009a; Pearson P., 2012).	18
Рис. 3. Экскурсы изотопного состава кислорода ($\delta^{18}\text{O}$) в течение Фанерозоя. На графике представлены исходные и усредненные значения изотопного состава кислорода из фосфатных и карбонатных ископаемых и реконструкция палеотемператур поверхности моря (Scotese C.R. et al., 2021; Song H. et al., 2019).	19
Рис. 4. Палеогеографическая карта на верхнекембрийское время (Scotese C., 2014a), звездочками отмечены изученные ранне разрезы (Ripperdan et al., 1992, 1993, Ripperdan and Miller, 1995, Saltzman et al., 2011, Miller et al., 2011, 2015, Li et al., 2017; Zuo et al., 2018, Wang et al., 2019, Zhao et al., 2022 и другие.	23
Рис. 5. Палеогеографическая карта на сеноман-туронское время (Scotese C., 2014b), звездочками отмечены изученные ранне разрезы (Cramer B. et al., 2009a; Erbacher J. et al., 2005b; Fisher J. et al., 2005; O'Connor L. et al., 2020; Vivie A. et al., 2014).	26
Рис. 6. Палеогеографическая карта на турон-коньякское время (Scotese C., 2014b), звездочками отмечены изученные ранне разрезы (Jarvis I. et al., 2006; Uramoto G.-I. et al., 2013; Voigt S. et al., 1997; Walaszczyk I. et al., 2021).	27
Рис. 7. Палеогеографическая карта на эоценовое время (Scotese C., 2014c), звездочками отмечены изученные ранне разрезы (Khozyem H. et al., 2021; Lauretano V. et al., 2015; Lourens L. et al., 2005; Rush W. et al., 2023; Zachos J. et al., 2010; Stap L. и др., 2009 и другие).	29
Рис. 8. Выкопировка из работы Э.М. Галимова. Изотопный состав углерода нефтей из различных районов СССР (Галимов Э.М., 1973).	30
Рис. 9. Выкопировка из работы А.Э. Конторовича. Гистограмма значений изотопного состав углерода в битумоидах баженовской и тюменской свит и схема расположения точек отбора проб (Конторович А.Э. и др., 1985).	31
Рис. 10. Изотопные соотношения углерода различных фракций экстрактов пород: SAT — насыщенные углеводороды; OIL — нефть в целом; AROM — ароматические углеводороды; NSO — смолы (соединения, содержащие азот, серу и кислород); ASPH — асфальтены (по (Stahl W.J., 1977)).	32

Рис. 11. Взаимосвязь между фракциями различной полярности в ископаемом органическом веществе и биохимическими соединениями живых организмов (по (Galimov E.M., 2006)).	33
Рис. 12. Выкопировка из работы Э.М. Галимова. Схема генетической идентификации газа по данным его изотопного и химического составов (Галимов Э.М., 1973).	35
Рис. 13. Пример отбраковки данных. А – распределение изотопного состава углерода в карбонатах по разрезу. Серым цветом показаны все первичные значения, зеленым – после отбраковки. Б - корреляции изотопного состава углерода и кислорода после отбраковки данных, коэффициент корреляции = 0,009.	41
Рис. 14. Пример отбраковки данных. А – распределение изотопного состава углерода в	45
Рис. 15. Методика отбора проб газа из закрытых туб с керном.	47
Рис. 16. Сравнительный анализ изотопных характеристик газовой смеси, отобранных из разных частей разреза скважины 3: А-туба 4, Б-туба 10.	48
Рис. 17. Задачи и области применения регионального этапа ГРР (Поляков А.А. и др., 2023).	49
Рис. 18. Схема методического подхода анализа изотопных маркеров для стратификации разреза.	50
Рис. 19. Задачи и области применения поисково-оценочного этапа ГРР (Поляков А.А. и др., 2023).	50
Рис. 20. Схема методического подхода анализа изотопных маркеров для анализа трансгрессивных-регрессивных циклов осадконакопления в разрезе.	51
Рис. 21. Задачи и области применения разведочного этапа ГРР (Поляков А.А. и др., 2023).	52
Рис. 22. Флюидодинамические реконструкции. Методические подходы.	53
Рис. 23. Положение изученного разреза на: А – на геологической карте Восточной Сибири; Б – общий вид изученного обнажения кембрийских отложений (Pavlov V.E. et al., 2024).	57
Рис. 24. Результаты изотопного анализа кислорода кембрийских отложений разреза правого берега р. Малая Чуя (Pavlov V.E. et al., 2024). Международная хроостратиграфическая шкала, и общая стратиграфическая (геохронологическая) шкала (Gradstein F. et al., 2020; Постановления Межведомственного стратиграфического комитета и его постоянных комиссий, 2019).	58

- Рис. 25. Положение изученного разреза: А - Положение изученного разреза на территории Крыма, Б - общий вид обнажения у р. Биюк-Карасу; В – прослой, выделенные в обнажении (Латыпова М.Р. и др., 2019а).61
- Рис. 26. Диаграмма соотношения стабильных изотопов $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ изученных образцов (Латыпова М.Р. и др., 2020).62
- Рис. 27. Сравнительная характеристика изотопных отношений углерода и кислорода и содержания органического вещества сеноман-туронских отложений в изученном разреза (зеленёный маркер) и данных Крымских разрезов (черный и белый маркеры)и данных Крымских разрезов (Fisher J. et al., 2005) по (Латыпова М.Р. и др., 2019b, 2020 с дополнениями).63
- Рис. 28. Геологическая карта Северо-Западного Кавказа, по (Маринин А.В. и др., 2008), с изменениями. На врезке — космоснимок Шапсугского карьера (Яндекс-карты). Линия 80 м — интервал отбора образцов (Яковишина Е.В. и др., 2022а).66
- Рис. 29. Отложения туронского и коньякского ярусов в разрезе северо-западной стены Шапсугского карьера. Пунктирная линия – граница пачек 6 и 7, сплошная линия – граница туронского и коньякского ярусов. Фото Е.В. Яковишиной (Яковишина Е.В. и др., 2022а).66
- Рис. 30. Изотопные отношения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$. На кривой $\delta^{13}\text{C}$ выделены изотопные зоны 1–4. Приведены названия изотопных событий, установленных в западно-европейских разрезах: Pewsey Event, Hitchwood (Hyphantoceras) Event, Navigation Event, Light Point Event. Б – прослой бентонитовых глин. Пояснения указаны в тексте (Яковишина Е.В. и др., 2022а, 2022b).68
- Рис. 31. Положение изученных разрезов (звездочки): А – на карте-схеме Крымского полуострова; Б – на топографической схеме Белогорского района Крыма (по Лыгина Е.А. и др., 2022, 2019).71
- Рис. 32. Общий вид изученных обнажений пограничных мел-эоценовых отложений г. Ак-Кая. Белый пунктир – границы разновозрастных отложений, черные рамки с буквенными обозначениями – положение отдельных частей изученных обнажений на фотографиях рисунка 2. А – общий вид на г. Ак-Кая с юг-юго-востока; Б, В – общий вид изученных обнажений на северо-западном склоне г. Ак-Кая (Б) и к юго-востоку от него (В) (черная рамка на рис. 2В – положение крупной трещины в обнажении, см. Г); Г – фото крупной трещины с элементами дешифрирования и схемой отбора образцов (Лыгина Е.А. и др., 2022).72
- Рис. 33. Разрез пограничных мел-эоценовых отложений г. Ак-Кая со схемой отбора образцов и выполненных исследований (Лыгина Е.А. и др., 2022). Условные обозначения: а

– мергели алевроитистые; б – известняки нуммулитовые; в – скопления раковинного детрита; г – ходы роющих организмов; д – конкреции фосфорита; е – конкреции глауконита; ж – обломки кровли пород твердого дна.73

Рис. 34. График отношений изотопного состава $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ образцов маастрихтских, эоценовых пород и материала заполнения трещин в разрезе г. Ак-Кая (Лыгина Е.А. и др., 2022). Цвета образцов: породы маастрихта – зеленый; кровля маастрихта – рыжий; породы эоцена: желтый – базальный горизонт эоцена (основная масса), черный – обломки раковин двустворок из базального горизонта эоцена; серый – материал заполнения трещин, розовый – слой 3 эоценовых отложений. Голубое поле соответствуют морским карбонатам (Фор Г., 1989).74

Рис. 35. Положение изученного разреза на : а – схеме Крымского полуострова; б – снимке Google Earth (координаты 44°44'54" С, 33°53'48" В); в – перспективном снимке; г – фото.78

Рис. 36. Результаты изотопного анализа углерода и кислорода ипрских отложений разреза г. Сувлу-Кая (Лыгина Е.А. и др., 2023а с дополнениями). Условные обозначения: 1 – глина, 2 – глинистый мергель, 3 – мергель, 4 – глинистый известняк, 5 – известняк, 6 – пиритовые конкреции, 7 – нуммулиты, 8 – двустворки, 9 – брахиоподы.80

Рис. 37. Значения температур поверхности моря в тропических зонах в эоцене по (Evans D. et al., 2018). Серым прямоугольником отмечена область изученного разреза. Литературные данные: Δ_{47} – соотношение ^{13}C - ^{18}O в карбонате, Mg/Ca – соотношение концентраций в карбонате и TEX_{86} – данные органического палеотермометра, основанного на распределении мембранных липидов архей.81

Рис. 38. Схема распространения НГМТ для триасово-юрского комплекса (Ступакова А.В. и др., 2024). На схеме точками нанесено положение скважин образцов изученной коллекции.86

Рис. 39. Литолого-фациальная схема: А - нижнеюрских, Б - среднеюрских (J_{2k}), В - верхнеюрских отложений (Ступакова А.В. и др., 2024 с использованием Конторович А.Э. и др., 2013; Атлас. Ред. В.С. Сурков, 1995, Гурари и др., 1988.).88

Рис. 40. Корреляция изотопных характеристик битумоидов с трансгрессивно-регрессивными циклитами юрских отложений Красноленинского свода, фиксирующими периодическое изменение уровня моря. Вдоль шкалы глубин цифрами отмечено положение образцов. Вдоль шкалы глубин цифрами отмечено положение образцов. По шкале изотопов отмечен изотопный состав углерода для разных фракций: а – насыщенная фракция, б – ароматическая фракция, в – смолистая фракция, г – асфальтены. Циклы III порядка: голубой – трансгрессивный, красный – регрессивный.90

- Рис. 41. Группы типов ОВ, выделенных по изотопному составу углерода (Краснова Е.А. и др., 2025). Типы ОВ увязаны со сводным литолого-стратиграфическим разрезом отложений Фроловского и Шаимского фациальных районов, опубликованном в Атласе (Ступакова А.В. и др., 2024).92
- Рис. 42. Группы типов ОВ, выделенных по изотопному составу углерода (Краснова Е.А. и др., 2025). Типы ОВ увязаны со сводным литолого-стратиграфическим разрезом отложений Ямальского и Гыданского фациальных районов, опубликованном в Атласе (Ступакова А.В. и др., 2024). См. условные обозначения на Рис. 41.....93
- Рис. 43. Группы типов ОВ, выделенных по изотопному составу углерода (Краснова Е.А. и др., 2025). Типы ОВ увязаны со сводным литолого-стратиграфическим разрезом отложений Уренгойского фациального района, опубликованном в Атласе (Ступакова А.В. и др., 2024). Нижнеюрский отдел не был представлен в связи с отсутствием изотопных данных См. условные обозначения на Рис. 41.94
- Рис. 44. Карта фактического материала верхнеюрских отложений Баренцево моря.99
- Рис. 45. Изотопно-фракционные кривые битумоидов изученных образцов, разделенные на группы по циклитам позднеюрско-раннемелового возраста, выделенных в работе (J₃, S₀-S₁, S₂, S₃ (Marin D. et al., 2017). Буквами на графиках изотопно-фракционных кривых битумоидов обозначены: Н – насыщенная фракция, Ар – ароматическая фракция, с – смолистая фракция и Асф – асфальтены.101
- Рис. 46. Корреляция изотопно-геохимических характеристик органического вещества пород в трансгрессивной части верхнеюрского циклита на западе Баренцевоморского осадочного бассейна. Вдоль шкалы глубин кругами отмечено положение образцов. По шкале изотопов отмечен изотопный состав углерода для разных фракций: 1 – насыщенная фракция, 2 – ароматическая фракция, 3 – смолистая фракция, 4 – асфальтены.102
- Рис. 47. Модель истории развития юрских осадочных бассейнов Баренцево-Карского шельфа, J₃ – позднеюрское время (Суслова А.А. и др., 2025). На схеме обозначены изученные образцы битумоидов: желтые – Ямальской и Гыданской зоны, зеленые - формации Хеккинген пачки Альге, красные - формации Хеккинген пачки Криль. Врезки палеогеографических карт взяты из (Marin D. et al., 2017)104
- Рис. 48. Изотопно-фракционная кривая группы 5 (Рис. 41, Рис. 42, Рис. 43), выделенная в Западно-Сибирском бассейне. Условные обозначения см. Рис. 41. На графике черными линиями нанесены данные изотопного состава углерода фракций битумоидов трансгрессивного цикла верхнеюрской формации Хеккинген пачки Альге (J₃ o+km).105

- Рис. 49. Изотопно-фракционная кривая группы 2 (Рис. 42), выделенная в Западно-Сибирском бассейне. Условные обозначения см. Рис. 41. На графике черными линиями нанесены данные изотопного состава углерода фракций битумоидов регрессивного цикла верхнеюрской формации Хеккинген пачки Криль ($J_3 \text{ km+tt}$). 105
- Рис. 50. Схема структурно-тектонического районирования с использованием данных тектонического районирования Предкавказья (Краснова Е.А. и др., 2021), выполненных под редакцией Летавина А. И. (1987) г., Каспийского моря – Леонова Ю.Г., Воложа Ю.А. (2010), Черного моря – Глумова И.Ф. (2014). 107
- Рис. 51. Сводная литолого-стратиграфическая схема строение хадумского горизонта Предкавказья (с использованием материалов (Краснова Е.А. и др., 2021; Попов С.В. и др., 1993, 1993, 1993; Столяров А.С., 1991). 109
- Рис. 52. Структурно-фациальная схема раннего олигоцена Предкавказья (с использованием материалов (Краснова Е.А. и др., 2021; Попов С.В. и др., 1993, 1993, 1993; Стафеев А.Н. и др., 2023; Столяров А.С., 1991). 110
- Рис. 53. А - пиролитический планшет по скважине Северо-Ставропольская 2 для интервала хадума, зеленым подсвечены УВ-насыщенные интервалы; Б - модифицированная диаграмма Ван-Кревелена для скважин Центрального Предкавказья (Стафеев и др., 2023). 112
- Рис. 54. Диаграмма соотношения $\delta^{13}\text{C}$ для насыщенной и ароматической фракций хлороформенного экстракта из образцов Восточного Предкавказья. Цветом обозначены скважины: 10 – желтый, 6 – рыжий, 14 – темно-синий, 13 – голубой, 8 – светло-голубой, 7 – серый, 9 – коричневый и 12 – черный. 113
- Рис. 55. Диаграмма соотношения $\delta^{13}\text{C}$ для насыщенной и ароматической фракций гексанового и хлороформенного экстрактов из образцов Западного и Центрального Предкавказья. Цветом обозначены скважины: 1 – желтый и рыжий, 2 – синий и голубой, 3 – зеленые. 114
- Рис. 56. Сравнение средних значений изотопного состава углерода для различных районов Предкавказья: I, II-1 – Восточное Предкавказье, II-2, III – Центральное и западное Предкавказье. 116
- Рис. 57. Карта-схема распространения типов ОВ в хадумском горизонте (Стафеев А.Н. и др., 2023). 117
- Рис. 58. Месторождения Крымского полуострова и его шельфа (Самсонов Р.О. и др., 2023). 125
- Рис. 59. Карта-схема района исследований (а); расположение прибрежных площадок (светлые маркеры) и более глубоководных сипов (темные маркеры) (б); подводное фото

сипа в бухте Ласпи и установленного рядом многопараметрического зонда RCM 9 LW (AANDERAA INSTRUMENTS, Норвегия) (в) (Краснова Е.А. и др., 2024а).....129

Рис. 60. Геологическая карта юго-западной части Крымского полуострова. Район работ –Ласпинский участок – отмечен звездочкой (Юдин В.В., 2009).....131

Рис. 61. Вариации $\delta^{13}\text{C}$ метана и отношение концентрации метана и суммы гомологов (Краснова Е.А. и др., 2024а). На диаграмме нанесены генетические поля составов УВ (Milkov A.V. et al., 2018). Белым маркером обозначены газовые образцы из бухты Ласпи, сипы Кавказского побережья Черного моря, схожие по величине $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ по (Pape T. et al., 2021): черным – сипы Батуми, серым – сипы Колхети. КР – карбонатная редукция, Ф – ферментация метилового типа, ВМ – вторичный микробный газ, НТГ – нефтеассоциированный термогенный газ, РЗТГ – ранний зрелый термогенный газ, ПЗТГ – поздний зрелый термогенный газ. Легкие углеводороды во всех участках расположены на полях, отнесенных к нефтесодержащему термогенному газу (НТГ) и вторичному микробному газу ("ВМ").....135

Рис. 62. Изотопный состав углерода углеводородных компонентов (1/C) газа на диаграмме (Chung et al., 1988). Значками обозначены средние значения изотопного состава углерода в период отбора образцов: 1 – 08.04.2023, 2 – 14.05.2023, 3 – 29.06.2023, 4 – 22.08.2023, 5 – 30.10.2023 (Краснова Е.А. и др., 2024а).136

Рис. 63. Вариабельность изотопного состава углерода в газовых пробах в ходе сезонных изменений (Краснова Е.А. и др., 2024а).....140

Рис. 64. Суточная динамика средних величин концентрации растворенного CH_4 над сипом (фиолетовые маркеры) и изменения изотопного ^{13}C пузырькового газа (рыжие маркеры), соотнесенная с изменением во времени направления и скорости движения воды (голубые линии) в июне (а) и августе 2023 г. (б). Примечание: погрешностями отмечен диапазон измеренных значений CH_4 , вертикальное направление скорости совпадает с направлением на север (Краснова Е.А. и др., 2024а).141

Рис. 65. А – Карта с положением профилей, по которым было проведено региональное бассейновое 2D-моделирование формирования углеводородов. Б - Профили, отражающие индекс трансформации (TR, %) органического вещества нефтематеринских пород по площади. Верхний профиль соответствует региональному I–I', нижний – II–II' (Самсонов Р.О. и др., 2023).147

Рис. 66. А - Газопроявление из надсеноманского разреза (глубина забоя 430 м) при бурении разведочной скважины. Б - Схема формирования потока внутримерзлотного газа при оттаивании ММТ вокруг работающей скважины (Леонов С.А., 2010; Якушев В.С., 2015а).150

Рис. 67. Карта фактического материала. На врезке красным прямоугольником, а на основной карте коричневой областью обозначено положение Ямбургского нефтегазоконденсатного месторождения. Кружками показаны скважины, в районе которых были отобраны газовые пробы на территории исследования.151

Рис. 68. Компонентный состав газа относительно изотопного состава углерода метана. Поле составов нанесены по (Whiticar M., 1994, 1999). Закрашенные прямоугольники показывают геохимические характеристики сеноманского (зелёный) и валанжинского (оранжевый) продуктивных горизонтов и газа газогидратов (голубой) по (Якушев В.С., 2009b, 2015b). ЗК – заколонный газ, МК – межколонный газ.153

Рис. 69. Фрагмент тектонической карты Западно-Сибирской плиты с обозначенными объектами исследования (Краснова Е.А. и др., 2019; Ступакова А.В. и др., 2016).157

Рис. 70. Средние значения изотопного состава углеводородных компонентов баженовской свиты четырех скважин (Краснова Е.А. и др., 2019).159

Рис. 71. Линейный тренд теоретического природного изотопного состава газа всех компонентов отобранных образцов баженовской свиты четырех скважин (Краснова Е.А. и др., 2019).160

Рис. 72. Сравнение исходного изотопного состава газа баженовской свиты (Краснова Е.А. и др., 2019).161

Рис. 73. Три генетические группы битумоидов, выделенные путем оценки степени сходства между соответствующими изотопно-фракционными кривыми. Масла (4), бензольные (3), спирто-бензольные смолы (2), асфальтены (1).169

Рис. 74. Изотопно-фракционные кривые битумоидов скважин 1. Голубым цветом обозначены образцы тюменской свиты, зеленым – бажен-абалакский комплекс (БАК) (Краснова Е.А. и др., 2025).169

Рис. 75. Изотопный состав углерода насыщенных и ароматических фракций нефтей. ДЮК – доюрский комплекс, ЮК 2-9 – тюменская свита, П – аналог абалакской свиты, ВК – викуловская свита и БГ – базальный горизонт, аналог шеркалинской свиты (Краснова Е.А. и др., 2024b).171

Рис. 76. Три генетические группы нефтей, выделенные путем оценки степени сходства между соответствующими изотопно-фракционными кривыми. Цифрами в левом верхнем углу выделены генетические группы нефтей. Цифрами по вертикали справа показан изотопный состав фракций сверху вниз: масла (4), бензольные (3), спирто-бензольные смолы (2), асфальтены (1)172

Рис. 77. График изменения отношения Cl/Br по пластам месторождений Краснотенинского свода.175

Рис. 78. Соотношение изотопов δD и $\delta^{18}O$ в пластовых водах месторождений Красноленинского свода (Большакова М.А. и др., 2021). Цифрами представлены линии усредненных значений изотопного состава вод разных регионов.....176

Рис. 79. Распределение типов нефти на структурной поверхности кровли тюменской свиты (Краснова Е.А. и др., 2024b). Группы нефтей по зрелости были обозначены по (Осипов К.О. и др., 2023) и соответствуют выделенным группам по изотопному составу углерода (нефти: 1 группа – высокой, 2 группа – средней, 3 группа – низкой зрелости). .180

Рис. 80. Принципиальная модель флюидодинамических связей в пределах Каменной вершины Красноленинского свода.....182

СПИСОК ТАБЛИЦ

Таблица 1. Значения международных стандартов, используемых в анализе стабильных изотопов (Craig H., 1957; Hoefs J. et al., 1976; Фор Г., 1989).....	15
Таблица 2. Распределение открытых и предполагаемых к открытию залежей углеводородов по разрезу и по площади (составлена по материалам Богаец А.Т., Шестопал Б.А. и др, 1973 с дополнениями).....	127
Таблица 3. График проведенных работ на площадке пузырьковых газовыделений в бухте Ласпи в 2023 г. (для зонда RCM указана длительность записей в часах, а также отмечено наличие отобранных проб пузырькового газа, метана в воде и карбонатного материала)	130
Таблица 4. Средние значения изотопного соотношения углерода в метане и этане и доли (%) газовых компонентов (в пересчете на 100% углеводородов – УВ 100%) в пробах пузырькового газа в бухте Ласпи в различные сезоны 2023 г.; n – количество проанализированных образцов.	133
Таблица 5. Локализация, глубина, компонентный (%) и изотопный составы углерода и водорода пузырькового газа ($\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ и $\delta^2\text{H}(\text{CH}_4)_{\text{‰}}$), удельный поток газа ($\text{м}^3 \text{год}^{-1}$) из прибрежных сипов различных районов Мирового океана.....	138
Таблица 6. Пример коэффициентов сходства по М.Г. Фрик (1984) для образцов битумоидов группы 1.	168
Таблица 7. Пример коэффициентов сходства по М.Г. Фрик (Фрик М.Г., 1984).....	171

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в журналах Scopus, WoS, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.6.11 - Геология, поиски, разведка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений

1. **Краснова, Е. А.** Закономерности изменения изотопного состава углерода органического вещества как индикатор условий осадконакопления / Е. А. Краснова, А. В. Ступакова, А. П. Завьялова, Р. С. Сауткин, А. А. Сулова, Т. О. Колесникова // *Георесурсы*. – 2025. – Т. 27. – № 2. – С. 64-73. **(0,9 п.л., авторский вклад 60%)**. Импакт фактор 0,5 (JIF).
2. **Большакова, М. А.** О классификации нефтегазоматеринских пород. / М. А. Большакова, А. В. Ступакова, Р. С. Сауткин, К. А. Ситар, А. Г. Калмыков, **Е. А. Краснова**, Н. В. Пронина, А. П. Вайтехович // *Георесурсы*. – 2025. – Т. 27. – № 2. – С. 54-63. **(1,1 п.л., авторский вклад 15%)**. Импакт фактор 0,5 (JIF).
3. **Колесникова, Т. О.** Эволюция и условия формирования нефтегазоносности Баренцевоморского и Северо-Карского осадочных бассейнов / Т. О. Колесникова, А. В. Мордасова, А. А. Сулова, А. В. Ступакова, М. А. Большакова, **Е. А. Краснова**, Р. С. Сауткин, Р. М. Гилаев, И. В. Кувинов, А. А. Гильмуллина, К. О. Осипов // *Георесурсы*. – 2025. – Т. 27. – № 2. – С. 93-117. **(2,1 п.л., авторский вклад 20%)**. Импакт фактор 0,5 (JIF).
4. **Сауткин, Р. С.** Формирование месторождений нефти и газа древних нефтегазоносных бассейнов (Восточная Сибирь). / Р. С. Сауткин, А. В. Ступакова, **Е. А. Краснова**, А. А. Сулова, М. Е. Воронин, Д. О. Смирнова, А. В. Мордасова // *Георесурсы*. – 2025. – Т. 27. – № 2. – С. 161-173. **(0,7 п.л., авторский вклад 25%)**. Импакт фактор 0,5 (JIF).
5. **Ступакова, А. В.** Комплексирование разномасштабных данных для поиска и разведки месторождений нефти и газа / А. В. Ступакова, Р. С. Сауткин, Калмыков, Г.А., Коробова, Н.И., М. А. Большакова, **Е. А. Краснова**, Корзун, А.В., Мордасова, А.В., А. Г. Калмыков // *Георесурсы*. – 2025. – Т. 27. – № 2. – С. 186-205. **(1,0 п.л., авторский вклад 25%)**. Импакт фактор 0,5 (JIF).
6. **Сулова, А. А.** История развития Баренцево-Карского региона в фанерозое для оценки перспектив / А. А. Сулова, А. В. Мордасова, Р. М. Гилаев, **Е. А. Краснова**, Р. С. Сауткин, Н. И. Коробова, Н. С. Шевчук, А. С. Агаян, А. В. Ступакова, М. А. Большакова, Т. О. Колесникова // *Георесурсы*. – 2025. – Т. 27. – № 2. – С. 74-92. **(1,1 п.л., авторский вклад 25%)**. Импакт фактор 0,5 (JIF).

7. Воронин, М. Е. Геологическое строение и условия формирования мезозойских отложений Восточного Предкавказья / М. Е. Воронин, Р. С. Сауткин, А. В. Ступакова, **Е. А. Краснова**, А. А. Суслова, Р. М. Гилаев // *Научный журнал Российского газового общества*. – 2024. – Т. 46. – № 4. – С. 6-17. (**0,5 п.л., авторский вклад 20%**). Импакт фактор 0,549 (РИНЦ). EDN: CYNGII
8. **Краснова, Е. А.** Геолого-геохимическая характеристика естественных проявлений углеводородов континентальной окраины юго-западного Крыма, бухта Ласпи / Е. А. Краснова, А. А. Будников, И. Н. Иванова, А. И. Хурчак, А. С. Грязнова, О. В. Крылов, Т. В. Малахова // *Георесурсы*. – 2024. – Т. 26. – № 4. – С. 83-100. doi:10.18599/grs.2024.4.13 (**2,4 п.л., авторский вклад 60%**). Импакт фактор 0,5 (JIF). EDN: CQUIIV
9. **Краснова, Е. А.** Использование соотношений стабильных изотопов $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ в задачах нефтяной геологии / Е. А. Краснова, А. В. Ступакова, Р. С. Сауткин, А. В. Корзун, М. А. Большакова, А. А. Суслова // *Георесурсы*. – 2024. – Т. 26. – № 3. – С. 126-137. doi:10.18599/grs.2024.3.14 (**1,6 п.л., авторский вклад 60%**). Импакт фактор 0,5 (JIF). EDN: MHLV NK
10. Коробова, Н. И. Особенности состава и строения продуктивных отложений викуловской свиты Краснотеннинского свода и их влияние на фильтрационно-емкостные свойства / Н. И. Коробова, Н. С. Шевчук, Е. Е. Карнющина, Р. С. Сауткин, **Е. А. Краснова** // *Георесурсы*. – 2023. – Т. 25. – № 2. – С. 105-122. DOI: 10.18599/grs.2023.2.8 (**1,6 п.л., авторский вклад 20%**). Импакт фактор 0,5 (JIF). EDN: UDXCHU
11. Малахова, Т. В. Мониторинг мелководных сипов у мыса Фиолент (Черное море) / Т. В. Малахова, Л. В. Малахова, А. И. Мурашова, А. А. Будников, И. Н. Иванова, **Е. А. Краснова** // *Океанология*. – 2023. – Т. 63. – № 1. – С. 135-148. doi:10.31857/S0030157423010082 (**1,2 п.л., авторский вклад 30%**). Импакт фактор 1,826 (РИНЦ). EDN: AGTEEO
12. Малахова, Т. В. Средообразующий эффект пузырьковых газовыделений в Голубой бухте (Севастополь, Черное море): кислородный режим и бактериальные маты / Т. В. Малахова, А. И. Мурашова, И. Н. Иванова, А. А. Будников, Л. В. Малахова, **Е. А. Краснова**, О. Рылькова А., Н. В. Пименов // *Геохимия*. – 2023. – Т. 68. – № 3. – С. 294-305. doi:10.31857/S0016752523030081 (**1,1 п.л., авторский вклад 30%**). Импакт фактор 1,322 (РИНЦ). EDN: MCZGGW
13. Осипов, К. О. Источники нефтей Краснотеннинского месторождения / К. О. Осипов, М. А. Большакова, Э. А. Абля, **Е. А. Краснова**, Р. С. Сауткин, А. А. Суслова, М. С. Тихонова // *Георесурсы*. – 2023. – Т. 25. – № 2. – С. 161-182. doi:10.18599/grs.2023.2.12 (**2,4 п.л., авторский вклад 20%**). Импакт фактор 0,5 (JIF). EDN: HLJFMN

14. Самсонов, Р. О. Оценка углеводородного потенциала Крымского полуострова: состояние и перспективы / Р. О. Самсонов, М. Ю. Карпушин, О. В. Крылов, А. А. Суслова, Т. О. Колесникова, А. Н. Стафеев, Р. С. Сауткин, **Е. А. Краснова**, Я. А. Шитова // *Георесурсы*. – 2023. – Т. 25. – № 2. – С. 64-75. doi:10.18599/grs.2023.2.5 (**0,9 п.л., авторский вклад 20%**). Импакт фактор 0,5 (JIF). EDN: ICUQRI
15. Стафеев, А. Н. Палеогеографические предпосылки нефтегазоносности хадумского горизонта (нижний олигоцен) Предкавказья. / А. Н. Стафеев, А. В. Ступакова, **Е. А. Краснова**, А. А. Суслова, Р. С. Сауткин, Я. А. Шитова, М. Е. Воронин // *Георесурсы*. – 2023. – Т. 24. – № 2. – С. 89-104. doi:10.18599/grs.2023.2.7 (**1,4 п.л., авторский вклад 35%**). Импакт фактор 0,5 (JIF). EDN: DUGSQX
16. Лыгина, Е. А. Эоценовая сейсмичность и палеогеография Центрального Крыма / Е. А. Лыгина, Н. В. Правикова, Е. Р. Чижова, Т. Ю. Тверитинова, Е. В. Яковишина, А. М. Никишин, М. В. Коротаев, А. В. Тевелев, **Е. А. Краснова**, В. Л. Косоруков, Е. Н. Самарин // *Вестник Московского университета. Серия 4: Геология*. – 2022. – Т. 5. – С. 68-77. doi:10.33623/0579-9406-2022-5-68-77 (**0,9 п.л., авторский вклад 20%**). Импакт фактор 0,301 (РИНЦ). EDN: UBNDDF
17. Яковишина, Е. В. Климатические флуктуации и условия седиментации турон-коньякских отложений Северо-Западного Кавказа / Е. В. Яковишина, С. И. Бордунов, Л. Ф. Копаевич, Д. А. Нетреба, **Е. А. Краснова** // *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. – 2022. – Т. 30. – № 3. – С. 41-61. doi:10.31857/S0869592X22030061 (**1,6 п.л., авторский вклад 25%**). Импакт фактор 1,418 (РИНЦ). EDN: LQAOTR
18. Яковишина, Е. В. О границе туронского и коньякского ярусов Северо-Западного Кавказа / Е. В. Яковишина, С. И. Бордунов, Л. Ф. Копаевич, **Е. А. Краснова**, Д. А. Нетреба // *Вестник Московского университета. Серия 4: Геология*. – 2022. – Т. 4. – С. 34-43. doi:10.3103/S0145875222050179 (**0,7 п.л., авторский вклад 25%**). Импакт фактор 0,301 (РИНЦ). EDN: QTVSOD
19. Карпова, Е. В. Гидротермально-метасоматические системы как важнейший фактор формирования элементов нефтегазоносного комплекса в баженовско-абалакских отложениях / Е. В. Карпова, А. О. Хотылев, Е. А. Мануилова, А. А. Майоров, **Е. А. Краснова**, О. В. Хотылев, А. Г. Калмыков // *Георесурсы*. – 2021. – Т. 23. – № 2. – С. 142-151. doi:10.18599/grs.2021.2.14 (**0,9 п.л., авторский вклад 25%**). Импакт фактор 0,5 (JIF). EDN: YRMLDU
20. Большакова М. А. Информационная значимость геохимических и гидрогеологических данных в нефтегазовой геологии / М. А. Большакова, А. В. Корзун, А. В. Ступакова, Р. С. Сауткин, А. Г. Калмыков, Э. А. Абля, **Е. А. Краснова**, Н. А. Харитонова,

М. С. Тихонова, Е. В. Козлова, И. А. Санникова, Т. А. Рязанова, И. Ю. Белкин. // Георесурсы. – 2021. – Т. 23, № 2. – С. 214-220. doi: 10.18599/grs.2021.2.21 (**0,7 п.л., авторский вклад 20%**). Импакт фактор 0,5 (JIF). EDN: AISKFQ

21. **Краснова, Е.А.** Геологическое строение и палеогеографическая зональность хадумского горизонта Предкавказского региона / Е. А. Краснова, А. В. Ступакова, А. Н. Стафеев, Н. П. Фадеева, Н. Ш. Яндарбиев, А. А. Суслова, Я. А. Шитова // *Георесурсы*. – 2021. – Т. 23. – № 2. – С. 99-109. doi:10.18599/grs.2021.2.9 (**0,8 п.л., авторский вклад 60%**). Импакт фактор 0,5 (JIF). EDN: OXSBXY

22. Суслова, А. А. Характеристики нефтегазоматеринских толщ баренцево-Карского региона - основа бассейнового анализа и прогноза ресурсов / А. А. Суслова, А. В. Ступакова, М. А. Большакова, Р. С. Сауткин, **Е. А. Краснова**, К. О. Осипов, Т. Клаусен // *Деловой журнал Neftegaz.RU*. – 2021. – Т. 2. – № 110. – С. 65-71. (**0,5 п.л., авторский вклад 30%**). Импакт фактор 0,309 (РИНЦ). EDN: LVZXUV

23. **Краснова, Е. А.** Изотопно-геохимические особенности распределения газообразных углеводородов в разрезе баженовской свиты (южная часть Западной Сибири) / Е. А. Краснова, А. Ю. Юрченко, А. Г. Калмыков, М. М. Фомина // *Георесурсы*. – 2019. – Т. 21. – № 2. – С. 153-158. doi:10.15372/gig2020139 (**0,6 п.л., авторский вклад 60%**). Импакт фактор 0,5 (JIF). EDN: LGVBNW

24. Аветов, Н. Р. О возможных причинах и природе газовыделений вокруг газовых и газоконденсатных скважин на территории Ямбургского нефтегазоконденсатного месторождения / Н. Р. Аветов, **Е. А. Краснова**, В. С. Якушев // *Вести газовой науки*. – 2018. – Т. 33. – № 1. – С. 33-40. (**0,6 п.л., авторский вклад 30%**). Импакт фактор 0,490 (РИНЦ). EDN: XTDJRB

25. Аветов, Н. Р. Некоторые особенности приустьевых газопроявлений из интервала криолитозоны на территории Ямбургского нефtezаконденсатного месторождения / Н. Р. Аветов, **Е. А. Краснова**, В. С. Якушев // *Газовая промышленность*. – 2017. – Т. 8. – № 756. – С. 44-47. (**0,3 п.л., авторский вклад 30%**). Импакт фактор 0,242 (РИНЦ). EDN: ZEMTUT

Иные публикации

26. Malakhova T.V. Passive acoustic monitoring for seabed bubble flows: Case of shallow methane seeps at Laspi Bay (Black Sea) / T.V. Malakhova, A.A. Budnikov, I.N. Ivanova, A.I. Khurchak, A.P. Khurchak, **E.A. Krasnova** // *Journal of the Acoustical Society of America*. – 2024. – Vol. 156. – № 6. – P. 4202-4216. doi:10.1121/10.0034605 (**1,2 п.л., авторский вклад 20%**). Импакт фактор 2,1 (JIF). EDN: RSFLFL

Главы в книгах и монографиях

27. Ступакова А.В. Институт перспективных исследований нефти и газа МГУ имени М.В. Ломоносова. Приоритетные направления деятельности / А. В. Ступакова, Г.А. Калмыков, Р.С. Сауткин, А.А. Суслова, **Е.А. Краснова**, М.Е. Воронин, А.П. Завьялова, М.А. Большакова, А.Г. Калмыков, М.Ю. Карпушин// *Издательский дом Недра, Москва*. – 2025. – С. 44 (**2,1 п.л., авторский вклад 15%**)

28. Ступакова А.В. Палеобассейны. История развития осадочных бассейнов и их нефтегазоносность / А. В. Ступакова, О.В. Бакуев, А.П. Завьялова, А.А. Суслова, В.А. Никишин, Н.И. Коробова, В.В. Волянская, В.В. Чупахина, О.В. Желанова, Р.С. Сауткин, Р.М. Гилаев, А.С. Агаян, Т.О. Колесникова, М.А. Большакова, Н.С. Курдина, **Е.А. Краснова** // *Издательский дом Недра, Москва*. – 2024. – С. 220 (**25,5 п.л., авторский вклад 10%**).

29. Pavlov, V. E. New Carbon-Isotope, Conodont, and Magnetostratigraphic Data from the Key Kulyumbe River Section (NW Siberia) and the Problem of Location of the Cambrian-Ordovician Boundary on the Siberian Platform / V. E. Pavlov, A. V. Dronov, T. Y. Tolmacheva, **E. A. Krasnova**, A. N. Larionov // *Recent Research on Sedimentology, Stratigraphy, Paleontology, Geochemistry, Volcanology, Tectonics, and Petroleum Geology : in 2 vols. / publisher: Advances in Science, Technology & Innovation*. – Springer, 2024. – Vol. 2. doi:10.1007/978-3-031-48758-3_12 (**0,2 п.л., авторский вклад 25%**).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аветов Н. Р., Краснова Е. А., Якушев В. С. Некоторые особенности приустьевых газопроявлений из интервала криолитозоны на территории Ямбургского нефtezаконденсатного месторождения // Газовая промышленность. – 2017. – № 8 (756). – С. 44–47.
2. Аветов Н. Р., Краснова Е. А., Якушев В. С. О возможных причинах и природе газовыделений вокруг газовых и газоконденсатных скважин на территории Ямбургского нефтегазоконденсатного месторождения // Вести газовой науки. – 2018. – Т. 33, № 1. – С. 33–40.
3. Алексеев А. С., Венгерцев В. С., Копаевич Л. Ф., Кузьмичева Т. А. Литология и микропалеонтология пограничных отложений сеномана и турона Юго-Западного Крыма // Очерки геологии Крыма. Труды Крымского геологического научно-учебного центра им. проф. А. А. Богданова. – 1997. – Т. 1. – С. 54–73.
4. Алексеев А. С., Копаевич Л. Ф., Никишин А. М., Кузьмичева Т. А., Овечкина М. Н. Пограничные сеноман-туронские отложения Юго-Западного Крыма. Статья 1. Стратиграфия // Бюллетень Московского общества испытателей природы. Отдел геологический. – 2007. – Т. 82, № 3. – С. 3–29.
5. Арэ Ф. Э. Проблема эмиссии глубинных газов в атмосферу // Криосфера Земли. – 1998. – Т. 2, № 4. – С. 42–50.
6. Афанасенков А. П., Никишин А. М., Обухов А. Н. Геологическое строение и углеводородный потенциал Восточно-Черноморского региона. – Москва: Научный мир, 2007. – 256 с.
7. Афанасьев С. Л. Методика изучения пульситов (циклокомплексов) флишевой формации // Геоцикличность. – 1976. – С. 100–117.
8. Афанасьев С. Л. Путеводитель экскурсии 10-й международной школы морской геологии. Верхнемеловая-датская флишевая формация Северо-Западного Кавказа. – 1992. – 45 с.
9. Бадулина Н. В., Копаевич Л. Ф. Строение и генезис пограничных сеноман-туронских отложений Новороссийского синклиория Северо-Западного Кавказа // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. – 2006. – № 3. – С. 9–15.
10. Бадулина Н. В. Строение пограничных сеноман-туронских отложений разреза г. Сельбухра (Юго-Западный Крым) // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. – 2007. – № 5. – С. 26–31.
11. Бадулина Н. В. Сеноман-туронская граница в Центральном и Восточном Причерноморье (Юго-Западный Крым и Северо-Западный Кавказ): седиментологические,

геохимические и палеогеографические аспекты. – Москва, 2008. – 180 с. (уточните издательство и объем, если есть)

12. Бадулина Н. В., Яковишина Е. В., Габдуллин Р. Р., Копасевич Л. Ф., Бордунов С. И., Самарин Е. Н., Машкина Ю. А. Литолого-геохимическая характеристика и условия формирования верхнемеловых отложений Северного Перитетиса // Бюллетень МОИП. Отделение геологии. – 2016. – Т. 91, № 4–5. – С. 136–147.

13. Баженова О. К., Фадеева Н. П., Петриченко Ю. А., Суслова Э. Ю. Особенности нефтегазообразования в бассейнах Восточного Паратетиса // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. – 2005. – № 6. – С. 27–35.

14. Банников Ф. Ф., Федотов В. Ф., Найдин Д. П., Алексеев А. С. Teleostei верхнемеловых отложений Крыма // Доклады Академии наук СССР. – 1982. – Т. 262, № 4. – С. 871–973.

15. Басов В. А., Василенко Л. В., Вискунова К. Г., Кораго Е. А., Корчинская М. В., Куприянова Н. В., Фефилова Л. А. Эволюция обстановок осадконакопления Баренцево-Северо-Карского палеобассейна в фанерозое // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2009. – Т. 4, № 1. – С. 1–3.

16. Беньямовский В. Н. Обоснование детальной стратиграфической схемы нижнего палеогена Крымско-Кавказской области // Пути детализации стратиграфических схем и палеогеографических реконструкций. – Москва: ГЕОС, 2001. – С. 210–223.

17. Берлин Ю. М., Большаков А. М., Верховская З. И., Егоров А. В., Марина М. М., Троцюк В. Я. Метан в донных осадках авандельт рек Дунай и Кызыл-Ирмак // Литология и геохимия осадкообразования в приустьевых районах западной части Черного моря / под ред. А. Г. Розанова. – 1987. – С. 116–126.

18. Богородская Л. И., Голышева С. И., Конторович А. Э. Распределение стабильных изотопов углерода в органическом веществе различной генетической природы. Тезисы докладов VIII Всесоюз. симпоз. по стабильным изотопам в геохимии, Москва – 1980.

19. Большакова М. А. Информационная значимость геохимических и гидрогеологических данных в нефтегазовой геологии / Большакова М. А., Корзун А. В., Ступакова А. В., Сауткин Р. С., Калмыков А. Г., Абля Э. А., Белкин И. Ю. // Георесурсы. – 2021. – Т. 23. – № 2. – С. 214–220.

20. Бондарев В. Л. Газогеохимическая характеристика надсеноманских отложений полуострова Ямал (на примере Бованенковского нефтегазоконденсатного месторождения) / Бондарев В. Л., Миротворский М. Ю., Зверева В. П., Облеков Г. И., Шайдуллин Р. М., Гудзенко В. Т. // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2008. – № 5. – С. 22–34.

21. Брадучан Ю. В. Баженовский горизонт Западной Сибири (стратиграфия, палеогеография, экосистема, нефтеносность). (В. С. Вышемирский, Ред.) / Ю. В. Брадучан, А. В. Гольберт, Ф. Г. Гулари и др. – 1986.
22. Бро Е. Г. Нефтегазоносные комплексы в палеозойских и мезозойских отложениях на шельфе Баренцева моря / Бро Е. Г. // Нефтегазоносность Баренцево-Карского шельфа. – 1992. – С. 17–37.
23. Бруевич С. В. Биогенные элементы в грунтовых растворах Северного, Среднего и Южного Каспия / Бруевич С. В., Виноградова Е. Г. // Доклады Академии Наук СССР. – 1946. – Т. 5. – № 54. – С. 423–426.
24. Будников А. А. Применение пассивного акустического метода для детектирования и оценки потоков мелководных пузырьковых газовыделений / Будников А. А., Малахова Т. В., Иванова И. Н., Линченко Е. В. // Вестник Московского университета. Серия 3: Физика. Астрономия. – 2019. – № 6. – С. 107–113.
25. Будников А. А. Мониторинг пузырьковых метановых газовыделений и гидрологических параметров в бухте Ласпи (Крым) / Будников А. А., Иванова И. Н., Хурчак А. И., Малахова Т. В. // Вестник Московского университета. Серия 3: Физика. Астрономия. – 2023. – Т. 78. – № 4. – С. 144–150.
26. Буякайте М. И. Крупнейший изолированный бассейн палеозоя: C-O-S- и Rb-Sr-изотопная систематика терригенно-сульфатно-карбонатных отложений верхоленской свиты, средний-верхний кембрий Сибирской платформы / Буякайте М. И., Колесникова А. А., Покровский Б. Г., Петров О. Л. // XXII симпозиум по геохимии изотопов – Москва : Акварель, 2019. – С. 70–78.
27. Валяев Б. М. Дегазация Земли и генезис углеводородных флюидов и месторождений / Валяев Б. М. // Углеводородная дегазация Земли, геотектоника и происхождение нефти и газа. – Москва : ГЕОС, 2011. – С. 10–32.
28. Васильев А. М. Скелетная биогеохимия моллюсков / А. М. Васильев. – Харьков : Экограф, 2003.
29. Вассоевич Н. Б. Условия образования шлифа / Н. Б. Вассоевич. – Ленинград : Гостоптехиздат, 1951.
30. Вассоевич Н. Б. Горючие ископаемые: проблемы геологии и геохимии нафтидов и битуминозных пород / Вассоевич Н. Б., Неручев С. Г., Лопатин Н. В. // О шкале катагенеза в связи с нефтегазообразованием. – Москва, 1976. – С. 47–62.
31. Ветошкина О. С. Изотопы углерода и кислорода в раковинах нуммулитид и известняках переходного ипрско-лютетского интервала Бахчисарайского разреза (Крым) / Ветошкина О. С., Закревская Е. Ю. // Палеогеографическая интерпретация. Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. – 2011. – № 8. – С. 6–12.

32. Воронина А. А. Палеогеновая система / Воронина А. А. // Геологическое строение Качинского поднятия Горного Крыма. Стратиграфия кайнозоя, магматические, метаморфические и метасоматические образования / под ред. В. С. Милеева, О. А. Мазаровича. – Москва : Московский университет, 1989. – С. 4–35.
33. Вялов О. С. Бахчисарайский разрез палеогена. II. Основные обнажения эоцена и олигоцена / Вялов О. С. // Геология и геохимия горючих ископаемых. – 1975. – № 48. – С. 93–102.
34. Габдуллин Р. Р. Литолого-стратиграфическая характеристика апт-сеноманских отложений Абхазской зоны Западного Кавказа / Габдуллин Р. Р., Копаевич Л. Ф., Щербинина Е. А., Зеркаль О. В., Самарин Е. Н., Яковишина Е. В., Козлова Г. К. // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. – 2012. – № 4. – С. 12–25.
35. Гаврилов Ю. О. О геохимических, биохимических и биотических следствиях эвстатических колебаний / Гаврилов Ю. О., Копаевич Л. Ф. // Стратиграфия. Геологическая корреляция. – 1996. – № 4. – С. 3–14.
36. Гаврилов Ю. О. Позднесеноманское палеоэкологическое событие ОАЕ 2 в восточно-кавказском бассейне Северного Перитетиса / Гаврилов Ю. О., Щербинина Е. А., Голованова О. В., Покровский Б. Г. // Литология и полезные ископаемые. – 2013. – № 6. – С. 522–551.
37. Гаврилов Ю. О. Позднесеноманское аноксическое событие (ОАЕ2) в разрезе Аймаки Горного Дагестана / Гаврилов Ю. О., Щербинина Е. А., Голованова (Давыдова) О. В., Покровский Б. Г. // Бюллетень Московского общества испытателей природы. Отдел геологический. – 2009. – Т. 84. – № 2. – С. 94–108.
38. Галимов Э. М. Изотопы углерода в нефтегазовой геологии / Э. М. Галимов. – Москва : Недра, 1973.
39. Галимов Э. М. Природа биологического фракционирования изотопов / Э. М. Галимов. – Москва : Наука, 1981. – 247 с.
40. Галимов Э. М. Геохимия стабильных изотопов углерода / Э. М. Галимов. – Москва : Недра, 1986.
41. Гожик П. Ф. Геолого-структурно-термоатмогеохимическое обоснование нефтегазоносности Азово-Черноморской акватории / П. Ф. Гожик, И. Д. Багрий, З. Я.
42. Горбач Л. П. Стратиграфия и фауна моллюсков раннего палеоцена Крыма / Л. П. Горбач. – Москва : Недра, 1972.
43. Войцицкий. – Киев : Логос, 2010.
44. Гончаров И. В. Геохимия нефтей Западной Сибири / И. В. Гончаров. – Москва : Недра, 1987.

45. Гончаров И. В. Нефтематеринские породы и нефти восточной части Западной Сибири / Гончаров И. В., Обласов Н. В., Самойленко В. В., Фадеева С. В., Кринин В. А., Волков В. А. // Нефтяное хозяйство. – 2010. – Т.8. – С. 24-28.
46. Гончаров И. В. Генетические типы и природа флюидов углеводородных залежей юго-востока Западной Сибири / Гончаров И. В., Обласов Н. В., Сметанин А. В., Самойленко В. В., Фадеева С. В., Журова Е. Л. // Нефтяное хозяйство. – 2012. – Т. 11. – С. 8–13.
47. Гончаров И. В. Роль различных видов миграции углеводородов в формировании залежей нефти и газа в Западной Сибири (на основе геохимических данных) / Гончаров И. В., Фадеева С. В., Самойленко В. В., Обласов Н. В., Веклич М. А. // Нефтяное хозяйство. – 2016. – Т. 4. – С. 12–17.
48. Гончаров И. В. Природа углеводородных флюидов месторождений севера Западной Сибири (геохимический аспект) / Гончаров И. В., Веклич М. А., Обласов Н. В., Самойленко В. В., Фадеева С. В., Кашапов Р. С., Смирнова Н. А. // Геохимия. – 2023. – Т. 68. – № 2. – С. 115-138.
49. Горбач Л. П. Раннепалеоценовая известковая кора Горного Крыма / Горбач Л. П., Шехоткин В. В. // Доклады АН СССР. – 1982. – Т. 286. – № 1. – С. 137-141.
50. Григорьев Н. К. Некоторые результаты определения изотопного состава углерода нефтей, газов, конденсатов и рассеянного органического вещества Западной Сибири / Григорьев Н. К., Ефремов В. М., Кокунов В. Л., Кумыков В. Х., Конторович А. Э. // Вопросы геологии и освоения нефтяных и газовых месторождений Томской области. – 1971. – С. 9-15.
51. Гулари Ф. Г. Условия формирования и методика поиска залежей нефти в аргиллитах баженовской свиты / Ф. Г. Гулари, Э. Ю. Вайц, В. Н. Меленевский, и др. – Москва : Недра, 1988.
52. Гулари Ф.Г., Будников И.В., Девятов В.П., Еханин А.Е., Казаков А.М., Москвин В.И. Стратиграфия и палеогеография ранней и средней юры Западно-Сибирской плиты // Региональная стратиграфия нефтегазоносных районов Сибири. Новосибирск, СНИИГГиМС, 1988, с. 60—75.
53. Дворецкий П. И. Изотопный состав природных газов севера Западной Сибири (изд. Серия «Геология и разведка газовых и газоконденсатных месторождений» / П. И. Дворецкий, В. С. Гончаров, А. Д. Есиков, Г. И. Теплинский. – Москва : ИРЦ Газпром, 2000.
54. Дистанова Л. Р. Геохимия органического вещества эоценовых отложений (на примере кумской свиты Крымско-Кавказского региона / Дистанова Л. Р. Диссертация // Москва. – 2007.

55. Егоров В. Н. Метановые сипы в Черном море: средообразующая и экологическая роль / В. Н. Егоров, Ю. Г. Артемов, С. Б. Гулин. – Севастополь : НПЦ «ЭКОСИ-Гидрофизика», 2011.
56. Закревская Е. Ю. Ассилины, оперкулины и раникоталии Крыма и их биостратиграфическое значение / Е. Ю. Закревская. – Москва : Наука, 1993.
57. Закревская Е. Ю. Стратиграфическое распространение крупных фораминифер в палеогене северо-восточного Перитетиса / Закревская Е. Ю. // Стратиграфия. Геологическая корреляция. – 2005. – Т. 13. – № 1. – С. 66-86.
58. Закревская Е. Ю. Крупные фораминиферы палеогена Северо-Восточного Перитетиса: систематика, зональная стратиграфия и палеобиогеография / Е. Ю. Закревская. Диссертация – 2011.
59. Захаров В. А. Условия формирования волжско-берриасской высокоуглеродистой баженовской свиты Западной Сибири по данным палеоэкологии / Захаров В. А. // Эволюция биосферы и биоразнообразия. – 2006. – С. 552-568.
60. Зорин Ю. А. Механизм развития системы островная дуга–задуговой бассейн и геодинамика Саяно-Байкальской складчатой области в позднем рифее-раннем палеозое / Зорин Ю. А., Скляр Е. В., Беличенко В. Г., Мазукабзов А. М. // Геология и геофизика. – 2009. – Т. 50. – № 3. – С. 209-226.
61. Зубаков В. А. Глобальные климатические события неогена / В. А. Зубаков. – Ленинград : Гидрометеиздат, 1990.
62. Иванов А. И. Докембрий Патомского нагорья / А. И. Иванов, В. Р. Лившиц, О. В. Перевалов, и др. – Москва : Недра, 1995.
63. Иванов М. В. Биогеохимия цикла углерода в районе метановых газовыделений Черного моря / Иванов М. В., Поликарпов Г. Г., Леин А. Ю., Гальченко В. Ф., Егоров В. Н., Гулин С. Б., Купцов В. И. // Доклады Академии Наук СССР. – 1991. – Т. 5. – № 320. – С. 1235-1240.
64. Иванова И. Н. Автоматизированный метод расчета объемов газовой разгрузки мелководных метановых сипов по данным пассивной акустики / Иванова И. Н., Будников А. А., Малахова Т. В., Якимычев Ю. А. // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2021. – Т. 2. – № 85. – С. 289-293.
65. Казанцев Ю. В. Тектоника Крыма / Ю. В. Казанцев. – Москва : Наука, 1982.
66. Калмыков Г. А. Строение баженовского нефтегазоносного комплекса как основа прогноза дифференцированной нефтепродуктивности / Г. А. Калмыков. Диссертация – Москва, 2016.
67. Карпова Е. В. Гидротермально-метасоматические системы как важнейший фактор формирования элементов нефтегазоносного комплекса в баженовско-абалакских

отложениях / Карпова Е. В., Хотылев А. О., Мануилова Е. А., Майоров А. А., Краснова Е. А., Хотылев О. В., Калмыков А. Г. // Георесурсы. – 2021. – Т. 23. – № 2. – С. 142-151.

68. Катченков С. М. О возможности использования изотопного состава углерода битумоидов и органического вещества осадочных пород для выявления газопроизводящих свит / Катченков С. М. // Доклады Академии наук БССР. – 1970. – Т. 14. – № 9.

69. Киреев Г. И. Комплексная обработка материалов бурения скважин Баренцевоморского региона (скважины No 1-Адмиралтейская, No 1-Крестовая, No 1-Арктическая, No 1-Ферсмановская) (Государственный контракт No01/12/70-5 от 18 июня 2008 г.) (в 5 книгах) / Г. И. Киреев, М. Н. Руденко, И. А. Шахова. – 2009.

70. Кирюхина Н. М. Нефтегазогенерационный потенциал юрских отложений Баренцевоморского нефтегазоносного бассейна / Кирюхина Н. М., Кирюхина Т. А. // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. – 2013. – № 4. – С. 28–35.

71. Кленова М. В. Геологическое строение подводного склона Каспийского моря / М. В. Кленова, В. Ф. Соловьёв, И. А. Алексина, и др. – Москва : Издательство Академии Наук СССР, 1962.

72. Кодина Л. А. Формирование изотопного состава углерода органического вещества гумусового и сапропелевого типов в морских отложениях / Л. А. Кодина, Э. М. Галимов // Геохимия. – 1984. – № 11. – С. 1742-1756.

73. Козлова Е. В. Нефтегазоматеринский потенциал отложений глубоководных бассейнов в зонах развития подводного грязевого вулканизма / Е. В. Козлова. Диссертация – Москва, 2003.

74. Колесникова Т. О. Эволюция и условия формирования нефтегазоносности Баренцевоморского и Северо-Карского осадочных бассейнов / Колесникова Т. О., Мордасова А. В., Суслова А. А., Ступакова А. В., Большакова М. А., Краснова Е. А., Осипов К. О. // Георесурсы. – 2025. – № 2. – С. 93-117.

75. Конторович А. Э. Органическая геохимия мезозойских нефтегазоносных отложений Сибири / А. Э. Конторович, И. Д. Полякова, О. Ф. Стасова, и др. – Москва : Недра, 1974.

76. Конторович А. Э. Геохимические методы количественного прогноза нефтегазоносности / А. Э. Конторович. – Москва : Недра, 1976.

77. Конторович А. Э. Закономерности фракционирования изотопов углерода в седиментах / Конторович А. Э., Богородская Л. И., Голышев С. И. // Геология и геофизика. – 1985. – № 9. – С. 34–42.

78. Конторович А. Э. Изотопный состав углерода рассеянного органического вещества и битумоидов и некоторые спорные вопросы теории образования нефти /

Конторович А. Э., Верховская Н. А., Тимошина И. Д., Фомичев А. С. // Геология и геофизика. – 1986. – № 5. – С. 3–13.

79. Конторович А. Э. Органическая геохимия нефтепроизводящих пород Западной Сибири / Конторович А. Э., Данилова В. П., Костырева Е. А., Меленевский В. Н., Москвин В. И., Фомин А. Н., Махнева Е. Н. // Нефтематеринские формации Западной Сибири: старое и новое видение проблемы. – Новосибирск : СО РАН, НИЦ ОИГГМ, 1999. – С. 10–12.

80. Конторович А. Э. Палеогеография Западно-Сибирского осадочного бассейна в юрском периоде / Конторович А. Э., Конторович В. А., Рыжкова С. В., Шурыгин Б. Н., Вакуленко Л. Г., Гайдебурова Е. А., Данилова В. П. // Геология и геофизика. – 2013. – Т. 54. – № 8. – С. 972–1012.

81. Копаевич Л. Ф. Крымская эоценовая нуммулитовая банка / Копаевич Л. Ф., Лыгина Е. А., Никишин А. М., Яковишина Е. В. // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. – 2008. – № 3. – С. 64–66.

82. Коробков Н. А. О шкале ярусного деления палеогеновых отложений СССР / Коробков Н. А., Солун В. Н. // Вестник Ленинградского университета. – 1964. – Т. 18. – С. 5–15.

83. Коробова Н. И. Особенности состава и строения продуктивных отложений викуловской свиты Красноленинского свода и их влияние на фильтрационно-емкостные свойства / Коробова Н. И., Шевчук Н. С., Карньюшина Е. Е., Сауткин Р. С., Краснова Е. А. // Георесурсы. – 2023. – Т. 25. – № 2. – С. 105–122.

84. Корсаков С. Г. Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1:200 000. Издание второе. Серия Кавказская. Лист L-37-XXVII / С. Г. Корсаков, И. Н. Семенуха, Е. В. Белуженко, и др. – Санкт-Петербург : ВСЕГЕИ, 2004.

85. Корсаков С. Г. Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1:200 000. Издание второе. Серия Кавказская. Лист L-37-XXVII / С. Г. Корсаков, И. Н. Семенуха, Е. В. Белуженко, и др. – Санкт-Петербург : ВСЕГЕИ, 2013.

86. Краснова Е. А. Геологическое строение и палеогеографическая зональность хадумского горизонта Предкавказского региона / Краснова Е. А., Ступакова А. В., Стафеев А. Н., Фадеева Н. П., Яндарбиев Н. Ш., Сулова А. А., Шитова Я. А. // Георесурсы. – 2021. – Т. 23. – № 2. – С. 99–109.

87. Круглякова Р. П. Геолого-геохимическая характеристика естественных проявлений углеводородов в Чёрном море / Круглякова Р. П., Круглякова М. В., Шевцова Н. Т. // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. – 2009. – Т. 1. – № 1. – С. 37–51.

88. Латыпова М. Р. Новые данные об океаническом бескислородном событии (ОАЕ-2) на границе сеномана и турона в разрезе р. Биюк-Карасу (Центральный Крым) /

Латыпова М. Р., Копаевич Л. Ф., Калмыков А. Г., Никишин А. М., Бордунов С. И. // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. – 2019. – № 3. – С. 26–31.

89. Левитан М. А. Геохимия пограничных сеноман-туронских отложений Горного Крыма и Северо-Западного Кавказа / Левитан М. А., Алексеев А. С., Бадулина Н. В., Гирин Ю. П., Копаевич Л. Ф., Кубракова И. В., Чудецкий М. Ю. // Геохимия. – 2010. – Т. 48. – № 6. – С. 570–591.

90. Леин А. Ю. Генезис метана холодных метановых сипов Днепровского каньона в Черном море / Леин А. Ю., Иванов М. В., Пименов Н. В. // Доклады Академии наук. – 2002. – Т. 387. – № 2. – С. 242–244.

91. Лыгина Е. А. Литологическая характеристика и условия формирования датских отложений в районе г. Бурундук–Кая (Центральный Крым) / Лыгина Е. А. // Бюллетень Московского общества испытателей природы. Отдел геологический. – 2009. – Т. 84. – № 6. – С. 17–27.

92. Лыгина Е. А. Нижне-среднеэоценовые отложения Крымского полуострова: фациальные особенности и условия осадконакопления / Лыгина Е. А., Копаевич Л. Ф., Никишин А. М., Шалимов И. В., Яковишина Е. В. // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. – 2010. – № 6. – С. 11–22.

93. Лыгина Е. А. Эоценовые палеосейсмодислокации горы Ак-Кая (Белогорский район, Крым) / Лыгина Е. А., Никишин А. М., Тверитинова Т. Ю., Устинова М. А., Никитин М. Ю., Реентович А. В. // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. – 2019. – № 4. – С. 44–54.

94. Лыгина Е. А. Эоценовая сейсмичность и палеогеография Центрального Крыма / Лыгина Е. А., Правикова Н. В., Чинова Е. Р., Тверитинова Т. Ю., Яковишина Е. В., Никишин А. М., Самарин Е. Н. // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. – 2022. – № 5. – С. 68–77.

95. Лыгина Е. А. Палеогеография становления эоценовой нуммулитовой банки в Юго-Западном Крыму по литологическим и палеонтологическим данным / Лыгина Е. А., Чинова Е. Р., Правикова Н. В., Овчинникова Е. А. // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. – 2023. – № 4. – С. 31–41.

96. Малахова Т. В. Микробные процессы и генезис струйных метановых газовыделений прибрежных районов Крымского полуострова / Малахова Т. В., Канапацкий Т. А., Егоров В. Н., Малахова Л. В., Артемов Ю. Г., Евтушенко Д. Б., Пименов Н. В. // Микробиология. – 2015. – Т. 84. – № 6. – С. 743–752.

97. Малахова Т. В. Биогеохимические характеристики мелководных струйных метановых газовыделений в прибрежных районах Крыма в сравнении с глубоководными сипами Чёрного моря / Малахова Т. В., Егоров В. Н., Малахова Л. В., Артемов Ю. Г., Пименов Н. В. // Морской биологический журнал. – 2020. – Т. 5. – № 4. – С. 37–55.

98. Малахова Т. В. Сезонные и суточные закономерности содержания и потоков метана в эстуарии реки Черная (Крым) / Малахова Т. В., Будников А. А., Иванова И. Н., Мурашова А. И. // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. – 2022. – № 5. – С. 27–39.
99. Малахова Т. В. Мониторинг мелководных сипов у мыса Фиолент (Черное море) / Малахова Т. В., Малахова Л. В., Мурашова А. И., Будников А. А., Иванова И. Н., Краснова Е. А. // Океанология. – 2023. – Т. 63. – № 1. – С. 135–148.
100. Малышев Н. А. Тектоника, эволюция и нефтегазоносность осадочных бассейнов европейского севера России / Н. А. Малышев. – Москва, 2000.
101. Малышев Н. А. Стратиграфическое бурение на севере Карского моря: первый опыт реализации проекта и предварительные результаты / Малышев Н. А., Вержбицкий В. Е., Скарятин М. В., Балагуров М. Д., Илюшин Д. В., Колубакин А. А., Комиссаров Д. К. // Геология и геофизика. – 2023. – Т. 64. – № 3. – С. 46–65.
102. Маринин А. В. Структурные парагенезы Северо-Западного Кавказа / Маринин А. В., Расцветаев Л. М. // Проблемы тектонофизики – 2008. – С. 191–224.
103. Махонина Н. А. Газовые скопления в криолитозоне Заполярного НГКМ / Махонина Н. А., Перлова Е. В., Якушев В. С., Ахмедсафин С. К. // Наука и техника в газовой промышленности. – 2008. – № 1–2. – С. 43–46.
104. Мейсер А. Л. Геологическое строение и перспективы нефтегазоносности Туапсинского прогиба и вала Шатского: дис. ... канд. геол.-минерал. наук / Мейсер А. Л. – Москва, 2010.
105. Мельников П. И. О генерации углеводородов в толщах многолетнемерзлых пород / Мельников П. И., Мельников В. П., Царев В. П. // Известия Академии наук СССР. Серия геологическая. – 1989. – № 2. – С. 118–128.
106. Мельникова Ю. С. Литологические особенности и физические параметры продуктивной толщи хадумской свиты Пелагиадинской площади Ставрополя / Мельникова Ю. С., Бабай В. С. // Геологическое строение и перспективы нефтегазоносности Предкавказья (приложение к 8 номеру журнала Геология нефти). – 1958. – С. 111–127.
107. Митропольский А. К. Техника статистических вычислений / А. К. Митропольский. – Москва : Наука, 1971.
108. Мордасова А. В. Условия формирования и перспективы нефтегазоносности верхнеюрско-нижнемеловых отложений Баренцевоморского шельфа / А. В. Мордасова. – Москва, 2018.
109. Надеждин Д. В. Нефтематеринские свойства майкопских отложений и их роль в нефтегазоносности восточной части Черного моря / Д. В. Надеждин. – Москва, 2011.

110. Найдин Д. П. Фауна туронских отложений междуречья Качи и Бодрака (Крым) и граница сеноман-турон / Найдин Д. П., Алексеев А. С., Копаевич Л. Ф. // Эволюция организмов и биостратиграфия середины мелового периода. – 1981. – С. 22–40.
111. Найдин Д. П. Значение данных океанического бурения для интерпретации обстановки накопления и условий обитания фауны сеномана Горного Крыма / Найдин Д. П., Алексеев А. С. // Эволюция организмов и биостратиграфия середины мелового периода. – 1981. – С. 7–21.
112. Найдин Д. П. Геохимическая характеристика пограничных отложений сеноман-турон Горного Крыма. Статья 1. Литологический состав, содержание органического углерода и некоторых элементов / Найдин Д. П., Кияшко С. И. // Бюллетень МОИП. Отделение геологии. – 1994. – Т. 69. – № 1. – С. 28–42.
113. Найдин Д. П. Разрез палеогена Сувлукая (Крым) / Найдин Д. П., Беньямовский В. Н. // Стратиграфия. Геологическая корреляция. – 1994. – Т. 2. – № 3. – С. 75–86.
114. Немченко-Ровенская А. С. Геолого-геохимические показатели прогноза нефтегазоносности на больших глубинах севера Западной Сибири / Немченко-Ровенская А. С., Рыльков А. В., Хафизов Ф. З., Севастьянов В. С., Коробейник Г. С., Немченко Т. Н. // Недропользование. – 2011. – № 4. – С. 30–35.
115. Нетреба Д. А. Геологическое строение и условия формирования верхнемеловых отложений Северо-Западного Кавказа / Д. А. Нетреба. – Москва : МГУ, 2020.
116. Нечаева О. А. Нефтегазоматеринские породы кайнозоя восточной части акватории Черного моря / Нечаева О. А., Круглякова Р. П. // Геология нефти и газа. – 2008. – № 1. – С. 50–55.
117. Никишин А. М. Геологическая история Бахчисарайского района Крыма (учебное пособие по Крымской практике) / А. М. Никишин, А. С. Алексеев, Е. Ю. Барабошкин и др. – Москва : Московский университет, 2006.
118. Норина Д. А. Строение и нефтегазоматеринский потенциал пермско-триасовых терригенных отложений Баренцевоморского шельфа / Д. А. Норина. – Москва, 2014.
119. Обласов Н. В. Генетические типы нефтей восточной части Крымско-Кавказского региона / Обласов Н. В., Гончаров И. В., Дердуга А. В., Куницына И. В. // Геохимия. – 2020. – Т. 65. – № 11. – С. 1129–1150.
120. Осипов К. О. Источники нефтей Красноленинского месторождения / Осипов К. О., Большакова М. А., Абля Э. А., Краснова Е. А., Сауткин Р. С., Суслова А. А., Тихонова М. С. // Георесурсы. – 2023. – Т. 25. – № 2. – С. 161–182.

121. Официальный сайт Норвежского нефтяного директората [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.npd.no>
122. Поликарпов Г. Г. Явление активного газовыделения из поднятий на свале глубин западной части Черного моря / Поликарпов Г. Г., Егоров В. Н., Нежданов А. А., Гулин С. Б. // Доклады Академии наук УССР. – 1989. – № 12. – С. 13–16.
123. Поляков А. А. Комплексирование методов геологоразведочных работ для решения задач поиска и разведки нефти и газа / Поляков А. А., Ступакова А. В., Малышев Н. А., Сауткин Р. С., Вержбицкий В. Е., Комиссаров Д. К., Осипов С. В. // Георесурсы. – 2023. – Т. 25. – № 4. – С. 240–251.
124. Попов С. В. История Восточного Паратетиса в позднем эоцене – раннем миоцене / Попов С. В., Ахметьев М. А., Запорожец Н. И., Воронина А. А., Столяров А. С. // Стратиграфия. Геологическая корреляция. – 1993. – Т. 1. – № 6. – С. 10–39.
125. Постановления Межведомственного стратиграфического комитета и его постоянных комиссий. Постановления... – Санкт-Петербург : ВСЕГЕИ, 2019.
126. Ревков Н. К. Биоразнообразие зообентоса прибрежной зоны Южного берега Крыма (район бухты Ласпи) / Ревков Н. К., Николаенко Т. В. // Биология моря. – 2002. – Т. 28. – № 3. – С. 170–180.
127. Решение постоянной стратиграфической комиссии МСК по палеогену СССР // Советская геология. – 1963. – Т.4. – С. 145–154.
128. Русанов И. И. Микробная биогеохимия цикла метана глубоководной зоны Чёрного моря / И. И. Русанов. Диссертация – Москва, 2007.
129. Рыжков В. И. Сейсморазведочные работы на худумскую свиту Северо-Кавказской НГП (Гос. контракт № 5/14-ГК от 30.10.2014) / Рыжков В. И. – Москва, 2016.
130. Самсонов Р. О. Оценка углеводородного потенциала Крымского полуострова: состояние и перспективы / Самсонов Р. О., Карпушин М. Ю., Крылов О. В., Сусллова А. А., Колесникова Т. О., Стафеев А. Н., Шитова Я. А. // Георесурсы. – 2023. – Т. 25. – № 2. – С. 64–75.
131. Стафеев А. Н. Палеогеографические предпосылки нефтегазоносности хадумского горизонта (нижний олигоцен) / Стафеев А. Н., Ступакова А. В., Краснова Е. А., Сусллова А. А., Сауткин Р. С., Шитова Я. А., Воронин М. Е. // Георесурсы. – 2023. – Т. 24. – № 2. – С. 89–104.
132. Столяров А. С. Палеогеография Предкавказья, Волго-Дона и Мангышлака / Столяров А. С. // Бюллетень Московского общества испытателей природы. – 1991. – Т. 4. – С. 64–78.

133. Столяров А.С., Ивлева Е.И. Соленовские отложения нижнего олигоцена Предкавказья, Волго-Дона и Южного Мангышлака Сообщ.1. Основные особенности состава и строения // Литология и полезн. ископаемые. 1999. № 3. С. 298-317.
134. Ступакова А. В. Развитие бассейнов Баренцевоморского шельфа и их нефтегазоносность / А. В. Ступакова. Диссертация – Москва, 2001.
135. Ступакова А. В. Моделирование процессов образования углеводородов на территории Южно-Карской впадины / Ступакова А. В., Казанин Г. С., Иванов Г. И., Кирюхина Т. А., Курасов И. А., Мальцев В. В., Ульянов Г. В. // Разведка и охрана недр. – 2014. – № 4. – С. 47–51.
136. Ступакова А. В. Палеогеографические условия в Западно-Сибирском бассейне в титоне – раннем берриасе / Ступакова А. В., Стафеев А. Н., Суслова А. А., Гиляев Р. М. // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. – 2016. – № 6. – С. 10–19.
137. Ступакова А. В. Нефтегазоматеринские толщи Баренцево-Карского шельфа: область распространения и свойства / Ступакова А. В., Большакова М. А., Суслова А. А., Мордасова А. В., Осипов К. О., Ковалевская С. О., Гильмуллина А. А. // Георесурсы. – 2021. – Т. 23. – № 2. – С. 6–25.
138. Ступакова А. В. Палеобассейны. История развития осадочных бассейнов и их нефтегазоносность / А. В. Ступакова, О. В. Бакуев, А. П. Завьялова и др. – Москва : Недра, 2024.
139. Ступакова А. В. Комплексирование разномасштабных данных для поиска и разведки месторождений нефти и газа / Ступакова А. В., Сауткин Р. С., Калмыков Г. А., Коробова Н. И., Большакова М. А., Краснова Е. А., Корзун А. В., Мордасова А. В., Калмыков А. Г. // Георесурсы. – 2025. – Т. 2. – С. 3–4.
140. Суслова А. А. Условия формирования природных резервуаров юрского нефтегазоносного комплекса Баренцевоморского шельфа / А. А. Суслова. – Москва, 2013.
141. Суслова А. А. Сейсмостратиграфический анализ и перспективы нефтегазоносности юрских отложений Баренцевоморского шельфа / Суслова А. А. // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2014. – Т. 9. – № 2. – С. 1–19.
142. Суслова А. А. Характеристики нефтегазоматеринских толщ Баренцево-Карского региона – основа бассейнового анализа и прогноза ресурсов / Суслова А. А., Ступакова А. В., Большакова М. А., Сауткин Р. С., Краснова Е. А., Осипов К. О., Клаусен Т. // Деловой журнал Neftegaz.RU. – 2021. – № 110. – С. 65–71.
143. Суслова А. А. История развития Баренцево-Карского региона в фанерозое для оценки перспектив / Суслова А. А., Мордасова А. В., Гиляев Р. М., Краснова Е. А., Сауткин Р. С., Коробова Н. И., Колесникова Т. О. // Георесурсы. – 2025. – № 2. – С. 74-92.

144. Суслова Э. Ю. Нефтематеринский потенциал юрских и меловых отложений Западного Предкавказья / Э. Ю. Суслова. Диссертация – Москва, 2006.
145. Сурков В.С. Атлас палеотектонических и палеогеологических карт Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции, м-б: 1:5 000 000 / Ред. В.С. Сурков. Новосибирск, СНИИГГиМС, 1995. Электронный ресурс <http://www.geokniga.org/maps/6334>.
146. Тихонова М. С. Изменчивость состава углеводородных соединений в юрских нефтегазоматеринских толщах Каменной вершины Красноленинского свода (Западная Сибирь) / Тихонова М. С., Калмыков А. Г., Иванова Д. А., Видищева О. Н., Хомяčkова И. О., Большакова М. А., Калмыков Г. А. // Георесурсы. – 2021. – Т. 23. – № 2. – С. 158–169.
147. Уилсон Д. Карбонатные фации в геологической истории / Д. Уилсон. – Москва : Недра, 1980.
148. Ульмасвай Ф. С. Изучение скоплений углеводородов полуострова Крым / Ульмасвай Ф. С., Добрынина С. А., Козлов А. В. // Георесурсы. Геоэнергетика. Геополитика. – 2016. – № 1 (13). – С. 12.
149. Фадеева Н. П. Материалы 5-й конференции «Нефтяная геология XXI века» / Фадеева Н. П., Козлова Е. В., Пономарева Е. В. // Ч. 2. Органическое вещество майкопских отложений из прогиба Сорокина. – Москва, 2001. – С. 463–466.
150. Ферронский В. И. Изотопия гидросферы / В. И. Ферронский, В. А. Поляков. – Москва : Наука, 1983.
151. Фомина М. М. Выделение потенциально-продуктивных интервалов / Фомина М. М., Балущкина Н. С., Хотылев О. В., Богатырева И. Ю., Калмыков Г. А., Реуцкая И. О., Алехин А. А. // Георесурсы. – 2021. – Т. 23. – № 2. – С. 132–141.
152. Фор Г. Основы изотопной геологии / Г. Фор; пер. с англ. И. М. Горохова, Ю. А. Шуколюкова. – Москва : Мир, 1989.
153. Фрик М. Г. Геохимия углеводородов нефти в связи с перспективами нефтеносности Прикамья / М. Г. Фрик. – Москва : Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского, 1984.
154. Фурсенко Е. А. Современные представления о геохимии органического вещества и нефтидов мезозойских отложений арктических районов Западной Сибири / Фурсенко Е. А., Бурухина А. И., Ким Г. С., Родченко А. П. // Геохимия. – 2021. – Т. 66. – № 12. – С. 1077–1105.
155. Чепак Г. Н. Особенности нефтегазоносности глинистой толщи олигоцена Восточного Предкавказья / Чепак Г. Н., Шапошников В. М., Нарыжный П. С. // Геология нефти и газа. – 1983. – № 8. – С. 36–40.

156. Шарафутдинов В. Ф. Геологическое строение и закономерности развития майкопских отложений Северо-Восточного Кавказа в связи с нефтегазоносностью / В. Ф. Шарафутдинов. – Москва, 2003.
157. Шварцев С. Л. Генезис и эволюция углекислых минеральных вод месторождения Мухен (Дальний Восток) / С. Л. Шварцев, Н. А. Харитонов, О. Е. Лепокурова, Г. А. Челноков // Геология и геофизика. – 2017. – № 1. – С. 48–59.
158. Шик Н. В. Газовые выделения на дне бухты Ласпи / Шик Н. В. // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. – 2006. – Т. 1. – № 3. – С. 135–136.
159. Шнюков Е. Ф. Минеральные богатства Черного моря / Е. Ф. Шнюков, А. П. Зиборов. – Киев, 2004.
160. Шнюков Е. Ф. Струйные газовыделения дна Черного моря — уникальный средообразующий, экологический и ресурсный феномен / Шнюков Е. Ф., Коболев В. П. // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. – 2013. – Т. 3. – № 33. – С. 134–140.
161. Штеренберг Л. Е. О механизме современного карбонатного оолитообразования / Штеренберг Л. Е., Степанова К. А., Туровский Д. С., Хресталев Ю. П. // Известия Академии наук СССР. Серия геология. – 1975. – Т. 9. – № 1. – С. 113–122.
162. Юдин В. В. О структурной сбалансированности геологических построений в Крыму / Юдин В. В. // Современные проблемы шарьяжно-надвиговой тектоники. – 1997. – С. 130–132.
163. Юдин В. В. Геологическая карта и разрезы Горного, Предгорного Крыма / Юдин В. В. – [место издания не указано], 2009. – Масштаб 1:200 000.
164. Юдович Я. Э. Геохимия черных сланцев / Я. Э. Юдович, М. П. Кетрис. – Ленинград : Наука, 1988.
165. Юдович Я. Э. Соотношения изотопов углерода в стратисфере и биосфере: четыре сценария / Юдович Я. Э., Кетрис М. П. // Геохимия. – 2010. – № 2. – С. 61–76.
166. Яковишина Е. В. Климатические флуктуации и условия седиментации турон-коньякских отложений Северо-Западного Кавказа / Яковишина Е. В., Бордунов С. И., Копаевич Л. Ф., Краснова Е. А., Нетреба Д. А. // Стратиграфия. Геологическая корреляция. – 2022. – Т. 30. – № 3. – С. 41–61.
167. Яковишина Е. В. О границе туронского и коньякского ярусов Северо-Западного Кавказа / Яковишина Е. В., Бордунов С. И., Копаевич Л. Ф., Краснова Е. А., Нетреба Д. А. // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. – 2022. – № 4. – С. 34–43.
168. Якушев В. С. Причины газовых выбросов в мерзлых породах Ямбургского ГКМ / Якушев В. С., Истомин В. А. // Особенности освоения газовых скважин в сложных геокриологических условиях. – 1987. – С. 119–127.

169. Якушев В. С. Природный газ и газовые гидраты в криолитозоне / В. С. Якушев. Диссертация – Москва: ВНИИГАЗ, 2009.
170. Якушев В. С. Признаки наличия регионального газоносного горизонта нового типа на севере Западной Сибири / Якушев В. С., Басниев К. С., Адзынова Ф. А., Грязнова И. В., Воронова В. В. // Нефтяное хозяйство. – 2014. – № 11. – С. 100–101.
171. Якушев В. С. Генетические типы углеводородных газов в многолетнемерзлых толщах / Якушев В. С. // Криосфера Земли. – 2015. – Т. 19. – № 3. – С. 71–76.
172. Яндарбиев Н. Ш. Геология и геохимия хадумской свиты Предкавказья – как потенциального источника «сланцевых» углеводородов / Яндарбиев Н. Ш., Фадеева Н. П., Козлова Е. В., Наумчев Ю. В. // Георесурсы. – 2017. – Т. 19. – С. 208–226.
173. Abels H. Terrestrial carbon isotope excursions and biotic change during Paleogene hyperthermals / Abels H., Clyde W., Gingerich P., Hilgen F., Fricke H., Bowen G., Lourens L. // Nature Geoscience. – 2012. – Vol. 5. – No. 5. – P. 326–329.
174. Abels H. Carbon isotope excursions in paleosol carbonate marking five early Eocene hyperthermals in the Bighorn Basin, Wyoming / Abels H., Lauretano V., Yperen A., Hopman T., Zachos J., Lourens L., Bowen G. // Climate of the Past Discussions. – 2015. – Vol. 11. – No. 3. – P. 1857–1885.
175. Agnini C. An early Eocene carbon cycle perturbation at 52.5 Ma in the Southern Alps: Chronology and biotic response / Agnini C., Macrì P., Backman J., Brinkhuis H., Fornaciari E., Giusberti L., Speranza F. // Paleooceanography and Paleoclimatology. – 2009. – Vol. 24. – P. 2209.
176. Ainsaar L. Middle and Upper Ordovician carbon isotope chemostratigraphy in Baltoscandia: A correlation standard and clues to environmental history / Ainsaar L., Kaljo D., Martma T., Meidla T., Männik P., Nõlvak J., Tinn O. // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. – 2010. – Vol. 294. – No. 3. – P. 189–201.
177. Anderson T. F. Stable isotopes of oxygen and carbon and their application to sedimentologic and paleoenvironmental problems / Anderson T. F., Arthur M. A. // Stable isotopes in sedimentary geology – 1983. – P. 1.1–1.151.
178. Algeo T. J. Sequencing events across the Permian–Triassic boundary, Guryul Ravine (Kashmir, India): The Permian-Triassic Boundary Crisis and Early Triassic Biotic Recovery / Algeo T. J., Hannigan R., Rowe H., Brookfield M., Baud A., Krystyn L., Ellwood B. B. // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. – 2007. – Vol. 252. – No. 1. – P. 328–346.
179. Algeo T. J. The Permian–Triassic boundary at Nhi Tao, Vietnam: Evidence for recurrent influx of sulfidic watermasses to a shallow-marine carbonate platform / Algeo T. J., Ellwood B., Nguyen T. K. T., Rowe H., Maynard J. B. // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. – 2007. – Vol. 252. – No. 1. – P. 304–327.

180. Allen P. A. Sedimentary challenge to Snowball Earth / Allen P. A., Etienne J. L. // *Nature Geoscience*. – 2008. – Vol. 1. – P. 817–825.
181. Arthur M. The Cenomanian-Turonian Oceanic anoxic event 2. Palaeoceanographic controls on organic-matter production and preservation / Arthur M., Schlanger S., Jenkyns H. // *Geological Society Special Publication*. – 1987. – Vol. 26. – P. 401–420.
182. Arthur M. The Cenomanian-Turonian Oceanic anoxic event 2. Palaeoceanographic controls on organic-matter production and preservation / Arthur M., Schlanger S., Jenkyns H. // *Geological Society Special Publication*. – 1987. – Vol. 26. – No. 1. – P. 401–420.
183. Arthur M. Geochemical and climatic effects of increased marine organic carbon burial at the Cenomanian/Turonian boundary / Arthur M., Dean W., Pratt L. // *Nature*. – 1988. – Vol. 335. – P. 714–717.
184. Azmy K. Oxygen and carbon isotopic composition of Silurian brachiopods: Implications for coeval seawater and glaciations / Azmy K., Veizer J., Bassett M. G., Copper P. // *GSA Bulletin*. – 1998. – Vol. 110. – No. 11. – P. 1499–1512.
185. Barclay R. S. Carbon sequestration activated by a volcanic CO₂ pulse during Ocean Anoxic Event 2 / Barclay R. S., McElwain J. C., Sageman B. B. // *Nature Geoscience*. – 2010. – Vol. 3. – No. 3. – P. 205–208.
186. Beinlich A. Instantaneous rock transformations in the deep crust driven by reactive fluid flow / Beinlich A., John T., Vrijmoed J., Tominaga M., Magna T., Podladchikov Y. Y. // *Nature Geoscience*. – 2020. – Vol. 13. – P. 307–311.
187. Bekker A. Carbon isotope record for the onset of the Lomagundi carbon isotope excursion in the Great Lakes area, North America / Bekker A., Karhu J. A., Kaufman A. J. // *Precambrian Research*. – 2006. – Vol. 148. – No. 1–2. – P. 145–180.
188. Berger W. H. The Deep-Sea Record: Major Steps in Cenozoic Ocean Evolution / Berger W. H., Vincent E., Thierstein H. R. // *The Deep Sea Drilling Project: A Decade of Progress* / J. E. Warme et al. (eds.). – SEPM Society for Sedimentary Geology, 1981. – Vol. 32. – P. 489–504.
189. Bergström S. M. First record of the Hirnantian (Upper Ordovician) $\delta^{13}\text{C}$ excursion in the North American Midcontinent and its regional implications / Bergström S. M., Saltzman M. M., Schmitz B. // *Geological Magazine*. – 2006. – Vol. 143. – No. 5. – P. 657–678.
190. Bergström S. M. First documentation of the Ordovician Guttenberg $\delta^{13}\text{C}$ excursion (GICE) in Asia: chemostratigraphy of the Pagoda and Yanwashan formations in southeastern China / Bergström S. M., Xu C., Schmitz B., Young S., Jia-Yu R., Saltzman M. R. // *Geological Magazine*. – 2009. – Vol. 146. – No. 1. – P. 1–11.
191. Bergström S. M. Katian (Upper Ordovician) $\delta^{13}\text{C}$ chemostratigraphy and sequence stratigraphy in the United States and Baltoscandia: A regional comparison / Bergström S. M.,

Young S., Schmitz B. // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. – 2010. – Vol. 296. – No. 3. – P. 217–234.

192. Bernard B. Natural gas seepage in the Gulf of Mexico / Bernard B., Brooks J., Sackett W. // *Earth and Planetary Science Letters*. – 1976. – Vol. 31. – No. 1. – P. 48–54.

193. Bice K. Extreme polar warmth during the Cretaceous greenhouse? Paradox of the late Turonian $\delta^{18}\text{O}$ record at Deep Sea Drilling Project Site 511 / Bice K., Huber B., Norris R. // [Journal or publisher, если есть]. – 2003. – 91–97.

194. Bickert T. Paleoenvironmental changes in the Silurian indicated by stable isotopes in brachiopod shells from Gotland, Sweden / Bickert T., Pätzold J., Samtleben C., Munnecke A. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1997. – Vol. 61. – No. 13. – P. 2717–2730.

195. Bigeleisen J. The Effects of Isotopic Substitution on the rates of Chemical Reactions / Bigeleisen J. // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1952. – Vol. 56. – No. 7. – P. 823–828.

196. Bijl P. Early Palaeogene temperature evolution of the southwest Pacific Ocean / Bijl P., Schouten S., Sluijs A., et al. // *Nature*. – 2009. – Vol. 461. – P. 776–779.

197. Bokhovenly C. Determination of the abundance of carbon and nitrogen isotopes in Dutch coals and natural gas / Bokhovenly C., Theeuwen H. // *Nature*. – 1966. – P. 927–929.

198. Bond D. P. G. The mid-Capitanian (Middle Permian) mass extinction and carbon isotope record of South China / Bond D. P. G., Wignall P. B., Wang W., Izon G., Jiang H.-S., Lai X.-L., Sun Y.-D., Newton R. J., Shao L.-Y., Védérine S., Cope H. // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. – 2010. – Vol. 292. – No. 1. – P. 282–294.

199. Bornemann A. Isotopic evidence for glaciation during the Cretaceous supergreenhouse / Bornemann A., Norris R., Friedrich O., Beckmann B., Schouten S., Sinninghe Damste J., Wagner T. // *Science*. – 2008. – Vol. 319. – No. 5860. – P. 189–192.

200. Bottinga Y. Calculated fractionation factors for carbon and hydrogen isotope exchange in the system calcite CO_2 graphite methane hydrogen and water vapour / Bottinga Y. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1969. – Vol. 33. – No. 1. – P. 49–64.

201. Brand U. Chemical diagenesis of a multicomponent carbonate system: 2. Stable isotopes / Brand U., Veizer J. // *Journal of Sedimentary Research*. – 1981. – Vol. 51. – No. 3. – P. 987–997.

202. Brand U. Biochemostratigraphy of the Devonian–Carboniferous boundary global stratotype section and point, Griotte Formation, La Serre, Montagne Noire, France / Brand U., Legrand-Blain M., Streel M. // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. – 2004. – Vol. 205. – No. 3. – P. 337–357.

203. Brenchley P. J. Bathymetric and isotopic evidence for a short-lived Late Ordovician glaciation in a greenhouse period / Brenchley P. J., Marshall J. D., Carden G. A. F., Robertson D.

B. R., Long D. G. F., Meidla T., Hints L., Anderson T. F. // *Geology*. – 1994. – Vol. 22. – No. 4. – P. 295–298.

204. Buggisch W. Carbon isotope record of Late Cambrian to Early Ordovician carbonates of the Argentine Precordillera / Buggisch W., Keller M., Lehnert O. // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. – 2003. – Vol. 195. – No. 3. – P. 357–373.

205. Buggisch W. Carbon isotope stratigraphy of the Devonian of Central and Southern Europe: Evolution of the System Earth in the Late Palaeozoic: Clues from Sedimentary Geochemistry / Buggisch W., Joachimski M. M. // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. – 2006. – Vol. 240. – No. 1. – P. 68–88.

206. Buick R. Stable isotopic compositions of carbonates from the Mesoproterozoic Bangemall Group, northwestern Australia / Buick R., Des Marais D., Knoll A. // *Chemical Geology*. – 1995. – Vol. 123. – P. 153–171.

207. Byakov Y. A. International conference on petroleum geology and hydrocarbon potential of the Black and Caspian sea / Byakov Y. A., Kruglyakova R. P., Kruglyakova M. V. // *Gas hydrates of the Black Sea sediment section*. – Baku, 2002. – P. 414–416.

208. Cedeño A. Upper Jurassic to Lower Cretaceous source rocks in the Norwegian Barents Sea, part I: Organic geochemical, petrographic, and paleogeographic investigations / Cedeño A., Ohm S., Escalona A., Marín D., Olausson S., Demchuk T. // *Marine and Petroleum Geology*. – 2021. – Vol. 134. – No. 70. – P. 105342.

209. Chilingarian G. Dependence on temperature of Ca/Mg ratio of skeletal structures of organisms and direct chemical precipitates out of sea water / Chilingarian G. // *Bulletin of the Southern California Academy of Sciences*. – 1962. – Vol. 61. – P. 45–60.

210. Chung H. Origin of gaseous hydrocarbons in subsurface environments: Theoretical considerations of carbon isotope distribution / Chung H., Gormly J., Squires R. // *Chemical Geology*. – 1988. – Vol. 71. – P. 97–104.

211. Chung H. M. Carbon isotope geochemistry of Paleozoic oils from Big Horn Basin / Chung H. M., Brand S. W., Grizzle P. L. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1981. – Vol. 45. – No. 10. – P. 1803–1815.

212. Clayton C. J. Effect of maturity on carbon isotope ratios of oils and condensates / Clayton C. J. // *Organic Geochemistry*. – 1991. – Vol. 17. – No. 6. – P. 887–899.

213. Clayton C. Carbon isotope fractionation during natural gas generation from kerogen / Clayton C. // *Marine and Petroleum Geology*. – 1991. – Vol. 8. – No. 2. – P. 232–240.

214. Clayton R. N. Oxygen Isotope Fractionation between Calcium Carbonate and Water / Clayton R. N. // *The Journal of Chemical Physics*. – 1961. – Vol. 34. – No. 3. – P. 724–726.

215. Condon D. U-Pb ages from the Neoproterozoic Doushantuo Formation, China / Condon D., Zhu M., Bowring S., Wang W., Yang A., Jin Y. // *Science* (New York, N.Y.). – 2005. – Vol. 308. – No. 5718. – P. 95–98.
216. Craig H. Isotopic composition and origin of the Red Sea and Salton Sea geothermal brines / Craig H. // *Science*. – 1966. – Vol. 154. – No. 3756. – P. 1544–1548.
217. Craig H. Deuterium and oxygen-18 variations in the ocean and the marine atmosphere / Craig H., Gordon L. // *Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures*. – 1965. – P. 1–22.
218. Craig, Harmon. The Isotopic Geochemistry of Water and Carbon in Geothermal Areas / Craig, Harmon // *Proceedings of the Spoleto Conference on Nuclear Geology*. – 1963. – P. 17–53.
219. Craig H. Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide / Craig H. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1957. – Vol. 12. – No. 1. – P. 133–149.
220. Cramer B. Orbital climate forcing of $\delta^{13}\text{C}$ excursions in the late Paleocene–early Eocene (Chronos C24n–C25n) / Cramer B., Wright J., Kent D., Aubry M.-P. // *Paleoceanography and Paleoclimatology*. – 2003. – Vol. 18. – No. 4. – P. 21-1–21-25.
221. Cramer B. Ocean overturning since the Late Cretaceous: Inferences from a new benthic foraminiferal isotope compilation / Cramer B., Toggweiler J., Wright J., Katz M., Miller K. // *Paleoceanography and Paleoclimatology*. – 2009. – Vol. 24. – No. 4. – P. 4216.
222. Cramer B. D. Record of the Late Devonian Hangenberg global positive carbon-isotope excursion in an epeiric sea setting: Carbonate production, organic-carbon burial and paleoceanography during the late Famennian / Cramer B. D., Saltzman M., Day J. E., Witzke B. J. // [Journal or publisher, если есть]. – 2008. – P. 103–118.
223. Cramer B. D. Testing the limits of Paleozoic chronostratigraphic correlation via high-resolution (<500 k.y.) integrated conodont, graptolite, and carbon isotope ($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$) biochemostratigraphy across the Llandovery–Wenlock (Silurian) boundary: Is a unified Phanerozoic time scale achievable? / Cramer B. D., Loydell D. K., Samtleben C., Munnecke A., Kaljo D., Männik P., Martma T., Jeppsson L., Kleffner M. A., Barrick J. E., Johnson C. A., Emsbo P., Joachimski M. M., Bickert T., Saltzman M. R. // *GSA Bulletin*. – 2010. – Vol. 122. – No. 9–10. – P. 1700–1716.
224. Cui Y. Slow release of fossil carbon during the Paleocene-Eocene Thermal Maximum / Cui Y., Kump L., Ridgwell A., Charles A., Junium C., Diefendorf A., Harding I. // *Nature Geoscience*. – 2011. – Vol. 4. – No. 7. – P. 481–485.
225. Dando P. Gas seepage from a carbonate-cemented sandstone reef on the Kattegat coast of Denmark / Dando P., O'Hara S., Schuster U., Taylor L., Clayton C., Baylis S., Laier T. // *Marine and Petroleum Geology*. – 1994. – Vol. 11. – No. 2. – P. 182–189.

226. Di P. Temporal variation in natural gas seep rate and influence factors in the Lingtou promontory seep field of the northern South China Sea / Di P., Feng D., Chen D. // *Terrestrial Atmospheric and Oceanic Sciences*. – 2014. – Vol. 25. – No. 5. – P. 665.
227. Dias R. Gas chromatography-pyrolysis-isotope ratio mass spectrometry: A new method for investigating intramolecular isotopic variation in low molecular weight organic acids / Dias R., Freeman K., Franks S. // *Organic Geochemistry*. – 2002. – Vol. 33. – No. 2. – P. 161–168.
228. Dickens G. Dissociation of oceanic methane hydrate as a cause of the carbon isotope excursion at the end of the Paleocene / Dickens G., O’Niel J., Rea D., Owen R. // *Paleoceanography and Paleoclimatology*. – 1995. – Vol. 10. – No. 6. – P. 965–971.
229. Dimitrov L. Contribution to atmospheric methane by natural gas seepages on the Bulgarian continental shelf / Dimitrov L. // *Continental Shelf Research*. – 2002. – Vol. 22. – No. 16. – P. 2429–2442.
230. Dubicka Z. Foraminifers and stable isotope record of the Dubivtsi chalk (upper Turonian, Western Ukraine): palaeoenvironmental implications / Dubicka Z., Peryt D. // *Geological Quarterly*. – 2012. – Vol. 56. – No. 1. – P. 199–214.
231. Epstein S. Variations of ^{18}O content of waters from natural sources / Epstein S., Mayeda T. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1953. – Vol. 4. – No. 5. – P. 213–224.
232. Erbacher J. Stable carbon isotope stratigraphy across Oceanic Anoxic Event 2 of Demerara Rise, western tropical Atlantic / Erbacher J., Friedrich O., Wilson P., Birch H., Mutterlose J. // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. – 2005. – Vol. 6. – No. 6. – P. 1–9.
233. Espitalie J. La pyrolyse rock-eval et ses applications / Espitalie J., Roo G., Marquis F. // *Revue de l’Institut Français du Pétrole*. – 1986. – Vol. 41. – No. 1. – P. 73–89.
234. Etiope G. Methane and hydrogen sulfide seepage in the northwest Peloponnesus petroliferous basin (Greece): Origin and geohazard / Etiope G., Papatheodorou G., Christodoulou D., Ferentinos G., Sokos E., Favali P. // *AAPG Bulletin*. – 2006. – Vol. 90. – No. 5. – P. 701–713.
235. Etiope G. A thermogenic hydrocarbon seep in shallow Adriatic Sea (Italy): Gas origin, sediment contamination and benthic foraminifera / Etiope G., Panieri G., Fattorini D., Regoli F., Vannoli P., Italiano F., Carmisciano C. // *Marine and Petroleum Geology*. – 2014. – Vol. 57. – P. 283–293.
236. Etiope G. Natural gas seepage. The Earth’s hydrocarbon degassing / G. Etiope. – Switzerland : Springer, 2015.
237. Evans D. Eocene greenhouse climate revealed by coupled clumped isotope-Mg/Ca thermometry / Evans D., Sagoo N., Renema W., Cotton L., Müller W., Todd J., Affek H. // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2018. – Vol. 115. – P. 1174–1179.

238. Ferrara G. C. La composizione isotopica della vapore di alcuni soffioni di Larderello e della'acqua di alcune sorgenti e moffete della Toscana / Ferrara G. C., Gonfiantini R., Panichi G. // *Atti della Società toscana di scienze naturali*. – 1965. – Vol. 15. – P. 113–140.
239. Fike D. A. Oxidation of the Ediacaran ocean / Fike D. A., Grotzinger J. P., Pratt L. M., Summons R. E. // *Nature*. – 2006. – Vol. 444. – No. 7120. – P. 744–747.
240. Finney S. C. Late Ordovician mass extinction: A new perspective from stratigraphic sections in central Nevada / Finney S. C., Berry W. B. N., Cooper J. D., Ripperdan R. L., Sweet W. C., Jacobson S. R., Soufiane A., Achab A., Noble P. J. // *Geology*. – 1999. – Vol. 27. – No. 3. – P. 215–218.
241. Fisher J. Stable isotope analysis of the Cenomanian–Turonian (Late Cretaceous) Oceanic Anoxic Event in the Crimea / Fisher J., Price G., Hart M., Leng M. // *Cretaceous Research*. – 2005. – Vol. 26. – No. 6. – P. 853–863.
242. Flügel E. *Microfacies of Carbonate Rocks: Analysis, Interpretation and Application* / E. Flügel. – 2nd ed. – Berlin : Springer-Verlag, 2010.
243. Francis D. Historic Oil Exploration in the East Coast Basin, Part 1: 1874 to 1932 / Francis D. // *Petroleum Exploration in New Zealand News*. – 1993. – Vol. 38. – P. 21–27.
244. Frank T. D. Changes in organic matter production and accumulation as a mechanism for isotopic evolution in the Mesoproterozoic ocean / Frank T. D., Kah L. C., Lyons T. W. // *Geological Magazine*. – 2003. – Vol. 140. – No. 4. – P. 397–420.
245. Franks S. Carbon isotopic composition of organic acids in oil field waters / Franks S., Dias R., Freeman K., Boles J., Holbal A., Fincannon A., Jordanl E. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2001. – Vol. 65. – P. 1301–1310.
246. Gale A. Turonian correlation and sequence stratigraphy of the Chalk in southern England / Gale A. // *Geological Society Special Publication*. – 1996. – Vol. 103. – P. 177–195.
247. Galeotti S. Orbital chronology of Early Eocene hyperthermals from the Contessa Road section, central Italy / Galeotti S., Krishnan S., Pagani M., Lanci L., Gaudio A., Zachos J., Lourens L. // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2010. – Vol. 290. – No. 1. – P. 192–200.
248. Galfetti T. Late Early Triassic climate change: Insights from carbonate carbon isotopes, sedimentary evolution and ammonoid paleobiogeography / Galfetti T., Bucher H., Brayard A., Hochuli P. A., Weissert H., Guodun K., Atudorei V., Guex J. // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. – 2007. – Vol. 243. – No. 3. – P. 394–411.
249. Galimov E. M. Isotope organic geochemistry: Stable Isotopes in Biogeosciences / Galimov E. M. // *Organic Geochemistry*. – 2006. – Vol. 37. – No. 10. – P. 1200–1262.
250. Gallet Y. Magnetostratigraphy of the Moyero River Section (North-Western Siberia): Constraints On Geomagnetic Reversal Frequency During the Early Palaeozoic / Gallet Y., Pavlov V. // *Geophysical Journal International*. – 1996. – Vol. 125. – No. 1. – P. 95–105.

251. Gallet Y. Magnetic reversal frequency and apparent polar path of the Siberian platform in the earliest Paleozoic, inferred from the Khorbusuonka river section (northeastern Siberia) / Gallet Y., Pavlov V. E., Courtillot V. // *Geophysical Journal International*. – 2003. – Vol. 153. – No. 3. – P. 829–840.
252. Gavrilov Y. O. Cretaceous–Paleogene boundary in the sequences of the Northeastern Caucasus, Dagestan: Sedimentology, geochemistry, and biota / Gavrilov Y. O., Shcherbinina E. A., Shchepetova E. V., Golovanova O. V., Pokrovsky B. G. // *Lithology and Mineral Resources*. – 2019. – Vol. 54. – P. 429–446.
253. Gill B. C. Geochemical evidence for widespread euxinia in the Later Cambrian ocean / Gill B. C., Lyons T. W., Young S. A., Kump L. R., Knoll A. H., Saltzman M. R. // *Nature*. – 2011. – Vol. 469. – No. 7328. – P. 80–83.
254. Gladkochub D. P. Cambrian/Ordovician boundary as a milestone in the sedimentation history of the southern Siberian craton: Evidence from U-Pb dating of detrital zircons / Gladkochub D. P., Motova Z. L., Donskaya T. V., Khubanov V. B., Sizov A. V. // *Journal of Asian Earth Sciences*. – 2022. – Vol. X. – No. 8. – P. 100–107.
255. Goncharov I. V. Petroleum generation and migration in the southern Tyumen region, Western Siberia Basin, Russia / Goncharov I. V., Samoilenko V. V., Graas G., Trushkov P. V., Oblasov N. V., Fadeeva S. V., Sidorov D. A. // *Organic Geochemistry*. – 2021. – Vol. 152. – P. 104178.
256. Gradstein F. The chronostratigraphic scale / Gradstein F., Ogg J. // *Geologic Time Scale 2020* / F. Gradstein et al. (eds.). – Amsterdam : Elsevier, 2020. – P. 21–32.
257. Grossman E. Oxygen isotope stratigraphy / Grossman E. // *The Geologic Time Scale*. – Boston : Elsevier, 2012. – P. 181–206.
258. Grossman E. Applying Oxygen Isotope Paleothermometry in Deep Time / Grossman E. // *Reconstructing Earth's Deep-Time Climate: The State of the Art in 2012*. – 2012. – Vol. 18. – [указать страницы].
259. Grossman E. Oxygen Isotope Stratigraphy / Grossman E., Joachimski M. // [Название сборника или журнала, если есть]. – 2020. – P. 279–307.
260. Grotzinger J. P. Biostratigraphic and Geochronologic Constraints on Early Animal Evolution / Grotzinger J. P., Bowring S. A., Saylor B. Z., Kaufman A. J. // *Science*. – 1995. – Vol. 270. – No. 5236. – P. 598–604.
261. Grotzinger J. P. Enigmatic origin of the largest-known carbon isotope excursion in Earth's history / Grotzinger J. P., Fike D. A., Fischer W. W. // *Nature Geoscience*. – 2011. – Vol. 4. – No. 5. – P. 285–292.

262. Grundvåg S.-A. Sedimentology of the Lower Cretaceous at Kikutodden and Keilhaufjellet, southern Spitsbergen: implications for an onshore–offshore link / Grundvåg S.-A., Olaussen S. // *Polar Research*. – 2017. – Vol. 36. – No. 1. – P. 1302124.
263. Halverson G. Toward a Neoproterozoic composite carbon-isotope record / Halverson G., Hoffman P., Schrag D., Maloof A., Rice A. // *Geological Society of America Bulletin*. – 2005. – Vol. 117. – No. 9. – P. 1181–1207.
264. Halverson G. P. Evolution of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ composition of Neoproterozoic seawater: Neoproterozoic to Paleozoic Ocean Chemistry / Halverson G. P., Dudás F. Ö., Maloof A. C., Bowring S. A. // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. – 2007. – Vol. 256. – No. 3. – P. 103–129.
265. Haq B. Chronology of Fluctuating Sea Levels Since the Triassic / Haq B., Hardenbol J., Vail P. // *Science*. – 1987. – Vol. 235. – P. 1156–1167.
266. Haq B. Anatomy of a eustatic event during the Turonian (Late Cretaceous) / Haq B., Huber B. // *Science China Earth Sciences*. – 2017. – Vol. 60. – No. 1. – P. 20–29.
267. Hay W. Experimenting on a Small Planet: A History of Scientific Discoveries, a Future of Climate Change and Global Warming. 2nd ed. / W. Hay. – 2016.
268. Hayes J. The abundance of ^{13}C in marine organic matter and isotopic fractionation in the global biogeochemical cycle of carbon during the past 800 Ma / Hayes J., Strauss H., Kaufman A. // *Chemical Geology*. – 1999. – Vol. 161. – No. 1. – P. 103–125.
269. Harland W. A Geologic time scale 1989 / Harland W. – Cambridge, New York : Cambridge University Press, 1990. – xvi, 263 p.
270. Hermoso M. Global and local forcing of Early Toarcian seawater chemistry: A comparative study of different paleoceanographic settings (Paris and Lusitanian basins) / Hermoso M., Minoletti F., Callonnec L. L., Jenkyns H. C., Hesselbo S. P., Rickaby R. E. M., Renard M., Rafélis M. de, Emmanuel L. // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. – 2009. – Vol. 24. – No. 4. – [указать страницы].
271. Hesselbo S. P. Massive dissociation of gas hydrate during a Jurassic oceanic anoxic event / Hesselbo S. P., Gröcke D. R., Jenkyns H. C., Bjerrum C. J., Farrimond P., Morgans Bell H. S., Green O. R. // *Nature*. – 2000. – Vol. 406. – No. 6794. – P. 392–395.
272. Hesselbo S. P. Terrestrial and marine extinction at the Triassic-Jurassic boundary synchronized with major carbon-cycle perturbation: A link to initiation of massive volcanism? / Hesselbo S. P., Robinson S. A., Surlyk F., Piasecki S. // *Geology*. – 2002. – Vol. 30. – No. 3. – P. 251.
273. Hesselbo S. P. Carbon-isotope record of the Early Jurassic (Toarcian) Oceanic Anoxic Event from fossil wood and marine carbonate (Lusitanian Basin, Portugal) / Hesselbo S.

P., Jenkyns H. C., Duarte L. V., Oliveira L. C. V. // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2007. – Vol. 253. – No. 3. – P. 455–470.

274. Hathaway J. Methane derived marine carbonate of Pleistocene age / Hathaway J., Degens E. // *Science*. – 1968. – Vol. 165. – P. 690–692.

275. Hitchon B. Geochemistry and origin of formation waters in the western Canada sedimentary basin-I. Stable isotopes of hydrogen and oxygen / Hitchon B., Friedman I. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1969. – Vol. 33. – No. 11. – P. 1321–1349.

276. Hillman J. Gas migration pathways and slope failures in the Danube Fan, Black Sea / Hillman J., Klaucke I., Bialas J., Feldman H., Drexler T., Awwiller D., Badhani S. // *Marine and Petroleum Geology*. – 2018. – Vol. 92. – P. 1069–1084.

277. Hoefs J. The isotopic composition of carbonaceous matter in a metamorphic profile from the Swiss Alps / Hoefs J., Frey M. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1976. – Vol. 40. – No. 8. – P. 945–951.

278. Hoefs J. Variations of Stable Isotope Ratios in Nature / Hoefs J. // *Stable Isotope Geochemistry*. – Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 1997. – P. 65–168.

279. Holland H. D. The oxygenation of the atmosphere and oceans / Holland H. D. // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological Sciences*. – 2006. – Vol. 361. – No. 1470. – P. 903–915.

280. Horacek M. Carbon isotope record of the P/T boundary and the Lower Triassic in the Southern Alps: Evidence for rapid changes in storage of organic carbon / Horacek M., Brandner R., Abart R. // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. – 2007. – Vol. 252. – No. 1. – P. 347–354.

281. Huber B. Middle–Late Cretaceous climate of the southern high latitudes: stable isotopic evidence for minimal equator-to-pole thermal gradients / Huber B., Hodell D., Hamilton C. // *Geological Society of America Bulletin*. – 1995. – Vol. 107. – No. 10. – P. 1164–1191.

282. Huber B. The rise and fall of the Cretaceous Hot Greenhouse climate / Huber B., MacLeod K., Watkins D., Coffin M. // *Global and Planetary Change*. – 2018. – Vol. 167. – P. 1–23.

283. Iglesias J. High-resolution mapping of shallow gas accumulations and gas seeps in San Simón Bay (Ría de Vigo, NW Spain) / Iglesias J., Garcia-Gil S. // *Geo-Marine Letters*. – 2007. – Vol. 27. – P. 103–114.

284. Ivanov M. K. EGS-AGU-EUG Joint Assembly / Ivanov M. K., Stadnitskaya A. N., Weering T., Kreulen R., Blinova V. N., Kozlova E. V., Poludetkina E. N. // *Composition and possible source of hydrocarbon gases in cold seeps of the deep Black Sea*. – Nice, 2003. – P. 12831.

285. Jarvis I. Secular variation in Late Cretaceous carbon isotopes: a new $\delta^{13}\text{C}$ carbonate reference curve for the Cenomanian–Campanian (99.6–70.6 Ma) / Jarvis I., Gale A., Jenkyns H., Pearce M. // *Geological Magazine*. – 2006. – Vol. 143. – No. 5. – P. 561–608.
286. Jenkyns H. Carbon and oxygen-isotope stratigraphy of the English Chalk and Italian Scaglia and its palaeoclimatic significance / Jenkyns H., Gale A., Corfield R. // *Geological Magazine*. – 1994. – Vol. 131. – P. 1–34.
287. Jenkyns H. C. The early Toarcian and Cenomanian–Turonian anoxic events in Europe: comparisons and contrasts / Jenkyns H. C. // *Geologische Rundschau*. – 1985. – Vol. 74. – No. 3. – P. 505–518.
288. Jenkyns H. C. Chemostratigraphy of the Jurassic System: applications, limitations and implications for palaeoceanography / Jenkyns H. C., Jones C. E., Gröcke D. R., Hesselbo S. P., Parkinson D. N. // *Journal of the Geological Society*. – 2002. – Vol. 159. – No. 4. – P. 351–378.
289. Jenkyns H. C. Geochemistry of oceanic anoxic events / Jenkyns H. C. // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. – 2010. – Vol. 11. – No. 3. – P. Q03004.
290. Jeppsson L. High-resolution Late Silurian correlations between Gotland, Sweden, and the Broken River region, NE Australia: Lithologies, conodonts and isotopes / Jeppsson L., Talent J. A., Mawson R., Simpson A. J., Andrew A. S., Calner M., Whitford D. J., Trotter J. A., Sandström O., Caldron H.-J. // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. – 2007. – Vol. 245. – No. 1. – P. 115–137.
291. Jessen G. Methane in shallow cold seeps at Mocha Island off central Chile / Jessen G., Pantoja S., Gutierrez M., Quinones R., González R., Sellanes J., Hinrichs K.-U. // *Continental Shelf Research*. – 2011. – Vol. 31. – No. 1. – P. 574–581.
292. Jin Y. G. Pattern of Marine Mass Extinction Near the Permian-Triassic Boundary in South China / Jin Y. G., Wang Y., Wang W., Shang Q. H., Cao C. Q., Erwin D. H. // *Science*. – 2000. – Vol. 289. – No. 5478. – P. 432–436.
293. Joachimski M. M. Carbon isotope geochemistry of the Frasnian–Famennian transition / Joachimski M. M., Pancost R. D., Freeman K. H., Ostertag-Henning C., Buggisch W. // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. – 2002. – Vol. 181. – No. 1. – P. 91–109.
294. Joachimski M. M. Anoxic events in the late Frasnian—Causes of the Frasnian–Famennian faunal crisis? / Joachimski M. M., Buggisch W. // *Geology*. – 1993. – Vol. 21. – No. 8. – P. 675–678.
295. Joachimski M. M. Comparison of organic and inorganic carbon isotope patterns across the Frasnian–Famennian boundary / Joachimski M. M. // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. – 1997. – Vol. 132. – No. 1. – P. 133–145.

296. Judd A. Gas seepage on an intertidal site: Torry Bay, Firth of Forth, Scotland / Judd A., Sim R., Kingston P., McNally J. // *Continental Shelf Research*. – 2002. – Vol. 22. – No. 16. – P. 2317–2331.
297. Kaiser S. I. Environmental change during the Late Famennian and Early Tournaisian (Late Devonian–Early Carboniferous): implications from stable isotopes and conodont biofacies in southern Europe / Kaiser S. I., Steuber T., Becker R. T. // *Geological Journal*. – 2008. – Vol. 43. – No. 2–3. – P. 241–260.
298. Kaiser S. I. Mass extinctions, climatic and oceanographic changes at the Devonian/Carboniferous boundary / S. I. Kaiser. – 2005. – 156 p.
299. Kaljo D. Implications of Gondwana glaciations in the Baltic late Ordovician and Silurian and a carbon isotopic test of environmental cyclicity / Kaljo D., Martma T., Männik P., Viira V. // *Bulletin de la Société Géologique de France*. – 2003. – Vol. 174. – No. 1. – P. 59–66.
300. Katz M. E. Biological overprint of the geological carbon cycle: Ocean Chemistry over the Phanerozoic and its links to Geological Processes / Katz M. E., Wright J. D., Miller K. G., Cramer B. S., Fennel K., Falkowski P. G. // *Marine Geology*. – 2005. – Vol. 217. – No. 3. – P. 323–338.
301. Kennett J. Abrupt deep-sea warming, palaeoceanographic changes and benthic extinctions at the end of the Palaeocene / Kennett J., Stott L. // *Nature*. – 1991. – Vol. 353. – No. 6341. – P. 225–229.
302. Khozyem H. Organic carbon isotope records of the Paleocene–Eocene thermal maximum event in India provide new insights into mammal origination and migration / Khozyem H., Adatte T., Keller G., Spangenberg J. // *Journal of Asian Earth Sciences*. – 2021. – Vol. 212. – No. 2. – P. 104736.
303. Kim J.-H. Upwarding gas source and postgenetic processes in the shallow sediments from the ARAON Mounds, Chukchi Sea / Kim J.-H., Hachikubo A., Kida M., Minami H., Lee D.-H., Jin Y., Kim S. // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. – 2020. – Vol. 76. – No. 1. – P. 103223.
304. Kim S.-T. Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates / Kim S.-T., O'Neil J. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1997. – Vol. 61. – P. 3461–3475.
305. King C. Ypresian (early Eocene) stratigraphy of the Suvlu-Kaya reference section in the Bakhchisaray area (Crimea) / King C., Iakovleva A. I., Heilmann-Clausen C., Steurbaut E. // *Newsletters on Stratigraphy*. – 2018. – Vol. 51. – No. 2. – P. 167–208.
306. Kinnaman F. Gas flux and carbonate occurrence at a shallow seep of thermogenic natural gas / Kinnaman F., Kimball J., Busso L., Birgel D., Ding H., Hinrichs K.-U., Valentine D. // *Geo-Marine Letters*. – 2010. – Vol. 30. – No. 1. – P. 355–365.

307. Kirtland Turner S. Recovering the true size of an Eocene hyperthermal from the marine sedimentary record / Kirtland Turner S., Ridgwell A. // *Paleoceanography*. – 2013. – Vol. 28. – No. 4. – P. 700–712.
308. Klausen T. Tectonic, provenance and sedimentological controls on reservoir characteristics in the Upper Triassic to Middle Jurassic Realgrunnen Subgroup – Southwest Barents Sea / Klausen T., Müller R., Poyatos-Moré M., Olaussen S., Stueland E. // *Geological Society London Special Publications*. – 2022. – Vol. 495. – No. 1. – P. 35–51.
309. Knoll A. H. The carbon-isotopic composition of Proterozoic carbonates: Riphean successions from northwestern Siberia (Anabar Massif, Turukhansk Uplift) / Knoll A. H., Kaufman A. J., Semikhatov M. A. // *American Journal of Science*. – 1995. – Vol. 295. – No. 7. – P. 823–850.
310. Kopaeovich L. F. Cenomanian–Campanian (Late Cretaceous) planktonic assemblages of the Crimea–Caucasus area: Palaeoceanography, palaeoclimate and sea level changes / Kopaeovich L. F., Vishnevskaya V. S. // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. – 2016. – Vol. 441. – P. 493–515.
311. Kopaeovich L. F. The Cenomanian-Turonian boundary in southwestern Crimea, Ukraine: Foraminifera and palaeogeographic implications / Kopaeovich L. F., Kuzmicheva T. A. // *Österreichische Akademie der Wissenschaften, Schriftenreihe der Erdwissenschaften*. – 2002. – Vol. 15. – P. 129–149.
312. Körber J.-H. Natural oil seepage at Kobuleti Ridge, eastern Black Sea / Körber J.-H., Sahling H., Pape T., Santos Ferreira C., MacDonald I., Bohrmann G. // *Marine and Petroleum Geology*. – 2014. – Vol. 50. – No. 1. – P. 68–82.
313. Korte C. Carbon, sulfur, oxygen and strontium isotope records, organic geochemistry and biostratigraphy across the Permian/Triassic boundary in Abadeh, Iran / Korte C., Kozur H. W., Joachimski M. M., Strauss H., Veizer J., Schwark L. // *International Journal of Earth Sciences*. – 2004. – Vol. 93. – No. 4. – P. 565–581.
314. Korte C. Palaeoenvironmental significance of carbon- and oxygen-isotope stratigraphy of marine Triassic–Jurassic boundary sections in SW Britain / Korte C., Hesselbo S. P., Jenkyns H. C., Rickaby R. E. M., Spötl C. // *Journal of the Geological Society*. – 2009. – Vol. 166. – No. 3. – P. 431–445.
315. Kouchinsky A. Chronology of early Cambrian biomineralization / Kouchinsky A., Bengtson S., Runnegar B., Skovsted C., Steiner M., Vendrasco M. // *Geological Magazine*. – 2012. – Vol. 149. – No. 2. – P. 221–251.
316. Kouchinsky A. The SPICE carbon isotope excursion in Siberia: A combined study of the upper Middle Cambrian–lowermost Ordovician Kulyumbe River section, northwestern Siberian Platform / Kouchinsky A., Bengtson S., Gallet Y., Korovnikov I. V., Pavlov V. E.,

Runnegar B., Shields G., Veizer J., Young E., Ziegler K. // *Geological Magazine*. – 2008. – Vol. 145. – P. 609–622.

317. Kump L. R. Interpreting carbon-isotope excursions: carbonates and organic matter / Kump L. R., Arthur M. A. // *Chemical Geology*. – 1999. – Vol. 161. – No. 1. – P. 181–198.

318. Kvenvolden K. Gaia's breath – Global methane exhalations / Kvenvolden K., Rogers B. // *Marine and Petroleum Geology*. – 2005. – Vol. 22. – No. 4. – P. 579–590.

319. Lanci L. Astronomical tuning of the Cenomanian Scaglia Bianca Formation at Furlo, Italy / Lanci L., Muttoni G., Erba E. // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2010. – Vol. 292. – No. 1. – P. 231–237.

320. Landing E. The Lawsonian Stage – the *Eoconodontus notchpeakensis* (Miller, 1969) FAD and HERB carbon isotope excursion define a globally correlatable terminal Cambrian stage / Landing E., Westrop S., Adrain J. // *Bulletin of Geosciences*. – 2011. – Vol. 86. – No. 3. – P. 621–640.

321. LaPorte D. F. Local and global perspectives on carbon and nitrogen cycling during the Hirnantian glaciation / LaPorte D. F., Holmden C., Patterson W. P., Loxton J. D., Melchin M. J., Mitchell C. E., Finney S. C., Sheets H. D. // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. – 2009. – Vol. 276. – No. 1. – P. 182–195.

322. Lauretano V. Frequency, magnitude and character of hyperthermal events at the onset of the Early Eocene Climatic Optimum / Lauretano V., Littler K., Polling M., Zachos J., Lourens L. // *Climate of the Past*. – 2015. – Vol. 11. – No. 10. – P. 1313–1324.

323. Leith T. Mesozoic hydrocarbon source-rocks of the Arctic region / Leith T., Weiss H., Mørk A., Århus N., Elvebakk G., Embry A., Borisov A. V. // *Norwegian Petroleum Society Special Publications*. – 1993. – Vol. 2. – P. 1–25.

324. Li D. High-resolution C-isotope chemostratigraphy of the uppermost Cambrian stage (Stage 10) in South China: implications for defining the base of Stage 10 and palaeoenvironmental change / Li D., Zhang X., Chen K., Zhang G., Chen X., Huang W., Shen Y. // *Geological Magazine*. – 2017. – Vol. 154. – No. 6. – P. 1232–1243.

325. Lister C. On the thermal balance of a mid-ocean ridge / Lister C. // *Geophysical Journal of the Royal Astronomical Society*. – 1972. – Vol. 26. – No. 5. – P. 515–535.

326. Littler K. A high-resolution benthic stable-isotope record for the South Atlantic: implications for orbital scale changes in Late Paleocene–Early Eocene climate and circulation / Littler K., Zachos J., Kersey A., Röhl U. // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2014. – Vol. 401. – P. 18–30.

327. Lourens L. Astronomical pacing of late Palaeocene to early Eocene global warming events / Lourens L., Sluijs A., Kroon D., Zachos J., Thomas E., Röhl U., Raffi I. // *Nature*. – 2005. – Vol. 435. – No. 7045. – P. 1083–1087.

328. Malakhova T. V. Passive acoustic monitoring for seabed bubble flows: Case of shallow methane seeps at Laspi Bay (Black Sea) / Malakhova T. V., Budnikov A. A., Ivanova T. K., Khurchak A. I., Krasnova E. A. // *Journal of the Acoustical Society of America*. – 2024. – Vol. 156. – No. 6. – P. 4202–4216.
329. Marin D. Sequence stratigraphy and lateral variability of Lower Cretaceous clinoforms in the southwestern Barents Sea / Marin D., Escalona A., Śliwińska K., Nøhr-Hansen H., Mordasova A. V. // *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*. – 2017. – Vol. 101. – No. 9. – P. 1487–1517.
330. Marshall J. D. Global carbon isotopic events associated with mass extinction and glaciation in the late Ordovician / Marshall J. D., Brenchley P. J., Mason P., Wolff G. A., Astini R. A., Hints L., Meidla T. // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. – 1997. – Vol. 132. – No. 1. – P. 195–210.
331. Matsumoto R. Vuggy carbonate crust formed by hydrocarbon seepage on the continental shelf of Baffin Island, northeast Canada / Matsumoto R. // *Geochemical Journal*. – 1990. – Vol. 24. – No. 1. – P. 143–158.
332. Matsumoto R. Occurrence and exploration of gas hydrate in the marginal seas and continental margin of the Asia and Oceania region / Matsumoto R., Ryu B.-J., Lee S.-R., Lin S., Wu S., Sain K., Riedel M. // *Marine and Petroleum Geology*. – 2011. – Vol. 28. – P. 1751–1767.
333. Mazzini A. Methane-related authigenic carbonates from the Black Sea: Geochemical characterisation and relation to seeping fluids / Mazzini A., Ivanov M. K., Parnell J., Stadnitskaia A. I., Cronin B., Poludetkina E. N., Weering T. // *Marine Geology*. – 2004. – Vol. 212. – No. 1. – P. 153–181.
334. McArthur J. M. Basinal restriction, black shales, Re-Os dating, and the Early Toarcian (Jurassic) oceanic anoxic event / McArthur J. M., Algeo T. J., Schootbrugge B. van de, Li Q., Howarth R. J. // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. – 2008. – Vol. 23. – No. 4. – [указать страницы].
335. McCrea J. On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale / McCrea J. // *The Journal of Chemical Physics*. – 1950. – Vol. 18. – P. 849–857.
336. McKinney C. R. Improvements in Mass Spectrometers for the Measurement of Small Differences in Isotope Abundance Ratios / McKinney C. R., McCrea J. M., Epstein S., Allen H. A., Urey H. C. // *Review of Scientific Instruments*. – 1950. – Vol. 21. – No. 8. – P. 724–730.
337. Melezhik V. A. Temporal constraints on the Paleoproterozoic Lomagundi-Jatuli carbon isotopic event / Melezhik V. A., Huhma H., Condon D. J., Fallick A. E., Whitehouse M. J. // *Geology*. – 2007. – Vol. 35. – P. 655.

338. Milkov A. V. Revised genetic diagrams for natural gases based on a global dataset of >20,000 samples / Milkov A. V., Etiope G. // *Organic Geochemistry*. – 2018. – Vol. 125. – No. 1. – P. 109–120.
339. Miller J. Proposed stratotype for the base of the highest Cambrian stage at the first appearance datum of *Cordylodus andresi*, Lawson Cove section / Miller J., Ethington R., Evans K., et al. // *Palaeoworld*. – 2006. – Vol. 15. – 595–620.
340. Miller J. The conodont *Iapetognathus* and its value for defining the base of the Ordovician System / Miller J., Repetski J., Nicoll R., Nowlan G., Ethington R. // *GFF*. – 2014. – Vol. 136. – P. 226–228.
341. Miller K. Tertiary oxygen isotope synthesis, sea level history, and continental margin erosion / Miller K., Fairbanks R., Mountain G. // *Paleoceanography*. – 1987. – Vol. 2. – P. 1–19.
342. Miller K. Oligocene to Miocene carbon isotope cycles and abyssal circulation changes / Miller K., Fairbanks R. // *The Carbon Cycle and Atmospheric CO₂: Natural variations from Archean to Present* / B. E. Sundquist, W. Broecker (eds.). – Washington, D.C.: American Geophysical Union, 1985. – P. 469–485.
343. Miller K. Visions of ice sheets in a greenhouse world / Miller K., Wright J., Browning J. // *Marine Geology*. – 2005. – Vol. 217. – P. 215–231.
344. Mordasova A. V. Sequence stratigraphy and palaeogeography of the Upper Jurassic and Lower Cretaceous in the Eastern Barents Sea / Mordasova A. V., Stoupakova A. V., Suslova A. A., Escalona A., Marín D., Gilmullina A. // *Basin Research*. – 2024. – Vol. 36. – No. 2. – P. 1–33.
345. Munnecke A. The Ireviken Event in the lower Silurian of Gotland, Sweden – relation to similar Palaeozoic and Proterozoic events / Munnecke A., Samtleben C., Bickert T. // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. – 2003. – Vol. 195. – No. 1. – P. 99–124.
346. Naudts L. Geological and morphological setting of 2778 methane seeps in the Dnepr paleo-delta, northwestern Black Sea / Naudts L., Greinert J., Artemov Y. G., Staelens P., Poort J., Rensbergen P., Batist M. // *Marine Geology*. – 2006. – Vol. 227. – No. 3–4. – P. 177–199.
347. Nelson C. Stable oxygen and carbon isotope compositional fields for skeletal and diagenetic components in New Zealand Cenozoic nontropical carbonate sediments and limestones: A synthesis and review / Nelson C., Smith A. // *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*. – 1996. – Vol. 39. – No. 1. – P. 93–107.
348. Nicolo M. Multiple early Eocene hyperthermals: Their sedimentary expression on the New Zealand continental margin and in the deep sea / Nicolo M., Dickens G., Hollis C., Zachos J. // *Geology*. – 2007. – Vol. 35. – No. 8. – P. 699–702.

349. Nikishin A. M. The Black Sea basins structure and history: New model based on new deep penetration regional seismic data. P. 2: Tectonic history and paleogeography / Nikishin A. M., Okay A., Tüysüz O., Demirer A., Amelin N., Petrov E. // *Marine and Petroleum Geology*. – 2014. – Vol. 59. – P. 656–670.
350. Nikishin A. M. Mesozoic to recent geological history of southern Crimea and the Eastern Black Sea region / Nikishin A. M., Alekseev A. S., Almendinger O. A., Wannier M., Fokin P. A., Gabdullin R. R., Rubtsova E. V. // *Tectonic Evolution of the Eastern Black Sea and Caucasus* / T. M. Sosson et al. (eds.). – London: Geological Society, 2015. – Vol. 428. – P. 1.
351. O'Connor L. A Re-evaluation of the Plenian Cold Event, and the Links Between CO₂, Temperature, and Seawater Chemistry During OAE 2 / O'Connor L., Jenkyns H., Robinson S., Remmelzwaal S., Batenburg S., Parkinson I., Gale A. // *Paleoceanography and Paleoclimatology*. – 2020. – Vol. 35. – No. 4. – P. e2019PA003631.
352. Odden W. Compound-specific carbon isotope analysis of natural and artificially generated hydrocarbons in source rocks and petroleum fluids from offshore Mid-Norway / Odden W., Barth T., Talbot M. R. // *Organic Geochemistry*. – 2002. – Vol. 33. – No. 1. – P. 47–65.
353. Ohm S. Geochemically driven exploration models in uplifted areas: Examples from the Norwegian Barents Sea / Ohm S., Karlsen D., Austin T. // *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*. – 2008. – Vol. 92. – No. 9. – P. 1191–1223.
354. O'Neil J. Revised value for the ¹⁸O fractionation between CO₂ and H₂O at 25°C / O'Neil J., Adami L., Epstein S. // *Journal of Research of the U.S. Geological Survey*. – 1975. – Vol. 3. – No. 5. – P. 623–624.
355. Palmer S. E. Effect of Biodegradation and Water Washing on Crude Oil Composition / S. E. Palmer // *Organic Geochemistry: Principles and Applications* / Eds. M. H. Engel, S. A. Macko. – New York : Plenum Press, 1993. – P. 511–533.
356. Pape T. Molecular and isotopic partitioning of low-molecular-weight hydrocarbons during migration and gas hydrate precipitation in deposits of a high-flux seepage site / Pape T., Bahr A., Rethemeyer J., Kessler J., Sahling H., Hinrichs K.-U., Bohrmann G. // *Chemical Geology*. – 2010. – Vol. 269. – No. 3–4. – P. 350–363.
357. Pape T. Formation pathways of light hydrocarbons in deep sediments of the Danube deep-sea fan, Western Black Sea / Pape T., Haeckel M., Riedel M., Koelling M., Schmidt M., Wallmann K., Bohrmann G. // *Marine and Petroleum Geology*. – 2020. – Vol. 122. – No. 1. – P. 104627.
358. Pape T. Oil and gas seepage offshore Georgia (Black Sea) – Geochemical evidences for a Paleogene-Neogene hydrocarbon source rock / Pape T., Blumenberg M., Reitz A., Scheeder G., Schmidt M., Haeckel M., Bohrmann G. // *Marine and Petroleum Geology*. – 2021. – Vol. 128. – No. 1. – P. 104995.

359. Pavlov V. E. Upper Cambrian to Middle Ordovician magnetostratigraphy from the Kulumbe river section (northwestern Siberia) / Pavlov V. E., Gallet Y. // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. – 1998. – Vol. 108. – P. 49–59.
360. Pavlov V. E. A third superchron during the Early Paleozoic / Pavlov V. E., Gallet Y. // *Episodes*. – 2005. – Vol. 28. – No. 2. – P. 78–84.
361. Pavlov V. E. New Carbon-Isotope, Conodont, and Magnetostratigraphic Data from the Key Kulyumbe River Section (NW Siberia) and the Problem of Location of the Cambrian-Ordovician Boundary on the Siberian Platform / Pavlov V. E., Dronov A. V., Tolmacheva T. Y., Krasnova E. A., Larionov A. N. // *Recent Research on Sedimentology, Stratigraphy, Paleontology, Geochemistry, Volcanology, Tectonics, and Petroleum Geology. MedGU*. – 2024. – P. 51–53.
362. Payne J. L. Large Perturbations of the Carbon Cycle During Recovery from the End-Permian Extinction / Payne J. L., Lehrmann D., Wei J., Orchard M. J., Scharag D. P., Knoll A. H. // *Science*. – 2004. – Vol. 305. – No. 5683. – P. 506–509.
363. Pearson P. Oxygen isotopes in foraminifera: Overview and historical review / Pearson P. // *The Paleontological Society Papers*. – 2012. – Vol. 18. – P. 1–38.
364. Peel F. Genetic structural provinces and salt tectonics of the Cenozoic offshore U.S. Gulf of Mexico: a preliminary analysis / Peel F., Travis C., Hossack J., Jackson B. P., Roberts D., Snelson S. // *AAPG Memoir*. – 1995. – Vol. 65. – P. 153–175.
365. Petrizzo M. Upper Turonian–lower Campanian planktonic foraminifera from southern mid–high latitudes (Exmouth Plateau, NW Australia): biostratigraphy and taxonomic notes / Petrizzo M. // *Cretaceous Research*. – 2000. – No. 21. – P. 479–505.
366. Petrizzo M. R. Palaeoceanographic and palaeoclimatic inferences from Late Cretaceous planktonic foraminiferal assemblages from the Exmouth Plateau (ODP Sites 762 and 763, eastern Indian Ocean) / Petrizzo M. R. // *Marine Micropaleontology*. – 2002. – Vol. 45. – P. [указать страницы].
367. Philp R. P. Applications of Stable Isotopes in Hydrocarbon Exploration and Environmental Forensics / Philp R. P., Monaco G. L. // *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry: Vol. I* / M. Baskaran (ed.). – Berlin, Heidelberg: Springer, 2012. – P. 639–677.
368. Preto N. Evaluation of bulk carbonate $\delta^{13}\text{C}$ data from Triassic hemipelagites and the initial composition of carbonate mud / Preto N., Spötl C., Guaiumi C. // *Sedimentology*. – 2009. – Vol. 56. – No. 5. – P. 1329–1345.
369. Prinzhofer A. Geochemical characterization of natural gas: A physical multivariable approach and its applications in maturity and migration estimates / Prinzhofer A., Mello M., Takaki T. // *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*. – 2000. – Vol. 84. – No. 1. – P. 1152–1172.

370. Racki G. A major perturbation of the global carbon budget in the Early–Middle Frasnian transition (Late Devonian) / Racki G., Joachimski M. M., Morrow J. R. // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. – 2008. – Vol. 269. – No. 3–4. – P. 127–129.
371. Riccardi A. Carbon isotopic evidence for chemocline upward excursions during the end-Permian event / Riccardi A., Kump L. R., Arthur M. A., D'Hondt S. // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. – 2007. – Vol. 248. – No. 1. – P. 73–81.
372. Riedel M. Controls on Gas Emission Distribution on the Continental Slope of the Western Black Sea / Riedel M., Hähnel L., Bialas J., Bachmann A., Gaide S., Wintersteller P., Bohrmann G. // *Frontiers in Earth Science*. – 2021. – Vol. 8. – No. 1. – P. 601254.
373. Ripperdan R. The HERB event: End of Cambrian carbon cycle paradigm? / Ripperdan R. // *Geological Society of America Abstracts with Programs*. – 2002. – Vol. 34. – P. 413.
374. Römer M. Geological control and magnitude of methane ebullition from a high-flux seep area in the Black Sea – The Kerch seep area / Römer M., Sahling H., Pape T., Bahr A., Feseker T., Wintersteller P., Bohrmann G. // *Marine Geology*. – 2012. – Vol. 319. – No. 1. – P. 57–74.
375. Ruddiman W. F. *Earth's climate: past and future* / W. F. Ruddiman. – New York : W. H. Freeman, 2001.
376. Rush W. Assessing environmental change associated with early Eocene hyperthermals in the Atlantic Coastal Plain, USA / Rush W., Self-Trail J., Zhang Y., Sluijs A., Brinkhuis H., Zachos J., Robinson M. // *Climate of the Past*. – 2023. – Vol. 19. – No. 8. – P. 1677–1698.
377. Sachsenhofer R. Oligocene and Lower Miocene source rocks in the Paratethys: Palaeogeographical and stratigraphic controls / Sachsenhofer R., Popov S., Bechtel A., Coric S., Francu J., Gratzner R., Vincent S. // *Geological Society London Special Publications*. – 2017. – Vol. 464. – No. 1. – P. 267–306.
378. Sackett W. Carbon Isotope Effects in Methane Production by Thermal Crack / Sackett W., Nakaparksin S., Dalrymple D. // In: G. Hobson (ed.), *Advances in Organic Geochemistry* – 1966. – New York : Pergamon Press, 1968. – P. 37–53.
379. Sageman B. B. Orbital time scale and new C-isotope record for Cenomanian–Turonian boundary stratotype / Sageman B. B., Meyers S. R., Arthur M. A. // *Geology*. – 2006. – Vol. 34. – No. 2. – P. 125–128.
380. Saltzman M. A global carbon isotope excursion (SPICE) during the Late Cambrian: Relation to trilobite extinctions, organic-matter burial and sea level / Saltzman M., Ripperdan R., Brasier M., Lohmann K., Robison R., Chang W. T., Peng S.-C., Ergaliev E. K., Runnegar B. // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. – 2000. – Vol. 162. – P. 211–223.

381. Saltzman M. Carbon cycle models based on extreme changes in $\delta^{13}\text{C}$: An example from the lower Mississippian / Saltzman M., Groessens E., Zhuravlev A. // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. – 2004. – Vol. 213. – P. 359–377.
382. Saltzman M. R. Carbon isotope stratigraphy of Upper Cambrian (Steptoean Stage) sequences of the eastern Great Basin: Record of a global oceanographic event / Saltzman M. R., Runnegar B., Lohmann K. C. // *GSA Bulletin*. – 1998. – Vol. 110. – No. 3. – P. 285–297.
383. Saltzman M. R. Long-lived glaciation in the Late Ordovician? Isotopic and sequence-stratigraphic evidence from western Laurentia / Saltzman M. R., Young S. A. // *Geology*. – 2005. – Vol. 33. – No. 2. – P. 109–112.
384. Samtleben C. The Silurian of Gotland (Sweden): facies interpretation based on stable isotopes in brachiopod shells / Samtleben C., Munnecke A., Bickert T., Pätzold J. // *Geologische Rundschau*. – 1996. – Vol. 85. – No. 2. – P. 278–292.
385. Samtleben C. Development of facies and C/O-isotopes in transects through the Ludlow of Gotland: Evidence for global and local influences on a shallow-marine environment / Samtleben C., Munnecke A., Bickert T. // *Facies*. – 2000. – Vol. 43. – No. 1. – P. 1–38.
386. Savin S. The History of the Earth's Surface Temperature During the Past 100 Million Years / Savin S. // *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*. – 1977. – Vol. 5. – P. 319–355.
387. Savin S. M. The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of clay minerals / Savin S. M., Epstein S. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1970. – Vol. 34. – No. 1. – P. 25–42.
388. Schlander S. Cretaceous Oceanic Anoxic Events: Causes and consequences / Schlander S., Jenkyns H. // *Geologie en Mijnbouw*. – 1976. – Vol. 55. – No. 3–4. – P. 179–184.
389. Schmale O. Gas seepage in the Dnepr paleo-delta area (NW-Black Sea) and its regional impact on the water column methane cycle / Schmale O., Beaubien S., Rehder G., Greinert J., Lombardi S. // *Journal of Marine Systems*. – 2010. – Vol. 80. – No. 1. – P. 90–100.
390. Schoell M. Genetic characterization of Natural Gases / Schoell M. // *Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists*. – 1983. – Vol. 67. – P. 2225–2238.
391. Scholle P. Carbon isotope fluctuations in Cretaceous pelagic limestones: potential stratigraphic and petroleum exploration tool / Scholle P., Arthur M. // *Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists*. – 1980. – Vol. 64. – No. 1. – P. 67–87.
392. Van de Schootbrugge B. Carbon cycle perturbation and stabilization in the wake of the Triassic-Jurassic boundary mass-extinction event / Schootbrugge B. van de, Payne J. L., Tomasovych A., Pross J., Fiebig J., Benbrahim M., Föllmi K. B., Quan T. M. // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. – 2008. – Vol. 9. – No. 4. – Q04028.

393. Scotese C. R. Phanerozoic paleotemperatures: The earth's changing climate during the last 540 million years / Scotese C. R., Song H., Mills B. J. W., Meer D. G. van der // *Earth-Science Reviews*. – 2021. – Vol. 215. – P. 103503.
394. Scotese C. Atlas of Cambrian and Early Ordovician Paleogeographic Maps (Mollweide Projection), Maps 81–88, Volumes 5, The Early Paleozoic, PALEOMAP Atlas for ArcGIS, PALEOMAP Project, Evanston, IL / C. Scotese. – 2014a.
395. Scotese C. Atlas of Late Cretaceous Paleogeographic Maps, PALEOMAP Atlas for ArcGIS, volume 2, The Cretaceous, Maps 16–22, Mollweide Projection, PALEOMAP Project, Evanston, IL / C. Scotese. – 2014b.
396. Scotese C. Atlas of Paleogene Paleogeographic Maps (Mollweide Projection), Maps 8–15, Volume 1, The Cenozoic, PALEOMAP Atlas for ArcGIS, PALEOMAP Project, Evanston, IL / C. Scotese. – 2014c.
397. Shackleton N. Paleotemperature history of the Cenozoic and the initiation of Antarctic glaciation: oxygen and carbon isotope analysis in DSDP Sites 277, 279, and 281 / Shackleton N., Kennett J. // *Geology, Environmental Science*. – 1975. – P. 743–755.
398. Shatsillo A. V. Paleomagnetism of the Late Paleozoic granites of the Angara-Vitim batholith and the host rocks of the Baikal-Patom folded area: Tectonic implications / Shatsillo A. V., Fedyukin I. V., Powerman V. I. // *Russian Geology and Geophysics*. – 2014. – Vol. 55. – No. 7. – P. 864–880.
399. Silverman S. R. Migration and Segregation of Oil and Gas / Silverman S. R. // *Fluids in Subsurface Environments* / A. Young, J. E. Galley (eds.). – American Association of Petroleum Geologists, 1965. – Vol. 4. – P. 53–65.
- 400.
401. Silverman S. Carbon isotopic composition of petroleum and other sedimentary organic materials / Silverman S., Epstein S. // *Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists*. – 1958. – Vol. 42. – P. 998–1012.
402. Sluijs A. The Palaeocene-Eocene Thermal Maximum super greenhouse: Biotic and geochemical signatures, age models and mechanisms of global change / Sluijs A., Bowen G., Brinkhuis H., Lourens L., Thomas E. // *Deep-Time Perspectives on Climate Change: Marrying the Signal from Computer Models and Biological Proxies*. – Geological Society London Special Publications, 2007. – Vol. 2. – P. 323–351.
403. Sobolev P. O. Cenozoic uplift and erosion of the Eastern Barents Sea – Constraints from offshore well data and the implication for petroleum system modeling / Sobolev P. O. // *Zeitschrift der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften*. – 2012. – No. 163. – P. 309–324.

404. Sofer Z. Stable Isotopes in Petroleum Exploration / Sofer Z. // Source and Migration Processes and Evaluation Techniques / R. K. Merrill (ed.). – Tulsa: American Association of Petroleum Geologists, 1991. – P. 47-54.
405. Song H. Seawater Temperature and Dissolved Oxygen over the Past 500 Million Years / Song H., Wignall P. B., Song H., Dai X., Chu D. // Journal of Earth Science. – 2019. – Vol. 30. – No. 2. – P. 236–243.
406. Sorokin Y. I. The Black Sea: ecology and oceanography / Y. I. Sorokin. – Venice : Backhuys Pub, 2002.
407. Stadnitskaia A. Sources of hydrocarbon gases in mud volcanoes from the Sorokin Trough, NE Black Sea, based on molecular and carbon isotopic compositions / Stadnitskaia A., Ivanov M. K., Poludetkina E. N., Kreulen R., Weering T. // Marine and Petroleum Geology. – 2008. – Vol. 25. – No. 10. – P. 1040–1057.
408. Stahl W. J. Source rock-crude oil correlation by isotopic type-curves / Stahl W. J. // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1978. – Vol. 42. – No. 10. – P. 1573–1577.
409. Stahl W. J. Compositional changes and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ fractionations during the degradation of hydrocarbons by bacteria / Stahl W. J. // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1980. – Vol. 44. – No. 11. – P. 1903–1907.
410. Stahl W. J. Carbon and nitrogen isotopes in hydrocarbon research and exploration / Stahl W. J. // Chemical Geology. – 1977. – Vol. 20. – P. 121–149.
411. Stap L. High-resolution deep-sea carbon and oxygen isotope records of Eocene Thermal Maximum 2 and H2 / Stap L., Lourens L., Thomas E., Sluijs A., Bohaty S., Zachos J. // Geology. – 2010. – Vol. 38. – No. 7. – P. 607–610.
412. Stap L. Patterns and magnitude of deep sea carbonate dissolution during Eocene Thermal Maximum 2 and H2, Walvis Ridge, southeastern Atlantic Ocean / Stap L., Sluijs A., Thomas E., Lourens L. // Paleoceanography. – 2009. – Vol. 24. – No. 1. – P. 1211.
413. Stoll H. High-resolution stable isotope records from the Upper Cretaceous rocks of Italy and Spain: Glacial episodes in a greenhouse planet? / Stoll H., Schrag D. // Geological Society of America Bulletin. – 2000. – Vol. 112. – P. 308–319.
414. Sydorenko G. Geological structure of the northern part of the Eastern Black Sea from regional seismic reflection data including the DOBRE-2 CDP profile / Sydorenko G., Stephenson R., Yegorova T., Starostenko V. I., Tolkunov A. E., Janik T., Omelchenko V. // Geological Society London Special Publications. – 2016. – Vol. 428. – No. 1. – P. 307–321.
415. Tarnovetskii I. Y. Decoupling between sulfate reduction and the anaerobic oxidation of methane in the shallow methane seep of the Black Sea / Tarnovetskii I. Y., Merkel A. Y., Kanapatskiy T. A., Ivanova E. A., Gulina M. A., Toshchakov S. V., Pimenov N. V. // FEMS Microbiology Letters. – 2018. – Vol. 365. – No. 21. – P. 235.

416. Tissot B. P. *Petroleum Formation and Occurrence* / B. P. Tissot, Welte D. H. – Berlin, Heidelberg : Springer, 1984.
417. Tocqué E. Carbon isotopic balance of kerogen pyrolysis effluents in a closed system / Tocqué E., Behar F., Budzinski H., Lorant F. // *Organic Geochemistry*. – 2005. – Vol. 36. – No. 6. – P. 893–905.
418. Torres M. Precise $\delta^{13}\text{C}$ analysis of dissolved inorganic carbon in natural waters using automated headspace sampling and continuous-flow mass spectrometry / Torres M., Mix A., Rugh W. // *Limnology and Oceanography: Methods*. – 2005. – Vol. 3. – No. 8. – P. 349–360.
419. Uramoto G.-I. Carbon isotope stratigraphy of terrestrial organic matter for the Turonian (Upper Cretaceous) in northern Japan: Implications for ocean-atmosphere ^{13}C trends during the mid-Cretaceous climatic optimum / Uramoto G.-I., Tahara R., Sekiya T., Hirano H. // *Geosphere*. – 2013. – Vol. 9. – No. 2. – P. 355–366.
420. Urey H. *Oxygen Isotopes in Nature and in the Laboratory* / Urey H. // *Science*. – 1948. – Vol. 108. – No. 2810. – P. 489–496.
421. Veizer J. Temperatures and oxygen isotopic composition of Phanerozoic oceans / Veizer J., Prokoph A. // *Earth-Science Reviews*. – 2015. – Vol. 146. – P. [указать страницы].
422. Vishnevskaya V. S. Microfossil assemblages as key to reconstruct sea-level fluctuations, cooling episodes and palaeogeography: The Albian to Maastrichtian of Boreal and Peri-Tethyan Russia / Vishnevskaya V. S., Kopaevich L. F. // *Geological Society London Special Publications*. – 2019. – Vol. 498. – P. 165–187.
423. Vivie A. Marine $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ isotope stratigraphy reveals the interaction of volcanism and ocean circulation during Oceanic Anoxic Event 2 / Vivie A., Selby D., Sageman B., Jarvis I., Gröcke D., Voigt S. // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2014. – Vol. 389. – P. 23–33.
424. Voigt S. Late Cretaceous carbon isotope stratigraphy in Europe: correlation and relations with sea level and sediment stability / Voigt S., Hebrecht H. // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. – 1997. – Vol. 134. – P. 39–60.
425. Voigt S. Midlatitude shelf seas in the Cenomanian-Turonian greenhouse world: Temperature evolution and North Atlantic circulation / Voigt S., Flogel S., Gale A. // *Paleoceanography and Paleoclimatology*. – 2004. – Vol. 19. – P. 1–17.
426. Walaszczyk I. The Salzgitter-Salder Quarry (Lower Saxony, Germany) and Slupia Nadbrzezna river cliff section (central Poland): a proposed candidate composite Global Boundary Stratotype Section and Point for the Coniacian Stage (Upper Cretaceous) / Walaszczyk I., Wood C., Lees J., Peryt D., Voigt S., Wiese F. // *Acta Geologica Polonica*. – 2010. – Vol. 60. – No. 4. – P. 445–477.

427. Walaszczyk I. The Global Boundary Stratotype Section and Point (GSSP) for the base of the Coniacian Stage (Salzgitter-Salder, Germany) and its auxiliary sections (Ślupia Nadbrzeżna, central Poland; Střeleč, Czech Republic; and El Rosario, NE Mexico) / Walaszczyk I., Čech S., Crampton J., Dubická Z., Ifrim C., Jarvis I., Toshimitsu S. // *Communication of IUGS Geological Standards*. – 2021. – Vol. 45. – P. 1–40.
428. Washburn L. The spatial scales, distribution, and intensity of natural marine hydrocarbon seeps near Coal Oil Point, California / Washburn L., Clark J., Kyriakidis P. // *Marine and Petroleum Geology*. – 2005. – Vol. 22. – No. 4. – P. 569–578.
429. Weissert H. Volcanism, CO₂ and palaeoclimate: a Late Jurassic–Early Cretaceous carbon and oxygen isotope record / Weissert H., Erba E. // *Journal of the Geological Society*. – 2004. – Vol. 161. – No. 4. – P. 695–702.
430. Weissert H. Chemostratigraphy / Weissert H., Joachimski M., Sarntheim M. // *Newsletters on Stratigraphy*. – 2008. – Vol. 42. – P. 145–179.
431. Welte D. H. Relation Between Petroleum and Source Rock / Welte D. H. // *AAPG Bulletin*. – 1965. – Vol. 49. – No. 12. – P. 2246–2268.
432. Wenzel B. Carbon and oxygen isotopic composition of Silurian brachiopods (Gotland/Sweden): palaeoceanographic implications / Wenzel B., Joachimski M. M. // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. – 1996. – Vol. 122. – No. 1. – P. 143–166.
433. Westerhold T. High resolution cyclostratigraphy of the early Eocene–New insights into the origin of the Cenozoic cooling trend / Westerhold T., Röhl U. // *Climate of the Past Discussions*. – 2009. – Vol. 5. – No. 3. – P. 309–327.
434. Westerhold T. An astronomically dated record of Earth's climate and its predictability over the last 66 million years / Westerhold T., Marwan N., Drury A., et al. // *Science*. – 2020. – Vol. 369. – P. 1383–1387.
435. Westerhold T. Construction of a precise early Eocene orbital cyclostratigraphy for DSDP Site 80-550 from the Goban Spur, North Atlantic / Westerhold T., Röhl U., McCarren H., Zachos J. // [Dataset publication series, PANGAEA], *Earth and Planetary Science Letters* – 2009. – Vol. 287. – P. 412–419.
436. Westermann S. The Valanginian $\delta^{13}\text{C}$ excursion may not be an expression of a global oceanic anoxic event / Westermann S., Föllmi K. B., Adatte T., Matera V., Schnyder J., Fleitmann D., Fiet N., Ploch I., Duchamp-Alphonse S. // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2010. – Vol. 290. – No. 1. – P. 118–131.
437. Wheat C. Geochemical fluxes through mid-ocean ridge flanks / Wheat C., Mottl M. // *Hydrogeology of the Oceanic Lithosphere* / Davis B. E., Elderfield H. (eds.). – Cambridge: Cambridge University Press, 2004. – P. 627–658.

438. Whiteside J. H. Ammonoid diversity and disparity track episodes of chaotic carbon cycling during the early Mesozoic / Whiteside J. H., Ward P. D. // *Geology*. – 2011. – Vol. 39. – No. 2. – P. 99–102.
439. Whiticar M. Correlation of natural gases with their sources: Chapter 16: Part IV / Whiticar M. // *Identification and Characterization. The American Association of Petroleum Geologists*. – 1994. – Vol. 77. – P. 261–283.
440. Whiticar M. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane / Whiticar M. // *Chemical Geology*. – 1999. – Vol. 161. – No. 1. – P. 291–314.
441. Wiese F. Stable isotope data ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) from the Middle and Upper Turonian (Upper Cretaceous) of Liencres (Cantabria, northern Spain) with a comparison to northern Germany (Söhlde and Salzgitter-Salder) / Wiese F. // *Newsletter*. – 1999. – No. 37. – P. 37–62.
442. Wiese F. Late Turonian (Cretaceous) climate cooling in Europe: Faunal response and possible causes / Wiese F., Voigt S. // *Geobios*. – 2002. – P. 65–77.
443. Wignall P. B. Volcanism, Mass Extinction, and Carbon Isotope Fluctuations in the Middle Permian of China / Wignall P. B., Sun Y., Bond D. P. G., Izon G., Newton R. J., Védérine S., Widdowson M., Ali J. R., Lai X., Jiang H., Cope H., Bottrell S. H. // *Science*. – 2009. – Vol. 324. – No. 5931. – P. 1179–1182.
444. Williford K. H. Major perturbation in sulfur cycling at the Triassic-Jurassic boundary / Williford K. H., Foriel J., Ward P. D., Steig E. J. // *Geology*. – 2009. – Vol. 37. – No. 9. – P. 835–838.
445. Wilson J. P. Geobiology of the late Paleoproterozoic Duck Creek Formation, Western Australia / Wilson J. P., Fischer W. W., Johnston D. T., Knoll A. H., Grotzinger J. P., Walter M. R., McNaughton N. J., Simon M., Abelson J., Schrag D. P., Summons R., Allwood A., Andres M., Gammon C., Garvin J., Rashby S., Schweizer M., Watters W. A. // [Other repository, если есть]. – 2010.
446. Wilson P. A. Testing the Cretaceous greenhouse hypothesis using glassy foraminiferal calcite from the core of the Turonian tropics on Demerara Rise / Wilson P. A., Norris R. D., Cooper M. J. // *Geology*. – 2002. – Vol. 30. – No. 7. – P. 607.
447. Xie S. Changes in the global carbon cycle occurred as two episodes during the Permian–Triassic crisis / Xie S., Pancost R. D., Huang J., Wignall P. B., Yu J., Tang X., Chen L., Huang X., Lai X. // *Geology*. – 2007. – Vol. 35. – No. 12. – P. 1083–1086.
448. Yadrenkina A. G. Regional Geology: the Precambrian and Lower Paleozoic Stratigraphy and Paleontology of Siberia. A new chart for the correlation and facies zoning of the Ordovician sediments of the Siberian Platform: the most important specifications and additions to the old chart / A. G. Yadrenkina, A. V. Kanygin, O. V. Sychev, et al. – Novosibirsk, 2010.

449. Yang L. Characterizing interactions between surface water and groundwater in the Jialu River basin using major ion chemistry and stable isotopes / Yang L., Song X., Zhang Y., Han D., Zhang B., Long D. // *Hydrology and Earth System Sciences*. – 2012. – Vol. 16. – No. 11. – P. 4265–4277.
450. Yans J. Evidence for perturbation of the carbon cycle in the Middle Frasnian punctata Zone (Late Devonian) / Yans J., Corfield R. M., Racki G., Preat A. // *Geological Magazine*. – 2007. – Vol. 144. – No. 2. – P. 263–270.
451. Yin H. The protracted Permo-Triassic crisis and multi-episode extinction around the Permian–Triassic boundary: Environmental and Biotic Changes during the Paleozoic–Mesozoic Transition / Yin H., Feng Q., Lai X., Baud A., Tong J. // *Global and Planetary Change*. – 2007. – Vol. 55. – No. 1. – P. 1–20.
452. Young S. A. Did changes in atmospheric CO₂ coincide with latest Ordovician glacial–interglacial cycles? / Young S. A., Saltzman M. R., Ausich W. I., Desrochers A., Kaljo D. // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. – 2010. – Vol. 296. – No. 3. – P. 376–388.
453. Zachos J. Trends, rhythms, and aberrations in global climate 65 Ma to present / Zachos J., Pagani M., Sloan L., Thomas E., Billups K. // *Science*. – 2001. – Vol. 292. – No. 5517. – P. 686–693.
454. Zachos J. Rapid acidification of the ocean during the Paleocene-Eocene thermal maximum / Zachos J., Röhl U., Schellenberg S., et al. // *Science*. – 2005. – Vol. 308. – P. 1161–1165.
455. Zachos J. The Palaeocene-Eocene carbon isotope excursion: constraints from individual shell planktonic foraminifer records / Zachos J., Bohaty S., John C., McCarren H., Kelly D., Nielsen T. // *Philosophical Transactions of the Royal Society*. – 2007. – Vol. 365. – No. 1856. – P. 1829–1842.
456. Zachos J. C. An Early Cenozoic perspective on Greenhouse warming and carbon cycle dynamics / Zachos J. C., Dickens G., Zeebe R. // *Nature*. – 2008. – Vol. 451. – P. 279–283.
457. Laier T. Shallow gas in northern Kattegat and southern Skagerrak / Laier T. // *Geologiska Föreningen i Stockholm Föreläsningar*. – 1992. – Vol. 114. – No. 2. – P. 244–245.
458. Zachos J. Tempo and scale of late Paleocene and Early Eocene carbon isotope cycles: Implications for the origin of hyperthermals / Zachos J., McCarren H., Murphy B., Röhl U., Westerhold T. // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2010. – Vol. 299. – No. 1. – P. 242–249.
459. Zakharov Y. D. The stable O- and C-isotope record of fossils from the upper Barremian–lower Albian of the Caucasus—palaeoenvironmental implications / Zakharov Y. D., Smyshlyeva O. P., Safronov P. P., et al.; Yazykov E. J., Jagt W., Mortimore R. (eds.). – 2018. – [указать журнал/сборник, том, страницы].

460. Zakharov Y. D. Oxygen–carbon isotope composition of Middle Jurassic–Cretaceous molluscs from the Saratov–Samara Volga region and main climate trends in the Russian Platform–Caucasus / Zakharov Y. D., Seltser V. B., Kakabadze M. V., Smyshlyaeva O. P., Safronov P. P. // *Cretaceous Climate Events and Short-Term Sea-Level Changes* / M. Waple et al. (eds.). – 2020. – Vol. 498. – P. 101–127.

461. Zartman R. Helium, argon, and carbon in some natural gases / Zartman R., Wasserburg G., Reynolds J. // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. – 1961. – Vol. 66. – No. 1. – P. 277–306.