

**НЕКОТОРЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПНОГО
СОСТАВА УГЛЕРОДА НЕФТЕЙ, ГАЗОВ, КОНДЕНСАТОВ
И РАССЕЯННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ЗАПАДНОЙ
СИБИРИ**

**Н. К. ГРИГОРЬЕВ, В. М. ЕФРЕМОВ, В. Л. КОКУНОВ, А. Э. КОНТОРОВИЧ,
В. Х. КУМЫКОВ**

(Представлена профессором А. В. Аксариним)

В отложениях мезокайнозойского чехла и фундамента Западно-Сибирской низменности углерод зафиксирован в следующих формах.

1. Свободный углерод в виде графита, содержащийся в обломочных породах юрских и меловых образований в виде мелких вкрапленников и в рассеянном состоянии. Наличие графита отмечалось целым рядом авторов еще в 1957 году (Бузулуцков Ф. С. и др., 1957 г.), а в последнее время подтверждено с помощью рентгено-структурного анализа сотрудником СНИИГГИМСа П. А. Трушковым (устное сообщение). Этот факт является весьма интересным и заслуживающим пристального внимания.

2. Углерод в виде двуокиси, постоянно фиксируемый в растворенном состоянии в пластовых водах, а также углекислый газ, входящий в состав природных газов, причем иногда в значительных количествах. Так, на Межовском и Веселовском месторождениях отдельные скважины дают притоки углекислого газа из трещиноватых гранитов фундамента, равные соответственно 1,5—2 тыс. м³/сутки и даже 200—250 тыс. м³/сутки.

3. Углерод, связанный в карбонатах. Эта форма нахождения углерода должна быть подразделена на следующие разновидности:

а) Углерод в карбонатном цементе обломочных пород. Здесь возможны, как указывают (Алексеев Ф. А. и др., 1967), по крайней мере две генерации кальцитов и сидеритов.

б) Углерод кальцита и сидерита карбонатных прослоев.

в) Углерод, входящий в состав гидрокарбоната кальция и магния, растворенного в пластовых водах.

4. Углерод природных углеводородов нефтяного ряда, содержащихся в разрезе мезокайнозоя Западно-Сибирской низменности. Здесь углерод содержится:

а) в нефтях, конденсатах, природных и попутных газах;

б) в битумах;

в) в рассеянной органике.

5. Углерод углеводородов угольного ряда, содержащихся в разрезе мезокайнозоя низменности, входящий в состав:

а) углей;

б) рассеянного органического вещества сапропелевого ряда;

в) детрита и рассеянного органического вещества гумусового ряда.

6. Углерод, входящий в состав соединений почвенных и болотных образований.

Конечной задачей настоящего исследования является сравнительное изучение изотопного состава нефтей, конденсатов, газов и рассеянного органического вещества Западно-Сибирской низменности.

При проведении такого исследования возникает, однако, ряд трудностей. Соотношение изотопов углерода C^{12}/C^{13} в органическом веществе при прочих равных условиях тем меньше, чем больше молекулярный вес изучаемых соединений. Поэтому простое сравнение изотопного состава углерода в битумоидах и нефтях является методически неверным: битумоиды в подавляющем большинстве случаев богаче высокомолекулярными асфальтовосмолистыми соединениями, конденсированными ароматическими углеводородами, высококипящими фракциями, чем нефти, что само по себе уже обуславливает преобладание в них изотопа C^{13} , чем в нефтях.

В этой связи наше исследование предусматривает:

а) изучение изотопного состава нефракционированных проб нефтей, конденсатов и газов;

б) сравнительное изучение изотопного состава асфальтенов, смол, нормальных, изоалифатических, нафтеновых и нафтеново-ароматических углеводородов битумоидов и нефтей. Сравнение изотопного состава углеводородных соединений нефтей и битумоидов, естественно, проводится на фракциях, кипящих в одинаковых интервалах температур;

в) сравнительное изучение изотопного состава углерода в керогене рассеянного органического вещества различных классов и в углях.

Изучение таким образом подобранных однотипных фракций нефтей и битумоидов позволит выявить влияние на изотопный состав рассеянного органического вещества и нефтей подобного состава, процессов первичной и вторичной миграции, свойств (если они имеются) изотопного состава углеводородов рассеянного органического вещества материнских толщ и дочерних нефтей, зависимость изотопного состава нефтей и рассеянного органического вещества от геологических условий залегания (температура, глубина и т. д.).

В настоящее время реализация намеченной программы только начинается. Изучен на примере ряда месторождений Томской области изотопный состав нефтей, конденсатов и газов, а также изотопный состав керогена на примере сапропелевого органического вещества марьяновской свиты и ее аналогов.

Измерение изотопных соотношений производилось на масс-спектрометрах МИ-1305 как однолучевым так и двухлучевым методами (табл. 1—5). Средняя арифметическая ошибка однократного определения однолучевым методом составляла $\pm 0,4\%$ (табл. 14). Каждая проба анализировалась от 2 до 4 раз.

Результаты изучения изотопного состава углерода в нефтях, конденсатах, газах и рассеянном органическом веществе Западно-Сибирской низменности суммированы в таблицах №№ 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7. Рассмотрим их.

Нефти. Изотопный состав углерода в нефтях изучен на примере Советского, Малореченского и Средне-Васюганского месторождений.

В пласте A_1 Советского месторождения отношение изотопов углерода C^{12}/C^{13} колеблется (проанализировано 6 проб) от 91,32 до 91,93, среднее 91,62. В пласте A_{10} того же месторождения концентрация легкого изотопа углерода в нефти еще больше, отношение C^{12}/C^{13} в ней равно 92,67. Самой «легкой» является нефть из пласта B_8 того же месторождения. Отношение изотопов углерода в ней (2 пробы) равно 93,84.

Верхнеюрские нефти пласта $Ю_1$ изучены на примере Малореченского и Средне-Васюганского месторождений. По соотношению изотопов углерода они очень близки между собой. Отношение C^{12}/C^{13} равно в них

92,59 и 92,50 соответственно. По сравнению с нефтью пласта A_{10} и особенно B_8 верхнеюрские нефти богаче изотопом C^{13} . Лишь в пласте A_1 нефть содержит больше тяжелого изотопа углерода C^{13} .

Нефти тюменской свиты изучены на примере парафинистой метановой нефти из пласта M Советского месторождения (Медведевское

Таблица 1

Изотопный состав углерода нефтей и газов, определенный прецизионным методом

Наименование образца, месторождения и № № скважины	δC^{13} к эталону $CaCO_3$	C^{12}/C^{13} от эталона	δC^{13} к стандарту (нефть 38)	C^{12}/C^{13} от стандарта
Нефть				
Советская пл. скв. 38/1675—16801	—2,416	91,86	—	—
	—2,457	91,90	—	—
	—2,551	91,98	—	—
Пл. Малореченская скв. 117 (2458—2474)	—2,8668	92,28	—0,1904	92,07
Пл. Оха, скв. № 800 (Сахалин) (32—68)	—2,131	91,60	+0,5171	91,89
Пл. Мухто, пл. III (Сахалин)	—2,089	91,55	+0,5347	91,55
Средне-Васюганская пл. скв. № 5 (2308—2322)	—2,830	92,29	—0,1013	91,98
Соснинская пл. скв. № 39 (1679—1690)	—	—	—0,5975	92,43
Угольная смолка	—2,959	91,97	+0,1774	91,72
Попутные нефтяные газы				
Соснинская пл. скв. № 29 (1665—1673)	—3,1504	93,04	—1,2441	93,04
Соснинская пл. скв. № 36 (1661—1689)	—3,9483	93,36	—1,477	93,26
Советская пл. скв. № 29 (1667—1676)	—	—	—1,298	93,08
Советская пл. скв. № 39 (1678—1690)	—	—	—1,619	93,38
Пл. Чебачья, скв. 117 (1932—1970)	—2,554	92,07	—0,2929	92,15

поднятия). Отношение изотопов углерода C^{12}/C^{13} в ней равно 93,23. Эта величина несколько меньше, чем в нефти пласта B_8 , но выше, чем в нефтях всех других изученных продуктивных горизонтов.

Сравнение изотопного состава углерода Западно-Сибирских нефтей и нефтей других районов СССР и США (см. Петренко, 1962) показывает близость по этому параметру нефтей разных нефтегазоносных бассейнов земного шара. Так, в нефтях США отношение C^{12}/C^{13} колеблется от 90,98 до 94,16, а в нефтях Советского Союза от 91,20 до 92,40. Нами выполнен ряд определений изотопного состава в нефтях месторождения Сабо (Сахалин). Отношение C^{12}/C^{13} колеблется в них от 91,75 до 92,75.

Для неокотских нефтей (пласты групп А и Б) намечается тенденция к возрастанию концентраций легкого изотопа C^{12} вниз по разрезу.

Конденсаты и газы. Изотопный состав углерода в конденсатах изучен на примере Мыльджинского, Северо-Васюганского и Усть-Сильгинского месторождений.

Таблица 2

Изотопный состав углерода нефтей месторождений Томской области

Наименование месторождений (площадь, № № скв.)	Кол-во анализов	Интервал в м	C ¹³ в % изм.	C ¹² /C ¹³
Соснинская пл. скв. 29	2	1665—1673	1,176	91,32
Соснинская пл. скв. 36	3	1661—1689	1,171	91,72
Советская пл. скв. Р-21	4	1667—1694	1,174	91,46
Советская пл. скв. 38	8	1675—1690	1,173	91,56
Советская пл. скв. 17	3	1686—1690	1,170	91,82
Соснинская пл. скв. 51	3	1661—1689	1,164	92,32
Соснинская пл. скв. 35	2	1937—2004	1,160	92,67
Соснинская пл. скв. 1—Р	4	2130—2140	1,147	93,80
Соснинская пл. скв. 4	7	2147—2155	1,146	93,88
Средне-Васюганская, скв. 5.	3	2308—2322	1,162	92,53
Малореченская пл. скв. 117	6	2458—2474	1,161	92,59
Медведевская пл. скв. Р-7	2	2528—2537	1,154	93,18
Советская пл. скв. 58	2		1,154	93,18
Соснинская пл. № Р-19	1	2147—2153	1,168	91,93
Советская, скв. 27	7	2141—2153	1,168	91,99

Таблица 3

Изотопный состав керогена рассеянного органического вещества

Наименование площади и № № скважин	Кол-во анализов	Интервал в м	C ¹³ в % изм.	C ¹² /C ¹³
Ермаковская, 1—Р обр. № 1	3	1190—1141	1,174	91,48
Покровская, № 16	2	1593—1610	1,172	91,65
Викуловская	1	1919—1925	1,183	90,73
Барабинская, № 1—Р	2	2074—2080	1,167	92,07
Омская скв. 1—Р, обр. 141	2	2329,7	1,165	92,24
Саргат, скв. 4—Р, № 13	2	2367—2403	1,157	92,84
Саргат, скв. № 6, обр. 240	2	2425—2431	1,176	91,31

Во всех продуктивных горизонтах Мыльджинского газоконденсатного месторождения отношение концентраций изотопов углерода C¹²/C¹³ очень близкое и колеблется от 93,88 до 94,77. Однако отчетливо намечается тенденция к возрастанию этого отношения от пласта Ю₁ к пласту Б₈. Оно равно 93,88; 94,42 и 94,77 в пластах Ю₁ Б₂₃ (ачимовская пачка) и Б₈ соответственно. Интересно отметить, что в этом же направлении снижается содержание конденсата в газе.

Изотопный состав конденсатов в пласте Ю₁ Северо-Васюганской и Усть-Сильгинской залежи отличается от такового на Мыльджинском месторождении большей концентрацией изотопа С¹³. Отношение С¹²/С¹³ в конденсатах этих залежей равно соответственно 92,84 (среднее по двум пробам) и 92,24.

Таблица 4

Изотопный состав конденсатов

Наименование месторождений (площадь, № № скв.)	Кол-во анализов	Интервал в м	С ¹³ в % изм.	С ¹² /С ¹³
Северо-Васюганская, скв. № 1	2	2402—2412	1,156	93,01
Северо-Васюганская, скв. № 6	3	2313—2329	1,162	92,50
Усть-Сильгинская скв. № 4	8	2333—2320	1,161	92,58
Мыльджинская пл. скв. 1	6	2088—2093	1,163	92,41
Мыльджинская пл. скв. 5	6	2400—2369	1,155	93,10
Мыльджинская пл. скв. 4	3	2261—2274	1,140	94,59
Мыльджинская пл. скв. 3 проба 2	2	2174—2146	1,136	94,77
Мыльджинская пл. скв. 3 проба 1	2	2396—2355	1,129	95,41

Таблица 5

Изотопный состав углерода газов месторождения Томской области

Наименование месторождений (площади, № № скв.)	К-во анализов	Интервал в м	С ¹³ в % изм.	С ¹² /С ¹³
Леушинская опорная скважина	4		1,140	94,42
Мыльджинская пл. скв. 3 проба 1	2	2355—3396	1,142	94,24
Мыльджинская пл. скв. 3 проба 2	2	2164—2174	1,143	94,15
Северная пл. скв. 262	2	1708—1715	1,148	93,71
Пл. Чебачья, скв. 217	2	1932—1971	1,150	93,53

Изотопный состав углеводородных газов изучен в основном на примере Мыльджинского месторождения. Отношение С¹²/С¹³ в газах пластов Ю₁ и Б₈ равно соответственно 94,24 и 94,15. Эти газы богаче легким изотопом углерода, чем газы Анастасьево-Троицкого и Челбасского месторождений в Предкавказье и Коробковского месторождения в Нижнем Поволжье. (Вдовыкин и др. 1964). И. Г. Петренко (1962) приводит данные Е. Т. Аллена и А. Л. Дея об изотопном составе углерода в метане из горячих источников и гейзеров Йеллоустонского национального парка. Среднее отношение С¹²/С¹³ в метане этих источников равно 91,05, т. е. метан горячих источников резко обогащен тяжелым изотопом углерода С¹³ по сравнению с газами месторождений Западно-Сибирской низменности, Предкавказья и Нижнего Поволжья.

Кероген рассеянного органического вещества. Изотопный состав углерода керогена рассеянного органического вещества был изучен на примере органического вещества класса сапропелитов верхнеюрских битуминозных аргиллитов. По полученным данным отношение концентраций изотопов углерода C^{12}/C^{13} в керогене сапропелевого органического вещества колеблется от 91,48 до 92,84, среднее 92,16. По сравнению с углями (Петренко, 1962) сапропелевое органическое вещество богаче легким изотопом C^{12} . Отношение C^{12}/C^{13} в углях не превышает 91,39. Интересно, что в битуминозных углях и сланцах величина этого отношения выше (91,15—92,00 в битуминозных углях и 90,52—92,70 в сланцах) и близка к значениям, характерным для органического вещества верхнеюрской битуминозной толщи Западно-Сибирской низменности.

По вопросу о том, как меняется отношение C^{12}/C^{13} при метаморфизме органического вещества, единого мнения нет. Ф. Е. Викман (1956) никакой зависимости изотопного состава углей от их метаморфизма не обнаружил. К. Ранкама (1956) полагал, что с ростом метаморфизма органического вещества концентрация легкого изотопа в нем должна убывать.

Из полученных материалов по изотопному составу углерода в керогене сапропелевого органического вещества видно, что имеет место корреляционная зависимость между величиной отношения C^{12}/C^{13} и мощностью перекрывающих отложений. Чем глубже погружена осадочная толща, и, как следствие, чем выше метаморфизм рассеянного органического вещества, тем больше отношение C^{12}/C^{13} . Намечившаяся закономерность противоположна той, которую предполагал К. Ранкама.

Обогащенность нефтей, конденсатов и углеводородных газов Западно-Сибирской низменности легким изотопом углерода C^{12} , характерная для органического вещества, является веским аргументом в пользу биогенного их происхождения. В этом отношении характерен приведенный выше пример в части метана: для метана горячих источников и гейзеров характерно отношение C^{12}/C^{13} , равное 91,05, для метана болотного газа 94,40. В газах Западно-Сибирской низменности это отношение равно 94,20, т. е. очень близко к таковому в метане заведомо биогенного происхождения. Значительно сложнее решить вопрос о причинах изменения соотношения изотопов углерода в разных нефтях. Объяснить изменения в изотопном составе углерода верхнеюрских и неокомских нефтей различиями в составе исходного органического вещества нельзя. В самом деле, песчаники пластов Ю₁ и Б₈ накапливались в морском бассейне и рассеянное в них и в подстилающих и в перекрывающих их толщах аргиллитов органическое вещество имеет преимущественно сапропелевый состав. Готеривбарремская толща, включающая пласты А₁ и А₁₀ накапливалась в прибрежно-морских и континентальных условиях. Рассеянное в ней органическое вещество обогащено гумусовым материалом и относится к классам сапропелитогумитов и гумитов. Наземные растения, богаче легким изотопом углерода, чем морские. В этой связи следовало бы ожидать, что отношение концентраций изотопов C^{12}/C^{13} должно быть выше в пластах А₁ и А₁₀. На самом деле такая зависимость места не имеет.

Если допустить, как это полагают В. В. Иванцова, А. Э. Конторович, Г. П. Сверчков и некоторые другие исследователи, что нефти верхней юры и неокома обязаны своим происхождением, главным образом, органическому веществу верхней юры и валанжина, то напрашивается следующая гипотеза. Как известно, частичное фракционирование изотопов может происходить в процессе миграции углеводородов. При миграции углеводородов в пласт Ю₁, непосредственно подстилающий битуминозные аргиллиты верхней юры, такое фракционирование

безусловно оказало меньшее влияние на изотопный состав нефтей, чем при их миграции в пласт Б₈ и вышележащие через мощную толщу аргиллитов. Этим объясняется обогащенность нефти пласта Б₈ изотопом С¹² по сравнению с нефтью из пласта Ю₁.

В дальнейшем нефти неокома, особенно верхних его горизонтов подвергались бактериальному криптогипергенному окислению (Гурари, 1962, Конторович, Стасова 1964, Рыльков 1967). При этом бактерии усваивали преимущественно легкий изотоп углерода (Виноградов, 1954), что привело к относительному обогащению нефтей залегающих в пластах группы А изотопом С¹³.

Фракционированием изотопов углерода в процессе вертикальной миграции углеводородов, вероятно, можно объяснить возрастания концентраций легкого изотопа С¹² в конденсатах Мыльдзинского месторождения от более древних продуктивных горизонтов к более молодым. Такое предположение хорошо согласуется с имеющимися геологическими материалами (Гурари и др. 1965).

Высказанные предположения не противоречат современным представлениям о механизме фракционирования изотопов и хорошо согласуются с имеющимися геологическими и геохимическими материалами, однако они требуют подтверждения на большем фактическом материале.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алексеев Ф. А., Лебедев В. С., Крылова Т. Н. Изотопный состав природных углеводородов и некоторые вопросы их генезиса АН СССР. Геохимия, № 5, 510, 1967.
2. Бузулуцков Ф. С., Гурова Т. И. Литология мезозоя и кайнозоя Западно-Сибирской низменности. Гостоптехиздат, 1957.
3. Вдовыкин Г. П., Кропотова О. И., Журов Ю. А. К изотопному составу углерода природных горючих газов. Геохимия, № 9, 954, 1964.
4. Виноградов А. П. Геохимия изотопов. Изд. АН СССР (серия геологическая) 3. 3. 1954.
5. Гурари Ф. Г., Конторович А. Э., Нестеров И. И., Ставицкий Б. П. Изменения состава и прогноз качества нефтей Западно-Сибирской низменности. Тр. Зап. СибНИГНИ, вып. 1, 1965.
6. Петренко И. Г. Изотопы в геохимии каустобиолитов. АН СССР, 1962.
7. Конторович А. Э., Стасова О. Ф. К геохимии нефтей Западно-Сибирской низменности. Геология и геофизика, № 2, 1964.
8. Рыльков А. В. Районирование территории Западно-Сибирской низменности по сернистости нефтей. Труды научно-технической конференции (г. Тюмень). Средне-Уральское изд-во, 1967.
9. Ранкама К. Изотопы в геологии. Изд-во иностранной литературы, 1956.
10. Сверчков Т. П. Формирование нефтяных и газовых залежей в северо-западной части Западно-Сибирской низменности. Геология нефти, № 6, 1958.
11. Wickman F. E. Cycle of Carbon and Stable carbon isotopes. Geochim. et cosmochim. acta, V. 9, № 3, 1956.