

**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. м<sup>3</sup>/сутки и даже 200—250 тыс. м<sup>3</sup>/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	$\delta C^{13}$ к эталону $CaCO_3$	$C^{12}/C^{13}$ от эталона	$\delta C^{13}$ к стандарту (нефть 38)	$C^{12}/C^{13}$ от стандарта
<b>Нефть</b>				
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
<b>Попутные нефтяные газы</b>				
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 неокомских 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 <sup>13</sup> в % изм.	C <sup>12</sup> /C <sup>13</sup>
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 <sup>13</sup> в % изм.	C <sup>12</sup> /C <sup>13</sup>
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 C<sup>12</sup>/C<sup>13</sup> очень близкое и колеблется от 93,88 до 94,77. Однако отчетливо намечается тенденция к возрастанию этого отношения от пласта Ю<sub>1</sub> к пласту Б<sub>8</sub>. Оно равно 93,88; 94,42 и 94,77 в пластах Ю<sub>1</sub> Б<sub>23</sub> (ачимовская пачка) и Б<sub>8</sub> соответственно. Интересно отметить, что в этом же направлении снижается содержание конденсата в газе.

Изотопный состав конденсатов в пласте Ю<sub>1</sub> Северо-Васюганской и Усть-Сильгинской залежи отличается от такового на Мыльджинском месторождении большей концентрацией изотопа С<sup>13</sup>. Отношение С<sup>12</sup>/С<sup>13</sup> 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 <sup>13</sup> в % изм.	С <sup>12</sup> /С <sup>13</sup>
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 <sup>13</sup> в % изм.	С <sup>12</sup> /С <sup>13</sup>
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 С<sup>12</sup>/С<sup>13</sup> в газах пластов Ю<sub>1</sub> и Б<sub>8</sub> 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 С<sup>12</sup>/С<sup>13</sup> в метане этих источников равно 91,05, т. е. метан горячих источников резко обогащен тяжелым изотопом углерода С<sup>13</sup> 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 Ю<sub>1</sub> и Б<sub>8</sub> 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 А<sub>1</sub> и А<sub>10</sub> 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 А<sub>1</sub> и А<sub>10</sub>. 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 Ю<sub>1</sub>, непосредственно подстилающий битуминозные аргиллиты верхней юры, такое фракционирование

безусловно оказало меньшее влияние на изотопный состав нефтей, чем при их миграции в пласт Б<sub>8</sub> и вышележащие через мощную толщу аргиллитов. Этим объясняется обогащенность нефти пласта Б<sub>8</sub> изотопом С<sup>12</sup> по сравнению с нефтью из пласта Ю<sub>1</sub>.

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 С<sup>13</sup>.

Фракционированием изотопов углерода в процессе вертикальной миграции углеводородов, вероятно, можно объяснить возрастания концентраций легкого изотопа С<sup>12</sup> 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.