

УДК 546.02+553.981

ГЕОЛОГИЯ

В. С. ВЫШЕМИРСКИЙ, Е. Ф. ДОИЛЬНИЦЫН, А. П. ПЕРЦЕВА
**ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ УГЛЕРОДА АВТОХТОННЫХ
И АЛЛОХТОННЫХ БИТУМОИДОВ**

(Представлено академиком А. А. Трофимуким 29 III 1972)

Общий характер изменения состава органического вещества в генетическом ряду кероген — автохтонный битумоид — аллохтонный битумоид — нефть заключается, как известно, в образовании и относительном накоплении легких углеводородных молекул. При этом содержания углерода и водорода постепенно возрастают, а гетероэлементов (кислород, азот, сера) — уменьшаются, хотя при формировании состава разных членов генетического ряда преобладают разные процессы.

Состав автохтонного битумоида формируется в ходе образования его из небитуминозных компонентов органического вещества и отчасти за счет углеводородов, унаследованных от живых организмов. На составе аллохтонного битумоида отражается, кроме того, процесс фракционирования компонентов битумоида при первичной миграции, а на составе нефти — еще и при вторичной миграции. Естественно ожидать, что все эти процессы сопровождаются также и изотопным фракционированием углерода.

Особый интерес представляют изотопные отношения углерода в битумоидах, занимающих в генетическом ряду промежуточное положение между исходным органическим веществом и нефтью. Авторами исследовано 62 образца битумоида, извлеченного хлороформом из палеозойских, юрских и нижнемеловых пород Западно-Сибирской низменности и из нижнекембрийских пород Иркутского амфитеатра, 70 проб нефтей из тех же отложений, а также несколько проб керогена, любезно предоставленных нам Г. М. Парнаровой и Д. И. Дроботом, и углей. Диагностика преимущественно автохтонных и преимущественно аллохтонных битумоидов проведена по общепринятому комплексу геохимических показателей: коэффициенту битумоидности ⁽¹⁾, элементарному и групповому составу ⁽²⁾.

Изотопные отношения углерода измерялись Е. Ф. Доильницыным и А. П. Перцевой на масс-спектрометре МИ-1301 компенсационным методом. В качестве лабораторного стандарта использовалось диффузионное масло с $\delta C^{13} = -2,50\%$. Результаты определений пересчитаны на международный стандарт *PDB*. Точность определений δC^{13} составляет $\pm 0,05\%$, а точность привязки к международному стандарту $\pm 0,1\%$.

Как видно по средним данным, приведенным в табл. 1, а также по конкретным значениям δC^{13} , изотопный состав углерода битумоидов зависит не только от фаций отложений, что отмечалось раньше по небольшому количеству проб ^(3, 4), но и от генетических типов битумоидов. При этом вторая зависимость выражена даже более ярко, чем первая. При одинаковых фациях углерод у преимущественно автохтонных битумоидов на $0,50-0,70\%$ тяжелее, чем у преимущественно аллохтонных, тогда как у каждого типа битумоидов различия в фациях в приведенных примерах изменяют δC^{13} только на $0,2-0,3\%$.

Совершенно очевидно, что если бы удалось выделить в чистом виде аллохтонные и автохтонные (особенно остаточные) битумоиды, то разница между ними по δC^{13} была бы еще больше. Впрочем, в широком диапазоне фаций у однотипного битумоида тоже могут быть значительные вариации

Таблица 1

Средние данные по изотопному составу углерода органических веществ (о.в.),
исследованных авторами

Район	Возраст	Преобладающие фашии накопления о.в. и типы углей	Степень углефи- кации о.в.	δC ¹³ , %				Разность знач. δC ¹³			Масштабы мигра- ции, %
				кероген	автохтонный битумоид	аллохтонный битумоид	нефть	между керо- геном и ав- тохт. битум.	между ав- тохт. и ал- лохт. битум.	между ал- лохт. битум. и нефтью	
Юг Западно-Си- бирской низ- менности	D — C J ₁₋₂	Морские Пресноводные	Г	—	-1,99 -2,31	-2,71 -2,90	-2,87 -3,16	—	0,73 0,59	0,16 0,26	82 69
Центральная часть Западно- Сибирской низ- менности	Cg ₁	Морские и пре- сноводные	Д-Г	—	—	-2,67	-2,91	—	—	0,24	—
Иркутский амфи- театр	Cm ₁	Морские и лагун- ные	Г-Ж	-1,95	-2,13	-2,66	-2,80	0,18	0,53	0,14	79
Минусинская впадина	C ₂	Сапропелево-гу- мусовый уголь	Г	-2,63	-2,76	—	—	0,13	—	—	—
Кузбасс	P ₂	Витринитовый уголь	Г	-2,78	-2,81	—	—	0,03	—	—	—

изотопного состава углерода. Например, у сингенетичного битумоида из готерив-барремских глин δC^{13} изменяется от $-3,15\%$ в красноцветной континентальной толще на крайнем юге Западно-Сибирской низменности до $-2,64\%$ на Усть-Балыкском месторождении, т. е. в зоне развития сероцветных мелководно-морских отложений готерив-баррема. Однако в той области, по какой составлена табл. 1, изменения фаций готерив-баррема менее резкие. И здесь δC^{13} у автохтонных битумоидов колеблется от $-2,89$ до $-2,64\%$ (Мыльджинское, Соснинско-Советское и Усть-Балыкское месторождения).

В пределах мощных толщ, выраженных комплексами родственных фаций, интервалы колебаний δC^{13} у аллохтонных и автохтонных битумоидов не перекрываются ни в одном случае, чего нельзя сказать о других геохимических параметрах, используемых для диагностики генетических типов битумоидов. По-видимому, изотопный состав углерода может занять важное место в комплексе признаков автохтонных и аллохтонных битумоидов.

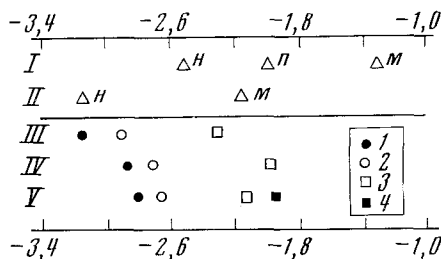
Величина δC^{13} хорошо коррелирует с коэффициентом битумоидности (коэффициенты корреляции от $-0,42$ до $-0,95$), значительно хуже — с содержанием гетероэлементов (слабая положительная связь) и совсем слабо — с содержаниями масел и асфальтенов. Очевидно, это объясняется меньшей точностью определения элементарного и особенно группового состава битумоидов по сравнению с содержанием $C_{орг}$ и выходом битумоида. Вместе с тем неполнота извлечения битумоида из породы и разнообразные вторичные изменения его, возможно, в большей мере искажают состав битумоида, чем его содержание в породе и изотопные отношения углерода. Это дает основание при диагностике генетических типов битумоидов и оценке масштабов эмиграции битумоидов из материнских пород отдавать предпочтение коэффициенту битумоидности и изотопному составу углерода, особенно при небольшом числе проб.

Если принять, что в первичной миграции участвует битумоид с изотопным составом углерода, характерным для нефти, то масштабы миграции можно оценить по формуле

$$q = (C_{авт}^{13} - C_{алл}^{13}) / (C_{авт}^{13} - C_{н}^{13}) (\%),$$

где q — доля мигрировавшего битумоида в объеме преимущественно аллохтонного битумоида, содержащегося в проницаемых породах; $C_{авт}^{13}$ — содержание тяжелого углерода в автохтонном битумоиде; $C_{алл}^{13}$ — то же в аллохтонном битумоиде; $C_{н}^{13}$ — то же в нефти.

Рис. 1. δC^{13} органических веществ. I — растения (⁵) (*n* — наземные, *n* — пресноводные, *m* — морские); II — липидные фракции растений (⁶); III — V — нефть (I), аллохтонный битумоид (2); автохтонный битумоид (3) и кероген (4): III — J₁₋₂ Западной Сибири, IV — D — C Западной Сибири, V — C₁ Иркутского амфитеатра



Для палеозойских отложений юга Западной Сибири масштабы первичной миграции определены по этой формуле как 82%, что практически совпадает с данными, полученными по другим параметрам, для юрских отложений того же района (69%) и для нижнего кембрия Иркутского амфитеатра (79%). Приведенные результаты несколько занижены за счет того, что в первичной миграции участвует битумоид, очевидно более тяжелый, чем нефть.

В последующем, по-видимому, можно будет выделить в чистом виде исходный и миграционный битумоиды, что позволит не только более точно рассчитывать масштабы первичной миграции, но и оценивать масштабы эмиграции битумоида из проницаемых пород в процессе вторичной миграции и формирования залежей нефти, например, по такой формуле:

$$Q = [qC_m^{13} + (100 - q)C_{исх}^{13} - 100C_{пр}^{13}]/C_n^{13} (\%),$$

где Q — отношение битумоида, эмигрировавшего из проницаемых пород, к битумоиду, сохранившемуся в них (эта величина может быть и больше 100%); q — доля миграционного битумоида в проницаемых породах; C_m^{13} — содержание тяжелого углерода в миграционном битумоиде, эмигрировавшем из непроницаемых пород в проницаемые; $C_{исх}^{13}$ — то же в исходном битумоиде проницаемых пород; $C_{пр}^{13}$ — то же в суммарном битумоиде проницаемых пород; C_n^{13} — то же в нефти.

Вполне очевидно, что величина Q представляет больший интерес для оценки прогнозных запасов нефти объемно-генетическим методом, чем величина q или процент битумоидов, эмигрировавших из непроницаемых пород (²). Величину Q можно рассчитать и по другим геохимическим параметрам, например по элементарному или групповому составу битумоидов и нефтей, но, скорее всего, с меньшей точностью.

Как видно из табл. 1 и рис. 1, длительный и многостадийный процесс нефтеобразования сопровождается интенсивным изотопным фракционированием углерода. Еще на стадии диагенеза, т. е. до начала массового новообразования нефтяных углеводородов, захороненное в осадках рассеянное органическое вещество значительно обогащается легким углеродом, тогда как гомогенное органическое вещество в этом отношении остается неизменным (⁵, ⁷).

В последующем, при новообразовании битумоидов в зоне катагенеза изотопное фракционирование углерода продолжается в том же направлении. В гомогенном гумусовом органическом веществе облегчение углерода автохтонного битумоида выражено очень слабо, в пределах возможной ошибки определения; в гомогенном сапропелево-гумусовом — вполне ясно, а в рассеянном сапропелевом — еще сильнее. Кроме того, рассеянное органическое вещество продуцирует также и аллохтонный битумоид с очень легким углеродом. В заключительной стадии процесса нефтеобразования при формировании залежей за счет вторичной миграции аллохтонного битумоида облегчение углерода завершается.

У керогена δC^{13} только на 0,18% больше, чем у автохтонного битумоида, а у нефтей — только на 0,16–0,26% меньше, чем у аллохтонного битумоида, тогда как между этими типами битумоидов разница в δC^{13} состав-

ляет 0,53–0,73%. Следовательно, облегчение углерода нефтей по сравнению с рассеянным органическим веществом происходит на всех стадиях нефтеобразования, но наиболее интенсивно — в ходе первичной миграции. Это заключение согласуется с тем, что аллохтонные битумоиды по элементному составу обычно в большей мере отличаются от автохтонных битумоидов, чем от нефтей. Таким образом, первичная миграция, т. е. переход от автохтонного битумоида к аллохтонному, является решающим этапом в формировании изотопного состава углерода нефтей и вообще химического состава последних.

Изотопное фракционирование углерода в генетическом ряду кероген — автохтонный битумоид — аллохтонный битумоид — нефть несовместимо с представлениями об образовании всех нефтей только из континентального растительного материала ⁽⁵⁾ или только из липидной фракции органического вещества ⁽⁶⁾. Нефти по δC^{13} действительно близки к упомянутым органическим материалам, но начало генетического ряда лежит в области более высоких значений δC^{13} (см. рис. 1). В частности, у всех изученных автохтонных битумоидов, связанных с рассеянным органическим веществом, углерод намного тяжелее, чем у липидов. Видимо, липидная фракция, составляющая небольшую часть органического вещества, играет в нефтеобразовании более скромную роль, чем это следует из работ С. Р. Силвермана и других исследователей.

Институт геологии и геофизики
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
22 III 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Б. Вассоевич, Тр. Всесоюз. нефт. п.-и. геол.-разв. инст., в. 128 (1958).
² С. Г. Неручев, Нефтепроизводящие свиты и миграция нефти, 1969. ³ S. R. Silverman, S. Epstein, Bull. Am. Assoc. Petr. Geol., 42, № 5 (1958). ⁴ В. С. Вышемирский, Е. Ф. Доильницын, А. П. Перцева, ДАН, 194, № 2 (1970).
⁵ K. Raman, Progress in Isotope Geology, N.Y.—London, 1963. ⁶ С. Р. Силверман, Органическая геохимия, в. 1 (1967). ⁷ В. С. Вышемирский, Е. Ф. Доильницын, В. П. Шорин, ДАН, 183, № 5 (1968). ⁸ W. R. Eckelmann et al., Bull. Am. Assoc. Petr. Geol., 46, № 5 (1962).