

# НОВЫЕ ИДЕИ В ГЕОЛОГИИ НЕФТИ И ГАЗА

## ВЛИЯНИЕ ГИДРОТЕРМОЛИЗА НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА ПО ФРАКЦИЯМ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

*Федулов В.С.\* (ГЕОХИ РАН), Севастьянов В.С. (ГЕОХИ РАН), Бычков А.Ю. (МГУ им. М.В. Ломоносова)*

Установлено, что изотопный состав биомолекул углерода является термодинамически упорядоченным и связан с величиной термодинамического  $\beta$ -фактора (Галимов, 1973; Галимов, 1981). Данная величина характеризует средство соединения к тяжелому изотопу в реакциях изотопного обмена и связана со строением молекулы органического вещества. При изотопном изучении нефтей выделяют: неполярную гексановую фракцию (Г), три фракции возрастающей полярности – гексан-бензолную (ГБ), бензолную (Б) и бензол-метанольную (БМ), а также асфальтены (А). В ряде работ (Галимов, 1973; Chung et al., 1981; Evans and Felbeck, 1983; Lewan, 1983) было рассмотрено влияние катагенеза и термального метаморфизма на изотопный состав углерода нефтей и их фракций. При гидротермальном воздействии на породу содержащееся в ней органическое вещество преобразуется и его изотопный и химический составы изменяются в соответствии с характером протекающих процессов (Фрид и Банникова, 1990). В работе (Lewan, 1983) экспериментально установлено, что в результате гидротермолиза битуминозной породы распределение изотопов углерода между различными фракциями битумоида изменяется. В работе (Фрид и Банникова, 1990) проведены эксперименты, моделирующие воздействие термального (300-400°C) и окислительного фактора на изотопный состав углерода фракций органического вещества. На основании экспериментальных данных выделены характерные типы изотопно-фракционных кривых, отражающих степень термального и окислительного преобразования органического вещества.

Гидротермальное поле в кальдере вулкана Узон на Камчатке известно многочисленными выделениями углеводородов. Впервые они были описаны Н.С. Бескровным (Бескровный и др., 1970; Бескровный и др., 1971). Кальдера Узон расположена в средней части Камчатского полуострова. До периода среднего плейстоцена (225-370 тыс. лет назад) здесь существовал вулкан, высота которого достигала 3000 метров (Карпов, 1988). Во второй половине среднего плейстоцена (175-225- тыс. лет назад) произошло мощное проседание вулканической постройки. После ряда вулканотектонических событий, приблизительно 40 тыс. лет назад, сформировался современный облик кальдеры Узон. По современным представлениям первичный водный раствор формируется в толще отложений узонского озера на глубинах 200-300 м при температурах ~250°C. Питание этого бассейна осуществляется путем инфильтрации атмосферных осадков. Формирование состава термальных вод происходит в водоносном горизонте за счет смешения с магматогенным флюидом и взаимодействия с породами (Бычков, 2009). По мнению авторов (Бескровный и Лобков, 1974), нефть может быть принесена гидротермами из осадочных пород Богачевской свиты, которые вероятно залегают под кальдерой на глубине 3-4 км. То, что легкая Богачевская нефть сходна с дистилляционной частью Узонской нефти (фракция 200-350°C) подтверждает, что разнообразные вторичные процессы значительно изменяют свойства «первичных» нефтей, но при этом сохраняется ряд основных особенностей, свойственных данному генетическому типу нефти (Темьянко и др., 1990). Также были проведены эксперименты, которые показали, что наибольшее количество углеводородов в гидротермальных опытах генерируется при температурах 320-340°C. В процессе лабораторного гидротермального эксперимента исследованное органическое вещество претерпело преобразование, адекватное природному катагенезу, в интервале главная зона нефтеобразования (ГЗН) – начало главной зоны газообразования (ГЗГ) (Меленевский, 2012).

Цель исследования – выявить генетическую связь между нефтепроявлениями в кальдере вулкана Узон, биотой из гидротермальных источников и нефтью из Богачевского месторождения, расположенной вблизи вулкана Узон. Для этого используется метод гидротермального преобразования органического вещества, моделирующего процессы, происходящие с органическим веществом в геологическом масштабе.

### Экспериментальная часть

На территории кальдеры, в пределах Центрального гидротермального поля были отобраны нефтяные пленки (Н-1, Н-2, Н-3) с поверхности воды. Для проведения сравнительного анализа мы использовали образцы конденсатной нефти из Богачевского месторождения, расположенного на расстоянии примерно 70 км от вулкана Узон.

# НОВЫЕ ИДЕИ В ГЕОЛОГИИ НЕФТИ И ГАЗА

На основе литературных данных для гидротермальных экспериментов был выбран температурный диапазон 300-350°C. Длительность экспериментов составляла 72 часа. В платиновую пробирку диаметром 7.5 мм и длиной 13 см наливали деионизированную воду (Milli-Q, Millipore SAS, Франция) и добавляли нефть (0.5-0.7 мл) в соотношении 1:1. Свободное пространство заполняли инертным газом Ar, или газообразным O<sub>2</sub>. Конец пробирки заваривали и помещали в автоклав с необходимым количеством воды. Давление в пробирке составляло 176 кбар. С помощью термостабилизатора контролировали температуру в автоклаве с точностью ±1°C. После проведения эксперимента платиновую пробирку вскрывали, нефть отделяли от воды и высушивали. В колбу с нефтью добавляли н-пентан в избытке (~ в 50 раз) для отделения асфальтеновой фракции. После упаривания пентанового раствора проводили процесс фракционирования с увеличением полярности растворителя методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на силикагеле АСКГ с размером зерен 0.2-0.5 мм.

При изучении нефтей выделяли неполярную гексановую фракцию (Г), три фракции возрастающей полярности – гексан-бензольную (ГБ), бензольную (Б) и бензол-метанольную (БМ), а также асфальтены (А). Отгонку растворителей полученных фракций проводили на роторном испарителе. Концентрированные фракции доводили до постоянного веса на воздухе. Гексановая фракция рассматривается как фракция алифатических углеводородов.

Количество и изотопный состав углеводородных газов, образующихся при гидротермолизе нефти, не изучалось.

Измерение изотопного состава водорода и углерода проводили на масс-спектрометре Delta XP, соединенном с элементным анализатором и пиролизатором TC/EA (Thermo Fisher Scientific, Бремен, Германия).

Расчет изотопного состава углерода (водорода), выраженного в величинах δ, представляющих собой отклонение от условного стандарта углерода VPDB (водорода VSMOW) в тысячных долях (‰), проводили по следующей формуле:

$$\text{для углерода: } \delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = (R_{\text{обр}}/R_{\text{станд}} - 1) * 1000 \quad (1)$$

$$\text{для водорода: } \delta^2\text{H}_{\text{VSMOW}} = (R_{\text{обр}}/R_{\text{станд}} - 1) * 1000 \quad (2)$$

где R<sub>обр</sub>, R<sub>станд</sub> – изотопные отношения в образце и в стандарте: для углерода R=<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C, для водорода R=D/H.

Точность масс-спектрометрического измерения изотопного состава водорода составляла ±2 ‰, а изотопного состава углерода ±0.2 ‰.

## Результаты и обсуждение

При проведении гидротермального эксперимента происходит химическое преобразование органического вещества и изменение соотношения между различными фракциями, показанное в

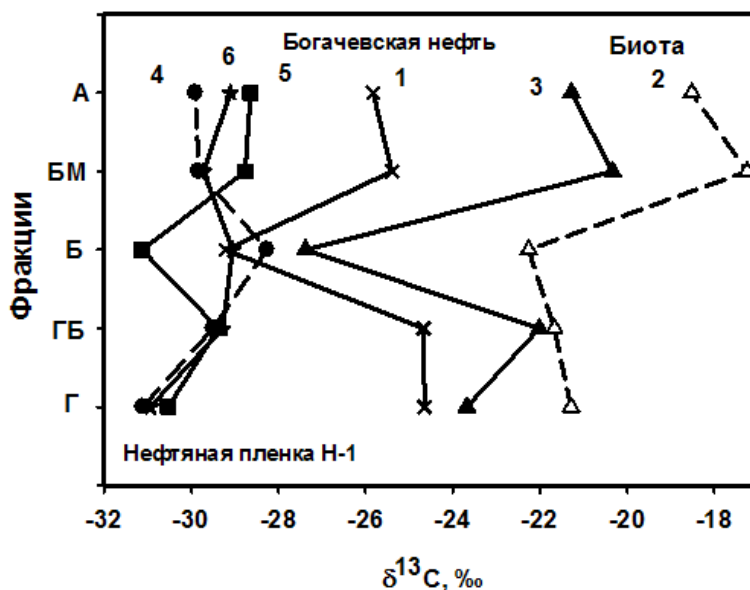
**Таблица 1.**

*Содержание фракций исходных веществ и продуктов гидротермолиза (ГТ).*

№	Образец	Эксперимент. условия (газовая среда/температура/время)	Содержание фракций, масс. %				
			Г	ГБ	Б	БМ	А
1	Биота, исходная	-	24.4	5.2	6.7	40.5	23.3
2	Биота после ГТ	Ar/300°C/24 ч	8.8	3.1	11.9	33.5	42.7
3	Богачевская нефть, исходная	-	89.4	6.0	0.6	3.7	0.3
4	Н-1, исходный	-	82.6	6.6	1.4	7.3	2.1
5	Н-1 после ГТ	Ar/350°C/72 ч	89.9	5.5	1.5	3.3	0.8
6	Н-1 после ГТ	O <sub>2</sub> /350°C/72 ч	83.9	3.3	2.3	8.4	2.1
7	Н-2, исходный	-	90.7	2.4	0.9	5.8	0.1
8	Н-2 после ГТ	Ar/350°C/72 ч	91.2	4.6	1.3	2.6	0.1
9	Н-3, исходный	-	91.2	3.8	1.3	3.5	0.1
10	Н-3 после ГТ	Ar/350°C/72 ч	89.2	4.4	1.3	3.8	1.3

Как видно из таблицы, при гидротермолизе (ГТ) в среде Ar, в основном, происходит увеличение содержания асфальтеновой и гексан-бензольной фракций и уменьшение бензол-метанольной фракции. При ГТ в среде кислорода наблюдается неизменное содержание асфальтенов, уменьшение гексан-бензольной и увеличение бензол-метанольной фракций.

Углеродные изотопно-фракционные характеристики (ИФХ) для образца Н-1, биоты и Богачевской нефти представлены на Рис. 1.

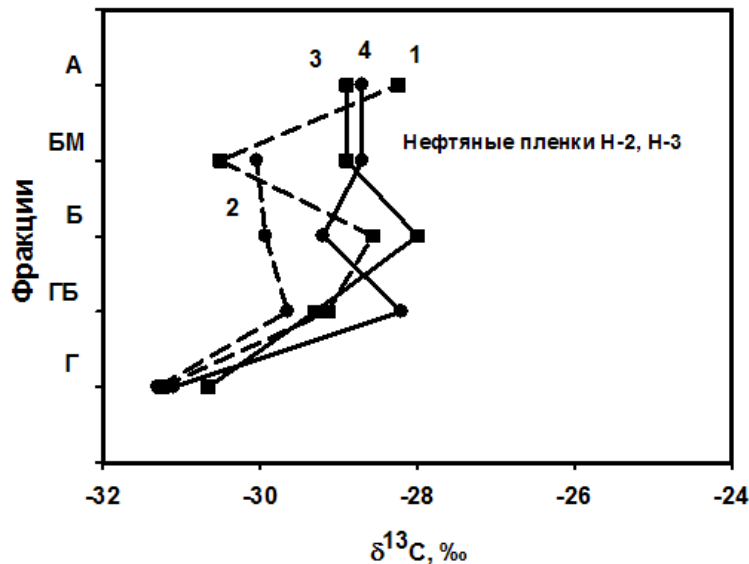


**Рисунок 1.** Изотопно-фракционные кривые биоты, Богачевской нефти и нефтепроявления Н-1: исходные образцы – кривые 1, 2, 4; продукты гидротермолиза – кривые 3 (биота, Ar/350°C/24 ч), 5 (Н-1, среда Ar/350°C/72 ч), 6 (Н-1, среда O<sub>2</sub>/350°C/72 ч).

Было обнаружено, что биота из гидротермального источника, подвергнутая ГТ, имеет изотопно-фракционную характеристику подобную для Богачевской нефти. Это служит доказательством биологического происхождения Богачевской нефти и подтверждает бактериальный источник ее происхождения. Исходный образец Н-1 имеет характерную серповидную форму ИФХ, что говорит о морском сапропелевом происхождении и незрелости нефтепроявления. После ГТ Н-1, свободное пространство которой заполнено аргоном, произошло увеличение  $\delta^{13}\text{C}$  для высокополярных фракций: бензол-метанольной и асфальтеновой. Это обусловлено крекингом соединений этих фракций и отщеплением низкомолекулярных соединений, теряются концевые группировки, гетероатомные структуры и могут переходить из более полярных фракций в менее полярные. Величина  $\delta^{13}\text{C}$  для бензольной фракции уменьшилась. По форме ИФХ для образца Н-1 стала похожа на ИФХ Богачевской нефти. Изотопно-фракционные кривые с обогащенными легким изотопом углерода бензольными фракциями характерны для нефтей конденсатного типа. Подобный эффект может быть вызван конденсацией ароматических структур, входящих в бензольную фракцию и сопровождающейся потерей легкого метана. В случае использования кислорода вместо аргона ИФХ образца Н-1 опять приобрела серповидную форму.

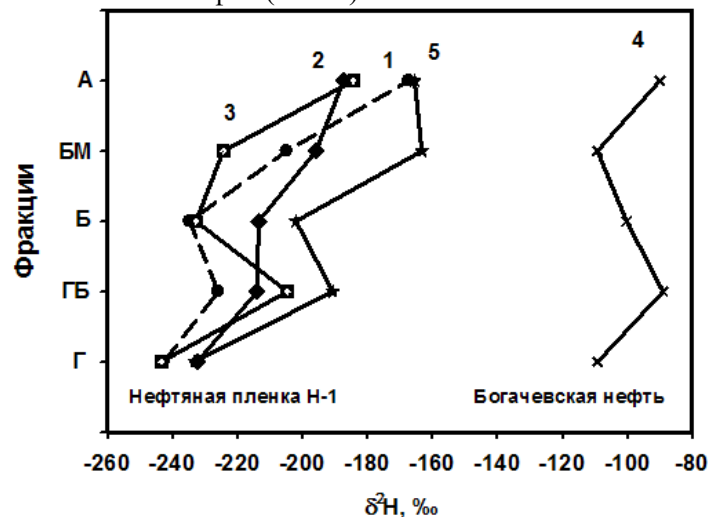
Изотопно-фракционные кривые для нефтепроявлений Н-2, Н-3 отличаются друг от друга (Рис. 2).

При анализе ИФХ исходного образца Н-2 можно сделать вывод о том, что он подвергся термическому воздействию и окислению, что привело к обогащению БМ фракции изотопом  $^{12}\text{C}$ . Произошло повышение значения  $\delta^{13}\text{C}$  для бензольной и асфальтеновой фракций. После гидротермолиза в среде Ar при 350°C в течение 72 ч ИФХ образца Н-3 стала напоминать ИФХ образца Н-1, а ИФХ образца Н-2 стала подобной кривой образца Н-1, полученной при гидротермолизе в среде кислорода. Наибольшие изменения величины  $\delta^{13}\text{C}$  при ГТ произошли в БМ фракции. При этом содержание БМ фракции образца Н-3 после ГТ не изменилось, также как и содержание БМ фракции для образца Н-1 после ГТ в кислородной среде.



**Рисунок 2.** Изотопно-фракционные кривые нефтепроявлений Н-2, Н-3: исходные образцы – кривые 1 (Н-2), 2 (Н-3); продукты гидротермолиза – кривые 3 (Н-2, среда Ar /350°C/72 ч), 4 (Н-3, среда Ar/350°C/72 ч).

Интересные результаты были получены при построении водородной ИФХ для нефтепроявления Н-1 и Богачевской нефти (Рис. 3).



**Рисунок 3.** Изотопно-фракционные кривые нефтепроявления Н-1 и Богачевской нефти: исходные образцы – кривые 1, 4; продукты гидротермолиза – кривые 2 (Н-1, воздух/300°C/24 ч), 3 (Н-1, среда Ar/350°C/72 ч), 5 (Н-1, среда O₂/350°C/72 ч).

Изотопный состав водорода Богачевской нефти примерно равен -104.6 ‰, что соответствует величине  $\delta^2\text{H}$  для гидротермальной воды в кальдере Узон. Однако изотопный состав водорода нефтепроявления Н-1, равный  $\delta^2\text{H} = -221.7$  ‰, соответствует величине  $\delta^2\text{H}$  микробиоты. После гидротермолиза в среде Ar при 350°C в течение 72 ч ИФХ образца Н-1 изменилась незначительно. Если убрать точку для бензольной фракции, тогда ИФХ образца Н-1 будет подобной для ИФХ Богачевской нефти. После ГТ в кислородной среде ИФХ образца Н-1 сместилась примерно на +20 ‰. Наибольшее смещение величины  $\delta^2\text{H}$  наблюдалось также для бензол-метанольной фракции.

## Заключение

Таким образом, проведенные исследования показали, что гидротермолиз нефтепроявлений из кальдеры вулкана Узон при температуре 350°C в течение 72 ч приводит к изменению формы изотопно-фракционных характеристик (ИФХ). Они становятся подобными ИФХ нефти Богачевского месторождения, которое находится на Восточной Камчатке, без доступа окислителя. В случае кислородной среды величина  $\delta^{13}\text{C}$  бензольной фракции увеличивается, и форма ИФХ изменяется.

Было показано, что ИФХ углеводородов, полученных из биоты при 350°C, подобны по форме ИФХ для нефти Богачевского месторождения. Поэтому можно сделать вывод о том, что источником образования нефтепроявлений являются микроорганизмы, из которых формируется нефтяное месторождение. Водородные ИФХ для нефтепроявления Н-1 не имеют сходства с нефтью Богачевского месторождения. Однако, наблюдался сдвиг водородной ИФХ в сторону больших значений  $\delta^2\text{H}$ , особенно сильно изменялась величина  $\delta^2\text{H}$  бензол-метанольной фракции.

## Список литературы

1. Бескровный Н.С., Лебедев Б.А., Главатских С.Ф. (1970) Металлы и нефть в гидротермальных растворах кальдеры Узон. *Современные минералообразующие растворы*. Петропавловск-Камчатский, 21–22.
2. Бескровный Н.С., Лобков В.А. (1974) Изотопный состав углерода гидротермальных газов Камчатки. *Доклады АН СССР* **217**(3), 689-692.
3. Бескровный Н.С., Набоко С.И., Главатских С.Ф., Ермакова В.И., Лебедев Б.А., Талиев С.Д. (1971) О нефтеносности гидротермальных систем, связанных с вулканизмом. *Геология и геофизика* **12**(2), 3–13.
4. Бычков А.Ю. (2009) Геохимическая модель строения кальдеры Узон и гидротермальная деятельность. М.: ГЕОС, 124 с.
5. Галимов Э.М. (1973) Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. М.: Недра, 384 с.
6. Галимов Э.М. (1981) Природа биологического фракционирования изотопов. М.: Наука, 287 с.
7. Гордадзе Г.Н. (2002) Термолиз органического вещества в нефтегазопроисовой геохимии. М.: ИГиРГИ, 336с.
8. Карпов Г.А. (1988) Современные гидротермы и ртутно-сурьмяно-мышьяковое оруднение. М.:Наука, 183 с.
9. Меленевский В.Н. (2012) Моделирование катагенетического преобразования органического вещества рифейского аргиллита в условиях аквапиролиза (биомаркерные аспекты проблемы). *Геохимия* №8, 470-482.
10. Темянюк М.Б., Кудрявцева Е.И., Соловьева И.Л., Клиндухов В.П., Бескровный Н.С. (1990) Состав ароматических углеводородов в нефтях Восточной Камчатки. *Геохимия* № 6, 790-796.
11. Фрид А.М., Банникова Л.А. (1990) Влияние термического и окислительного воздействия на изотопный состав углерода фракций органического вещества (по экспериментальным данным). *Геохимия* № 6, 771-782.
12. Chung H.M., Brand S.W., Grizzel P.L. (1981) Carbon isotope geochemistry of Paleozoic oils from Big Horn Basin. *Geochim.Cosmochim.Acta* **45**(10), 1803-1815.
13. Evans R.J., Felbeck Jr. (1983) High temperature simulation of petroleum formation – I. The pyrolysis of Green River Shale. *Organic.Geochem.* **4**(3-4), 135-144.
14. Lewan M.D. (1983) Effects of thermal maturation on stable organic carbon isotopes as determined by hydrous pyrolysis of Woodford Shale. *Geochim.Cosmochim.Acta* **47**(8), 1471-1479.
15. Москва,1976 год. с120.