

УДК 553.981

ИСТОЧНИКИ И МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ  
УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ В ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ

ГАЛИМОВ Э. М.

Предложена модель газообразования, в основу которой положено представление о множественности уровней энергии активации образования метана и неодинаковой для гумусового и сапропелевого органического вещества функции распределения энергий активации.

Модель позволяет объяснить известные зависимости, связывающие изотопный состав углерода метана со степенью преобразованности и типом органического вещества. Из модели следует, что метан в значительных количествах образуется на сравнительно ранней стадии катагенеза. В связи с этим существующие представления о стадийности газообразования нуждаются в коррективах. Развита концепция формирования ранних газоконденсатных систем, тесно связанных с ранним образованием метана за счет гумусового органического вещества. Критическому анализу подвергнут подход Джеймса к интерпретации известных зависимостей изотопного состава углеводородов  $C_2-C_4$  от степени катагенеза исходного органического вещества. Показано, что эти зависимости корректно описываются в рамках предложенной модели.

Применение развитых в этой работе теоретических представлений к анализу экспериментальных данных, полученных для Уренгойского месторождения, привело к выводу о том, что углеводородные залежи в сеноманских, неокомских и юрских отложениях в основном сингенетичны соответствующим стратиграфическим комплексам. В том числе гигантские скопления газа в сеномане имеют своим источником преимущественно гумусовое органическое вещество покурской свиты. Не подтверждаются представления о миграции газов Севера Западной Сибири из глубоко погруженных (4—7 км) отложений.

Интерпретация природы углеводородных газов в рамках существующих концепций во многих случаях, в том числе при оценке источников гигантских газовых скоплений на севере Западной Сибири, вызывает трудности. На наш взгляд, сложившиеся представления о стадийности газообразования нуждаются в коррективах. В изотопной геохимии имеются методы, которые позволяют в принципе увязать изотопную характеристику газа со степенью превращенности и типом исходного органического вещества. Во многих случаях это обеспечивает возможность прямого распознавания газоматеринской породы. Однако недостаток существующих изотопных методов состоит в том, что они основаны на эмпирически установленных зависимостях. Границы их применимости, так же, как и мера однозначности получаемых результатов, не всегда ясны.

В настоящей работе сделана попытка с учетом механизмов газообразования представить обобщенную модель генерации газа органическим веществом, из которой можно было бы вывести, как следствие, наблюдаемые эмпирические закономерности. Предлагаемая схема зональности и теоретические подходы проверяются на экспериментальном материале, полученном при исследовании газов Уренгойского месторождения.

## МЕХАНИЗМЫ ГЕНЕРАЦИИ МЕТАНА

На рисунке 1 показана схема стадийности образования углеводородов [1], варианты которой приводятся обычно в монографиях, посвященных нефтегазовой геохимии [1—4]. В соответствии с этой схемой главная фаза образования метана в осадочных породах осуществляется на поздних стадиях превращения органического вещества. В качестве газогенерирующих соответственно рассматриваются отложения, погруженные на значительные глубины (4—9 км [5, 6]).

С другой стороны, существует точка зрения, что генерация метана в значительных масштабах может осуществляться на сравнительно ранних ступенях превращения органического вещества [7—9], т. е. помимо по-

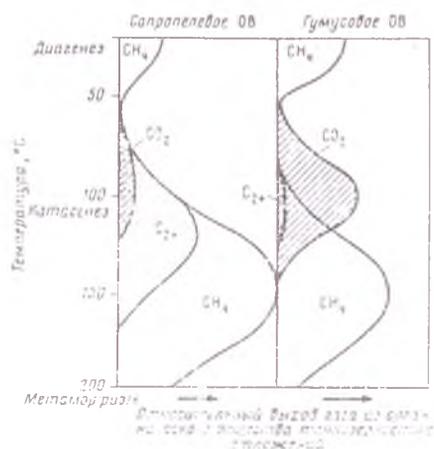


Рис. 1. Схема стадийности образования углеводородов, отражающая принятое представление о приуроченности главной фазы газообразования к поздним стадиям превращения органического вещества (пример из [1])

гребенного микробиологического метана в верхней зоне осадочных пород присутствует хомогенный метан. Последний связывают с преобразованием преимущественного гумусового органического вещества. А. А. Трофимук, А. Э. Конторович и В. С. Вышемирский выделяют помимо главной глубинной фазы генерации метана верхнюю протокатагенную зону газообразования [6]. Кинетические параметры метанобразования, полученные в условиях лабораторного пиролиза органического вещества, указывают на то, что гумусовое органическое вещество на ранних стадиях более активно, чем сапропелевое, реализует метангенерирующий потенциал [10].

Если гумусовое органическое вещество способно стать источником значительных количеств метана на сравнительно ранней стадии преобразования, возникает вопрос, какова возможная химическая природа этого процесса? Почему вообще вещество, относительно обедненное водородом, оказывается генератором предельно богатого водородом соединения — метана? Очевидно, это как-то связано с особенностями его химического состава и строения.

Главной особенностью структуры гумусового органического вещества является его ароматический характер и обилие при ароматических кольцах кислородсодержащих групп в виде гидроксильных, карбоксильных, карбонильных заместителей и эфирных мостиков. В процессе углефикации, с одной стороны, происходит потеря функциональных групп, с другой — конденсация ароматических колец. Процесс конденсации необходимо включает стадию раскрытия ароматического кольца.

В этой связи весьма интересны опыты по гидрированию кислородсодержащих ароматических соединений, являющихся типичными структурными элементами угля, таких, как фенол, парабензохинон, дифенилоксид и другие, в которых наблюдалось быстрое (в течение первых секунд) образование метана с высоким выходом: до 2,7 моль CH<sub>4</sub> на 1 моль исходного ароматического соединения [11]. Одновременно в сопоставимых количествах выделялся CO. Гидрирование при тех же условиях ароматических соединений, не содержащих кислород в непосредственной связи с ароматическим кольцом, например незамещенного бензола и бензойной кислоты, приводило к пренебрежимо низкому выходу метана. Декарбоксилирование бензойной кислоты сопровождалось только образованием CO<sub>2</sub>. Причина эффективного образования CH<sub>4</sub> при гидрирова-

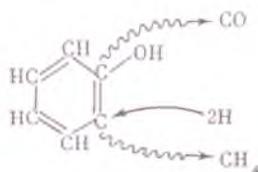


Рис. 2. К механизму метанобразования

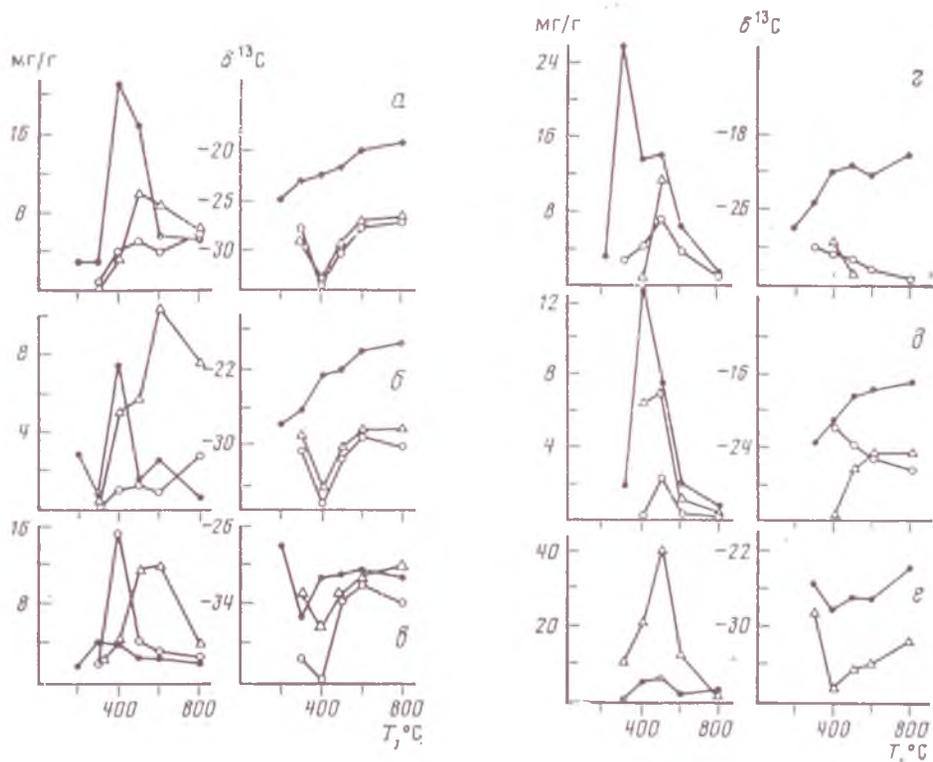


Рис. 3. Изотопный состав ( $\delta^{13}\text{C}$ , ‰) и выход (мг/г) газообразных продуктов термолитиза органического вещества при разных температурах. Время выдерживания при данной температуре 4 ч. ● —  $\text{CO}_2$ ,  $\Delta$  —  $\text{CH}_4$ ,  $\circ$  —  $\text{CO}$  (из статьи Галимова Э. М., Голышева С. И. и Рожнева А. И., сданной в печать)

нии ароматических соединений, у которых углерод кольца непосредственно связан с кислородом, как полагают, состоит в том, что в этом случае происходит отщепление этого углерода в виде  $\text{CO}$ , что приводит к раскрытию кольца и способствует образованию метана [11].

Если метанобразование, сопровождающее раскрытие кольца, присуще процессу превращения гумусового органического вещества, можно ожидать двух следствий, проверяемых экспериментально.

При раскрытии кольца и отщеплении в форме  $\text{CO}$  углерода, связанного с кислородом, наиболее вероятно гидрирование углерода, соседнего по раскрываемой связи, с последующим удалением его в виде  $\text{CH}_4$  (как показано на рис. 2).

По отношению к количеству и типу разрываемых связей формирование  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_4$  выглядит симметрично. В этом случае, во-первых, энергии активации образования  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_4$  должны иметь приблизительно одинаковую величину. Во-вторых, кинетический изотопный эффект, сопровождающий выделение обоих продуктов, должен быть близок и, следовательно,  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_4$  должны иметь сходный изотопный состав.

Действительно, выделение значительных количеств  $\text{CO}$  в процессе пиролиза гумусового органического вещества — хорошо известный факт. Энергии активации выделения  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_4$  близки. В экспериментах по пиролизу в температурном диапазоне  $35\text{--}250^\circ\text{C}$  энергия активации составляет  $28\text{--}44$  ккал/моль для  $\text{CO}$  и  $30\text{--}40$  ккал/моль для  $\text{CH}_4$  [10].

Проведенные нами с А. И. Рожневым и С. И. Голышевым (рис. 3) эксперименты по пиролизу органического вещества разного типа и разной степени катагенеза показали, что выделение  $\text{CO}$  присуще гумусовому (а) и сапропелево-гумусовому (б) веществу (углям). При этом наблюдается отчетливый параллелизм между изотопным составом углерода  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}$ . Сапропелевое вещество продуцирует мало  $\text{CO}$  (е). Исключение составляет кукурсит (в), который классифицируют обычно как

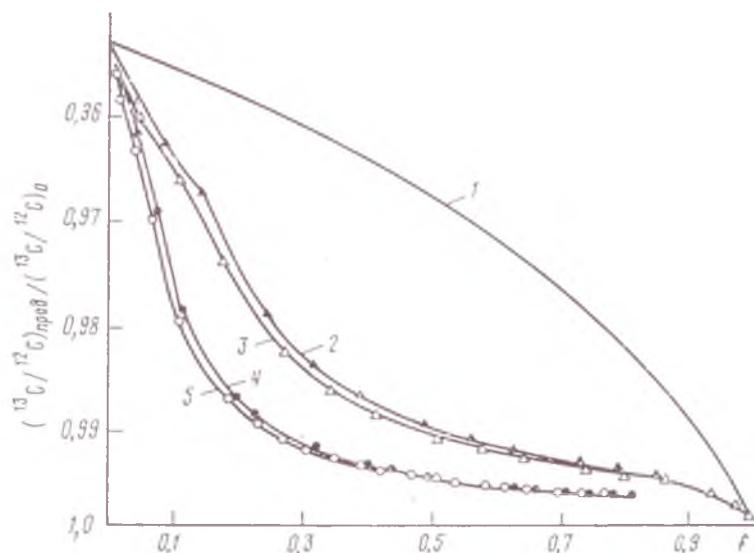


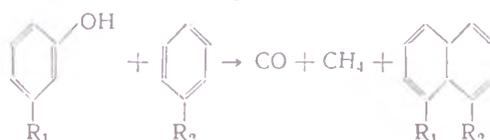
Рис. 4. График, иллюстрирующий уменьшение изотопного фракционирования при использовании в расчете полосы энергий активации ( $\Delta E_a$ ) вместо единственного значения  $E_a$

Показаны зависимости величины изотопного фракционирования  $\Delta^{13}\text{C}$  от степени завершения реакции ( $f$ ) для разной ширины диапазона  $\Delta E$  и дискретности, т. е. числа отдельных уровней, приходящихся на данный диапазон ( $n$ ). Расчетные ситуации: 1 — единственный уровень энергии активации ( $\Delta E=0$ ); 2 —  $\Delta E=6$  ккал/моль,  $n=100$ ; 3 —  $\Delta E=6$  ккал/моль,  $n=10$ ; 4 —  $\Delta E=12$  ккал/моль,  $n=100$ ; 5 —  $\Delta E=12$  ккал/моль,  $n=10$  (из [14])

вещество сапропелевого типа, но уникальная особенность которого как раз состоит в том, что он содержит много структур фенольного ряда. Поэтому обильное выделение  $\text{CO}$  в ходе пиролиза кукуерсита скорее подтверждает правило, чем противоречит ему. Корреляция между  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_4$  отсутствует также для торфа ( $g$ ) и антрацита ( $d$ ). В первом случае, вероятно, потому, что степень катагенеза слишком низка, а во втором, напротив, — потому, что процесс конденсации уже почти завершился.

Таким образом, можно полагать, что один из путей метанобразования в органическом веществе естественным образом сопряжен с процессом конденсации ароматических ядер.

Суммарно реакцию можно изобразить в виде:



Энергия активации процесса метанобразования при высокотемпературном ( $850\text{--}950^\circ\text{C}$ ) гидрировании соединений с  $\text{C—O}$ -связью на ароматическом кольце составляет  $50\text{--}55$  ккал/моль. Она сопоставима с энергией активации реакции декарбоксилирования ароматических кислот ( $56$  ккал/моль) при тех же условиях [11].

В сапропелевом органическом веществе образование метана идет частично по тому же механизму. Но доля ароматического компонента с кислородсодержащими заместителями в составе сапропелевого вещества существенно меньше. Поэтому ниже метанобразующий потенциал при малых степенях превращения и низок выход  $\text{CO}$  в пиролизных экспериментах. Способность сапропелевого вещества генерировать углеводороды реализуется при наступлении условий, при которых становится эффективным разрыв алифатических  $\text{C—C}$ -связей. Этим путем с увеличением температуры наряду с более высокомолекулярными углеводородами образуется метан, причем на поздних стадиях источником его ста-

новятся ранее образовавшиеся углеводороды. Известно из технологии нефтяного крекинга, что энергия активации при пиролизе углеводородной смеси составляет 60—70 ккал/моль [13].

Из сказанного следует, что образование метана как в гумусовом, так и в сапропелевом органическом веществе происходит по нескольким каналам, отличающимся энергией активации.

Представление о множественности уровней энергии активации образования одного и того же продукта было предложено нами для объяснения наблюдаемого занижения изотопного эффекта образования метана из керогена по сравнению с изотопным эффектом его образования при деструкции индивидуальных соединений [14]. Расчеты, выполненные в работе [14], показали, что форма кривой и мера занижения изотопного эффекта сильно зависят от ширины интервала уровней энергий активации ( $\Delta E$ ) реакций, вовлеченных в процесс образования продукта, но мало зависят от числа уровней (рис. 4). То, что при деструкции макромолекул, содержащих множество структурных групп в разных положениях следует учитывать не один уровень энергии активации, а некоторую полосу энергий активаций, является важным для понимания особенностей процесса генерации метана гумусовым и сапропелевым органическим веществом и сопровождающего этот процесс фракционирования изотопов. Между прочим, расчетная энергия активации для природного процесса преобразования органического вещества существенно меньше (15—30 ккал/моль), чем для обычных химических реакций органических соединений. Снижение энергии активации обусловлено, как полагают, катализирующим влиянием самого органического вещества и вмещающей минеральной матрицы. Однако более общей причиной является параллельное протекание реакций образования одного и того же продукта по нескольким каналам [15].

#### МОДЕЛЬ ГАЗООБРАЗОВАНИЯ

##### а. ЗАВИСИМОСТЬ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА $\text{C}_\text{H}$ , ОТ СТЕПЕНИ ПРЕОБРАЗОВАННОСТИ ИСХОДНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ( $\delta^{13}\text{C}_1 - R_0$ )

Вышеприведенные соображения мы положили в основу простой расчетной модели метанобразования. В этой модели принимается, что как гумусовое, так и сапропелевое органическое вещество характеризуется некоторым множеством уровней энергии активации метанобразования, причем в гумусовом органическом веществе вклад источников образования метана уменьшается по мере перехода к каналам с более высоким уровнем активации, а в сапропелевом, наоборот, возрастает. Распределение по энергиям активации можно выразить непрерывной функцией. Но для упрощения, в примере, представленном на рис. 5, выделено несколько дискретных уровней энергии активации в диапазоне значений  $E_a$ , обычно наблюдаемых в эксперименте, с соответствующими частотными факторами. Относительное распределение исходного углерода  $C_{0i}$  по указанным уровням энергии активации показано высотой столбиков. Для того чтобы охарактеризовать степень превращенности органического вещества в терминах, принятых в органической геохимии, выделены стадии (конкретно четыре), к концу которых органическое вещество достигает некоторой величины  $R_0$  (%) (отражающая способность витринита), причем последняя через введенный Н. В. Лопатиным [16] параметр СИТ связана с температурой  $T$  и временем превращения  $t$ . Практически длительность всех стадий принята одинаковой ( $t=20$  млн. лет) и определена характеристическая температура. Выход метана  $C_{pi}$ , отвечающий  $i$ -тому уровню энергии активации на  $k$ -той стадии, определен из выражения:

$$\left(\frac{C_p}{C_0}\right)_i = 1 - \exp\{-t_k [A_i \exp(-E_{ai}/RT_k)]\}.$$

Далее произведено суммирование по уровням энергии активации для каждой стадии. Результат показан на рис. 6, а. График иллюстрирует различие в характере стадийности метанобразования при катагенезе гумусового и сапропелевого органического вещества. В виду приближитель-

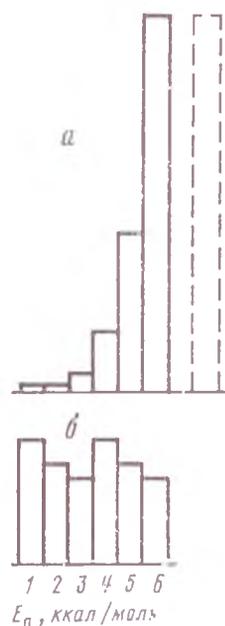


Рис. 5. Предлагаемое относительное распределение концентрации углерода, соответствующее разным уровням энергии активации процесса метанобразования (функция распределения) для сапропелевого (а) и гумусового (б) органического вещества

Энергии активации  $E_a$ , соответствующие номерам 1, 2, 3 и т. д. суть — 36, 40, 44, 48, 52 и 56 ккал/моль. Частотные факторы соответственно:  $5 \cdot 10^7$ ,  $\cdot 10^9$ ,  $\cdot 10^{10}$ ,  $\cdot 10^{12}$ ,  $\cdot 10^{13}$ ,  $\cdot 10^{14}$  с<sup>-1</sup>. Относительное распределение исходного углерода  $C_{0i}$  взято в пропорции: 1,0; 0,8; 0,7; 1,0; 0,8; 0,7 для гумусового и 0,05; 0,05; 0,15; 0,5; 1,25; 3,0 — для сапропелевого органического вещества

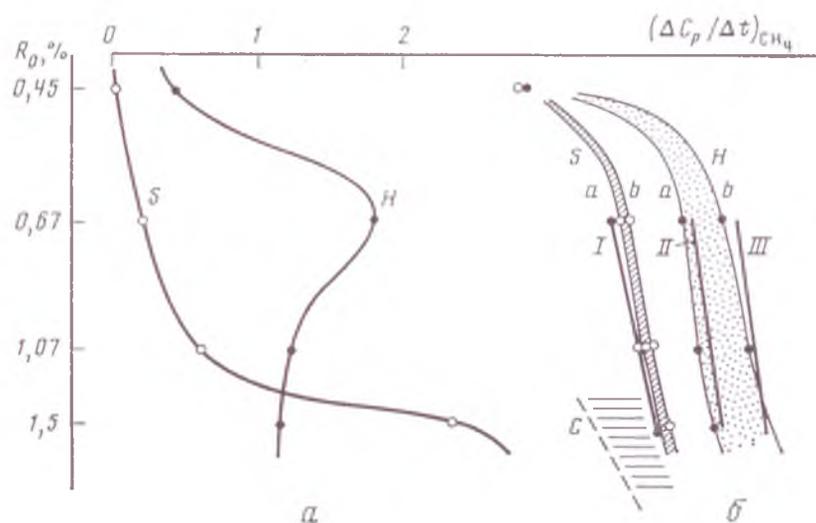


Рис. 6. Изменение интенсивности метанобразования (а) и изотопного состава углерода метана (б) с увеличением степени превращенности органического вещества (увеличением  $R_0$ ), рассчитанное на основе рассматриваемой модели для сапропелевого (S) и гумусового (H) органического вещества. Расчеты проводились для стадий превращенности органического вещества, характеризующихся следующими величинами  $R_0$ : 0,45; 0,65; 1,07 и 1,5. При выбранной одинаковой длительности стадии  $t = 20 \cdot 10^6$  лет этим значениям отвечает температура 70, 100, 120 и 145° С. Изотопный состав исходного углерода:  $\delta^{13}C = -30\%$ . Кинетический изотопный эффект образования метана:  $\alpha = 1,03$ ; а — кривая, отвечающая случаю накопления метана, б — кривая, характеризующая изотопный состав метана текущей стадии. I, II, III — эмпирические зависимости для сапропелевого [17] и гумусового вещества (II [19] и III [17])

ности и условности принятых в расчете параметров речь идет лишь о самой общей тенденции: гумусовое органическое вещество относительно более активно реализует метангенерационный потенциал на ранних стадиях, чем сапропелевое.

Наиболее интересно то, что эта простая модель оказывается способной объяснить одну из важных эмпирических закономерностей геохимии изотопов — связь изотопного состава метана ( $\delta^{13}C_1$ ) со степенью преобразованности органического вещества, причем предсказывает различный характер зависимости  $\delta^{13}C_1 - R_0$  для сапропелевого и гумусового органи-

ческого вещества, именно так, как это наблюдается в природе (см. например, работы Штала [17], Шоэля [18] и другие). Природа этого различия до сих пор была неясна.

Изотопный состав продукта  $\delta^{13}C_{pi}$  определялся по формуле исчерпывания

$$\delta^{13}C_{pi} = \delta^{13}C_{oi} + \left\{ \frac{C_{oi}}{C_{pi}} \left[ 1 - \left( 1 - \frac{C_{pi}}{C_{oi}} \right)^{\frac{1}{\alpha}} \right] - 1 \right\} \cdot 10^3 \text{‰}$$

и так же, как в случае расчета выхода метана, производилось суммирование по уровням энергии активации для каждой стадии. Все параметры процесса приняты одинаковыми для обоих типов органического вещества: одинаковый исходный изотопный состав ( $\delta^{13}C = -30\text{‰}$ ), одинаковый и независимый от температуры коэффициент фракционирования изотопов на всех уровнях образования метана ( $\alpha = 1,030$ ), отсутствие внутримолекулярной изотопной неоднородности, хотя эти параметры могут закономерным образом варьировать. Иначе говоря, характерные тренды изотопного состава метана в зависимости от степени превращенности и типа органического вещества получены без введения каких-либо специальных условий в отношении собственно изотопных характеристик. Они оказываются прямым следствием множественности энергий активации и неодинакового распределения по ним исходного для метанобразования углерода в составе гумусового и сапропелевого органического вещества.

Из модели вытекает ряд следствий, касающихся возможностей и ограничений изотопно-геохимического метода оценки источников газа.

Во-первых, ясно, что не может быть универсальной зависимости  $\delta^{13}C_i - R_o$ , характеризующей данный тип органического вещества. В каждом случае ход зависимости будет определяться конкретной функцией распределения энергии активации, т. е. частными особенностями химического строения вещества.

Во-вторых, в зависимости от характера аккумуляции газа для данного органического вещества возможна область значений  $\delta^{13}C_i - R_o$ , ограниченная линиями *a* и *b* на рис. 6, б, отвечающими двум предельным случаям, когда данный газ является суммарным продуктом газообразования на всех предшествующих стадиях и когда в залежи присутствует газ, отвечающий только текущей стадии превращения, а весь ранее генерированный газ был утрачен. Из природных аналогов одному из предельных случаев отвечает линия  $\delta^{13}C_i = 8,6 \log R_o - 28\text{‰}$ , установленная Шталем [17] для газов севера Западной Германии. К другому предельному случаю ближе зависимость  $\delta^{13}C_i = 8,6 \log R_o - 32,8\text{‰}$ , построенная для китайских газоносных провинций Сычуань и Шангань [19]. Разнос кривых, характеризующих предельные случаи газонакопления, как видно из рис. 6, б, шире в случае гумусового органического вещества, чем в случае сапропелевого. Действительно, из опыта изотопной геохимии газов известно, что вариации изотопного состава газа, равно как и трудности интерпретации источника газа, обычно больше в случаях, когда газогенерирующим является органическое вещество континентальных фаций.

В-третьих, при низких степенях превращения органического вещества изотопный состав метана, генерируемого сапропелевым и гумусовым органическим веществом, близок. Вероятно, он практически не отличим в интервале  $\delta^{13}C = -55 \div -50\text{‰}$ . Поэтому изотопный состав метана в сеноманских отложениях севера Западной Сибири, происходящего за счет гумусового вещества, отвечает как будто бы (см. рис. 9) линии эволюции  $\delta^{13}C_i - R_o$  морского органического вещества.

В-четвертых, при высоких степенях превращения изотопный состав всего объема генерированного (и аккумулярованного в благоприятной геологической ситуации) метана стремится для обоих типов органического вещества к предельному значению  $\delta^{13}C \approx -30\text{‰}$ . Метан же, генерируемый в данный момент при высоких степенях превращения, существенно обогащен тяжелым изотопом. В природе действительно нередки случаи,

когда метан, ассоциированный с каменными углями высоких марок, показывает величины  $\delta^{13}\text{C} \sim -15 \div -20\text{‰}$ , т. е. оказывается изотопно тяжелее исходного органического углевода.

В-пятых, из модели следует, что изотопный состав водорода метана, так же как углерода, должен показывать зависимость от степени превращенности, если гидрирование происходит за счет водорода самого органического вещества, а не внешнего источника. С другой стороны, в отличие от углерода нет основания ожидать для водорода разных характер связи  $\delta D_1 - R_0$  для гумусового и сапропелевого органического вещества. Действительно, изотопный состав водорода метана обнаруживает связь со степенью превращенности исходного органического вещества ( $\delta D_1 = 35,5 \log R_0 - 152\text{‰}$  [20]), не зависящую, однако, как показал Шоэль [18], от его типа.

#### 6. ИНВЕРСИЯ ИЗОТОПНОГО ТРЕНДА МЕТАНА

На высоких ступенях катагенеза органического вещества и при повышенных температурах источником метана становятся ранее образовавшиеся углеводороды. Метан такого происхождения должен быть относительно обогащен легким изотопом. На эту возможность мы обратили внимание еще в работе [21] (см. с. 306 и рис. 78). В рамках рассматриваемой модели образование метана на стадии деструкции углеводородов можно учесть включением отдельного уровня энергии активации со стороны высоких значений  $E_a$  (рис. 5). В принципе возможны две ситуации. Первая, — когда образование метана за счет углеводородной компоненты происходит в материнских отложениях. Тогда изотопно-легкий метан добавляется к относительно изотопно-тяжелому метану, генерируемому органическим веществом на зрелой стадии превращения. Другая ситуация реализуется, когда деструкция углеводородов с образованием метана протекает в нефтяной залежи, т. е. в углеводородной системе, отделившейся от исходного органического вещества. В этом случае метан может оказаться особенно изотопно-легким (штриховая линия *c* на рис. 6, б). По этой причине в глубоких частях геологического разреза может встречаться метан, сходный по изотопному составу с метаном ранних стадий генераций, что в общем случае проявляется как инверсия на определенном интервале нормального тренда изотопного состава метана с глубиной.

#### в ЗАВИСИМОСТИ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ВЫСШИХ ГОМОЛОГОВ МЕТАНА ОТ СТЕПЕНИ ПРЕОБРАЗОВАННОСТИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ( $\delta^{13}\text{C}_n - R_0$ )

Образование метана по механизму крекинга осуществляется одновременно с образованием других углеводородов. Этот механизм присущ как сапропелевому, так и гумусовому веществу, но в последнем играет значительно меньшую роль. Лишь в случаях, когда гумусовый материал существенно обогащен экзинитовым-резинитовым компонентом, возможна генерация высокомолекулярных углеводородов в масштабах, достаточных, чтобы гумусовое вещество стало источником нефти, обычно — парафинистой. Но этот источник имеет подчиненное значение. Генеральный путь нефтеобразования связан с превращением сапропелевого органического вещества.

В природных газах по мере увеличения степени превращенности исходного органического вещества наблюдается обеднение легким изотопом не только метана, но и его гомологов: этана, пропана, бутана. При этом различия в изотопном составе их уменьшаются. Джеймс [22] предложил диаграмму, при помощи которой можно оценить степень превращенности исходного органического вещества в зависимости от соотношения изотопных составов углеводородов в системе  $\text{C}_1 - \text{C}_4$ : чем меньше разница в изотопном составе низкомолекулярных алканов ( $\delta^{13}\text{C}_n - \delta^{13}\text{C}_{n+1}$ ), тем выше степень превращенности (в единицах LOM). Однако предложенное Джеймсом теоретическое обоснование метода трудно принять. Изменение распределения изотопов в системе  $\text{CH}_4 - \text{C}_2\text{H}_6 - \text{C}_4\text{H}_{10}$  с

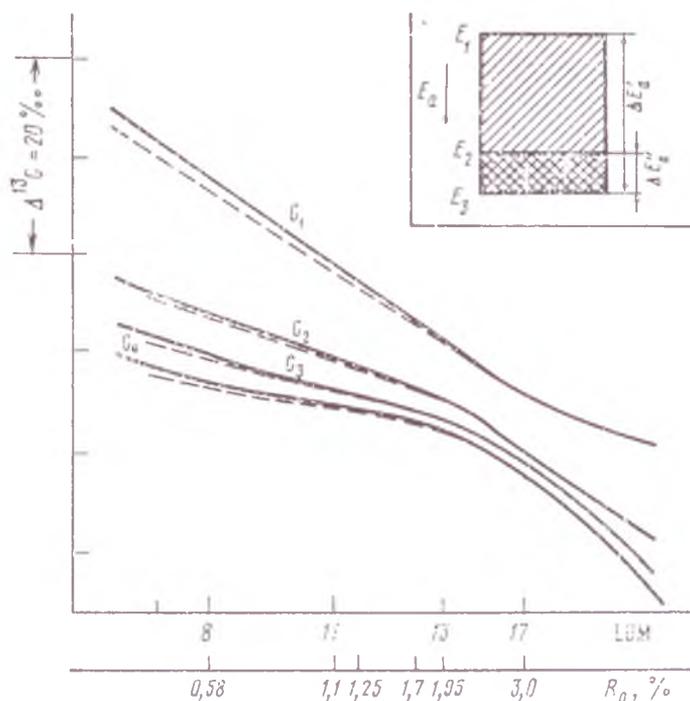


Рис. 7. Расчетные зависимости соотношений изотопных составов метана, этана, пропана и бутана от степени катагенеза исходного органического вещества

На врезке — модель распределения энергий активации образования алканов

изменением степени превращенности исходного органического вещества этот автор отождествляет с изменением термодинамических (равновесных) изотопных эффектов с температурой. Хотя Джеймс отмечает, что он не рассматривает генерацию углеводородов как равновесный процесс, а предполагает лишь, что генерация низкомолекулярных углеводородов сопровождается их существенной химической реорганизацией, это не меняет существа дела. Реализация термодинамических изотопных эффектов требует минимизации свободной энергии системы. Но при выполнении этого условия устанавливались бы и другие следствия, например, преобладание изоалканов над одноименными нормальными алканами, поскольку первые обладают более низким уровнем свободной энергии. В действительности для природных систем это не характерно.

При высоких степенях превращения в природных образцах наблюдается нарушение нормального хода изменения изотопного состава алканов  $C_1-C_4$ . Различие в изотопном составе соседних алканов в некоторых случаях увеличивается. Пример подобного рода мы имеем при переходе от неоконских к юрским газам Уренгойского месторождения (см. рис. 9). Заметим, что термодинамические изотопные эффекты в углеводородных системах с увеличением температуры монотонно уменьшаются. Расхождение эмпирической зависимости с теоретически ожидаемой заставляет Джеймса принять ограничение применимости метода при высоких степенях превращения ( $LOM < 13$ ), хотя именно при повышенных температурах реализация равновесных изотопных эффектов, казалось бы, является более вероятной.

Применение описанного выше подхода к случаю генерации высокомолекулярных углеводородов позволяет получить хорошее соответствие теоретических и экспериментальных величин. Не будем здесь останавливаться на расчетной стороне модели. Она будет изложена в другой работе. Суть ее в следующем. Так же как при образовании метана, образование  $C_2-C_4$  связано с процессами, характеризующимися некоторым диа-

пазоном энергий активаций. Предполагается, что источником более высоких гомологов метана является липидный материал. Поэтому функция распределения энергий активаций в первом приближении не должна зависеть от того, присутствует этот материал в сапропелевом или в гумусовом органическом веществе. Следовательно, и ход кривых  $\delta^{13}\text{C}_n - R_0$  не должен сильно зависеть от типа органического вещества. В этом принципиальное отличие случая генерации  $\text{C}_2 - \text{C}_4$  от ситуации с метаном. Для простоты можно полагать, что процесс генерации  $\text{C}_2 - \text{C}_4$  характеризуется равномерной функцией распределения энергий в некотором диапазоне  $\Delta E_a'$  (см. врезку на рис. 7). При повышенных температурах наступает момент, когда образование  $\text{C}_2 - \text{C}_4$  происходит не путем отщепления от полимерной матрицы (керогена или битумоида), а за счет деструкции ранее образовавшихся углеводородов. Это — та стадия, о которой мы упоминали выше как о стадии, на которой наблюдается инверсия в изотопном тренде метана. Можно показать (это сделано нами в совместной работе с В. Б. Поляковым), что на деструктивной стадии конвергенция сменяется дивергенцией кривых  $\delta^{13}\text{C}_n - R_0$ . Энергию активации процесса распада исходного углеводорода на более низкомолекулярные фрагменты считаем меняющейся в весьма узком диапазоне  $\Delta E_a''$ . Практически можно принять величину  $E_a$  одинаковой для образования  $\text{C}_n$  разных номеров. На рис. 7 приведены результаты расчета для следующих параметров модели:  $\alpha = 1,030$ ,  $k_3/k_1 = 10^{-6}$ ,  $k_2/k_1 = 3 \cdot 10^{-4}$ , где  $k_1$ ,  $k_2$  и  $k_3$  — константы скорости, соответствующие энергиям активации  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$ .

Расчетные зависимости хорошо коррелируют с известными фактическими данными о поведении изотопного состава  $n$  алканов с увеличением степени преобразованности органического вещества и температуры недр. В конвергентной части они фактически совпадают с кривыми диаграммы Джеймса (последние показаны штрихами). Одновременно они описывают наблюдаемую дивергенцию значений  $\delta^{13}\text{C}_n$  при высоких параметрах процесса катагенеза. Таким образом, с этой стороны также подтверждается справедливость положенных в основу модели представлений о механизме формирования метана и других углеводородных газов.

#### РАННИЕ И ПОЗДНИЕ ГАЗОКОНДЕНСАТЫ

Считается, что газоконденсаты появляются на поздних ступенях превращения органического вещества и нефти. Очевидно, что формирование газоконденсатной системы требует присутствия значительных количеств газа, который мог бы удерживать жидкие углеводороды в газорастворенном состоянии. В случае сапропелевого органического вещества или нефтяного скопления эта ситуация действительно создается лишь в жестких температурных условиях, на поздних стадиях превращения. Однако в случае гумусового вещества необходимое высокое отношение газ — жидкие углеводороды существует в течение всего периода газогенерации. Поэтому для гумусового органического вещества могут быть характерны не только поздние, но и ранние газоконденсаты.

Генерация углеводородов и эмиграция их из материнской породы — взаимосвязанные процессы. Характер органического вещества определяет форму эмиграции. В процессе превращения сапропелевого органического вещества выделяются преимущественно жидкие углеводороды. Когда объем их оказывается достаточным для формирования системы флюидоразрывов в породе и объединения очагов генерации в сплошную сеть, возникает возможность для миграции углеводородов в жидкой фазе. В этом случае из материнской породы мигрирует нефть. Гумусовое органическое вещество обладает низким потенциалом генерации жидких углеводородов. Образовавшиеся углеводороды, как правило, не способны создать сплошную систему сообщающихся каналов. Поэтому выделение этих углеводородов из материнской породы сильно затруднено или невозможно. Но гумусовое органическое вещество образует много метана. Метан становится носителем жидких углеводородов. Причем, поскольку метан в значительных объемах генерируется, как мы стреми-

лись показать, на сравнительно ранних ступенях преобразования гумусового органического вещества, из материнской породы в растворенном в метане и  $\text{CO}_2$  состоянии могут быть вынесены самые ранние углеводородные продукты преобразования органического вещества, более ранние чем те, которые поступают из материнской породы в период главной фазы нефтеобразования. Возможно, это обстоятельство даже в большей мере, чем специфика исходного органического вещества (последнее подчеркивали, например, Сноуден и Пауэлл [23], определяет особенности углеводородного состава раннего конденсата, генетически связанного с гумусовым веществом, в частности заметное преобладание нечетных алканов, высокое отношение пристана к фитану.

Ранние и поздние конденсаты должны принципиально отличаться по изотопному составу углерода. Углеводороды бензиновой фракции вообще обеднены легким изотопом углерода относительно масел [21, с. 209]. Но поздние конденсаты дополнительно испытывают сильное обеднение легким изотопом в результате развития процессов деструкции углеводородов.

#### СХЕМА ЗОНАЛЬНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

На рисунке 8 показана схема зональности метанобразования, учитывающая рассмотренные выше механизмы метанобразования и модель генерации углеводородов. Схема утверждает принципиально различный характер эволюции гумусового и сапропелевого органического вещества.

Принятое представление о зональности образования углеводородов (рис. 1) отвечает случаю катагенетической эволюции сапропелевого органического вещества, но — не гумусового. Гумусовое органическое вещество может стать источником значительного количества метана уже на сравнительно ранних ступенях превращения. В предложенной схеме находят место так называемые ранние газоконденсаты, на существование которых указывал ряд авторов [23—25]. А. Р. Курчиков и Б. П. Ставицкий [26] привели статистические данные, указывающие на то, что в неокомских отложениях севера Западной Сибири газоконденсаты связаны в среднем с менее превращенным органическим веществом, чем нефти.

В то же время как гумусовое, так и сапропелевое органическое вещество (нефть) могут стать источником газоконденсата на деструктив-

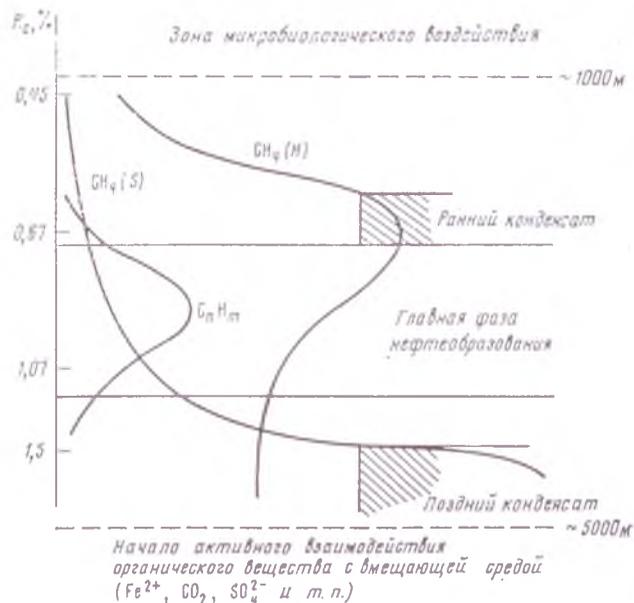


Рис. 8. Предполагаемая схема катагенетической зональности газообразования для гумусового и сапропелевого органического вещества

ной стадии. Газоконденсаты, образующиеся на ранней стадии, как отмечалось выше, отличаются по химическому и изотопному составу от поздних конденсатов.

Конечно, эта схема передает лишь принципиальные тенденции. В зависимости от состава органического вещества, его концентрации сочетания разных его типов, особенностей процесса первичной миграции, зависящих от текстуры и литологии материнских пород, истории тектонических движений, условий аккумуляции и развитости вертикальной миграции возможны существенные отклонения от основного тренда.

Кроме того, область катагенетической зональности в реальных геологических разрезах ограничена снизу и сверху. Рассматриваемые закономерности справедливы лишь в тех пределах, в которых формирование углеводородной системы определяется собственно катагенезом органического вещества. Вещество, находящееся на глубинах  $< 1000$  м, подвержено гипергенным изменениям, в том числе обусловленным микробиологическими процессами. Это приводит к изменениям изотопного состава, которые делают трудно идентифицируемой первичную природу газа. С микробиологическими процессами, вероятно, связано формирование своеобразного облика углеводородов (обогащение нафтенами, отсутствие нормальных алканов), залегающих на небольших глубинах, например конденсатов, встречающихся в отложениях покурской свиты севера Западной Сибири.

В зонах повышенных температур, начиная, по-видимому, с  $180$ — $200^\circ\text{C}$ , нельзя не считаться с участием органического углерода в окислительно-восстановительном взаимодействии с минералами и растворами. Из балансовых расчетов следует, как известно, что органическое вещество на поздних стадиях преобразования все еще обладает весьма высоким потенциалом генерации летучих. Однако расчет газоотделения, основанный на материальном балансе процесса углефикации, имеет принципиальные ограничения. Во-первых, образование летучих рассматривается только как результат внутренней конверсии органического вещества, без какого-то ни было его взаимодействия с внешней средой. Во-вторых, число уравнений баланса меньше числа неизвестных, причем неопределенность возрастает, если иметь в виду, что подвижные продукты системы  $\text{C—H—O}$  могут удаляться не только в виде  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , но и других компонентов (например,  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_n\text{H}_m$ ,  $\text{CO}$  и т. д.). В. А. Успенским [27] опыт материального баланса был изложен впервые применительно к рассмотрению общих тенденций в изменении состава газов в процессе метаморфизации углей и оценке масштабов газообразования в осадочной оболочке Земли. Для этих целей принятые им приближения, которые сам В. А. Успенский называл «грубыми», были приемлемы. Однако попытку построить при тех же приближениях, т. е. без учета реального химического содержания процесса превращения органического вещества, детальную количественную и качественную картину эволюции газообразования нельзя признать обоснованной. Именно для условий, отвечающих высоким ступеням превращения органического вещества, справедливость допущений, лежащих в основе балансового подхода, особенно сомнительна. Известно, что при температурах  $\sim 200^\circ\text{C}$  и выше органический углерод достаточно реакционноспособен. Этим объясняется, в частности, активная роль органического вещества в гидротермальном рудообразовании. Вообще органический углерод тесно связан с окислительно-восстановительным циклом в осадочной оболочке. Если на поверхности Земли, благодаря фотосинтезу, происходит восстановление  $\text{CO}_2$  и формирование, с одной стороны, биогенного углерода, а с другой — эквивалентного количества окисленных форм (сульфата, окисного железа, молекулярного кислорода), то вне биосферы, под влиянием тепла Земли, происходит обратный процесс — окисление органического углерода и восстановление окисленных форм серы, железа и других поливалентных элементов. Этот глобальный и геохимически неизбежный процесс совершенно не учитывается в балансах процесса углефикации. Если принять его во внимание, не метанообразование, а формирование окисленных

е-  
д-  
а-  
а-  
д-  
э-  
и-  
и-  
е

продуктов представляется процессом, в общем случае присущим поздним этапам катагенеза органического вещества. Это касается прежде всего его рассеянной формы, находящейся в широком контакте с минералами и растворами. В меньшей степени это относится к концентрированным формам органического вещества. Углерод в виде угля, сланцев, нефти в залежах в условиях жесткого катагенеза действительно может стать интенсивным источником газа. Известны и соответствующие геологические примеры: газовые залежи в отложениях ротлигенд — цехштейн, в северо-западной части Европы, возникшие в ходе метаморфизма каменных углей, или газовые залежи бассейна Делавар, Западный Техас, образованные в результате деструкции нефти. Однако концентрированные формы углерода составляют малую часть массы органического углерода в осадочной оболочке и не могут определять главную линию процесса газообразования.

Интенсивное образование и накопление метана на поздних стадиях превращения органического вещества является скорее исключением, чем общим правилом. Упомянутые зоны ограничения катагенетической зональности отмечены штриховыми линиями на рис. 8.

#### ПРИРОДА ГАЗОВ УРЕНГОЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

В гигантских месторождениях севера Западной Сибири — Уренгойском, Бованенковском, Ямбургском, Заполярном, Медвежье и других — сосредоточена масса газа, составляющая значительную долю его мировых ресурсов. Большая часть газа залегают в сравнительно неглубоко погруженных отложениях (1,2—1,5 км) покурской свиты верхнемелового (сеноман+апт) возраста [28]. Вопрос об источниках этого газа имеет принципиальное значение для суждения о зональности газообразования, так как понятно, что процессы, обусловившие формирование этого крупнейшего на Земле газового скопления, должны играть существенную роль в механизмах образования и аккумуляции газов вообще.

На рисунке 9 показаны данные анализа изотопного состава углерода  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  и  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  в газах месторождения Уренгой. Следует отметить, что полученные ранее величины  $\delta^{13}\text{C}$  метана порядка  $-60\text{‰}$  в сеноманских залежах Уренгоя, на основе которых высказывались представления о возможном их микробиологическом происхождении [29, 30], в дальнейшем не подтвердились. В действительности метан в сеномане Уренгоя и других месторождений севера Западной Сибири имеет изотопный состав углерода  $\delta^{13}\text{C}$  в основном в пределах  $-46 \div -50\text{‰}$ . Это было показано Э. М. Прасоловым [31]. Аналогичные значения  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$  были получены в нашей лаборатории. Последние приведены на графике вместе с полученными нами данными по изотопному составу более высокомолекулярных газообразных углеводородов [32]. Данные для наиболее глубоко залегающего нижнеюрского газа получены при исследовании образцов, отобранных на Самбургской площади, непосредственно примыкающей к Уренгюю.

Большая часть разведанных запасов газа на Уренгое связана с отложениями сеномана. Это почти чисто метановые залежи, залегающие на глубине 1,1—1,2 км. Содержание тяжелых углеводородных газов  $\text{C}_2\text{—C}_4$  не превышает 0,15%. По своей изотопно геохимической характеристике газ в сеномане отличается от залегающих в неокме и в юре, в том числе в нижне-среднеюрских отложениях, где органическое вещество находится на стадии  $\text{MK}_i\text{—AK}_i$ , т. е. по оценке С. Г. Неручева и др. [5], как раз соответствует главной зоне газообразования. Изотопный состав углерода метана ( $-48 \div -49\text{‰}$ ) отвечает характеристике газа ранней стадии генерации ( $R_o \sim 0,4\text{—}0,5\%$ ). Собственно газомещающие отложения характеризуются величинами  $R_o \sim 0,4\%$ . Газопроизводящими, очевидно, были отложения всей покурской свиты, обладающей более чем километровой мощностью. В прилегающих к Уренгойскому мегавалу впадинах подошва покурской свиты опущена на глубину до 2400—2500 м, где достигается уже стадия катагенеза  $\text{MK}_i$  ( $R_o = 0,53\text{—}0,55\%$ ). Наличие мощ-

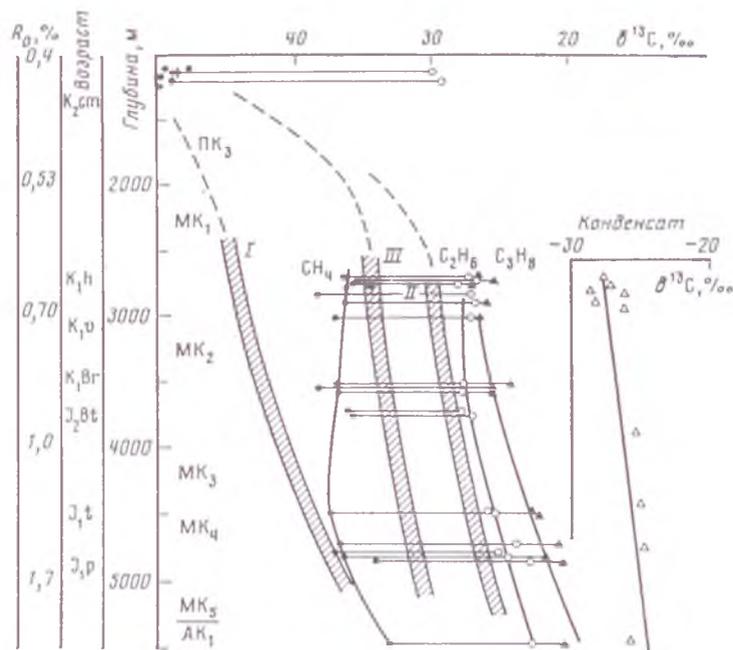


Рис. 9. Изменение изотопного состава углеводородных газов и конденсата по разрезу Уренгойского месторождения

I — метан, 2 — этан, 3 — пропан, 4 — конденсат. Кривые зависимости изотопного состава метана ( $\delta^{13}C_1$ ) от степени преобразованности органического вещества, выраженной в единицах отражательной способности витринита ( $R_0$ , %): I — для метана, генетически связанного с морским (сапропелевым) органическим веществом [17]; II — для метана, генетически связанного с гумусовым органическим веществом [17]; III — для метана газовых залежей бассейнов Сычуань и Шанганни, Китай [19]

ных, хорошо выдержанных песчаных коллекторов могло обеспечить достаточно далекую миграцию газа и участие в формировании скопления большой газосборной площади, включающей сопредельные впадины. Поэтому фактически метан в залежах, располагающихся на глубинах 1000—1200 м, является продуктом аккумуляции газа, генерированного органическим веществом в относительно широком диапазоне превращенности ( $R_0$  от 0,4 до 0,55). В крупных месторождениях, таких, как Уренгойское и Ямбургское, Бованенковское и ряд других, где газ аккумулярован со всего разреза покурской свиты, метан имеет хорошо усредненный изотопный состав ( $\delta^{13}C$  от  $-46$  до  $-50$ ‰). Однако в относительно небольших залежах, сформировавшихся за счет поступления газа только из верхней или из нижней части разреза, изотопный состав метана может отклоняться соответственно в сторону более низких или высоких значений от указанных средних величин  $\delta^{13}C$ . Этим же, очевидно, объясняется наблюдаемая корреляция [33] между изотопным составом углерода и аргона для сеноманских залежей разных месторождений севера Западной Сибири.

Фактором, имевшим (наряду с благоприятными коллекторами и мощной газогенерирующей толщей) решающее значение для аккумуляции гигантского скопления метана в верхнемеловых отложениях севера Западной Сибири, была отличная, регионально выдержанная покровка, образованная толщей пластичных глин туронского возраста (кузнецовская свита) и вышезалегающих глинистых и карбонатных отложений палеогена. Мощность кузнецовской свиты на Уренгойском месторождении составляет 630 м. Однако при прочих благоприятных факторах аккумуляция газа могла произойти лишь при наличии мощного источника газа. Таким источником, вопреки распространенному мнению и традиционной форме газогенерационных кривых, имеющих минимум на стадиях ПК<sub>3</sub>—МК<sub>1</sub>, послужило органическое вещество покурской свиты, на-

ходившееся на этих сравнительно низких ступенях превращения. Известно, что органическое вещество в отложениях покурской свиты является преимущественно гумусовым.

Геохимическая характеристика неокомских газов существенно отличается от таковой для газов сеноманских. Поэтому о генетической связи их говорить не приходится. Эта точка зрения, по-видимому, разделяется сейчас большинством исследователей, хотя выдвигалась и гипотеза об общем нижне-среднеюрском источнике газа всего мелового комплекса [34]. Э. М. Прасолов и др. [31], приняв в расчет резкое отличие сеноманских и неокомских газов по изотопному составу, сделал вывод об их генетическом различии. Но при этом полагает, что сеноманские газы мигрировали с глубины 4—4,5 км, а неокомские — с глубин 7—8 км. Это — следствие практического применения, на наш взгляд, ошибочного в целом представления Э. М. Прасолова и В. А. Лобкова [35] относительно равновесной природы изотопных эффектов, сопровождающих образование углеводородных газов, и универсального (не зависящего от типа и степени превращенности органического вещества) характера зависимости изотопного состава метана от температуры. Это противоречит как природным закономерностям, так и результатам экспериментальных исследований.

Неокомские газы в отличие от сеноманских содержат значительное количество тяжелых гомологов метана (6—10%). Неокомские залежи являются, как правило, газоконденсатными. Содержание конденсата составляет 100—350 г/м<sup>3</sup>. Около половины неокомских газоконденсатных залежей имеют нефтяные оторочки высотой 10—15, иногда 20 м. Метан характеризуется величинами  $\delta^{13}\text{C}$  —35÷—38‰.

Фигуративные точки, отвечающие изотопному составу нижнемелового метана, располагаются (рис. 9) между линиями, характеризующими изменение с глубиной изотопного состава метана, генерируемого морским и гумусовым органическим веществом. При этом от вартовской к мегнионской и далее ачимовской свите происходит смещение в сторону величин  $\delta^{13}\text{C}$ , отвечающих большей доле газа, генерируемого морским органическим веществом. Это вполне согласуется с наблюдаемым в действительности трендом в фацальной характеристике соответствующих отложений.

Факт соответствия изотопного состава метана в неокоме фацальной и катагенетической характеристике органического вещества вмещающих данный газ стратиграфических комплексах позволяет говорить о существенной сингенетичности газов в нижнемеловых отложениях. Изотопная характеристика газов в разрезе нижнеюрских отложений (обогащенность гомологов метана тяжелым изотопом углерода) существенно отличается от той, что характеризует газы неокома, что свидетельствует против вертикальной миграции газов из больших глубин (свыше 4,5 км по С. Г. Неручеву и др. [36] и 7—8 км по Э. М. Прасолову и др. [31]). Тем не менее возможность миграции газа из юрских отложений в нижнемеловые на определенной стадии развития бассейна нельзя исключить. В этой связи следует обратить внимание на два факта. Во-первых, соотношение изотопных составов углеводородов  $\text{C}_2$ — $\text{C}_4$  в залежах вартовской свиты отвечает более превращенному источнику, чем то же в газах из низезалегающих отложений мегнионской свиты. Во-вторых, изотопная характеристика газов вартовской свиты неокома весьма напоминает газы в малышевском горизонте, находящемся в самых верхах тюменской свиты. Поэтому, возможно, в формировании газовых залежей в верхах неокома принимал участие газ, поступавший из тюменской свиты. Интенсивное формирование Уренгойской структуры началось в поздне меловое время. К этому времени кровля тюменской свиты была на глубине ~2,2 км. Поэтому газы ранней генерации (аналогичные газам покурской свиты) тюменскими отложениями определенно были утрачены. Однако газ, генерировавшийся в тюменских отложениях, когда она находилась в интервале глубин 2,2—4,2 км., т. е. на стадии катагенеза МК<sub>1</sub>—МК<sub>3</sub>, мог накапливаться и питать залежи

газа и газоконденсата, аккумулировавшегося в неокомских коллекторах. Сразу нужно подчеркнуть, что здесь предполагается поступление газа в неокомские отложения не с тех больших глубин, на которых находится толща нижне-среднеюрских отложений в настоящее время. В то время, когда происходила предполагаемая аккумуляция юрского газа в сводовой части неокома, юрские отложения находились не намного ниже современной глубины залегания неокома. Отсюда соответствие изотопного состава метана в верхах неокома (вартовская свита) изотопному составу метана, генерируемому гумусовым органическим веществом на современной глубине залегания этих отложений (см. кривую  $\delta^{13}\text{C}_1-R_0$  на рис. 9).

В формировании залежей в нижней части неокома (мегионской свите) заметную роль играло поступление тяжелых углеводородов и нефти из ачимовской свиты и верхнеюрских баженовских отложений, продуцировавших нефть. Эти отложения, богатые органическим веществом сапропелевого типа, вошли в главную фазу нефтеобразования.

Таким образом, изотопно-геохимическая характеристика углеводородов в неокоме в целом отвечает фациальной и катагенетической характеристике органического вещества вмещающего стратиграфического комплекса. Газоконденсат, присутствующий в неокомских залежах, относится, судя по его изотопной (рис. 9) и химической [38] характеристике, преимущественно к конденсатам ранней фазы формирования углеводородной системы. Картина осложняется лишь упомянутой возможностью частичного перетока газа и газоконденсата из отложений тюменской свиты.

В отличие от неокомских газов характеристика газов, присутствующих в тюменских отложениях, явно отвечает деструктивной фазе развития углеводородной системы.

Если в верхах тюменской свиты ( $J_2bt$ , мальшевский горизонт) газ имеет характеристику, нормальную для газа гумусового происхождения стадии  $MK_2$ , то газ из тоарских отложений (глубина  $\sim 4,5$  км) проявляет все черты, относящиеся, согласно проведенному выше теоретическому анализу, к газам деструктивной фазы. Метан из этих отложений относительно обогащен легким изотопом — в противоположность нормальному тренду. Величина  $\delta^{13}\text{C}$  гомологов метана  $\text{C}_2-\text{C}_4$  увеличивается и одновременно расходится, а не сближается, как в случае газов, генерируемых на более ранней стадии.

С увеличением глубины залегания характеристика газа отражает картину все более глубокой деструкции углеводородной системы. Этан и пропан продолжают обедняться легким изотопом вследствие преобладающей деструкции. Углерод их становится заметно изотопно тяжелее ( $\delta^{13}\text{C} -22 \div -20\%$ ) углерода керогена. Метан вновь начинает обедняться легким изотопом, так как он формируется за счет предшественников, в свою очередь становящихся все более изотопно тяжелыми. То что метан формируется почти целиком за счет распада углеводородной системы, доказывается и тем, что его изотопный состав попадает теперь на линию эволюции  $\delta^{13}\text{C}_1-R_0$ , характеризующий сапропелевое органическое вещество, или точнее, деструктивный механизм генерации метана.

В еще более глубоко залегающих отложениях ( $\sim 5500$  м) указанные тенденции продолжают углубляться. Помимо этого если, на предшествующей стадии в газе содержалось еще значительное количество тяжелых гомологов метана ( $\text{C}_2\text{H}_6-9,6\%$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8-2,9\%$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}-0,7$ , Уренгой, скв. 282, глубина 4504—4520 м), то теперь газ ими существенно обеднен ( $\text{C}_2\text{H}_6-2,9\%$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8-0,5\%$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}-0,1\%$ , Самбург, скв. Р-700, глубина 5480—5490 м), что свидетельствует о глубокой деградации углеводородной системы. Заметим, что при этом никаких других источников газа (метана), который в соответствии с концепцией главной фазы газообразования должен интенсивно образоваться на этой стадии ( $MK_4-AK_1$ ) не отмечается.

Мы видим, таким образом, что изотопно-геохимическая характеристика углеводородов в сеноманских, неокомских и юрских отложениях

находится в согласии со степенью преобразованности и типом органического вещества в соответствующих стратиграфических комплексах. Процессы миграции, следовательно, были ограничены в основном перемещением газов в пределах данного стратиграфического комплекса. Возможны были отдельные перетоки газа, например упомянутый переток газа из юрских отложений в нижнемеловые. Однако в целом выявленная картина тонкой зональности в изотопно-геохимической характеристике газа в разрезе Уренгойского месторождения несовместима с предположением о формировании залежей за счет миграции газа и газоконденсата из глубоко погруженных отложений. Эти заключения близки к тем представлениям, которые высказывались ранее И. И. Нестеровым и др. [37], Н. Н. Немченко и А. С. Ровенской [38, 39] и рядом других исследователей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Хант Дж. Геохимия и геология нефти и газа. М.: Мир, 1982. 704 с.
2. Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. М.: Мир, 1981. 501 с.
3. Парпарова Г. М., Неручев С. Г., Шукова А. В. и др. Катагенез и нефтегазоносность. Л.: Недра, 1981. 240 с.
4. Рогозина Е. А. Газообразование при катагенезе органического вещества осадочных пород. Л.: Недра, 1983. 164 с.
5. Неручев С. Г., Рогозина Е. А., Капченко Л. Н. // Геология и геофизика. 1973. № 10. С. 14.
6. Трофимук А. А., Вышемирский В. С., Конторович А. Э. и др. // 27-й Междунар. геол. конгресс. Месторождения нефти и газа. Доклады. Т. 13. М.: Наука, 1984. С. 81.
7. Строганов В. П. // Сов. геология. 1973. № 9. С. 65.
8. Hitchon B. // J. Can. Petrol. Technol. 1963. V. 2. P. 60.
9. Monnier F., Powell T. G., Snowden L. R. // Advances in Org. Geoch. 1981/Ed. Bjoroy M. et al. N. Y.: J. Wiley a. Sons, 1983. P. 487.
10. Rohrbach B. G. Analysis of Low molecular weight products generated by thermal decomposition of organic matter in recent sedimentary environments. Ph. D. Thesis, University of California. 1979. 195 p.
11. Graber W. D., Huttlinger K. H. // Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochem. 1980. V. 33. № 9. S. 416.
13. Лукьянов П. И., Басистов А. Г. Пироллиз нефтяного сырья. М.: Гостоптехиздат, 1962. 274 с.
14. Галимов Э. М. // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. № 6. С. 1381.
15. Jüntgen H., Klein J. // Erdöl und Kohle. 1975. V. 28 (2). S. 65.
16. Лопатин Н. В. Образование горючих ископаемых. М.: Недра, 1983. 192 с.
17. Stahl W. J. // Chem. Geol. 1977. V. 20. P. 121.
18. Schoell M. // Geochim. et Cosmochim. acta. 1980. V. 44. P. 649.
19. Shen Ping, Shen Qixiang, Wang Xiaubin, Xu Yongchang // Chin. Sci. 1987. № 5.
20. Whitticar M. J., Faber E., Schoell M. // Geochim. et Cosmoch. acta. 1986. V. 50. P. 693.
21. Галимов Э. М. Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. М.: Недра, 1973. 384 с.
22. James A. T. // Amer. Ass. Petrol. Geol. Bull. 1983. V. 67. P. 1176.
23. Snowdon L. R., Powell T. G. // Amer. Ass. Petrol. Geol. Bull. 1982. V. 66. P. 775.
24. Connan J., Gassou A. M. // Geochim. et Cosmoch. acta. 1980. V. 44. P. 1.
25. Козлов А. Л. // Сов. геология, 1975. № 5. С. 27.
26. Курчиков А. Р., Ставицкий Б. П. // Проблемы нефти и газа Тюмени. Тр. ЗАПСИБ-НИГНИ. 1982. Вып. 54. С. 7.
27. Успенский В. А. // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1954. № 6. С. 94.
28. Конторович А. А., Нестеров И. И., Салманов Ф. К. и др. Геология нефти и газа Западной Сибири. М.: Недра, 1975. 679 с.
29. Алексеев Ф. А. // Геология нефти и газа. 1974. № 4. С. 62.
30. Ермаков В. И., Лебедев В. С., Немченко Н. Н. и др. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 190. № 3. С. 683.
31. Прасолов Э. М., Каменский И. Л., Мешик А. П. и др. Происхождение и формирование состава природных газов по данным изотопной геохимии. Тр. ВНИГРИ. Л.: 1981. С. 64.
32. Галимов Э. М., Лопатин Н. В., Шабеева И. Ю. // В сб.: Органическое вещество современных и ископаемых осадков. М. Изд-во МГУ, 1987.
33. Гаврилов Е. Я., Журов Ю. А., Теплинский Г. И. и др. // Связи состава аргона и углерода в природных газах. Докл. АН СССР. 1972. Т. 206. № 2. С. 448.
34. Евсеев Г. П., Кругликов Н. М., Наливкин В. Д. и др. // Проблемы поисков нефти в нижнемеловых и юрских отложениях на севере Тюменской области. Тр. ЗАПСИБ-НИГНИ. 1973. Вып. 70. С. 71.
35. Прасолов Э. М., Лобков В. А. // Геохимия. 1977. № 1. С. 122.
36. Неручев С. Г., Зеличенко И. А., Рогозина Е. А. и др. // Основные проблемы нефтегазоносности Западной Сибири. Л.: Изд-во ВНИГНИ, 1984. С. 132.
37. Нестеров И. И., Рыльков А. В., Кулахметов Н. Х. и др. // Тр. ЗАПСИБНИГНИ. 1977. Вып. 17. С. 35.

38. Васильев В. Г., Ермаков В. И., Немченко Н. Н. и др.//Геология нефти и газа. 1970. № 4. С. 20.

39. Немченко Н. Н., Ровинская А. С.//Геология нефти и газа. 1987. № 2. С. 25.

Институт геохимии и аналитической  
химии им. В. И. Вернадского  
АН СССР, Москва

Поступила в редакцию  
4.XI.1987

#### SOURCES AND MECHANISMS OF FORMATION OF HYDROCARBON GASES IN SEDIMENTARY ROCKS

GALIMOV E. M.

A model of generation of gas is proposed based on concept of numerousness of levels of activation energy of methane formation and the different distribution function of activation energies for humic and sapropelic organic matter. The model allows explanation of the well-known dependences of carbon isotopic composition of methane on degree of transformation and of type of organic matter. It is followed from the model that methane in significant amounts is formed at comparatively early stage of catagenesis. Therefore the existing concept of zonality of generation of gas needs to be corrected. An idea of formation of early gas-condensate system closely related to early formation of methane at the expense of humic organic matter is stated. Approach of A. James to interpretation of relationships between carbon isotopic composition of  $C_2-C_4$  hydrocarbons and degree of maturation of the initial organic matter has been critically analysed. It has been shown that such relationships are described correctly within the outlines of the proposed model. Application of the model to analysis of the experimental data obtained at the Urengoy gas field has led to conclusion that gas deposits in Cenomanian, Neocomian and Jurassic sediments are mostly syngenetic to the appropriate stratigraphic complexes. In particular, source of giant accumulations of gas in the Cenomanian is believed to be mainly humic organic matter of the Pokur suite. Formation of gas accumulations in the Northern West Siberia by migration of gases from deeply (4 to 7 km) buried sediments has not been confirmed.